

DK 669.187.45.012.7 : 621.73.01 : 65.011.44

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur Herstellung von Schmiedestücken nach konventioneller Fertigung und nach dem ESU-Verfahren*

Von M. Wahlster, Hanau, und E. Zimmermann, Hattingen

Technische Vorteile des Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahrens; Wege zur Ermittlung der Umschmelzkosten für ESU-Anlagen unterschiedlicher Größe und Leistung; Möglichkeiten zur Kostenbeeinflussung von ESU-Stählen gegenüber Blöcken aus konventioneller Fertigung; Aufgliederung der Einzelkosten; rechnerische Erfassung der wichtigsten Kostengrößen, wie Blockausbringen, Rohstahl- und Schrottpreise, Schmiedekosten, Wärmebehandlungs- und Bearbeitungskosten sowie der Ausschußrate; Aufstellung von Nomogrammen zur Ermittlung von Herstellungselbstkosten; Schlußfolgerungen.

Technical advantage through Electro Slag Remelting; steps to investigate the remelting costs of ESR units of different sizes and capacity; possibilities to influence the production costs of ESR steel as compared to conventionally cast ingots; separation into cost elements; numerical evaluation of most important cost factors like ingot yield, raw ingot prices and scrap prices, forging costs, heat treatment and machining costs as well as rejection rate; development of straight-line charts (nomograms) in order to determine the net manufacturing cost; conclusions.

Avantages techniques du procédé de refusion sous laitier électroconducteur; méthodes de calcul des frais de refusion pour des installations de différentes dimensions et capacités de production; possibilités d'exercer une influence sur le prix de revient, par comparaison avec les lingots d'acier obtenus par les procédés classiques; répartition des frais; calcul des principaux postes tels que rendement en lingots, prix de l'acier brut et des riblons, prix de forgeage, prix de traitement thermique et d'usinage et taux de rebut; construction de nomogrammes pour la détermination des prix de revient de production; conclusions.

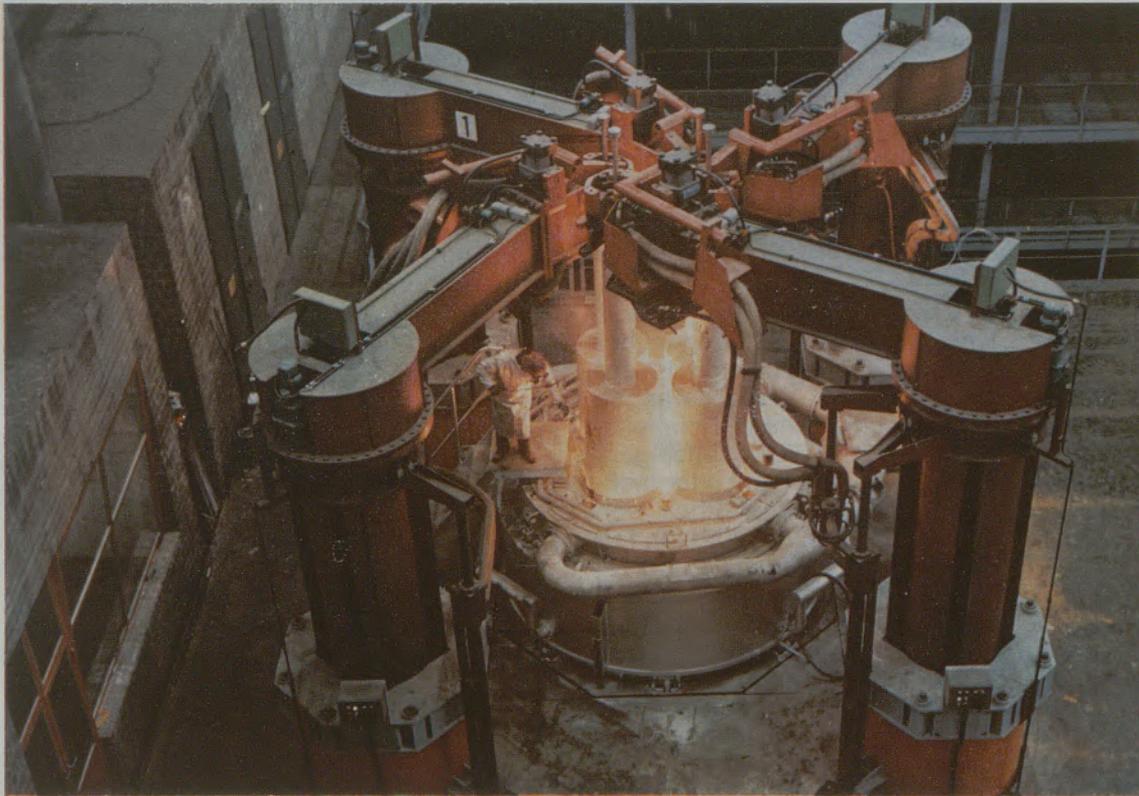


Abb. 1

165-t-ESU-Anlage der Stahlwerke Röckling-Burbach in Völklingen

* Vorgetragen anlässlich der Intern. Schmiedetagung 1972 in Cherry Hill, New Jersey/USA.

Einleitung

Neben metallurgischen Einflüssen, z. B. dem Erreichen niedriger Phosphor- und Schwefelwerte oder dem Absenken des Wasserstoffgehaltes durch eine Vakuumbehandlung, wird die Qualität des Stahles in besonderem Maße durch physikalische Vorgänge während der Blockerstarrung bestimmt. Die Möglichkeiten, den Kristallisationsablauf zu beeinflussen, um auf diesem Wege unerwünschte Reaktionen, z. B. die Blockseigerung, zu vermeiden, sind im Rahmen der konventionellen Stahlherstellung beschränkt. Die seit etwa 20 Jahren bekannten und auch großtechnisch eingesetzten Umschmelzverfahren (Vakuum-Lichtbogenofen, Elektronenstrahl- und Elektroschlacke-Umschmelzprozeß) gestatten es demgegenüber, den flüssigen Stahl über eine kontrollierte Kristallisation erstarren zu lassen und auf diese Weise das Ausmaß der typischen Innenfehler auf ein vertretbares Maß zu reduzieren.

Wegen seiner flexiblen Anwendungsmöglichkeiten für das Umschmelzen von Stahl und Stahlegierungen hinsichtlich der möglichen Blockformate und -größen und seiner einfachen Konstruktion beginnt das ESU-Verfahren nicht nur den bisher dominierenden Vakuum-Lichtbogenofen abzulösen, sondern darüber hinaus auch in den Bereich großer Blockquerschnitte vorzustoßen, wie sie vor allem für die Herstellung schwerer Schmiedestücke von Bedeutung sind. Schon in naher Zukunft sollte es möglich sein, jede beliebige, technisch interessante Blockgröße auf diesem Wege herzustellen. Ein sichtbarer Beweis für diese begonnene Entwicklung ist die 1971 errichtete 4-Elektroden-ESU-Anlage der Stahlwerke Röchling-Burbach in Völklingen, BRD (Abb. 1).

Charakteristische Veränderungen der mittels ESU-Verfahren umgeschmolzenen gegenüber konventionell vergossenen Stählen sind in der Dichte und Porosität, in den Verbesserungen des oxidischen und sulfidischen Reinheitsgrades, in den verbesserten Zähigkeitseigenschaften sowie in der Gleichmäßigkeit aller meßbaren Größen und Eigenschaften über den Blockquerschnitt zu beobachten (1) (Abb. 2). Für die Vielzahl möglicher Anwendungsfälle im Produktionsbereich ist es aber einleuchtend, daß nicht jede dieser technischen Verbesserungen durch Umschmelzen auch wirtschaftlich, z. B. durch einen höheren Marktpreis des Fertigproduktes, genutzt werden kann. Nur in solchen Fällen ist die Anwendung eines Umschmelzverfahrens von vornherein selbstverständlich, wo der Verbraucher verbindlich diesen Fertigungsweg vorschreibt oder aber bestimmte Gebrauchseigenschaften über konventionelle Herstellungsverfahren nicht mehr realisierbar sind. Für alle übrigen Bedarfsfälle oder Fertigprodukte bedarf es zunächst einer differenzierten Berechnung der Herstellselbstkosten, mit dem Ziel,

	ver- schlech- tert	gleich- blei- bend	ver- bes- sert	stark verbes- sert
Blockzustand : Oberfläche Porosität und Dichte Ausbringen			↔	↔
Chemische Zusammensetzung Basismetalle Wasserstoff Sauerstoff Schwefel Spurenelemente	↔		↔	↔
Reinheitsgrad : mikroskopisch makroskopisch			↔	↔
Blockstruktur : Blockseigerungen Kristallseigerungen		*)	↔	↔
Mechanische Eigenschaften : Zugfestigkeit Streckgrenze Zähigkeit Isotropie	↔		↔	↔

*) Umschmelzfehler z.B. Freckles

Abb. 2

Einfluß des Elektro-Schlacke-Umschmelzens
auf die Eigenschaften

zumindest Kostengleichheit für die umgeschmolzenen gegenüber den konventionellen Stählen zu erreichen. Wie Abb. 3 für die Schmiedestückfertigung veranschaulicht, muß hierbei bedacht werden, daß sich die Teilkosten nur teilweise durch Umschmelzen beeinflussen bzw. vermindern lassen. Dies gilt hinsichtlich der Kosten für den Materialeinsatz, für die Verschmiedung einschließlich des dazugehörigen Aufheizens sowie für die Höhe des Ausschusses bzw. aller Aufwendungen zur Verhinderung von Ausschub. Es bedarf keines besonderen Hinweises, daß die in dieser Abbildung dargestellten (Mittel-)Werte für die einzelnen Kostenarten – je nach Art, Größe und Qualität des Schmiedestückes – stark variieren können.

Es soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht werden, die oft komplexen Zusammenhänge im Kostenaufbau beim Vergleich von konventionell hergestellten mit ESU-Stählen übersichtlicher zu gestalten und somit das wirtschaftliche Risiko für die Errichtung und den Betrieb einer ESU-Anlage zu verkleinern.

Vergleich der Fertigung von Schmiedestücken aus konventionell vergossenen Blöcken mit ESU-Blöcken

Für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von ESU-Blöcken gegenüber konventionell vergossenen Blöcken sind mehrere Faktoren von Bedeutung:

Das Umschmelzen der Stähle führt zwangsläufig zu höheren Einsatzkosten. In den Abb. 4 bis 6 sind die kennzeichnenden Faktoren, die die Umschmelzkosten wesentlich beeinflussen, sowie die resultierenden Proportional- und Gesamt-

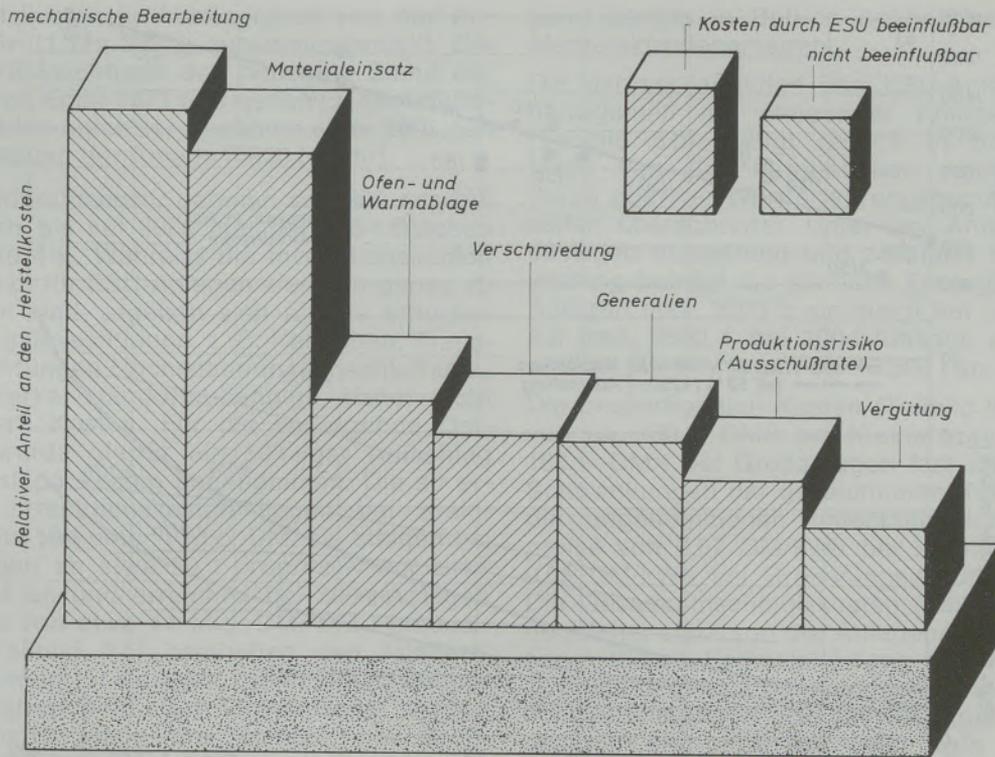


Abb. 3
Herstellkosten bei der Schmiedestückfertigung
(nach M. Wahlster)

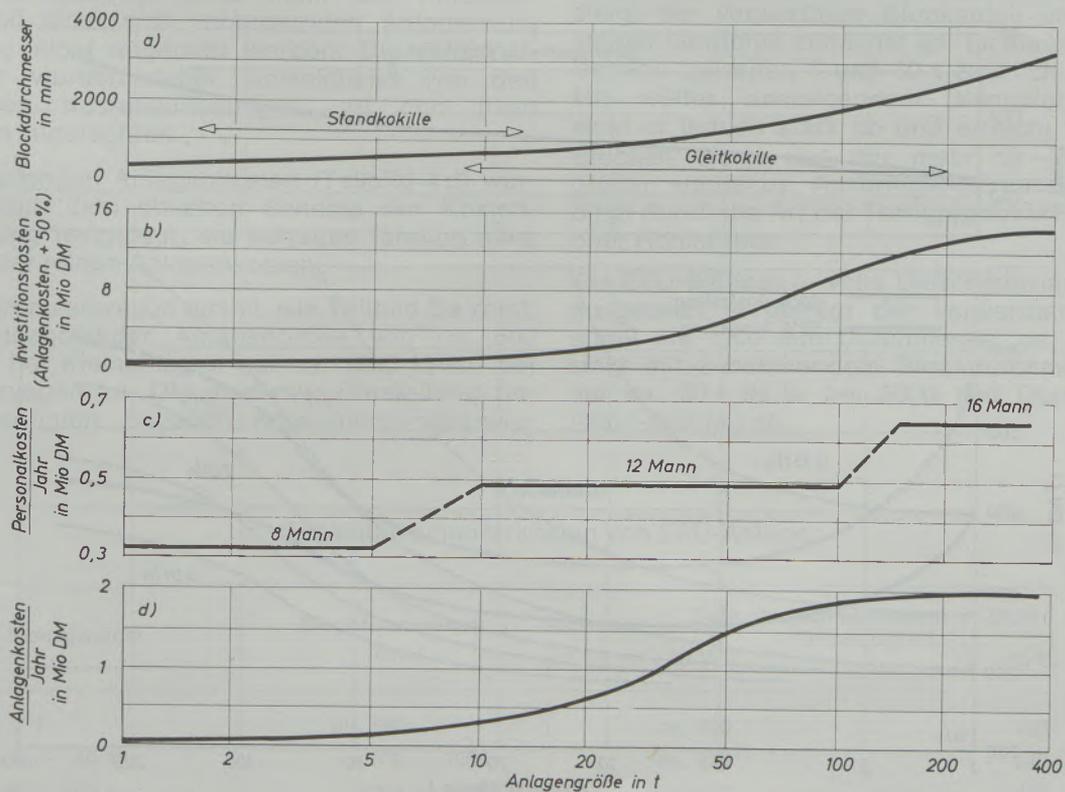


Abb. 4
Kennzeichnende Daten für ESU-Anlagen

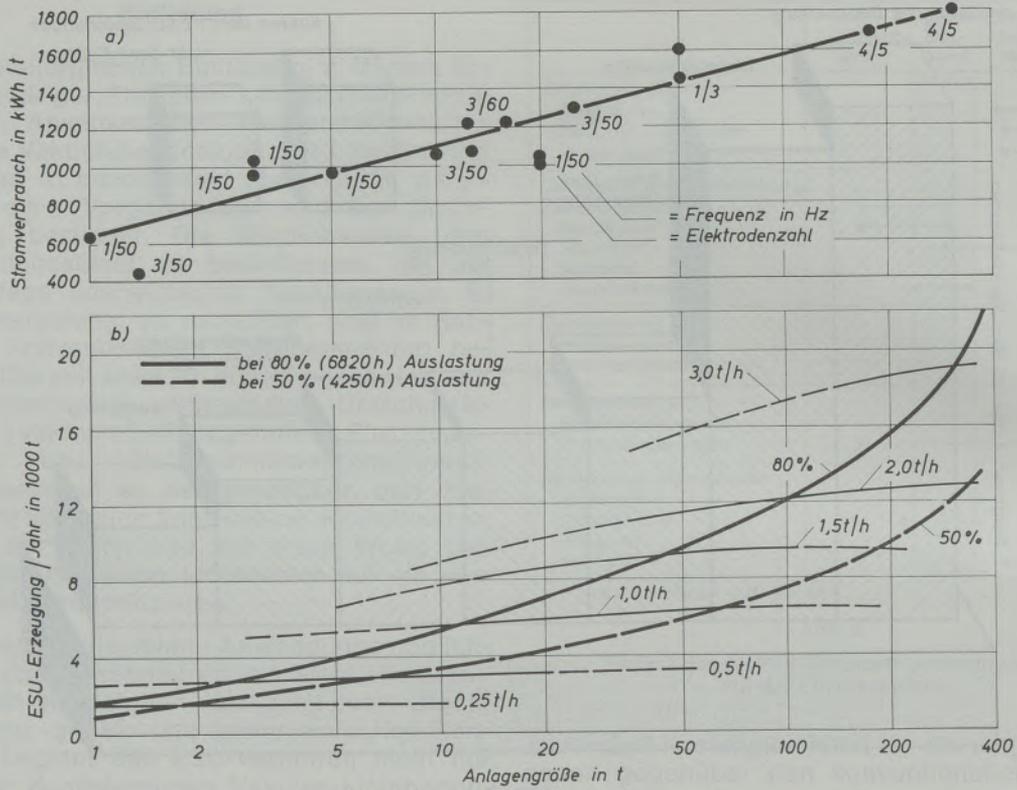


Abb. 5
Stromverbrauch und Jahreserzeugung von ESU-Anlagen

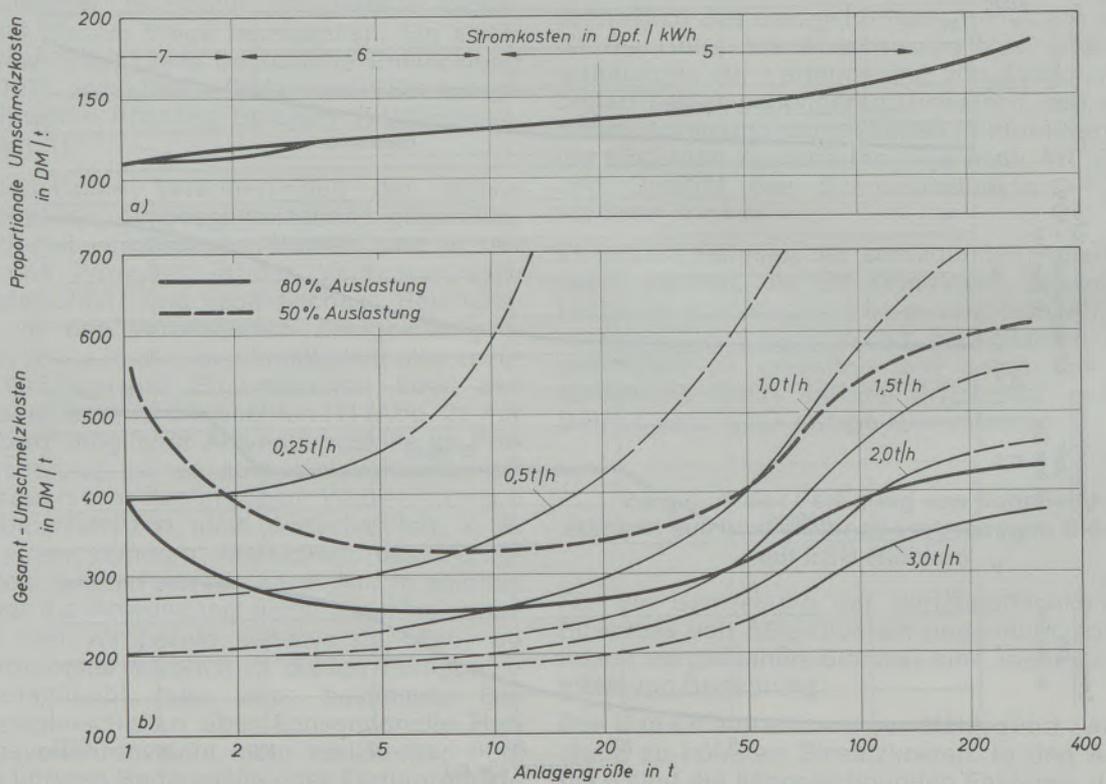


Abb. 6
Proportionale und Gesamt-Umschmelzkosten von ESU-Anlagen

umschmelzkosten in Abhängigkeit von der Anlagengröße (1 bis 300 t) zusammengestellt. Die Daten berücksichtigen den neuesten Stand der Technik von Ende 1971 und gelten für kontinuierlichen Betrieb unter der Annahme einer 80%igen Zeitausnutzung der Anlage (6820 h/Jahr).

Die Blockdurchmesser nehmen von 350 mm bei 1-t-Blöcken bis auf 3000 mm bei 300-t-Blöcken zu (Teilbild 4a). Während die Investitionskosten (Teilbild 4b) für ESU-Anlagen ziemlich genau zu bestimmen sind, ergeben sich für die erforderlichen Folgeinvestitionen, z. B. Hallenbau, Transporteinrichtungen, Hochspannungsanschluß usw., weitere starke, standortabhängige, daher nicht normierbare Kosten. Für die vorliegende Darstellung wurde hierfür ein 50%iger Aufschlag auf die Anlagenkosten angenommen. Die so ermittelten Investitionskosten liegen bei Kleinanlagen bis 10 t unter 1 Mio. DM; sie steigen bei Großanlagen ab etwa 50 t progressiv auf zirka 5 Mio. DM an und erreichen bei 300-t-Anlagen eine Höhe von etwa 14 Mio. DM. Die Personalkosten (Teilbild 4c) beinhalten den Mindestpersonalbedarf für Anlagen, die in einem Hüttenwerk integriert sind. Bei Kleinanlagen werden mindestens 2 Mann pro Schicht, bei Großanlagen mindestens 4 Mann pro Schicht benötigt. Die ausgewiesenen Kosten von ca. 40.000 DM pro Mann und Jahr errechnen sich für eine vierschichtige Mannschaft einschließlich der notwendigen Betriebsaufsicht. Da für den Betrieb von ESU-Anlagen gut ausgebildetes Fachpersonal benötigt wird, kann der Personalbestand einer sich verändernden Anlagenauslastung nicht angepaßt werden. Die Personalkosten wurden daher, abweichend von den üblichen Kostenaufteilungen, zu den fixen Kosten zugerechnet.

Die laufenden Anlagenkosten (Teilbild 4d) wurden nach dem üblichen Schema der Kostenrechnung festgelegt; sie betragen jährlich etwa 36 % der reinen Anlagenkosten.

Der Stromverbrauch nimmt, wie Teilbild 5a zeigt, mit zunehmender Anlagengröße von ca. 600 kWh/t bei Kleinanlagen auf ca. 1800 kWh/t bei Großanlagen zu. Die in dieser Darstellung berücksichtigten Angaben entstammen überwie-

gend bereits in Betrieb befindlichen Ein- und Mehrelektrodenanlagen.

Die Jahresproduktion von ESU-Anlagen nimmt naturgemäß mit steigender Anlagengröße zu (Teilbild 5b), hängt jedoch in bedeutendem Maße von der betrieblichen Auslastung ab, deren oberster Wert erfahrungsgemäß 80 % nur selten überschreitet. Unter der Annahme einer 80%igen Auslastung und normaler Umschmelzleistung beträgt die jährliche Erzeugung bei 1-t-Anlagen max. 2000 t; sie steigt bei 10-t-Anlagen auf max. 5800 t, bei 100-t-Anlagen auf 12.000 t und bei 300-t-Anlagen auf 18.500 t an.

Die proportionalen Kosten (Teilbild 6a) nehmen von ca. 130.— DM/t bei Kleinanlagen auf zirka 180.— DM/t bei Großanlagen fast linear zu. Die Schwankungen der gezeichneten Kurve sind auf die angenommenen unterschiedlichen Strompreise von 0,07 DM/kWh bei Kleinanlagen und 0,05 DM/kWh bei Großanlagen zurückzuführen. Die Gesamtumschmelzkosten (Teilbild 6b) werden daher stark von der Anlagenauslastung und der mittleren Schmelzleistung beeinflusst. Unter Zugrundelegung der wahrscheinlichen Umschmelzleistungen (250 bis 300 kg/h bei Kleinanlagen und 2500 bis 3000 kg/h bei Großanlagen) ergeben sich die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten Gesamtumschmelzkosten.

Abb. 7 zeigt die Beziehungen zwischen dem verwertbaren Blockgewicht und dem Nennblockgewicht. Bei konventionell vergossenen Blöcken steigt der verwertbare Blockanteil im Bereich kleiner Gewichte zunächst an. Er bleibt dann im Bereich zwischen 5 und 30 t ziemlich konstant. Mit weiter ansteigendem Nennblockgewicht sinkt er jedoch stark ab und erreicht bei 300-t-Blöcken Werte von nur mehr 59—69 %. Die größer werdende Ausbringensstreuung ist bedingt durch die Art der Fertigprodukte, z. B. Voll- oder Hohlkörper.

Bei ESU-Blöcken — volle Umschmelzlängen vorausgesetzt — beträgt der verwertbare Blockanteil bis 1200 mm Durchmesser ca. 95 %. Er sinkt mit zunehmendem Blockdurchmesser bis auf ca. 80—90 % bei 3000 mm Durchmesser (300-t-Blöcke) ab.

Tabelle 1

Gesamtumschmelzkosten von ESU-Anlagen

Blockgewicht	Blockdurchmesser mm	Gesamtumschmelzkosten in DM/t Nutzungsgrad	
		80 %	50 %
bis 2 t	bis 500	ca. 300	400
5 — 40 t	600 — 1200	ca. 275	340
50 — 100 t	1300 — 1800	ca. 350	470
200 — 300 t	2000 — 3000	ca. 400	570

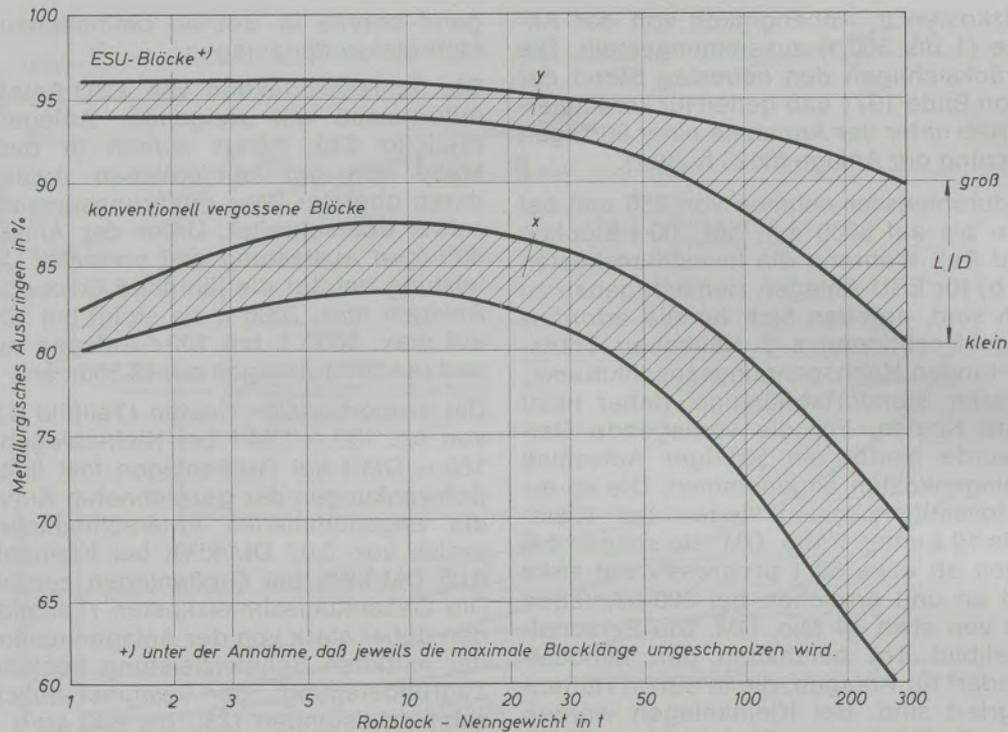


Abb. 7

Ausbringen von konventionell vergossenen und ESU-Blöcken

Die zunehmende Streuung im Ausbringen bei ESU-Blöcken hängt nicht nur von der Art der Fertigprodukte, sondern zusätzlich auch vom L/D-Verhältnis der Blöcke ab. Bereits diese Darstellung läßt erkennen, daß der wirtschaftliche Einsatz von ESU-Anlagen im Bereich großer Schmiedeblocke stark vom Ausbringensvorteil gegenüber konventionell vergossenen Blöcken bestimmt wird.

Wie bereits in Abb. 3 zu erkennen war, setzen sich die Gesamtherstellkosten aus einer Summe von Teilkosten zusammen, die sich, was ihre exakte Ermittlung erschwert, gegenseitig beeinflussen. Das Ziel des Kostenvergleiches zwischen konventionell vergossenen und umgeschmolzenen Schmiedeblocken kann daher nur über die rechnerische Lösung der Funktionsgleichungen erreicht werden. Ein anschaulicher, im folgenden beschrittener Weg führt über die Aufstellung von Nomogrammen zu ähnlichen, ausreichend genauen Ergebnissen. Hierbei werden folgende Einflußgrößen auf das Gesamtkostenbild berücksichtigt:

- Umschmelzkosten
- Gesamtausbringen (= metallurgisches Ausbringen \times Fertigungsausbringen)
- Rohstahl- und Schrottpreise
- Schmiedekosten
- Bearbeitungs- und Wärmebehandlungskosten
- Ausschußrate (AT-Rate)

Abb. 8 zeigt ein Nomogramm zur Ermittlung der Mehr- oder der Minderkosten je Tonne verwert-

baren Materials (Arbeitsgewicht) bei Verwendung von ESU-Stahl gegenüber Stahl konventioneller Erschmelzung, wobei hier als Einflußgrößen die Kosten für den Rohstahl und den Schrott, die Umschmelzkosten sowie die verwertbaren Anteile von Blöcken aus konventioneller Fertigung und aus ESU-Stahl berücksichtigt sind. Mit zunehmenden Rohstahlkosten k_w bzw. der Differenz (Rohstahl minus Schrottwert) Δk , mit steigendem ESU-Ausbringen y , ferner mit fallendem Ausbringen bei konventionell vergossenen Stählen x sowie rückläufigen Umschmelzkosten k_u wird der Einsatz von ESU-Stählen zunehmend wirtschaftlicher.

Die große Schwankungsbreite in den Kosten für Rohstahl und den entsprechenden Schrott kann der Darstellung in Abb. 9 entnommen werden. Beginnend bei unlegierten Kohlenstoffstählen, reichen die Rohstahlkosten von 350.— DM bis zu etwa 1800.— DM/t für rostfreie Güten. Demgegenüber betragen die Kosten für den Schrott nur etwa ein Viertel, steigern sich jedoch bis auf nahezu die Hälfte der Rohstahlkosten im Bereich der hochlegierten Chrom-Nickel-Qualitäten.

Einen besseren Einblick in das Zusammenspiel zwischen technischen Einflußgrößen und Auswirkungen auf die Einsatzkosten ermöglicht Abb. 10, wenn man zunächst nur Kostengleichheit zwischen ESU-Stahl und konventionell vergossenen Blöcken anstrebt. Als Variable werden das unterschiedliche Blockausbringen, verschiedene hohe Umschmelzkosten (250.—, 350.— und 450.— DM/t) sowie die jeweiligen Rohstahl- und Schrottkosten angenommen. Wie aus dieser Ab-

bildung hervorgeht, ist nicht der eigentliche Rohstahlwert von Bedeutung, sondern die Differenz zwischen Rohstahl- und Schrottwert. Für Umschmelzkosten von 250.- DM/t ist zu erkennen, daß Kostengleichheit bei großen Ausbringensunterschieden, z. B. $y/x = 1,8$, bereits bei Δk -Werten von 300.- DM/t erreicht wird. Ist der Ausbringenvorteil zugunsten der ESU-Blöcke geringer, z. B. $y/x = 1,4$, so werden Δk -Werte

von fast 650.- DM/t auch dann erforderlich, wenn die Umschmelzkosten nur 250.- DM/t betragen. Im allgemeinen kann davon ausgegangen werden, daß Kostengleichheit bezüglich der Einsatzkosten erst bei höherwertigen Stählen – über 3% Ni – erreichbar ist.

Der Vorteil des erreichbaren hohen Blockausbringens bei Verwertung von ESU-Stahl kann nicht immer voll ausgenutzt werden, da dieser

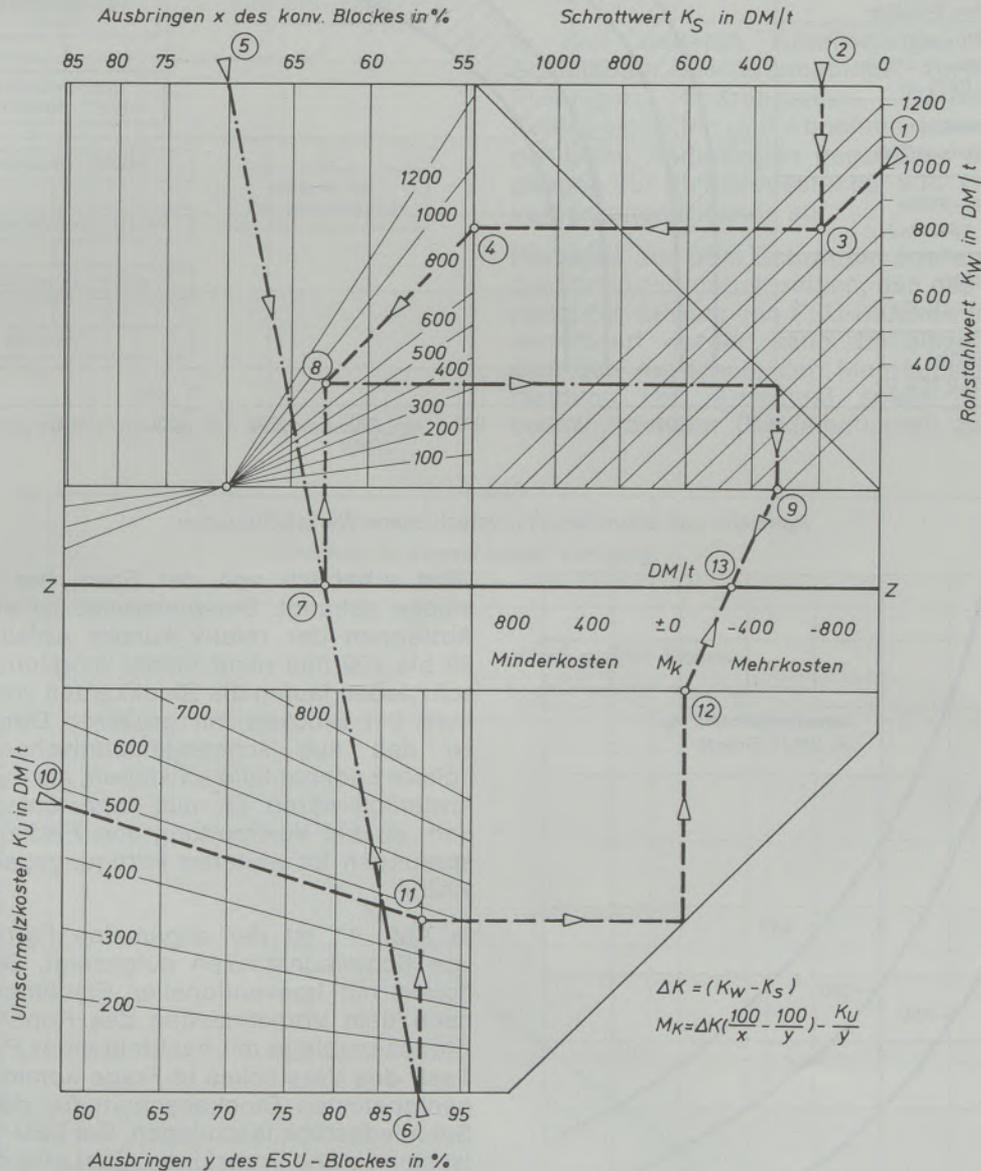


Abb. 8

Nomogramm zur Ermittlung der Mehr- oder Minderkosten M_k/t – verwertbares Blockgewicht

Die Benutzung dieses Nomogramms wird wie folgt vorgenommen:

Man sucht in der oberen rechten Additionstabelle an Stelle ① die jeweiligen Werkstoffkosten und an Stelle ② den zugehörigen Schrottwert, verbindet beide im Schnittpunkt ③, zieht eine Horizontale nach ④ und findet dort den zugehörigen Strahl für Δk . Nun sucht man die entsprechenden Ausbringenswerte, x für den konventionellen Block an Stelle ⑤ und y für den ESU-Block an Stelle ⑥, verbindet beide miteinander und zieht von der Hilfslinie Z

an Stelle ⑦ eine Vertikale nach oben bis zum Schnittpunkt des ausgewählten Strahles ④ und findet so den Schnittpunkt ⑧. Von diesem Schnittpunkt wird eine Horizontale nach rechts gezogen. Durch Spiegelung wird der Punkt ⑨ ermittelt. Ausgehend von y an Stelle ⑥ und den Umschmelzkosten K_u an Stelle ⑩ findet man den Schnittpunkt ⑪ und überträgt ihn durch Spiegelungen nach Punkt ⑫. Nun verbindet man die Punkte ⑨ und ⑫ und findet im Schnittpunkt mit Hilfslinie Z die gesuchten Mehr- oder Minderkosten bei Einsatz von ESU-Stahl gegenüber konventionell erschmolzenem Stahl.

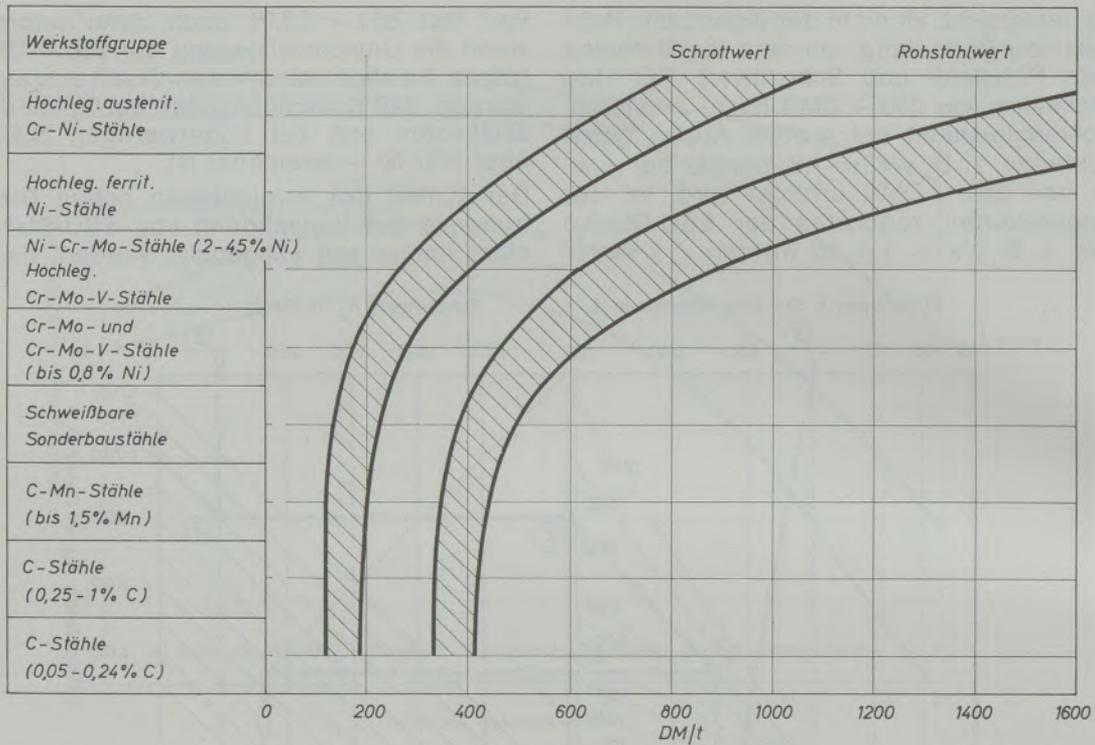


Abb. 9

Rohstahl- und Schrottwert für verschiedene Werkstoffgruppen

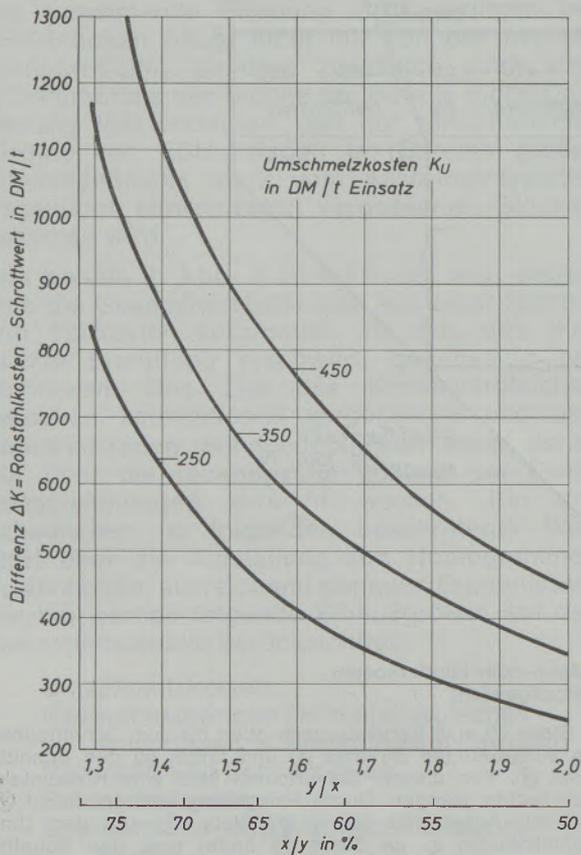


Abb. 10

Zusammenhang zwischen Ausbringen, Umschmelzkosten und den Materialkosten bei Kostengleichheit (x = konventionelle Blöcke, y = ESU-Blöcke)

Wert erheblich von der Form der Schmiedestücke abhängt. Beispielsweise ist ein genaues Abtrennen der relativ kurzen Abfallängen von 50 bis 100 mm nicht immer möglich; beim Vorschmieden laufen die Blockkanten vor, insbesondere bei Blöcken mit größeren Durchmessern, so daß aus schmiedetechnischen Gründen höhere Endenabfälle entstehen, als eigentlich erforderlich wären. Es muß daher untersucht werden, ob bei Verwendung von ESU-Stählen Einsparungen im weiteren Fertigungsgang möglich sind.

In Abb. 11 ist der allgemeine Fertigungsgang von Schmiedestücken aufgezeigt. Bei der Fertigung mit konventioneller Erschmelzung kann nach dem Vorschmieden des Rohblockes eine Zwischenablage mit nachfolgender Prüfung (US-Test) des Vorstückes in Frage kommen, um den geeignetsten Blockabschnitt für das jeweilige Schmiedestück festzulegen. Bei ESU-Vormaterial ist eine solche Vorprüfung nicht erforderlich.

Da für ESU-Blöcke in der Regel eine zweifache Verschmiedung ausreichend ist, können bei reiner Reckverschmiedung Blöcke mit geringerem Durchmesser eingesetzt werden; hierdurch werden Anzahl und Dauer der erforderlichen Schmiedehitzen sowie die Schmiedezeiten selbst verringert.

Abb. 12 zeigt den Zusammenhang zwischen dem verringerten Verformungsgrad der ESU-Stähle (α = Verformungsgrad : $\frac{\text{ESU}}{\text{konventionell}}$) und den

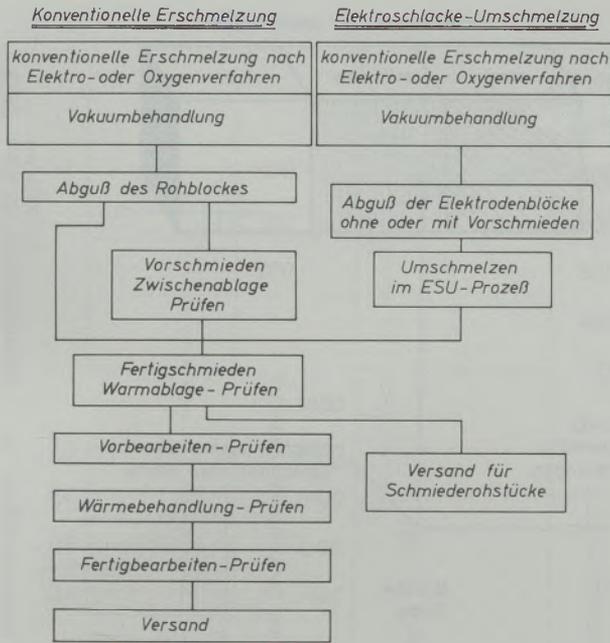


Abb. 11

Arbeitsgang zur Herstellung von Schmiedestücken

zugehörigen Kosteneinsparungen im prozentualen Verhältnis der Kosten für das Schmieden von konventionell vergossenen Blöcken. Bereits bei α -Werten von 0,5 werden rund 20 % der Schmiedekosten eingespart. Ist beim Schmieden der konventionell vergossenen Blöcke ein zusätzliches Stauchen erforderlich, so steigen die Einsparungen fast linear mit α und erreichen bei α -Werten von 0,3 Kosteneinsparungen von rund 70 %.

In den weiteren Arbeitsgängen nach dem Schmieden, wie Warmablage, zerstörungsfreie Prüfungen, Vorbearbeiten, Wärmebehandeln, Fertigbearbeiten und Abnahme, treten in der Regel keine Änderungen gegenüber den Arbeitsgängen für Schmiedestücke aus konventionell vergossenen Blöcken auf.

Hinweise aus dem Schrifttum sowie eigene Produktionserfahrungen zeigen, daß das Fertigungsrisiko bei Einsatz von ESU-Blöcken oft erheblich vermindert werden kann. Im einzelnen betrifft dies den Ausschuß, den Mehraufwand zur Vermeidung von Ausschuß sowie die Kundenbeanstandungen (Reklamationen) bei Nichtein-

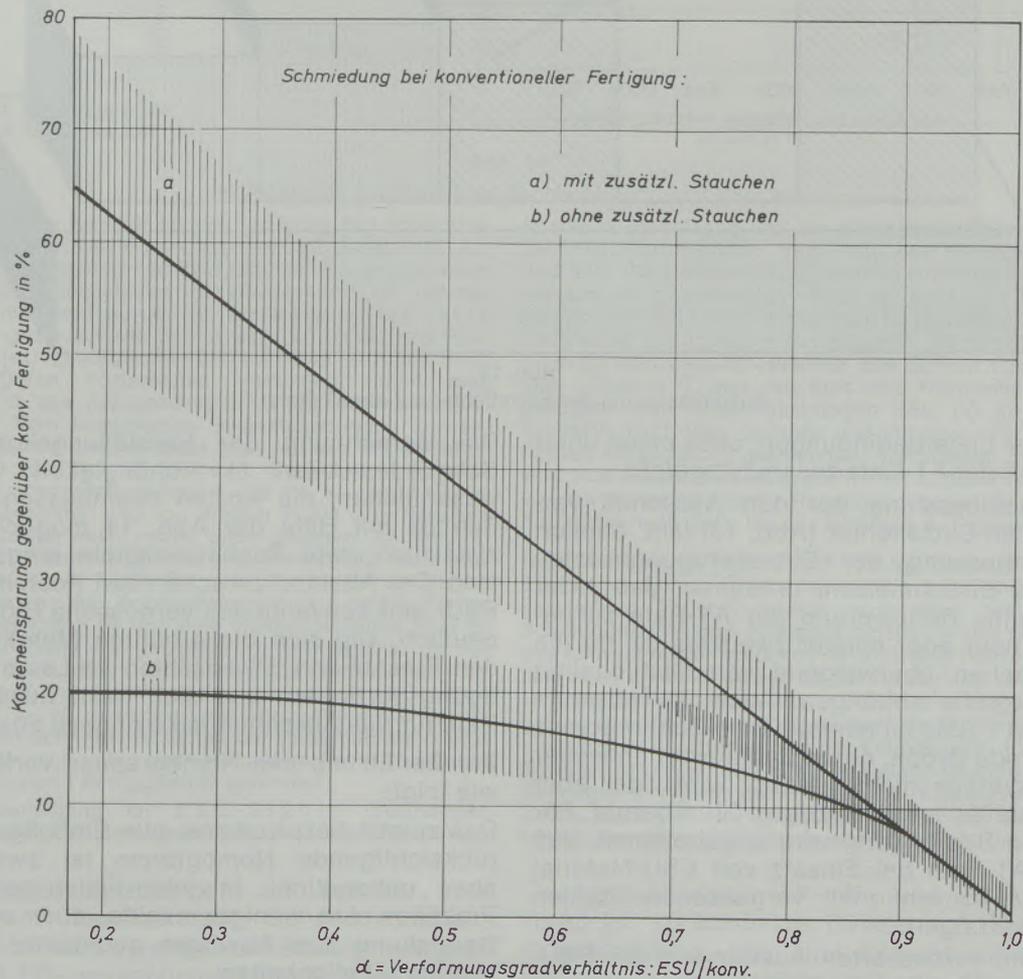


Abb. 12

Kosteneinsparung beim Schmieden durch ESU-Stahl

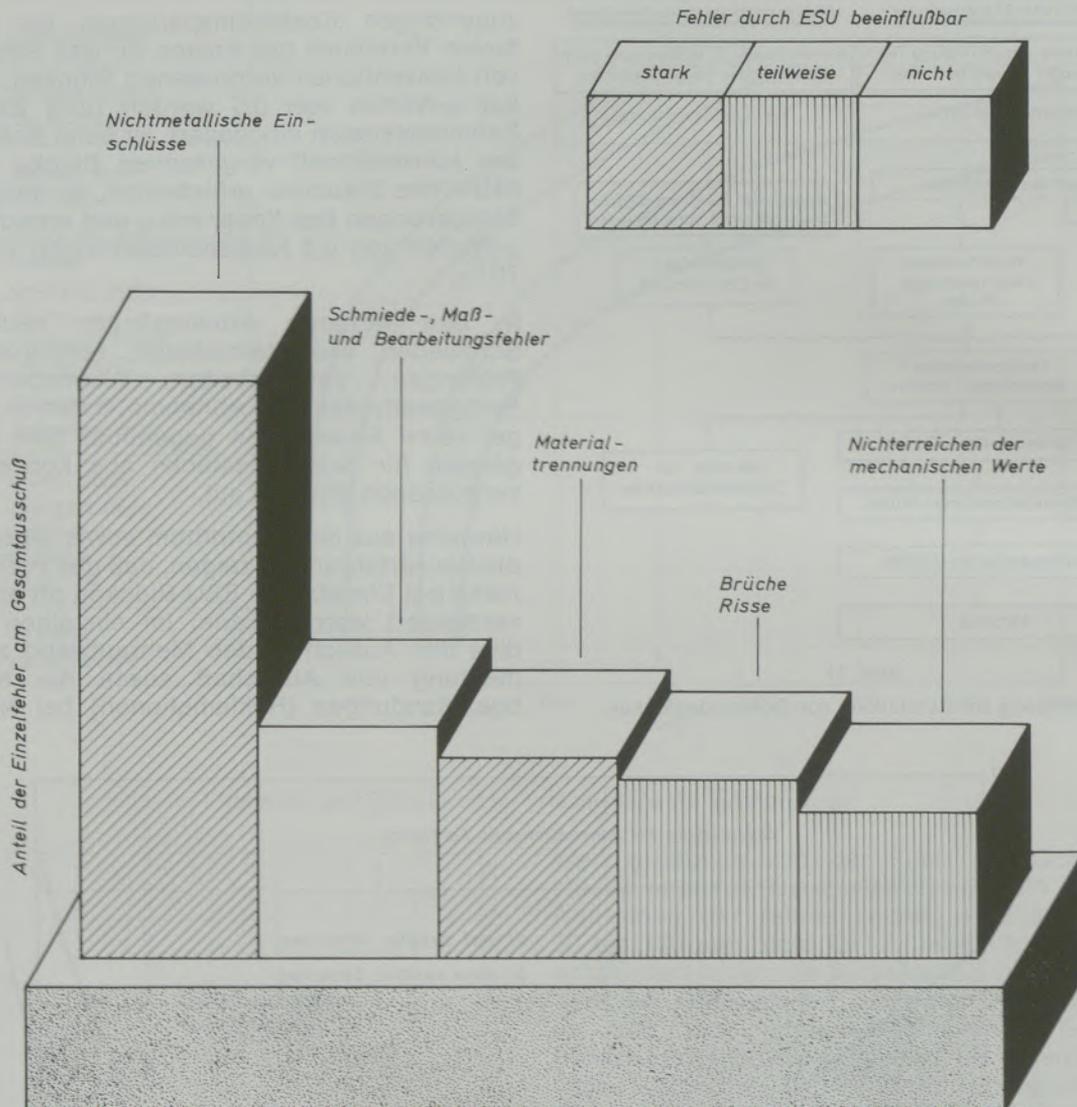


Abb. 13

Aufschlüsselung der Einzelfehler auf die AT-Rate

haltung der Lieferbedingungen, alles meist unter dem Begriff der AT-Rate zusammengefaßt.

Eine Aufschlüsselung der den Ausschuß verursachenden Einzelfehler (Abb. 13) läßt, ähnlich der Beeinflussung der Einzelfertigungskosten durch das Umschmelzen, erkennen, daß jeder Versuch, eine Reduzierung der AT-Rate zu berechnen, mehr oder minder zwecklos ist, da die Fehlerursachen überwiegend von Stahlqualität und Blockgröße abhängen. Auch die absolute Höhe der AT-Rate ist eine um eine Zehnerpotenz schwankende Größe, deren Zahlenwert entweder von den Werken nicht genannt wird oder aber auf unterschiedlichen Bezugsgrößen beruht. Für die weitere Berechnung wird angenommen, daß sich die AT-Rate bei Einsatz von ESU-Material gegenüber konventionell vergossenen Stählen um 50 % verringert.

Neben dem verbesserten Ausbringen der ESU-Stähle und der Verringerung des Ausschußrisikos können weitere Einsparungen hauptsächlich beim Schmieden erzielt werden.

Die Berechnung der Herstellungskosten von Schmiedestücken in Abhängigkeit von den wesentlichen, die Kosten beeinflussenden Größen ist mit Hilfe der Abb. 14 möglich, in der zusätzlich zwei Rechenbeispiele eingezeichnet sind. Der Abstand zwischen den Kostenlinien für ESU- und konventionell vergossene Blöcke zeigt deutlich, wie sich die erhöhten Mehrkosten für den Einsatz von ESU-Stählen im Laufe der Fertigung verringern und sich nach Zuschlag der Rate für das Ausschußrisiko nahezu ausgleichen.

Zur Benützung des Nomogramms verfähre man wie folgt:

Das zuletzt besprochene, alle Einflußgrößen berücksichtigende Nomogramm ist zwar exakt, aber „unhandlich“. In vielen Fällen genügt dem Praktiker eine weniger exakte, aber einfachere Darstellung zum Abwägen gegebener oder gesuchter Möglichkeiten.

In Abb. 15 wird in perspektivischer Darstellung versucht, die Bedeutung der wesentlichen

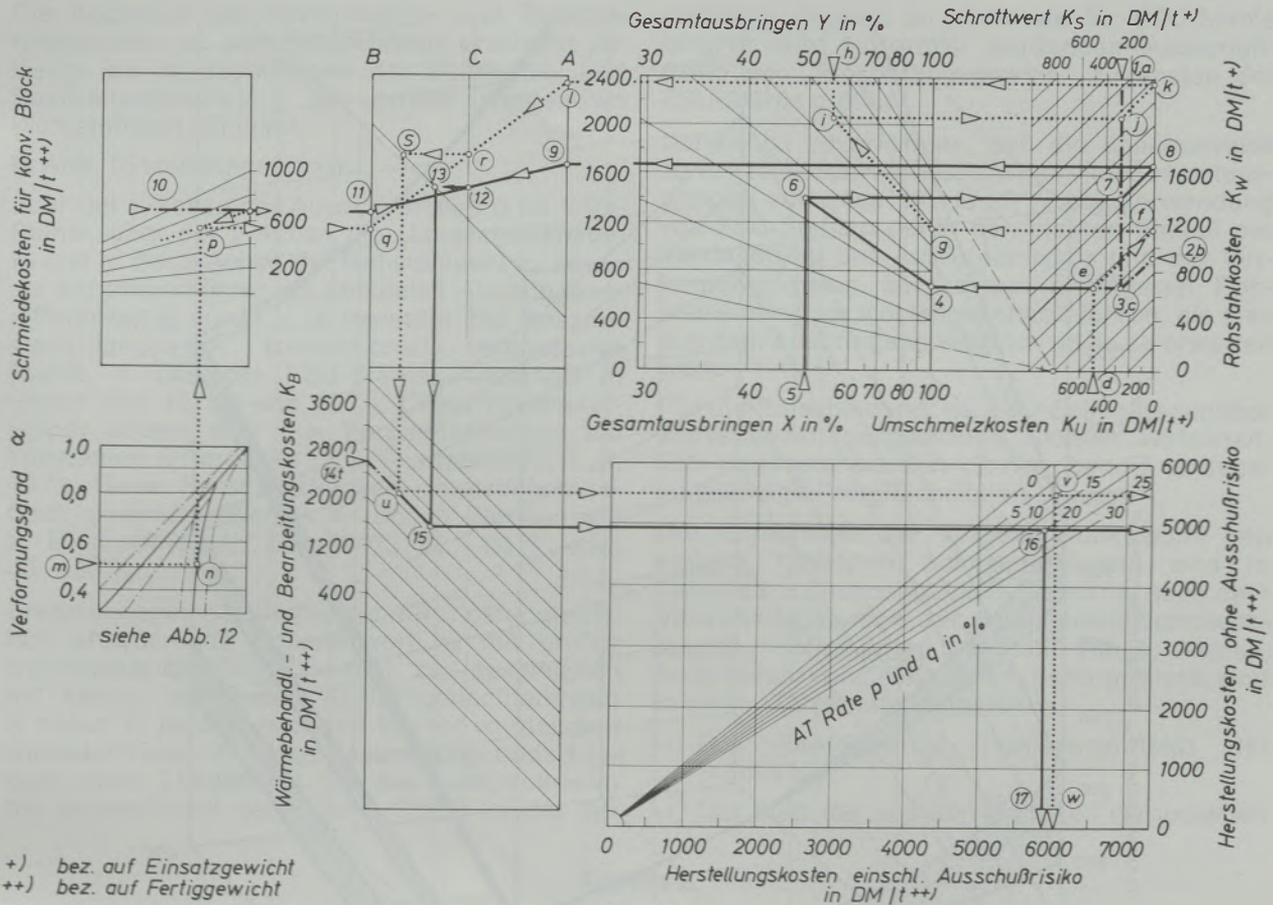


Abb. 14

Nomogramm zur Ermittlung der Herstellungselbstkosten

Das eingetragene Beispiel für die Fertigung aus konventionellen Blöcken ist mit durchgehenden Hilfslinien und Ziffern, für die Herstellung aus ESU-Blöcken mit gestrichelten Hilfslinien und Buchstaben gekennzeichnet. Im rechten oberen Additionsfeld werden für die konventionelle Fertigung der mittlere Schrottwert (k_s) ① und die Rohstahlkosten (k_w) ② aufgesucht und im Punkt ③ zum Schnitt gebracht. Durch horizontales Verbinden findet man Punkt ④ und den dazugehörigen Multiplikationsstrahl im linken Feld. Vom festgelegten Gesamtausbringen konventionell (X) ⑤ wird eine Vertikale gezogen und mit Strahl ④ in Punkt ⑥ zum Schnitt gebracht. Schnittpunkt ⑥ wird nach rechts horizontal verlängert und mit k_s , Strahl ①, im Punkt ⑦ geschnitten und von diesem Punkt eine Parallele zu den 45°-Linien nach rechts oben gezogen. Im Schnittpunkt mit der Randlinie ⑧ wird eine Horizontale nach links bis zur Hilfslinie A, Punkt ⑨, gezogen. Im linken oberen Teilfeld werden die Schmiedekosten k_v (DM/t Fertiggewicht) abgetragen ⑩ und eine Verbindungslinie über B, Punkt ⑪ zu Punkt ⑨, gezogen. Im Schnittpunkt ⑫ mit Hilfslinie C wird durch Spiegelung ⑬ nach unten der Schnittpunkt ⑭ mit den Wärmebehandlungs- und Bearbeitungskosten k_B ⑬ gefunden und horizontal nach rechts gespiegelt. Im Schnittpunkt ⑮ mit der Ausschußrate p wird eine Vertikale nach unten gezogen und im Punkt ⑰ werden die Herstellkosten/t Fertiggewicht gefunden.

Die Kostenermittlung für ESU-Stähle (gestrichelte Hilfslinien) erfolgt ähnlich, jedoch müssen die Umschmelz-

kosten zugeschlagen und die verringerten Schmiedekosten berücksichtigt werden. Vom mittleren Schrottwert k_s ① und dem Rohstahlwert k_w ② werden Hilfsstrahlen gezogen, die sich in ③ schneiden; durch ③ wird eine Horizontale gelegt. Von den Umschmelzkosten k_u ④ wird eine Vertikale nach oben gezogen. Im Schnittpunkt ⑤ mit der Horizontalen ③ wird eine 45°-Hilfslinie zum Schnitt mit der Randlinie gebracht ⑥ und von dort eine Horizontale nach ⑦ gezogen. Vom Gesamtausbringen ESU (Y) ⑧ wird eine Vertikale nach oben gezogen und mit dem von ⑦ aus geführten Hilfsstrahl ⑥ geschnitten. Von diesem Schnittpunkt wird eine Horizontale nach rechts mit k_s geschnitten ① und von dort unter 45° bis zur Randlinie gezogen ② und wieder horizontal nach links bis zur Hilfslinie A ③ gezeichnet.

Im linken unteren Teilbild wird vom Verformungsverhältnis α ESU/konventionell ④ ausgehend die zutreffende Funktion geschnitten ⑤ und vertikal nach oben gespiegelt. Im Schnittpunkt mit dem Kostenparameter ⑥ des Schmiedens des konventionellen Blockes ⑥ wird eine horizontale Hilfslinie nach ⑦ auf B gelegt. Durch Verbindung von ⑦ mit ① wird der Punkt ⑧ auf Hilfslinie C gefunden und durch Spiegelung über ⑨ auf den Kostenparameter ① für die Bearbeitungskosten übertragen und der Schnittpunkt ⑩ gefunden; ⑩ wird horizontal in das rechte Teilbild übertragen und im Schnittpunkt ⑪ mit der AT-Rate für ESU ⑫ vertikal nach unten verlängert. In Punkt ⑬ werden die Herstellungskosten des Schmiedestückes aus ESU-Stahl gefunden.

Kostenfaktoren aufzuzeigen, um bei der Fertigung von bearbeiteten Schmiedestücken Kostengleichheit zwischen konventionell vergossenen und ES-umgeschmolzenen Stählen zu erreichen. Diese wesentlichen Faktoren sind:
Die Umschmelzkosten k_u , die Unterschiede im

Gesamtausbringen $|X - Y|$ und im Ausschußrisiko ($p \cdot q$) sowie die Differenz ΔK zwischen Rohstahlwert k_w abzüglich Schrottwert k_s . Da alle weiteren Einflußgrößen, wie die Verformungs- und Bearbeitungskosten und der Schrottwert, auch in einer dreidimensionalen Darstellung

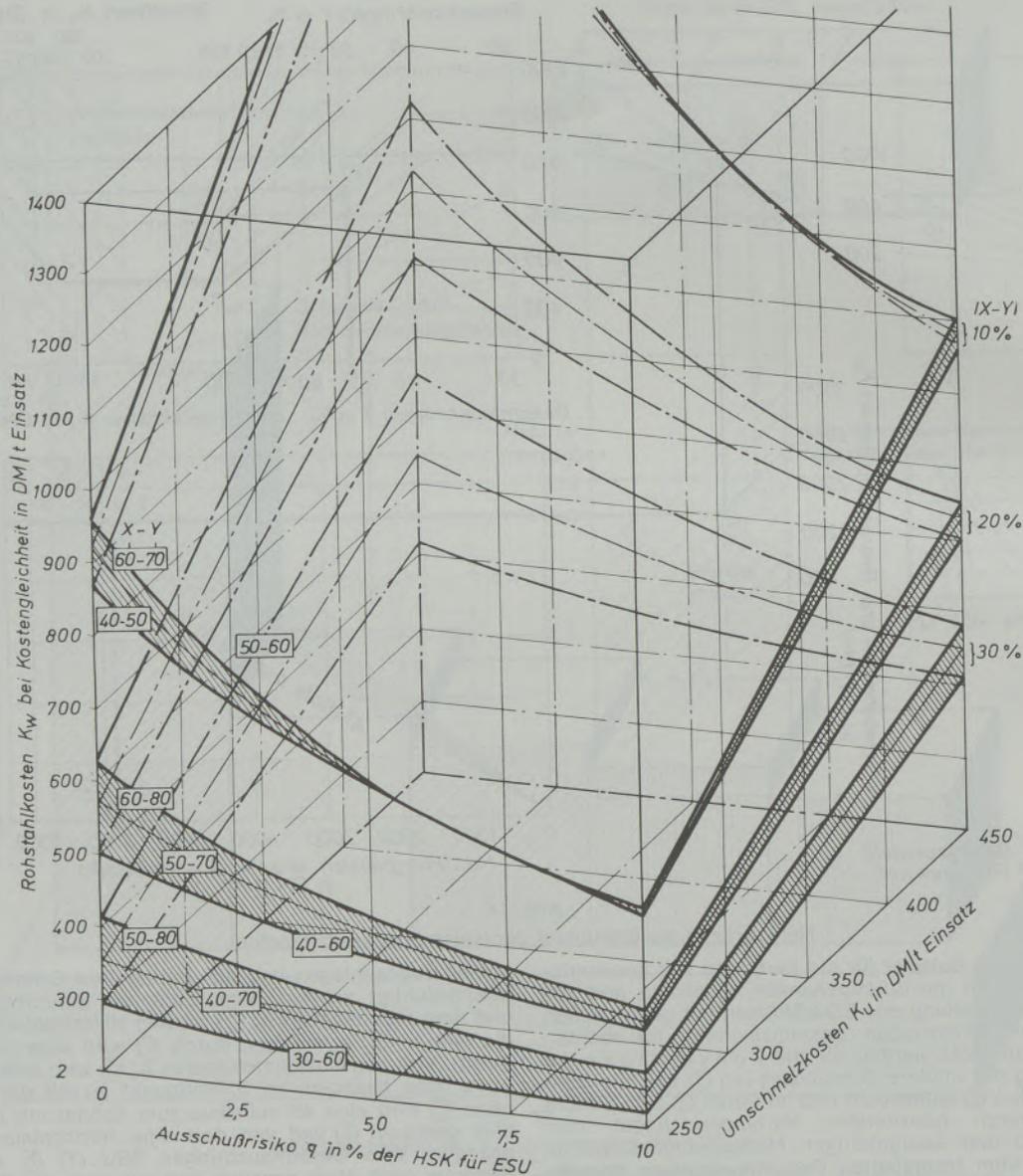


Abb. 15
Einfluß der Herstellungsbedingungen auf den für Kostengleichheit ESU/Konv. erforderlichen Rohstahlwert

nicht unterzubringen sind, wurden folgende Vereinfachungen vorgenommen:

Der Schrottwert k_s wird mit einem Drittel des Rohstahlwertes k_w konstant angenommen; dies

ist nach Abb. 9 etwa das mittlere Verhältnis vom durchschnittlichen Schrottwert zum Rohstahlwert aller legierten und unlegierten Schmiedestähle.

Ferner wurden folgende Annahmen getroffen:

Einflußgröße	konv. verg. Stähle	ESU-Stahl
Schmiedekosten k_v je t Fertiggewicht	100 % des einfachen Rohstahlwertes k_w je t Einsatz	80 % des einfachen Rohstahlwertes k_w je t Einsatz
Bearbeitungs- und Wärmebehandlungskosten k_B je t Fertiggewicht	200 % der einfachen Rohstahlkosten je t Einsatzgewicht	200 % der einfachen Rohstahlkosten je t Einsatzgewicht
Ausschlußrisiko q in % der Gesamtherstellungskosten	zweifach	einfach

Die Kopplung der Verformungs- und Bearbeitungskosten an den Rohstahlwert erscheint zulässig, da im allgemeinen der Schmiede- und Bearbeitungsaufwand mit größer werdendem Werkstoffwert zunimmt.

In Abb. 15 sind eingetragen:

über der x-Achse das Ausschußrisiko q für ESU-Stähle, über der y-Achse die Umschmelzkosten k_u und in der z-Achse der Rohstahlwert k_w sowie als Parameterkörper die absoluten Ausbringensdifferenzen X minus Y (X bedeutet das Gesamtausbringen der konventionell vergossenen Stähle, Y das der ESU-Stähle), unterteilt in Stufen von 10, 20 und 30%. Diese Parameterkörper setzen sich aus Parameterflächen mit konstanten Differenzen $|X - Y|$ zusammen, z. B. 10%. Diese Parameterflächen entsprechen jedoch unterschiedlichen X - und Y -Werten, wie z. B. X minus Y : 60 - 70%, 50 - 60% oder 40 - 50%.

Erwartungsgemäß nimmt der für Kostengleichheit erforderliche Rohstahlwert k_w mit größer werdenden Umschmelzkosten zu, desgleichen mit kleiner werdenden Ausbringensdifferenzen X minus Y , jedoch auch mit kleiner werdendem Ausschußrisiko q . Diese Feststellung bedarf jedoch einer Erläuterung. Da das Ausschußrisiko für konventionell vergossene Stähle in die Be-

rechnung doppelt so hoch wie für ESU-Stähle eingeht, wird mit größer werdendem Ausschußrisiko der „Einsparungsgewinn“ zugunsten der ESU-Stähle größer.

Daraus ist zu erkennen, daß die üblicherweise zu erwartenden Verbesserungen im Gesamtausbringen von etwa 10 bis 20% bei Verwendung von ESU-Stählen durch den starken Einfluß der Verringerung des Ausschußrisikos und der Verformungskosten bereits bei niedrigeren Rohstahlkosten zur Kostengleichheit führen, als dies aus dem Ausbringensvergleich allein zu erwarten wäre.

Für die Entscheidung, ob ESU-Stähle gegenüber konventionell vergossenen Stählen wirtschaftlich eingesetzt werden können, bedarf es daher vollständiger Vergleichskalkulationen.

Die Ergebnisse der Vergleichskalkulation von einigen typischen Schmiedestücken sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Geordnet nach dem Verwendungszweck der kalkulierten Schmiedestücke (hochlegierter Stabstahl, Ringe, Walzen, Rotorkörper) und steigendem Fertiggewicht, sind in dieser Zahlentafel aufgeführt:

- Das Fertiggewicht (Abliefergewicht) der Stücke in t.
- Der Wert der aus konventionell vergossenen

Tabelle 2

Vergleichskalkulationen typischer Schmiedestücke
(AT-Rate für ESU-Stahl = 50% von AT-konventionell)

Schmiedeprodukt	Werkstoff	Fertiges Schmiedestück im Ablieferungszustand		Relative Herstellungskosten ESU/konventioneller Guß in % (konv. = 100%)						
		Stückgewicht t	100%-Wert ca. DM/t	nach Fertigungsstufen bei 450 DM/t Umschmelzkosten				Gesamtherstellungskosten bei Umschmelzkosten von DM/t		
				Materi- al	Schmie- den	Bear- beiten	Aus- schuß	250	350	450
Stabstahl 400 ϕ	X 20 Cr 13	1-5	1.650	162	98	100	66	112	119	126
Ring	100 Cr 6	6,7	3.750	177	99	100	57	108	113	118
Ring	X 5 Cr Ni 18.9	20,2	10.450	106	96	100	65	90	93	96
Kaltwalze	80 Cr 7	4,6	5.400	163	46	100	68	97	100	103
Kalanderwalze	65 Cr 6	7,7	7.500	172	48	98	50	98	100	102
Rotor	X 20 Cr Mo V 12.1	1	7.150	142	84	96	57	98	101	104
Rotor	25 Ni Cr Mo 14.5	8	5.700	140	71	100	57	97	101	105
Rotor	28 Ni Cr Mo 7.4	11	7.050	120	30	100	41	84	90	96
Rotor	25 Ni Cr Mo 14.5	15	5.400	136	69	100	57	96	100	104
Rotor	28 Ni Cr Mo 7.4	44	5.950	119	60	100	53	87	91	95
Rotor	28 Ni Cr Mo 7.4	68	5.400	136	57	100	55	90	94	99
Rotor	28 Ni Cr Mo 7.4	117	6.600	125	81	100	54	89	93	97

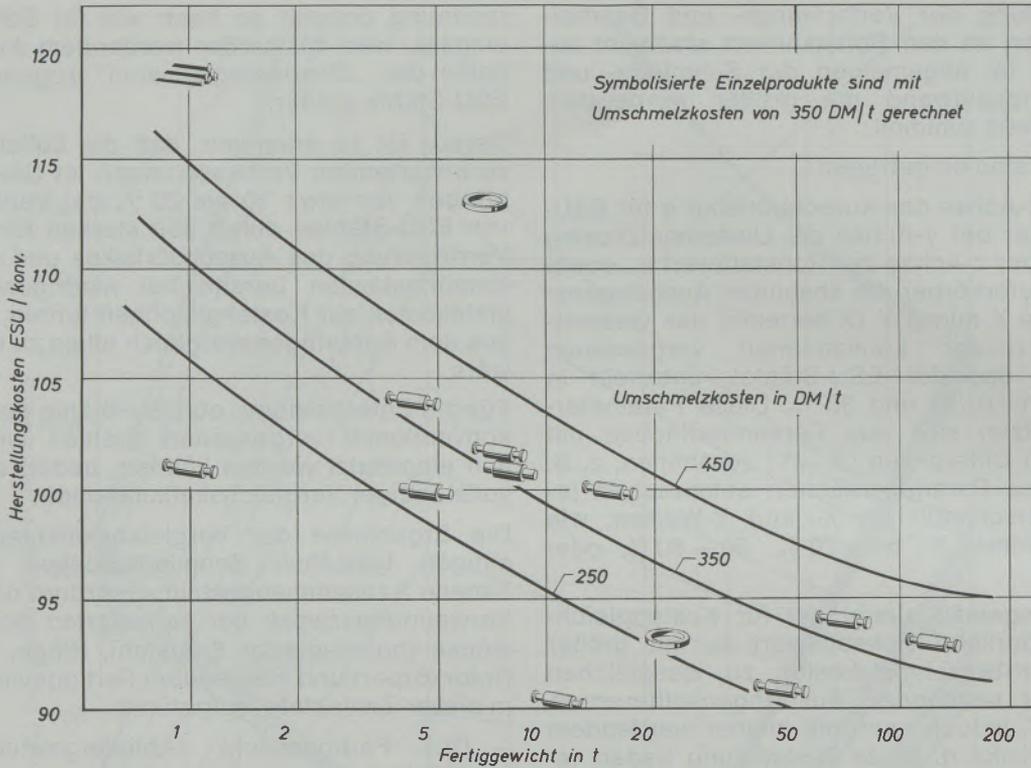


Abb. 16
Veränderungen der Herstellkosten (ESU/konventionell)

Blöcken gefertigten Stücke im Ablieferzustand in DM/t.

- Die prozentualen Selbstkosten der aus ESU gefertigten Stücke, bezogen auf die zugehörigen, aus konventionell vergossenen Blöcken hergestellten Stücke (konventionell = 100 %) bei Umschmelzkosten von 450.-

DM/t für den Materialeinsatz, für das Schmelzen, für die Bearbeitung und Wärmebehandlung sowie für das Ausschußrisiko; ferner die Gesamtherstellkosten in DM/t bei folgenden Umschmelzkosten: 450.-, 350.- und 250.- DM/t.

Tabelle 3
Formelzeichen

Kennwert	Formelzeichen	Dimension
Rohstahlkosten	K_w	DM/t Einsatz
Schrottkosten	K_s	DM/t
Umschmelzkosten	K_u	DM/t Einsatz
Schmiedekosten	K_v	DM/t Fertiggewicht
Wärmebehandlungs- und Bearbeitungskosten	K_b	DM/t Fertiggewicht
Verformungsgrad $\cdot \frac{\text{ESU}}{\text{konventionell}}$	α	-
Metallurgisches Ausbringen, d. i. verwertbares Blockgewicht/Rohblockgewicht	ESU = x konv. = y	% %
Gesamtausbringen, d. i. Fertiggewicht/Rohblockgewicht	ESU = Y konv. = X	% %
Tilgrate für Ausschuß, Mehraufwand und Reklamation (AT-Rate)	ESU = q konv. = p	% der HK % der HK

Trotz großer Streuungen ist deutlich zu erkennen, daß mit zunehmenden Gesamtherstellkosten (Selbstkosten), d. h. mit Werkstoffwert und Verarbeitungstiefe sowie größer werdendem Fertiggewicht (Abb. 16), d. h. Ausbringensvorteil zugunsten der ESU-Blöcke, auch bei hohen Umschmelzkosten von 450.— DM/t Ko-

stengleichheit erreicht werden kann. Bei niedrigen Umschmelzkosten von 250.— bzw. 350.— DM/t werden fast alle Stücke mit Herstellkosten im Ablieferzustand über 3400 DM/t aus ESU-Stahl gleich teuer oder bis 10 % billiger als aus konventionell vergossenen Stählen.

Zusammenfassung

Der weiteren Ausbreitung des ESU-Verfahrens stehen weniger technische als vielmehr wirtschaftliche Gründe entgegen. Diese basieren nicht zuletzt auf dem Mangel an geeigneten Unterlagen für Vergleichskalkulationen von Produkten aus ESU-Stahl gegenüber solchen aus konventionell vergossenen Blöcken.

Mit Hilfe der vorliegenden, auch auf eigenen Produktionserfahrungen abgestützten Arbeit wird versucht, diese Lücken für den Bereich der Schmiedestückfertigung zu schließen. Für Anlagengrößen von 1 bis 300 t können die Umschmelzkosten zwischen 260.— bis 600.— DM/t variieren, eine 50- bis 80%ige Anlagennutzung vorausgesetzt.

Die dadurch trotz besseren metallurgischen Ausbringens verursachte Erhöhung der Materialeinsatzkosten bis auf das Doppelte kann durch Reduzierung verschiedener Teilkosten der Schmiedestückfertigung bei Verwendung von ESU-Stählen mehr oder weniger ausgeglichen werden.

Mit Hilfe nomographischer Verfahren wird der Einfluß der Umschmelz-, Rohstahl- und Schrottkosten, des Blockausbringens, der Kosten für das Schmieden, der Wärmebehandlung und der Bearbeitung sowie der Ausschußrate auf das Gesamtkostenbild ermittelt. Die Resultate gestatten kein einheitlich darstellbares Gesamtbild

oder Patentrezept für die wirtschaftliche Anwendung des ESU-Verfahrens.

Vereinfachend kann gefolgert werden, daß der Einsatz von ESU-Stahl wirtschaftlich möglich ist, sofern

- a) zur Erniedrigung der Umschmelzkosten ein hoher Ausnutzungsgrad der Anlage wegen der unverhältnismäßig hohen Fixkostenbelastung erreicht wird,
- b) im Bereich kleiner Blockgewichte wegen des geringen Ausbringensvorteiles nur hochwertige Werkstoffe (d. h. bei großer Differenz zwischen Rohstahlwert und Schrottwert), im Bereich großer Blockgewichte wegen des größeren Ausbringensvorteils auch niedriglegierte Werkstoffe eingesetzt werden,
- c) Produkte mit hohem Ausschußrisiko, das durch Verwendung von ESU-Stahl erheblich verringert wird, hergestellt werden, insbesondere bei großer Verarbeitungstiefe (d. h. große Wertdifferenz zwischen Ablieferzustand und schmiederohem Zustand),
- d) Schmiedestücke mit hohen Verformungskosten hergestellt werden, die aus konventionell vergossenen Blöcken zur Erreichung des erforderlichen Verformungsgrades mehrfachen Stauchoperationen gegenüber ESU-Stählen unterzogen werden müssen.

Summary

There are no technical reasons but economical ones which hinder a further propagation of the ESR process. They are mostly based on a lack of suitable data for a comparison of manufacturing costs of products made from ESR steel as compared with those from conventionally cast ingots.

Based on our own production experience this paper attempts to close this gap for the case of large forgings. Remelting costs may differ between 260 and 600 DM/t for units with capacities from 1 to 300 tons under the premises of a unit utilization of 50 to 80 %.

The increased material costs, nearly doubled by application of ESR ingots, can be balanced by a reduction of several cost elements incurred in the production of forging pieces.

By means of nomograms the influence of remelting costs, crude steel and scrap costs,

ingot yield, forging, heat treatment and machining costs and the rejection rate on total costs is determined. The results obtained do not allow plotting a simple general diagram or offer a pat solution for determining the economics of an application of ESR.

In brief, it can be concluded that an application of ESR steels is economically possible,

- a) as long as a high degree of utilization of the unit is obtained, in order to reduce the disproportionately high fixed costs of the unit,
- b) as long as only higher alloyed steels are remelted in case of small ingot weights with a lower advantage in yield, in the area of heavier ingot weights also low alloyed grades can be applied, because of the better yield,
- c) as long as products are manufactured with high rejection risk, which can be reduced

drastically by an application of ESR steel, particularly in the case of greater manufacturing depths (i. e. large value differences between finished condition and forged condition),

d) as long as forging pieces are produced with high forging costs, e. g. conventionally cast ingots have to undergo a multiple upsetting operation, in order to attain the necessary deformation ratio.

Résumé

Les obstacles rencontrés sur le chemin du développement du procédé de refusion sous laitier électroconducteur tiennent moins des aspects techniques que des aspects économiques. Ces derniers sont liés en grande partie au manque de données exploitables pour le calcul comparatif de produits en acier refondu sous laitier électroconducteur par rapport aux lingots coulés de la manière classique.

On tente, en s'appuyant sur des données d'exploitation pratiques, de combler ces lacunes. Pour des installations de 1 à 300 t, les frais de refusion peuvent varier entre 260 et 600 DM/t, à condition que l'installation soit utilisée à 50–80 %.

L'augmentation des frais de matériels qui atteignent le double, malgré un meilleur rendement métallurgique, peut être plus ou moins compensée par réduction de divers frais partiels de fabrication, dans le cas des aciers refondus sous laitier électroconducteur.

En appliquant des nomogrammes on détermine l'influence des frais de refusion, du prix de revient de l'acier brut de coulée et des riblons, du rendement en lingots, des frais de forgeage, de traitement thermique et de transformation, ainsi que du taux de rebut, sur l'ensemble des prix de revient. Les résultats ne permettent pas d'établir une vue d'ensemble ayant une valeur générale, ni une formule garantissant l'application économique du procédé de refusion sous laitier électroconducteur.

En simplifiant, on peut conclure que l'application de la refusion d'acier sous laitier électroconducteur peut être rentable à condition:

- a) d'obtenir pour abaisser les frais de refusion un taux d'utilisation élevé de l'installation, en raison des charges fixes disproportionnées;
- b) de n'utiliser, dans le cas de lingots de faible poids, que des matériaux de haute qualité en raison du faible avantage de rendement (c'est-à-dire lorsqu'il existe une grande différence de prix entre l'acier brut et les riblons), des matériaux faiblement alliés pouvant être également utilisés lorsqu'il s'agit de gros lingots, en raison d'un plus fort avantage de rendement;
- c) de fabriquer des produits présentant un gros risque de rebut, qui est fortement diminué par l'emploi d'acier refondu sous laitier électroconducteur, surtout dans le cas d'une grande profondeur d'usinage (c'est-à-dire lorsqu'il y a une grande différence de prix entre l'état de livraison et l'état à la sortie de la forge);
- d) de produire des pièces de forge présentant des frais de déformation élevés qui, si elles étaient réalisées en lingots coulés de la manière classique, exigeraient de nombreuses opérations de refoulement, par rapport aux aciers refondus sous laitier électroconducteur, pour obtenir le degré de déformation nécessaire.

Literaturverzeichnis

1. M. Wahlster: Neue Hütte 16 (1971), S. 612–614.

DK 669.183.211.22 : 620.193.4 : 620.193.93 : 539.538 : 66.044

DEC D 7622 / K 2225

Beitrag zur Frage des Herdverschleißes in Herdöfen¹⁾

Von W. Deilmann, Neunkirchen, und W. Zednicek, Radenthein

Ausgehend von wirtschaftlichen Betrachtungen und der Besprechung über Zustellung des Herdes und Durchführung von Herd Reparaturen wird nach Aufzeigen der Literaturübersicht auf Temperaturmessungen im Herd und auf Untersuchungen des Verschleißvorganges eingegangen; in einem Diskussionsbeitrag werden die Untersuchungsergebnisse gedeutet und im wesentlichen zwei Verschleißmechanismen herausgearbeitet.

On basic of economical aspects and reflections on lining of the hearth and carrying out of fettling work, the measuring of temperatures in the hearth and tests from the process of wear are treated in this report by exposing the literature available on this subject; comments are given on test results and in the main two wear mechanism are dealt with.

Considérations économiques et discussion de la manière de construire et de réparer les revêtements de soles; revue bibliographique; mesures de température de sole et étude du mécanisme de corrosion; interprétation des résultats d'essais et mise en évidence de deux mécanismes de corrosion principaux.

1. Einleitung

Da die Wirtschaftlichkeit eines Herdofens außer von seiner Leistung im wesentlichen noch von seinen Verlustzeiten abhängt, muß zur Erhöhung der Produktivität auch eine Verringerung dieser Ausfallzeiten angestrebt werden. Durch Steuerung der Betriebsweise können allerdings nur die verfahrensbedingten Stillstandzeiten, deren Hauptursache der Verschleiß des feuerfesten Zustellungsmaterials ist, geändert werden. Hierbei wurden durch Verbesserung der Ofenkonstruktion und Entwicklung beständigerer Baustoffe für Gewölbe- und Ofenwände Fortschritte erzielt. Es entstehen aber durch Wartung und Reparatur des Herdes noch erhebliche Verlustzeiten, von deren Größenordnung die Abb. 1 eine Vorstellung vermittelt. In dieser schematischen Darstellung sind die Stillstandzeiten des SM-Stahlwerks Neunkirchen aus den letzten Jahren in Prozenten der Gesamtzeit dargestellt und nach den verschiedenen Entstehungsursachen aufgeteilt. Es geht daraus hervor, daß bei der heutigen modernen Ofenbauweise, die zur Erzielung hoher Schmelzbadtemperaturen notwendig wurde, die durch Herd Reparaturen hervorgerufenen Verlustzeiten beinahe 30 % der Gesamtausfallzeiten ausmachen.

Durch die Reparaturen des Herdes wird die Erzeugungshöhe des Stahlwerks aber nicht nur unmittelbar beeinflußt. Die Herdhaltbarkeit ist eine wesentliche Voraussetzung für den reibungslosen Betriebsablauf, insbesondere für Planung, Organisation und Sicherheit des Schmelzbetriebes. Arbeitstechnisch stellt die Durchführung der Herd Reparaturen bei den wegen der notwendigen Schweißhitze hohen Strahlungsbeanspruchungen große Anforderungen an die körperliche Leistungsfähigkeit und Geschicklichkeit des Personals. Nur durch gewissenhafte Arbeitsausführung können Herddurchbrüche mit

ihren gravierenden Folgen vermieden werden. Die Kosten des Betriebes werden dabei außer von den anfallenden Reparaturlöhnen und Materialaufwendungen, die nahezu 30 % der Feuerfestkosten des Ofenbetriebes ausmachen, noch durch den Brennstoffverbrauch während der Reparatur belastet.

Maßnahmen zur Verringerung der Herd Reparaturen verlangen zunächst eine genaue Kenntnis der Verschleißvorgänge. Wegen der vielen unübersichtlichen Einflußfaktoren ist unser Wis-

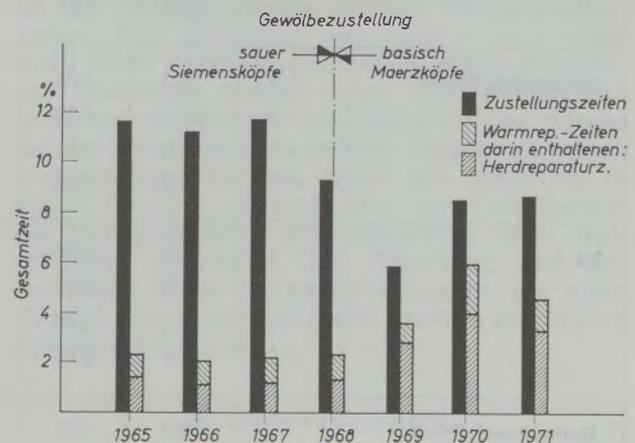


Abb. 1

Verfahrensbedingte Verlustzeiten im SM-Stahlwerk NE

sensstand über den Verschleißmechanismus des Herdes heute noch unbefriedigend. Als Beitrag zur Klärung dieses Fragenkomplexes wurden daher umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die im nachfolgenden Bericht zusammengefaßt sind. Die darin behandelten Probleme dürften aber auch für andere Stahlerzeugungsverfahren von Interesse sein, da die als Herdbaustoff verwendeten basischen Massen auch für andere hochbeanspruchte Stellen, die mit einem Schmelzbad in Berührung kommen, eingesetzt werden.

¹⁾ Erweiterte und überarbeitete Fassung eines Vortrages vor dem Stahlwerksausschuß der Eisenhütte Süd-West am 22. Juni 1971 in Dillingen.

2. Die Zustellung des Herdes

Eine kurze Beschreibung der Zustelltechnik des Herdes sei zum besseren Verständnis vorweggenommen. Als Baustoffe für den Herd werden dolomitische oder magnesitische Sinterstoffe verwendet, deren Analysen in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Es ist dabei überraschend, daß für die Herdzustellung im Vergleich zum Material für Gewölbe und Ofenwände häufig „minderwertigere“ feuerfeste Stoffe eingesetzt werden. Nach dem klassischen Zustellungsverfahren werden diese Baustoffe lagenweise bei Einwirkung hoher Temperaturen eingeschweißt. Zur Beschleunigung der Verdichtung wurden früher Sinterhilfsmittel – meist SM-Ofenschlacke oder Walzensinter – zugesetzt.

Der Zeitaufwand und der Wärmeverbrauch bei

diesem Verfahren veranlaßten neue Entwicklungen, wobei das Einstampfen einer günstigen Kornfraktion der Herdbaustoffe bei der Ofenreparatur nach der Methode „Crespi“ einen Fortschritt brachte (1). Solche Herde werden dann nur noch an der Herdoberfläche eingeschweißt. Zur Verringerung des Arbeitsaufwandes und zur Verbesserung der Verdichtung erfolgt das Stampfen heute mit Vibratoren oder mechanischen Rüttelgeräten. Etwa zum gleichen Zeitpunkt wurde auch das Mauern des Herdes aus gepreßten, teergetränkten Dolomitsteinen entwickelt. Hiermit ließ sich gegenüber dem geschweißten Dolomitherd zwar eine Haltbarkeitsverbesserung erreichen, doch erfordert die exakte Arbeitsweise eine längere Zustellungs-dauer. Außerdem kommt es immer wieder zum Eindringen von Stahl in die Fugen und zum

Tabelle 1

Analyse der Kornfraktion von verschiedenen Sintermagnesit- und Dolomit-Sorten

Herkunft	Kornfraktion mm	Anteil %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	S %	Al ₂ O ₃ %	Glühverlust %
Tschech. Slow.-Sinter	> 3	20,5	4,59	5,79	2,35	83,87	0,015	2,03	0,04
	1 – 3	23,6	4,62	6,01	1,65	84,47	0,005	1,98	0,00
	0,5 – 1	16,5	4,33	5,93	2,00	84,47	0,015	2,04	0,07
	< 0,5	39,4	4,47	5,86	2,20	83,87	0,015	1,88	0,39
Spanischer Sinter	> 3	19,2	4,08	2,79	8,44	80,64	0,003	1,55	1,23
	1 – 3	37,1	4,39	2,86	8,14	81,93	0,002	0,80	1,87
	0,5 – 1	32,5	4,31	2,86	8,64	80,96	0,003	0,91	2,43
	< 0,5	10,2	4,22	2,86	12,11	77,41	0,005	1,12	2,41
HL 7	> 3	26,6	0,68	5,94	8,59	83,72	0,021	0,36	+0,14
	1 – 3	16,3	0,67	5,84	7,85	84,56	0,022	0,43	+0,11
	0,5 – 1	5,6	0,78	5,74	6,68	85,74	0,025	0,39	+0,10
	< 0,5	51,5	0,56	5,30	5,67	87,16	0,029	0,41	+0,13
Gemahlener Bruch Lieferant D	> 3	36,0	4,03	6,58	3,50	78,62	0,048	2,89	3,58
	1 – 3	22,0	3,91	5,72	4,10	78,62	0,043	3,09	3,42
	0,5 – 1	18,0	5,01	5,86	4,90	74,99	0,073	3,56	4,18
	< 0,5	24,0	8,35	6,58	6,81	64,92	0,100	3,49	8,74
Lieferant S	> 3	12,0	2,02	7,58	4,77	80,23	0,055	2,56	1,22
	1 – 3	36,1	1,55	4,93	3,97	87,09	0,036	1,01	1,46
	0,5 – 1	27,7	1,55	4,00	3,57	87,90	0,038	0,89	1,94
	< 0,5	24,2	2,73	4,36	4,57	82,46	0,058	2,41	3,56
Dolomit-Mosel Dolomit-Bingen Dolomit-Rheinl.-Westf.			2,72	1,37	55,65	37,20	0,056	1,33	1,73
			1,01	3,86	57,20	36,46	0,006	0,96	0,08
			1,30	1,12	63,38	35,00	0,024	0,60	0,56

Aufschwimmen von größeren Herdpartien, obwohl dem Mörtel zur Verringerung der Schwächestellen besondere Benetzungsmittel (Invitol) zugesetzt werden. Mitunter bereitet aber auch das Haften von aufgeflackten Sinterstoffen auf diesen Steinlagen Schwierigkeiten (2).

Hier soll kurz auch die in den USA entwickelte besondere Zustellung des Unterherdes zur Verminderung der Durchbruchgefahr erwähnt werden (3). Dazu wird auf die Magnesitsteinlagen eine Chromerzzwischenschicht aufgestampft, die wegen der Volumenzunahme beim Aufheizen besonders dicht wird. Zur Unterherdzustellung werden auch Kohlenstoffmassen eingesetzt, wobei der hohe Schmelzpunkt und die hohe Wärmeleitfähigkeit des Kohlenstoffes ausgenutzt werden sollten. Da sich aber nach Abtragung der darüberliegenden MgO-Schicht beim Kontakt mit dem Schmelzbad die Viskosität desselben erheblich verringert und daraus Durchbrüche resultierten, konnte sich dieses Zustellungsverfahren nicht durchsetzen.

Zur Zeit tendiert die Entwicklung auf dem Gebiet der Herdzustellung für die heutigen hohen Beanspruchungen zum Einsatz von Massen mit über 93 % MgO, die Chromat-, Sulfat- oder Phosphatbinder enthalten. Sie werden mit 5 % Feuchtigkeit verstampft und verfestigen in kaltem Zustand. Bei dieser Zustellung wird das Porenvolumen, das bei der Crespi-Zustellung noch ca. 30 % beträgt, auf unter 20 % erniedrigt. Diese Herdzustellung wird heute üblicherweise in den Elektrostahlwerken der USA angewendet. Die Verfestigung der magnesitischen Herdbaustoffe tritt während des Aufheizens hauptsächlich durch Reaktionen im festen Zustand ein, wodurch insbesondere die Sammelkristallisation der Periklase angeregt wird. Die zwickelfüllenden Phasen, die in feuerfesten Baustoffen als akzessorische Gemengteile vorzufinden sind, bewirken außerdem in begrenztem Ausmaß durch Viskositätsänderung die Brückenbildung zwischen den einzelnen Komponenten, so daß der Herd letztlich aus einer dichten, verzahnten Periklasmasse mit mehr oder weniger Bindemittelphase besteht.

In Neunkirchen erfolgt heute die Herdzustellung der SM-Öfen mit Sintermagnesit nach dem Crespi-Verfahren. Die Herdstärke beträgt am Abstich ca. 400 mm, und die Gesamtdauer liegt bei über 5 Jahren. Bei jeder Ofenreparatur wird aber die besonders beanspruchte Abstichzone ausgebrochen und mit kaltverfestigenden MgO-Massen erneuert.

3. Die Durchführung der Herdreparaturen

Da der Herd fast ständig vom Schmelzbad bedeckt ist, bietet sich nur in der kurzen Zeit zwischen dem Abstich und dem Einsetzen der folgenden Charge die Möglichkeit zur Kontrolle des Verschleißes. Dabei ist die Beobachtung

durch die in diesem Zeitpunkt herrschenden Temperaturen erschwert. Sie erstreckt sich in erster Linie auf das Leerlaufen des Ofens und den Zustand der Böschungen entlang der Wände. Gleichzeitig mit dem Ergänzen der Böschungen erfolgt ein Ausflicken der Schlackenzone, in die im Verlauf der Charge tiefe Rinnen, je nach Aggressivität der Schlacke, eingefressen werden. Die Herdoberfläche selbst hat schon wenige Chargen nach der Zustellung eine sehr ungleichmäßige Topographie, die durch mechanische Beschädigungen, voreilenden Verschleiß und Ansatzbildung hervorgerufen wird. Meist ist ein Ausgleich durch den Wechsel der Qualitäten innerhalb eines gemischten Erzeugungsprogramms möglich, da Schmelzbäder mit hohem Kohlenstoffgehalt ein Wachsen des Herdes und weiche Qualitäten eine erhöhte Abtragung bewirken. Bei stärkerer Abtragung wird durch lagenweises Einschweißen von Feuerfestmaterial die Herdoberfläche wieder auf das Ausgangsniveau gebracht.

In vielen Fällen kommt es aber infolge der ungleichmäßigen Herdoberfläche zur Sumpfbildung, die als Ausgangspunkt von tieferen Löchern im Herd anzusehen ist. Um beim Flickern dieser Löcher ein gutes Haften des feuerfesten Flicksinters zu gewährleisten, sind zunächst die Stahlreste zu entfernen. Dabei ist vielfach festzustellen, daß der Herd in solchen Bereichen bis auf die Steinlagen aufgeweicht sein kann. Das „Trockenlegen“ derartiger aufgeweichter Stellen ist der Hauptgrund für längere Herdreparaturzeiten. Das Einflicken der Löcher wird heute nicht mehr lagenweise, sondern durch Einfüllen der gesamten Menge eines MgO-Sinters mit feinerem Kornaufbau durchgeführt. Die bereits im Herd vorhandenen relativ tiefschmelzenden Verbindungen fördern dabei die Sinterung in ausreichendem Ausmaß. Nur zur Einsinterung der Herdoberfläche wird manchmal noch Walzensinter verwendet. Zur Schonung der eingeflickten Stelle ist es aber ratsam, als erste Charge eine möglichst harte Qualität mit festem Einsatz einzuplanen.

4. Literaturübersicht

Die Haltbarkeitsprobleme des Herdes wurden schon von zahlreichen Autoren in der Literatur behandelt. Der Stand der Herdreparaturtechnik wird so unter anderem sehr ausführlich von V. J. J a v o j s k i j (4), der vor allem das osteuropäische Schrifttum aufzeigt, und von H. R a h n und Mitarbeitern (5), die auch angelsächsische und deutsche Schrifttumsunterlagen auswerten, dargestellt. Daneben muß hier noch auf eine bisher offensichtlich wenig beachtete Arbeit von M. P. F e d o c k (6) hingewiesen werden, in der eine völlig andere Verschleißbetrachtung gegeben wird.

Die Untersuchungen des Herdes wurden an Bohrkernen, die während des Betriebes entnom-

men werden, und ausgebrochenen Herdstücken durchgeführt und durch Laborversuche an nachgebildeten Herden ergänzt. Nach der chemischen Analyse tritt unterhalb der Herdoberfläche ein Maximum an FeO auf (5) und mit zunehmender Tiefe, entsprechend der Verarmung der eindringenden Schlacke, an FeO und MnO, die vom Periklas aufgenommen werden, ein leichtes Ansteigen der CaO- und SiO₂-Gehalte. Eine chemische Untersuchung allein ist zur Ermittlung der vorhandenen Phasen nicht ausreichend, hierzu sind mineralogische Betrachtungen mit detaillierten Gefügeuntersuchungen notwendig. Es zeigte sich im speziellen Falle, daß die Oberflächenschicht meist eine ausgeprägte Sammelkristallisation der Periklase aufweist, wobei der Kristalldurchmesser bis auf ein Mehrfaches der ursprünglichen Kristallite anwächst. Durch die Aufnahme von FeO und MnO in die feuerseitig gelegenen Periklase kommt es zu Magnesiumferritbildungen (MF), die sowohl in Form von Entmischungen innerhalb der Periklase als auch in oberflächlichen Ausscheidungen annähernd idiomorpher Sekundärspinelle auftreten. Zwickelfüllend in den Intergranularen findet man MF, Dikalziumsilikat (C₂S) und Dikalziumferrit (C₂F). Nach den zitierten Autoren sind aber die Veränderungen im Gefügebau selbst bei größerer Anzahl auf den Herd einwirkender Chargen geringer als erwartet (5).

Die Untersuchungen wurden durch Temperaturmessungen innerhalb der Herdoberfläche unmittelbar nach dem Einsintern ergänzt und dabei festgestellt, daß anfänglich ein Temperaturgradient von 150 °C pro Zentimeter für die oberen 150 mm auftritt, der sich nach Infiltration von Fremdphasen in den Herd und der damit zunehmenden Wärmeleitfähigkeit auf 100 °C pro Zentimeter verringert (5).

Als wesentlichste Verschleißfaktoren werden hervorgehoben (4):

Der Temperaturwechsel, der im Herd zwischen der Einsetz- und Frischperiode auftritt;

die mechanische Erosion, die durch Chargieren schwerer Schrottstücke und die Kochbewegung beim Aufschmelzen in Herdnähe liegender schwerlöslicher Teile entsteht;

der Wechsel von oxidierenden zu reduzierenden Bedingungen während des Chargenverlaufes;

das Einwirken von Schlacke auf die Herdoberfläche nach dem Abstich;

das Eindringen von Metall in den Herd und das Anschweißen von zu früh gesetztem Kalk.

Ein Einfluß der Mineralphasenzusammensetzung – wie er nach dem Einsintern der Herdbaustoffe vorliegt – auf die Haltbarkeit wird nur von Fedock (6) hervorgehoben. Er weist auf eine kritische Menge niedrigschmelzender Verunreinigungen hin, bei deren Überschreiten das Material den Anforderungen nicht mehr gewachsen ist. Nach den mechanischen und thermischen Span-

nungen werden als Ursachen für den Verschleiß tiefschmelzende Verbindungen, die bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sein oder sich aus den vorliegenden Komponenten beim Kontakt mit der Schlacke bilden können, genannt. Hierzu kommt noch mitunter eine Flußmittelwirkung assoziierter Phasen.

Kalkreiche Schlacken wirken auf das Herdmaterial unter Umwandlung der darin enthaltenen zwickelfüllenden Silikate ein, sofern diese aus einem C/S-Verhältnis unter 1,7 resultieren. Die Reaktionen werden dabei so lange andauern, bis ein gewisser Gleichgewichtszustand herrscht und fast ausschließlich C₂S in den Intergranularen vorliegt. Bei feuerfesten Baustoffen mit sehr niederen C/S-Verhältnissen und zusätzlich hohen SiO₂-Gehalten von 4 und mehr Prozent (C/S kleiner als 0,5) führen die ersten Reaktionen zur Bildung oft beträchtlicher Mengen an niedrigschmelzenden Verbindungen, da aus dem ursprünglich vorhandenen Forsterit (M₂S) Monticellit (CMS) entsteht, eine Mineralphase, die nach Fedock (6) als Flußmittel auf die Silikate wirkt. Die Folge ist eine starke Verminderung der Feuerfestigkeit des Herdes.

Wenn sich im Herd während des Betriebes durch Kalksättigung ein Gleichgewicht eingestellt hat, bilden Al₂O₃ und Fe₂O₃ je nach ihrem gegenseitigen Verhältnis Brownmillerit (C₄AF) und Trikalziumaluminat (C₃A) oder C₂F. Vor allem die Aluminate sind sehr starke Flußmittel für C₂S.

Alle geschilderten Reaktionen werden in Herden aus hochprozentigem, MgO-haltigem Material stark gebremst, was durch Versuche in einem 1000-lb-E-Ofen bestätigt wurde. Es kam lediglich durch Absorption kalkhaltiger Schlacken zu einem Aufweichen der Oberfläche. Solche Produkte sind aber TWB-empfindlich, und die während des Betriebes auftretenden Spannungsrisse gestatten ein Vordringen von Metall und Schlacke, was wiederum zum Aufschwimmen von Herdteilen führen kann (6).

Die Bewertung der verschiedenen Verschleißfaktoren ist aber nicht einheitlich. Javojskij (4) mißt der Einwirkung der Schlacke die größte Bedeutung bei, deren SiO₂-Gehalt durch Bildung von Olivinen (M,F)₂S und schließlich Metasilikaten (C,F)MS zu erhöhten Anteilen an niedrigschmelzenden Verbindungen führt, die Anlaß zu einem schroffen Abfall der Feuerfestigkeit geben, was bei den herrschenden Betriebstemperaturen bis zu einem Aufweichen und Ablösen der Herdoberfläche führen kann. Demgegenüber wird von Rahn (5) die Einwirkung der Fe-Oxide auf den Herd als wesentlichste Verschleißursache angesehen. Er zeigt anhand der bekannten Mehrstoffsysteme von MgO mit den Fe-Oxiden und CaO, daß eine Fe-Oxid-Kalkschlacke bei 1600 °C zwar nur bis zu 4 % MgO lösen kann, daß aber Magnesiowüstit (Mf), das mehr als 30 % FeO enthält, bereits mit geringen Gehalten CaO eine flüssige Phase bildet. Durch

steigenden SiO_2 -Gehalt in den Schlacken wird das Lösungsvermögen für MgO erhöht, jedoch führt zunehmendes C/S-Verhältnis zu einer Verringerung der Löslichkeit für MgO . Aus den Untersuchungsergebnissen wurde abgeleitet, daß die Haupterosion durch eisenreiche Schlacken, wie sie vor allem beim Chargieren und Einschmelzen vorliegen, hervorgerufen wird. Dagegen soll der Einfluß höherer SiO_2 -Gehalte der Schlacken zurücktreten (5).

Die Einwanderung der Fe-Oxide, die in Form von MF und Mf vom Periklas aufgenommen werden, wird durch die gute Benetzbarkeit der Sintermagnesia erleichtert. Die in der Verschleißschicht vorliegenden Eisenoxide sind gegenüber den in Herdnähe existierenden Oxidations- und Reduktionsbedingungen besonders empfindlich. So bewirkt die Reduktion der Eisenoxide bei der Aufeinanderfolge der Übergänge in die verschiedenen Oxidationsstufen eine merkliche Verringerung des spezifischen Volumens, verknüpft mit einer Zunahme der Porosität der gesinterten Herdoberflächenschicht, wobei nach Javojskij die gesamte Porosität der Verschleißschicht während der Betriebszeit in der Regel von 9 bis 12 % auf 18 bis 25 % anwächst. Neben den Redox-Vorgängen kommt es aber auch zu Rückwanderungen von Fe-Oxiden in sauerstoffarme Chargen, wodurch die Eisenoxidkonzentrationen in der Verschleißschicht der Herde, abhängig vom Kohlenstoffgehalt der Charge, bis zu 15 % verringert werden können.

Zusätzlich kommt dem Vordringen metallischen Eisens in den feuerfesten Baustoff eine sehr wesentliche Bedeutung zu, da oxidreiches Metall über Kapillargänge und feine Risse vordringen kann und dabei ebenfalls verschleißfördernde Reaktionen auslöst (4).

Da in allen Herdbaustoffen niedrighschmelzende Phasen gebildet werden, ist es notwendig, die dadurch auftretenden Abtragungen durch Reparaturen laufend zu ergänzen. Die Verschleißvorgänge sind daher auf einen ständig erneuerten Herdoberflächenbereich beschränkt, der infolge des vorliegenden Temperaturgradienten meist eine Tiefe von 60 bis 70 mm nicht überschreiten soll. Fedock (6) stellte aber an ausgebrochenen Herdstücken fest, daß in größeren Herdtiefen Anreicherungen von Flußmitteln auftreten können, wenn Temperaturen, die deren Schmelzpunkt entsprechen haben, herrschten. Erreichen die Verbindungen kritische Mengen, dann kommt es zum „Herdkochen“ und zur Bildung tiefer Löcher.

Zur Verminderung des Herdverschleißes wird eine dichte, gut gesinterte Herdoberfläche gefordert, die aber ausreichend temperaturwechselbeständig sein muß. Für die darunter liegenden Schichten werden diese Eigenschaften nicht für notwendig gehalten. Daher wird für Herdreparaturen heute der Methode des Einschweißens in dicken Lagen, ohne Zusatz von Sinter-

mitteln, der Vorzug gegeben. Auf diese Weise sind die unteren Regionen des Herdes noch für Fe-Oxide aus den oberen Schichten aufnahmefähig, ohne damit die Feuerfestigkeit wesentlich herabzusetzen (4). Zur Erzielung einer dichten Herdoberfläche sollen die Poren nach dem Einsintern durch Aufgabe einer dünnen Lage Walzenzunder geschlossen werden. Ein Abstumpfen der aggressiven Wirkung der Einschmelzschlacken kann durch Aufgabe einer geringen Menge Sintermagnesit nach dem Abstich erreicht werden. Um der Bildung tiefer Löcher entgegenzuwirken, sollen im Herd verbliebene Stahlreste durch Sauerstoff ausgeblasen werden, damit dadurch das zeitraubende Ausschmelzen zur Säuberung des Herdes entfallen kann (5). Außerdem sollen durch Verbesserung des Herdmaterials eine zunehmende Dichte, geringere Porosität und niedrigere Gehalte an SiO_2 und Al_2O_3 angestrebt werden, was im Hinblick auf die Möglichkeit, Steine mit mehr als 98,5 % MgO herzustellen, realisierbar erscheint (6).

Fedock (6) gibt auch Richtlinien für die Zusammensetzung des Herdflickmaterials, die sich von der des Herdzustellungsmaterials unterscheiden sollte, da es nach der Zugabe durch Einschaukeln oder Schleudern sofort einsintern muß, ohne die Feuerfestigkeit wesentlich herabzusetzen. Dazu sollten im Material ausreichende Gehalte an MF und C_2F vorhanden sein. Ein Gehalt an Al_2O_3 hat besonders schwerwiegende Folgen für die Haltbarkeit, da bereits aus 1 % Al_2O_3 im Flicksinter 4,86 % C_4AF mit einem Schmelzpunkt von 1415°C und bei dieser Mineralphasenzusammensetzung schon Schmelzflüsse bei einer Temperatur von 1302°C entstehen. Noch gefährlicher ist aber ein TiO_2 -Gehalt. Bei Verwendung von beispielsweise Flickdolomit, in welchem der Al_2O_3 -Gehalt auf 0,8 % und der TiO_2 -Gehalt auf 0,15 % reduziert wurde, trat ein eindeutiger Rückgang der Reparaturzeiten auf.

5. Über den Temperaturverlauf innerhalb des Herdes

Bis zu welcher Tiefe niedrighschmelzende Verbindungen in den Herd eindringen können, läßt sich nur bei genauer Kenntnis des Temperaturfeldes innerhalb des Herdes beurteilen. Zu dessen Ermittlung sind verschiedentlich thermoelektrische Messungen innerhalb des Herdes gemacht worden, über die auch in der Literatur berichtet wird. R. B. Snow (7) stellte dabei fest, daß das Temperaturniveau in einer bestimmten Tiefe unterhalb der Herdoberfläche von der Gesamtstärke und der Zusammensetzung der Herdbaustoffe abhängig ist, der Temperaturgradient aber stets die gleiche Tendenz hat. Um die Temperaturverhältnisse innerhalb unserer Herde kennenzulernen, wurden ebenfalls Thermoelemente im Unterherd eingebaut. Mit diesen Messungen sollte gleichzeitig der Herdverschleiß überwacht werden, um eine mögliche Durch-

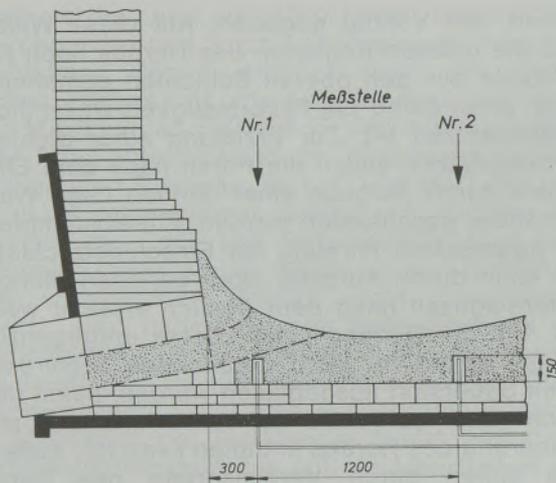


Abb. 2

Lage der Meßstellen innerhalb des Herdes

bruchsgefahr frühzeitig erkennen zu können. Die schwächste Stelle des Herdes und damit der Ort der größten Durchbruchgefahr befindet sich im Abstichbereich – in dem auch die Meßstellen angeordnet wurden –, da die Oberfläche zum Abstich hin geneigt sein muß, um ein vollständiges Leerlaufen zu gewährleisten. Wie in Abb. 2 dargestellt, liegt ein Meßpunkt im Abstichbereich etwa 300 mm, der zweite Meßpunkt etwa 1500 mm von der Rückwand entfernt zur Herdmitte hin. Die Lötstellen wurden 150 mm über die Magnesitsteine gelegt und erfassen damit in unseren mit hochwertigen, kaltverfestigenden Massen zugestellten Herden den Bereich, bis zu dem die Infiltrationszone im Verlauf der Ofenreise vordringt. Die Lage der Infiltrationszone kann darüber hinaus sehr genau durch Porositätsmessungen im Herd festgelegt werden.

Durch die infiltrierenden Fremdphasen und die dabei auftretenden Verdichtungen ergeben sich

besondere Schwierigkeiten für das Meßverfahren, da die Meßstellen während der gesamten Ofenreise erhalten bleiben sollen und die Meßergebnisse im gleichen Zeitraum exakt sein müssen. Um besseren Kontakt zwischen Herdmaterial und Meßstelle zu erreichen, wurde bei den ersten Messungen auf ein Schutzrohr für das Element verzichtet. Sehr bald trat aber durch das Bindemittel der Stampfmasse (Chromsäure) eine Korrosion der Thermodrähte ein, welche die Temperaturmessung verfälschte und schließlich die Elemente zerstörte. Da hier ein Korundschutzrohr nicht verwendet werden kann, weil es bei den herrschenden Temperaturen mit den Mineralkomponenten des Herdes unter Bildung von dünnflüssigen Aluminaten reagiert, wurde bei den weiteren Messungen eine etwa 50 mm breite Zone um das Element herum mit trockener Magnesitmasse ausgestampft. Aber auch bei dieser Methode zeigten plötzliche Änderungen der Temperaturanzeige an, daß eine Korrosion der Elemente eingetreten sein mußte. Anscheinend war die Dichte dieser Zone nicht ausreichend, um eine Infiltration tiefschmelzender Verbindungen zu verhindern. Aus diesem Grund werden heute die Elemente in die Bohrung eines eisenarmen MgO-Steines eingesetzt.

Weitere Meßschwierigkeiten traten durch die Ankupplungsstelle der Kompensationsleitungen auf. Wegen der relativ hohen Umgebungstemperaturen des Ofens muß hier mit Überschreiten der zulässigen Temperaturgrenzen der Ausgleichsleitungen gerechnet werden, was sich ebenfalls in Meß- Ungenauigkeiten äußert.

Im nächsten Diagramm (Abb. 3) sind die Temperaturen, die an den Meßstellen während des Anheizens des Ofens innerhalb des Herdes festgestellt wurden, aufgezeichnet. Die Temperaturzunahme ist ziemlich linear. Beim Auflassen des Mischgases, bei dem unterhalb des Gewölbes

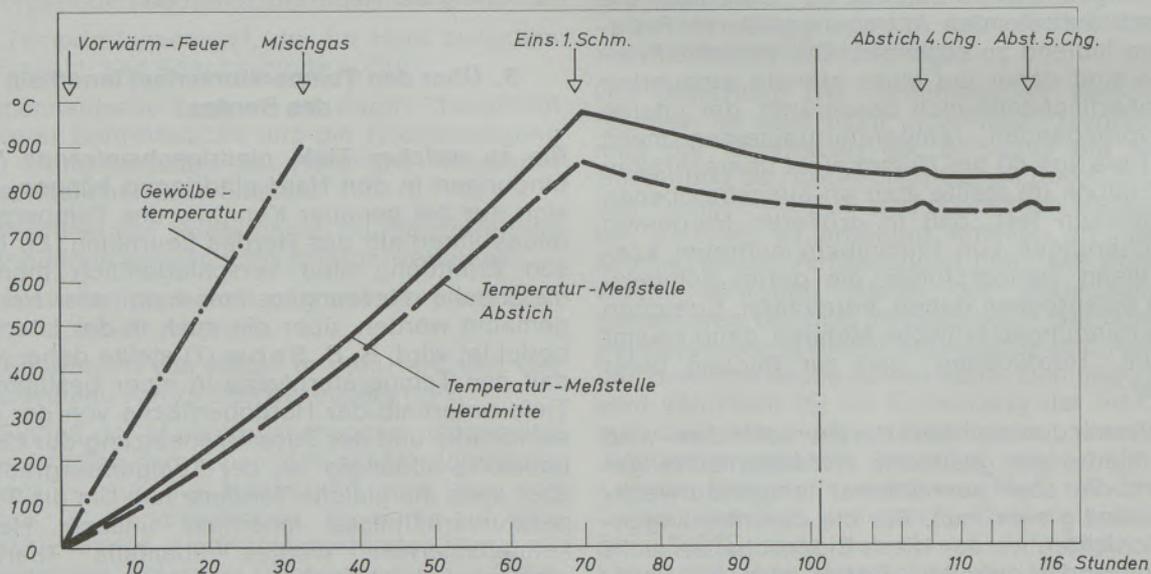


Abb. 3

Anheizkurven für Gewölbe und Herd nach der Reparatur von Ofen 2, April 1972

ca. 900 °C gemessen werden, beträgt die Temperatur in Herdmitte etwa 250 °C. Die beiden Herdmeßstellen zeigen nur eine geringe Temperaturdifferenz von 10 bis 20 °C. Dieser Temperaturunterschied vergrößert sich aber beim weiteren Aufheizen des Ofens, weil sich dann die unterschiedliche Abkühlung der beiden Meßorte außen deutlicher auswirkt.

Beim Einsetzen der ersten Charge ist die Temperatur in Herdmitte auf etwa 1000 °C angestiegen und die Temperaturdifferenz der beiden Meßstellen beträgt dann etwa 100 °C. Da während des Einschweißens der Herdoberfläche dieses Temperaturniveau etwa 12 Stunden gehalten wird, darf angenommen werden, daß das Herdmaterial beim Einsetzen der ersten Charge bis in die Mitte der Herdstärke gut durchgesintert ist. Mechanische Beschädigungen der Herdoberfläche durch schwere Schrottstücke, die ein ungenügendes Durchsintern erkennen lassen, konnten bisher auch nicht festgestellt werden. Nach dem Einsetzen der ersten Charge geht die Temperatur an den Meßstellen um ca. 100 °C zurück, doch bleibt die Temperaturdifferenz zwischen beiden Meßstellen bestehen. An den beiden Temperaturkurven, die bei normalen Betriebsverhältnissen eine gleichbleibende Temperaturhöhe anzeigen, ist vielfach deutlich der Abstich einer Charge zu erkennen. Die Temperatur der Meßstellen steigt zu diesem Zeitpunkt um ca. 10 °C an und fällt nach Chargierbeginn auf die normale Temperaturhöhe zurück. Man könnte als Begründung hierfür anführen, daß dies durch die Wirkung der Flamme nach dem Abstich auf den freiliegenden Herd verursacht wird. Dieser Effekt bedarf aber noch weiterer Aufklärung.

Die Abtragung der Herdoberflächen durch den

Verschleiß verursacht ein langsames Ansteigen der Temperaturen an den Meßstellen. Je nach der Stelle des erhöhten Verschleißes ändert sich auch die Temperaturdifferenz der beiden Meßstellen und liefert damit wertvolle Hinweise für Zeit und Ort notwendiger Herdrepaturen. Nach ordnungsgemäßer Durchführung der Herdrepaturen fallen die Temperaturen der Meßstellen wieder auf das normale Temperaturniveau ab.

Im Rahmen dieser meßtechnisch sehr schwierig zu erfassenden Temperaturverhältnisse waren keine Hinweise auf einen unregelmäßigen Temperaturverlauf innerhalb des Herdes zu finden, so daß auf einen ziemlich linearen Verlauf des Temperaturgradienten geschlossen werden muß, wie er in Abb. 4 dargestellt und auch von Snow (7) ermittelt wurde. Eine überschlagsmäßige Rechnung des Wärmedurchganges führte zu den gleichen Ergebnissen.

6. Untersuchungen des Verschleißvorganges

6.1 Allgemeine Betrachtungen

Zur Ermittlung der Verschleißvorgänge können vor allem zwei Untersuchungsverfahren angewendet werden. Zunächst können durch chemische Analysen bestimmter Herdzonen die durch Temperatur- und Fremdphasenbeeinflussung auftretenden chemischen Veränderungen innerhalb eines Herdmaterials ermittelt und aus ihnen mit gewissen Einschränkungen auch der normative Mineralbestand innerhalb dieser Zonen errechnet werden. Einschränkungen sind deshalb zu machen, weil die chemische Analyse den Durchschnittsgehalt eines größeren Bereiches angibt und für diesen Bereich zum

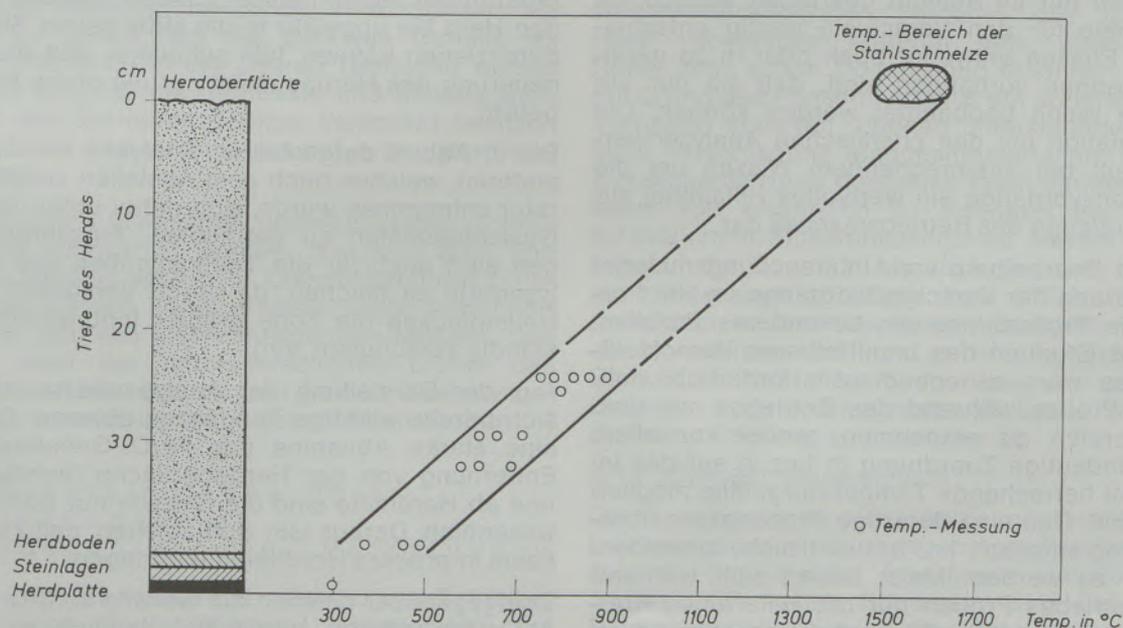


Abb. 4

Temperatur-Gradient des SM-Ofenherdes aus MgO-Stampfmasse

Zeitpunkt der Probenahme ein chemisches Gleichgewicht widerspiegelt. Dem müßte auch ein Durchschnittsmineralbestand entsprechen, der aber in Wirklichkeit kaum je vorhanden ist. Die zweite Methode, Reaktionen während des Betriebsablaufes zu erforschen, ist die Untersuchung von entsprechenden Proben unter dem Mikroskop. Dieses Untersuchungsverfahren gestattet ungleich mehr Einblick in den Verschleißablauf, schon deshalb, weil Veränderungen des Mineralphasenbestandes innerhalb einer sehr schmalen Zone selbst bei chemischem Ungleichgewicht deutlich abgelesen werden können. Die Bedeutung mikroskopischer Untersuchungsverfahren geht aus der Tatsache hervor, daß über Wechselwirkungen mit Mineralkomponenten von basischen feuerfesten Materialien und den an sie herangebrachten Fremdphasen, bei denen häufig Eisenoxide, Kalk, Kieselsäure, Phosphate und Aluminate überwiegen, zahlreiche Publikationen erschienen sind. Aus der Vielzahl veröffentlichter Arbeiten seien einige wesentliche hervorgehoben, die einerseits einen guten Einblick in allgemeine Verschleißvorgänge vermitteln, andererseits durch ausführliche Literaturhinweise das Auffinden weiterer Arbeiten erleichtern, so etwa O. Anderson (8), Beljankin, Lapin und Iwanow (9), Berry, Allen und Snow (10), Harders und Kienow (11), J. R. Rait (12), Skalla und Trojer (13), F. Trojer (14) und W. Zednicek (15). Alle Bearbeiter stellen darin fest, daß basische Materialien, egal, ob es sich um Dolomit oder Magnesit handelt, durch Temperatur- und Fremdphasenbeeinflussung Veränderungen erleiden, die einander in ihren Grundzügen gleichen und recht typisch sind.

Zur Beurteilung auf mikroskopischem Weg kann praktisch nur im Auflicht gearbeitet werden, da sehr viele für den Verschleiß häufig entscheidende Phasen entweder opak oder in so geringen Mengen vorhanden sind, daß sie nur auf diesem Wege beobachtet werden können. Die Kombination mit den chemischen Analysenwerten stellt bei entsprechendem Wissen um die Reaktionsvorgänge ein wertvolles Hilfsmittel zur Unterstützung des Betriebsmannes dar.

Bei der Bearbeitung von Untersuchungsmaterial zur Klärung der Verschleißvorgänge im Herd ergibt die Probenahme ein besonderes Problem. Für das Studium des unmittelbaren Verschleißablaufes wäre es unbedingt erforderlich, definierte Proben während des Betriebes aus dem Herdbereich zu entnehmen, wobei vor allem eine eindeutige Zuordnung in bezug auf das im Material herrschende Temperaturgefälle möglich sein muß. Daß eine derartige Probenahme überaus problematisch ist, braucht nicht besonders betont zu werden. Meist lassen sich während des Betriebes Proben nur mit Hilfe eines Kratzers aus einem Oberflächenbereich entnehmen, welche die ursprüngliche Position des Materials kaum noch feststellen lassen. Es ist daher die

zweite Möglichkeit der Probenahme sicherer, bei der nach dem Abstellen des Ofenaggregates eine Entnahme im erkalteten Zustand erfolgt. Dieser Art der Verschleißuntersuchung haftet aber die Unsicherheit an, daß auf Grund der sukzessive ablaufenden Kristallisationen einzelner Mineralphasen und auch möglicher Oxidationsvorgänge Fe-haltiger Verbindungen eine Übereinstimmung mit den Vorgängen beim unmittelbaren Betriebsablauf nicht mehr gegeben sein könnte. Bei Proben aus größeren Herdtiefen dürfte der dabei entstehende Fehler aber nur geringfügig sein.

Für die Beurteilung der Verschleißerscheinungen wurden sowohl chemische Analysen an Zonenproben als auch mikroskopische Untersuchungen für die Detailbestimmungen herangezogen, die nachfolgend näher behandelt werden.

6.2 Chemische Untersuchungen an ausgebrochenen Herdstücken

Die über einen längeren Zeitraum meist sehr gleichmäßig einwirkende Temperatur schafft in dem ursprünglich relativ heterogenen Herdmaterial eine Annäherung an Gleichgewichtsverhältnisse, die mit den oben gemachten Einschränkungen Aussagen aus chemischen Analysen der Zonenproben gestatten. Andererseits wird aber das Herdmaterial durch den laufenden Ausgleich der Oberflächenabtragung und durch das Ausfließen von Löchern etwa bis zur Hälfte der Herdstärke ständig erneuert, so daß die chemische Analyse de facto nur über den augenblicklichen Zustand Aufschluß geben kann. Auch das Auftreten von Stahladern, die bei den Herdreparaturen nicht restlos entfernt wurden und den Herd bis ungefähr in die Mitte seiner Stärke durchziehen können, läßt schließen, daß die Erneuerung des Herdes meist nur die obere Hälfte betrifft.

Die in Abb. 5 dargestellten Analysen von Herdmaterial, welches nach dem Abstellen zur Reparatur entnommen wurde, sind daher unter diesen Gesichtspunkten zu betrachten. Einschränkungen sind auch für die Tiefenangaben der Analysenorte zu machen, da durch Verschleiß und Neueinflicken die Zone größter Infiltrationstiefe ständig verschoben wird.

Aus der Darstellung der Analysenwerte lassen sich bereits wichtige Tendenzen ablesen. So ist eine starke Abnahme des Fe_2O_3 -Gehaltes mit Entfernung von der Herdoberfläche feststellbar und ab Herdmitte sind die Gehalte nur noch unwesentlich. Daraus läßt sich ableiten, daß Ferrite kaum in größere Herdtiefen vordringen.

Demgegenüber nehmen die Gehalte an SiO_2 und Al_2O_3 im unteren Herddrittel deutlich zu und durchlaufen dort ein Maximum. Die Maxima der beiden Stoffe müssen aber nicht unbedingt im

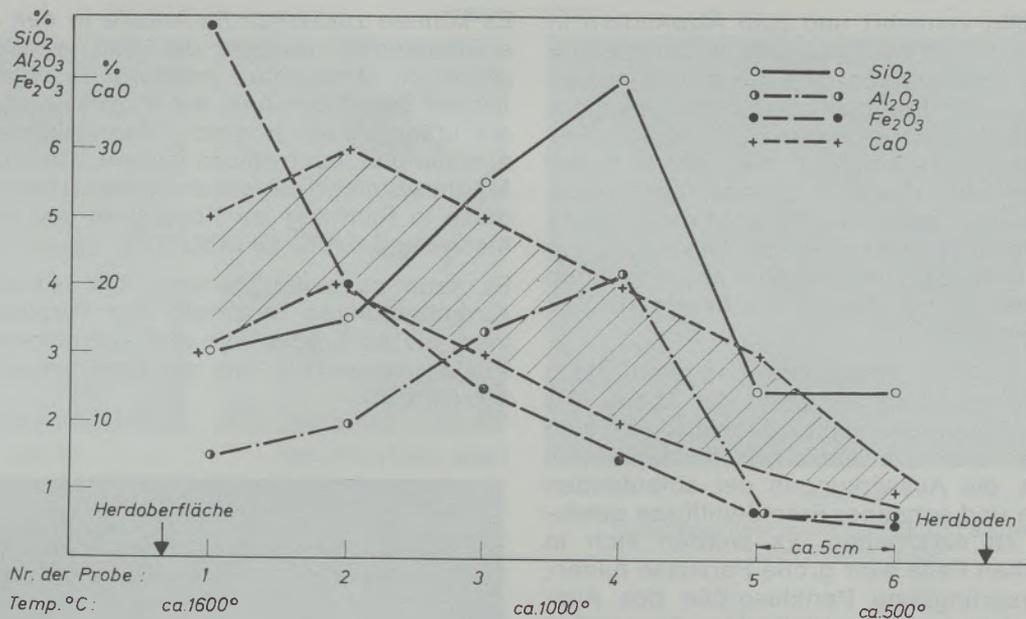


Abb. 5

Durchschnittsanalysen des Herdes in verschiedenen Tiefen

gleichen Herdniveau liegen, häufig findet sich das SiO₂-Maximum in tieferen Herdbereichen. Bei der Berücksichtigung der in dieser Herdzone durch Temperaturmessung ermittelten Temperatur von etwa 1000 °C lassen sich schon erste Hinweise auf mögliche Mineralphasen ableiten. Wegen der sehr großen Streuungen des CaO-Gehaltes wurde dieser im Diagramm als Streuband eingezeichnet. Das Maximum — etwa 50 mm unter der Herdoberfläche — ist wohl dadurch erklärbar, daß einerseits noch relativ hohe Ferritgehalte vorhanden sind, andererseits aber bereits Anreicherungen an Ca-Silikaten auftreten. In diesem Bereich scheint die Umwandlung in niedrigschmelzende Verbindungen vor sich zu gehen und die geringen Gehalte an SiO₂ und Al₂O₃ in der oberen Herdzone weisen darauf hin, daß die Aluminate und Silikate während des Betriebes geringe Viskosität besitzen und daher relativ rasch und tief in den Herd vordringen.

Allein durch chemische Untersuchungen konnte bereits festgestellt werden, daß sich SiO₂ und Al₂O₃ bei den nach dem Crespi-Verfahren zugestellten Herden bis in größere Tiefen anreichert als bei den aus kaltverfestigenden Massen. Das muß wohl der unterschiedlichen Dichte des Herdmaterials, die mit den beiden Zustellungsverfahren erzielbar ist, zugeschrieben werden.

6.3 Mineralogische Untersuchungen an ausgebrochenen Herdstücken

Grundsätzlich lassen die während des Betriebes gemachten Beobachtungen, insbesondere bei Reparaturen, sowie die Feststellungen an ausgebrochenen Proben von diversen Herdpartien

im Mikrobereich zwei Verschleißmechanismen ablesen. Einerseits wird der Herd durch Oberflächenabtragung abgebaut, andererseits bewirken Fremdphasen durch oft tiefreichende Infiltration in das Herdmaterial eine Veränderung des ursprünglichen Aufbaues, wodurch entscheidende physikalisch-chemische Merkmale, wie etwa die Temperaturwechselbeständigkeit, die Druckfeuerbeständigkeit, die Heißbiegefestigkeit, das Fließverhalten, die Porigkeit etc., größtenteils verlorengehen. Damit wird mitunter die Widerstandsfähigkeit in einem Ausmaß beeinflusst, welches sogar den Oberflächenabbau zweitrangig werden läßt. Natürlich spielt bei den verschleißausübenden Faktoren das für den Herd verwendete Material eine wesentliche Rolle, denn schon Dolomit und Magnesit lassen auf Grund des Phasenaufbaues ein andersartiges Verhalten erwarten. Ebenso unterscheiden sich auch verschiedene Magnesitmaterialien, da die Zusammensetzung derselben recht variabel sein kann, von eisenreich zu eisenarm bei unterschiedlichem Silikatphasengehalt sowohl in bezug auf die Quantität als auch der sich bildenden Mineralart abhängig vom C/S-Verhältnis. Außerdem ist bei feuerfesten Baustoffen auch der Kornaufbau von nicht zu unterschätzendem Einfluß, so daß diesem ebenfalls ein entsprechendes Augenmerk gerade in bezug auf die dichteste Packung zu schenken ist.

6.3.1 Oberflächenverschleiß

Die Reaktionen im Herdoberflächenbereich haben mehr oder minder ausgeprägte Parallelen zu solchen äquivalenter feuerfester Baustoffe in anderen Ofenteilen. Allgemein wird dabei die Sammelkristallisation der Periklase angeregt, die zwickelfüllenden Phasen werden häufig unter Bildung niedrigschmelzender Verbindungen

mengenmäßig vermehrt und zum Abwandern in Richtung „kaltes Ende“ veranlaßt. In Summe führen diese Erscheinungen zu einer weitgehenden Verdichtung der feuerseitigen Zone entweder durch die Periklasvergrößerung oder durch Auffüllung aller Porenräume mit neu entstandenen Phasen. Selbstverständlich spielen bei diesen Vorgängen auch reduzierende oder oxidierende Verhältnisse eine nicht unerhebliche Rolle, vor allem, wenn ein größeres Angebot an Fe-haltigen Verbindungen — und dies ist fast immer der Fall — vorhanden ist.

Die beschriebenen Veränderungen sind meist dann deutlicher zu sehen, wenn der Abbau des feuerfesten Materials nicht zu rasch vor sich geht, wenn also die einzelnen Komponenten Zeit haben, die Auswirkungen der ablaufenden Reaktionen und sonstiger Fremdeinflüsse gewissermaßen zu verarbeiten. Es werden sich in einem solchen Falle sehr große Periklase bilden, die die ursprüngliche Periklasgröße des Ausgangsmaterials um ein Vielfaches übertreffen (Abb. 6).

10827

180×



Abb. 6

An der Feuerseite durch Sammelkristallisation stark vergrößerte Periklase

5921

450× Oel

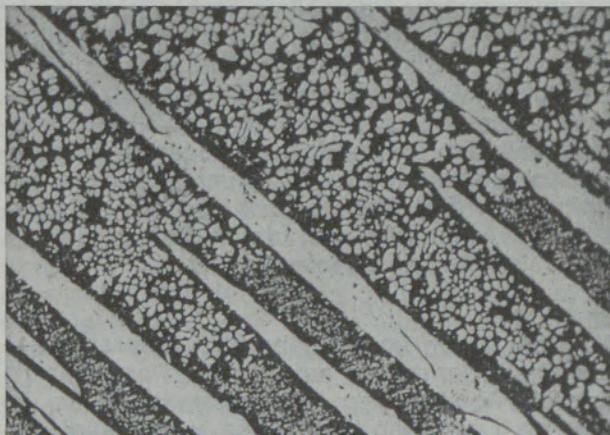


Abb. 7

Fein- bis grobdendritische und plattige Magnesium-ferritentmischungen im Periklas

Es können zusätzlich Fe-Anteile in den Periklas aufgenommen werden, die sich je nach herrschender Atmosphäre entweder in Form metallischer Eisentröpfchen, als Magnesiowüstit oder als unterschiedlich grobe Magnesiumferrit-Entmischungen nachweisen lassen. Kommt es zu Magnesiumferrit-Entmischungen, dann nehmen diese in Richtung zur Feuerseite fast immer an Menge und Größe zu (Abb. 7).

Es kann zu skelettförmigen bis isometrischen Ausscheidungen innerhalb der Periklase kommen, bis zu Größen, die den eigentlichen Wirtskristall bestenfalls nur als Rest erkennen lassen (Abb. 8).

13612

140×



Abb. 8

Weitgehende Verdrängung des Periklases durch grobplattige bis isometrische Magnesiumferrit-entmischungen im feuerseitig gelegenen Material

Unter besonderen Bedingungen führen lokale Überhitzungen sogar zur Bildung von Thermo-taxien (Abb. 9 und 10), d. h. zur Längung der Periklase im Temperaturgefälle (16).

Ist das Angebot an nichteisenhaltigen Verbindungen (Kalk, Kieselsäure, Phosphate und Aluminate) permanent vorherrschend, dann lassen

21950

140×

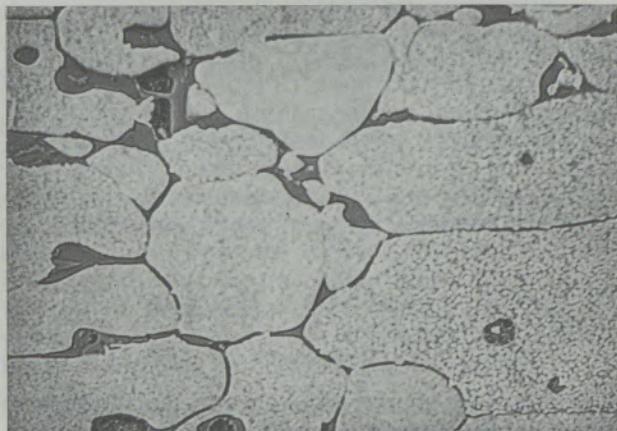


Abb. 9

Thermotaxien nach (100) von Periklasen

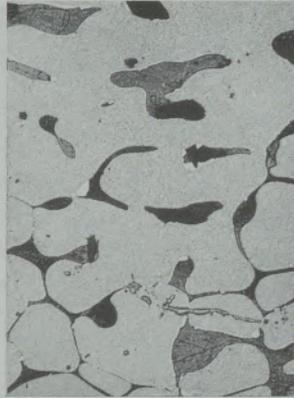
10835/36

100×



Abb. 10

Längungstendenzen der Periklase, als zwickelfüllende Phasen Merwinit und Monticellit

Abb. 10 a H₂SO₄

22026

500×

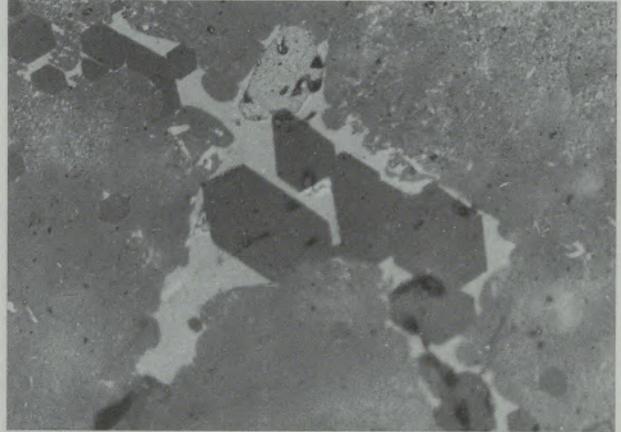


Abb. 12

Ausgezeichnet kristallographisch begrenzte C₃S-Kristalle in C₂F

sich Mineralgefüge beobachten, die zeigen, daß die Periklase wohl vergrößert sind, jedoch förmlich in den neugebildeten Phasen eingebettet werden. Dies stellt in erweiterter Form schon einen Übergang vom verstärkten Oberflächenverschleiß zur Verschleißart durch Infiltration dar.

Die neu entstandenen Phasen können je nach ursprünglich vorliegenden zwickelfüllenden Verbindungen und angebotenen Fremdstoffen sehr unterschiedlich sein, so kann freier Kalk (CaO), Trikalziumsilikat (C₃S), C₂S, C₂F, C₃MS₂, CMS und (M, F)₂S als Art Matrix fungieren. Häufig sind dabei C₃S, C₂F, C₂S oder CMS dominierend (Abb. 11, 12, 13, 14, 15). Bei Vorherrschen von CMS oder C₂F können infolge des niedrigen Schmelzpunktes (siehe Tabelle 2) schon einzelne Materialkomponenten oder feuerseitig gelegene Herdschichten „aufschwimmen“. In speziellen Fällen sind auch Phosphatanreicherungen (Abb. 16, 17, 18) oder Ansammlungen von Aluminaten möglich, jedoch wandern diese infolge ihres tiefen Erstarrungspunktes und ihrer niedrigen

22023

200×

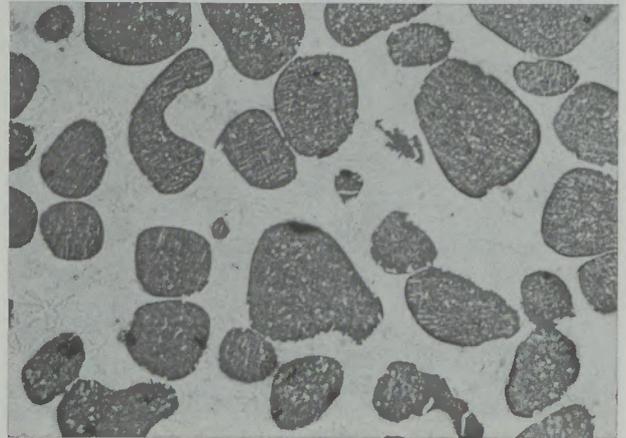


Abb. 13

Dikalziumferrit, Brownmillerit und Magnesiumferrit als Füllmasse zwischen den Periklasen

22059

360×

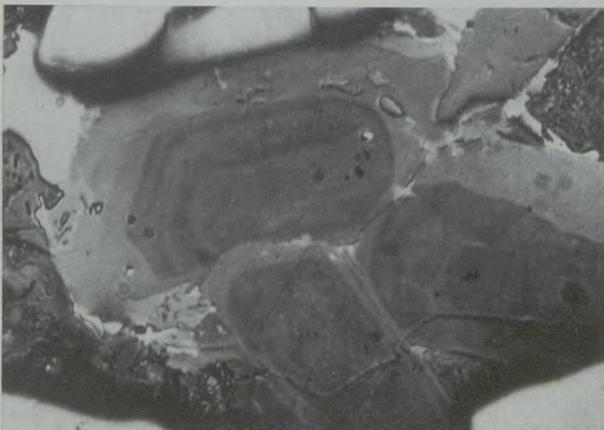


Abb. 11

(NH₄)₂S_x
Zonare Trikalziumsilikatkristalle

9319

180×

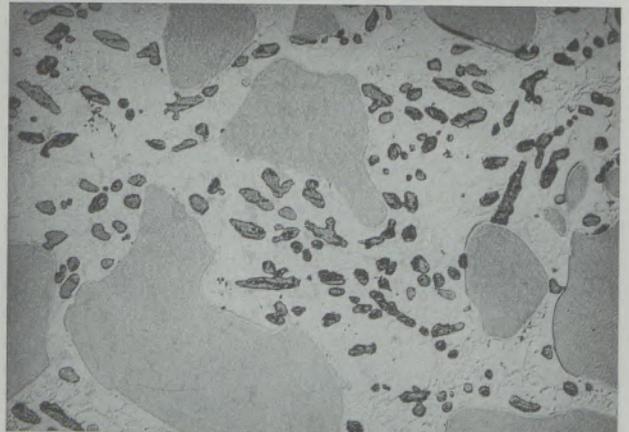


Abb. 14

H₂O
Dikalziumferrit, Dikalziumsilikat (dunkelgrau) und Magnesiumferrit als Füllmasse zwischen den Periklasen

10830

180×

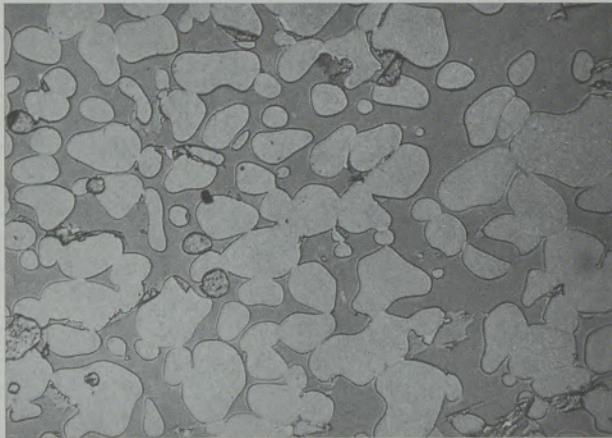


Abb. 15

Monticellit als Matrix zwischen den Periklasen

10838

180×

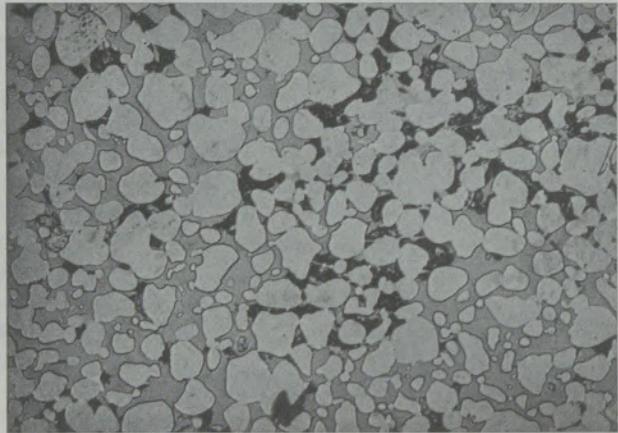


Abb. 18

Lokale Anreicherung von Kalziumphosphaten,
vergesellschaftet mit Monticellit

11324

400×

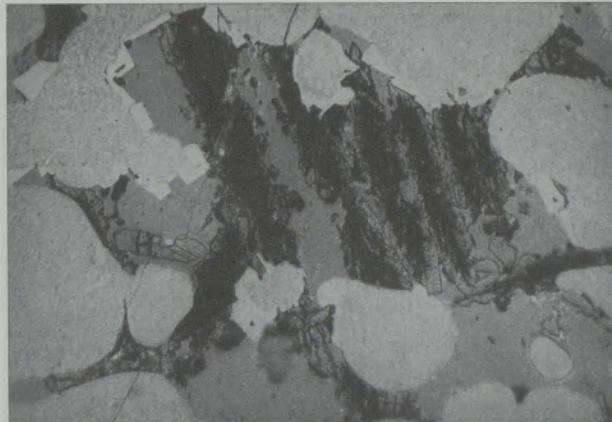


Abb. 16

HNO₃
Silikocarnotit als Phosphatausscheidung im
infiltrierten Bereich

Viskosität meist ähnlich dem Monticellit tiefer in das an und für sich ursprünglich poröse feuerfeste Material, bevorzugt über den Mehlanteil, ein und bewirken das Überhandnehmen der zweiten markanten Verschleißart.

Bei sehr aggressiven Schmelzbädern geht natürlich die Abtragung der Feuerseite überaus rasch vor sich, so daß alle beschriebenen Ausbildungsformen der einzelnen Komponenten nicht mehr vorgefunden werden können. Die Kontaktzone ist in solchen Fällen meist als scharfe Abgrenzung zur Schlackenschicht ausgebildet (Abb. 19). Solch heftige Reaktionsvorgänge können aber auch lokal beschränkt sein, worauf schon mehrfach in der Literatur hingewiesen wurde.

6.3.2 Verschleiß durch unterschiedlich tiefe Infiltration erhöhter Fremdphasenanteile

Durch die Bildung niedrigschmelzender Phasen ist bei vorliegendem Temperaturgefälle, wie es in jedem Herdmaterial auftritt, eine Wanderung

9086

990×

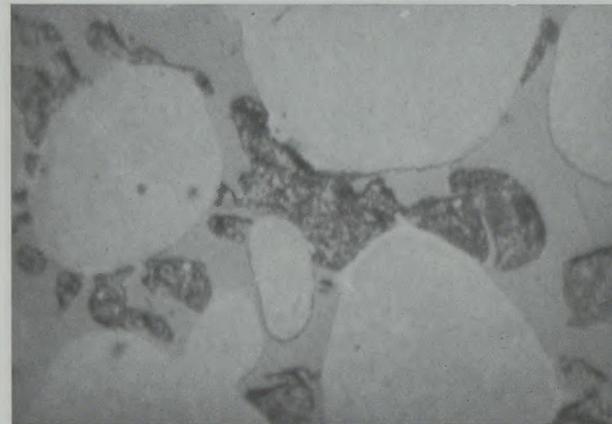


Abb. 17

HNO₃
Kalziumphosphate, vergesellschaftet mit Monticellit
im Infiltrationsbereich

222024

500×

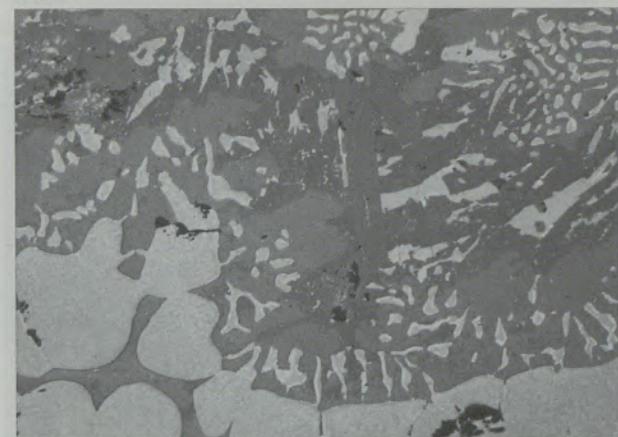


Abb. 19

Abtragungszone mit scharfer Kontaktgrenze an der Herd-
oberfläche (Periklasreste in den Schlackenphasen)

Tabelle 2

Niedrigschmelzende Verbindungen aus den Komponenten des Herdes

	Bezeichnung	Formel	Kurzzeichen	Schmelzpunkt
mit Fe-Oxid:	Kalzium-Wüstit	CaO . FeO	Cf	1160 °C
	Dikalzium-Ferrit	2 CaO . Fe ₂ O ₃	C ₂ F	1436 °C
	Monokalzium-Ferrit	CaO . Fe ₂ O ₃	CF	1216 °C
	Kalzium-Diferrit	CaO . 2 Fe ₂ O ₃	CF ₂	inkongruent 1228 °C
mit SiO ₂ bei CaO/SiO ₂ 0.98:	Monticellit	CaO . MgO . SiO ₂	CMS	1492 °C
	Ferromonticellit	CaO . FeO . SiO ₂	CFS	1208 °C
mit Al ₂ O ₃ :	Kalkaluminat	12 CaO . 7 Al ₂ O ₃	C ₁₂ A ₇	1455 °C
	mit 6,3% MgO ternärem Eutektikum:			1345 °C
	Brownmillerit	4 CaO . Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	1415 °C
mit P ₂ O ₅ :	Ca-Phosphate	je nach P ₂ O ₅ -Gehalt	C ₂ P/CP	ab zirka 950 °C

in Richtung „kaltes Ende“ festzustellen. Die Phasen infiltrieren bis in jene Temperaturzonen, die dem Erstarrungspunkt entsprechen, und reichern sich dort in Mengen an, die das ursprüngliche Gefüge des feuerfesten Materials grundlegend verändern. Die für Sintermagnesia typische Dominanz von Periklas verschiebt sich zugunsten der eingewanderten Fremdkomponenten und die Feuerfestigkeit wird entsprechend verringert oder geht überhaupt verloren. Außerdem werden diese Bereiche weitgehend verdichtet und nicht zu verhindernde Temperaturschwankungen bewirken unter anderem Spallingeffekte, wodurch eine zusätzliche Lockerung des bereits verschleißanfälligen Materials die Folge ist. Wird der Anteil an Fremdphasen so groß, daß die Bindungseigenschaften während des Betriebes vollständig verlorengehen, dann weichen ganze Herdteile auf.

Die in solchen Zonen auftretenden Phasen sind bezüglich ihrer Zusammensetzung natürlich wiederum abhängig von den Reaktionspartnern, d. h. von den ursprünglich vorliegenden zwickelfüllenden Phasen und den herangebrachten Fremdbestandteilen. Vielfach wird eine Konzentration von Monticellit auftreten, ähnlich, wie es auch von feuerfesten Steinen aus verschiedensten Ofenteilen bekannt ist und beschrieben wurde.

Bei den Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß es zu starker Anreicherung von Kalkaluminat, der Zusammensetzung C₁₂A₇, kommt, eine Verbindung, die im Zusammenhang mit einem Herdverschleiß in der Literatur bisher offensichtlich nicht beschrieben wurde. Diese Verbindung tritt üblicherweise in Portland-

zementklinkern und Tonerdezementen auf (F. Trojer) (17) und ist nach phasentheoretischen Überlegungen neben C₃A, C₂S, Monokalziumaluminat (CA) und Periklas beständig. Sie kann daher bei geringem Silikatanteil sowie hohem Kalk- und Tonerdeangebot durchaus auch in Herden gebildet werden. Die Lichtbrechung dieser Verbindung beträgt durchschnittlich $n = 1,60_8$ mit gewissen Schwankungen, wobei ein Anstieg auf 1,20 möglich ist. Dies überrascht nicht, da Al in geringen Mengen diadoch durch Fe ersetzt werden kann und auch die Aufnahme von Na₂O in fester Lösung eine zusätzliche Erhöhung der Lichtbrechung mit sich bringt. Im Auflicht läßt sich diese Phase mit einer Lösung von NaOH + Na₂HPO₄ bei 50 °C gut farbätzen. C₁₂A₇ schmilzt kongruent bei 1455 °C, die Bildung dieser Phase setzt aber bei entsprechenden Oxidgemischen schon bei 950 °C ein (N. Weyer) (18) und (G. Mußgnug) (19). Man darf also annehmen, daß die Bildung von C₁₂A₇ zwangsläufig die Menge schmelzflüssiger Komponenten während des Betriebes erhöht und zu den daraus resultierenden Folgeerscheinungen führt.

Diese Feststellung ist durch Untersuchungen von H. Ambs (20), die auf Anregung von G. König durchgeführt wurden, bestätigt worden. Druckerweichungsversuche bei steigender Temperatur und konstanter Belastung zeigten sehr deutlich die Wirkung der erhöhten Schmelzanteile. Darüber hinaus hat H. Naefe (21) mit Hilfe des Brunner-Verschlackungstests nachweisen können, daß Al₂O₃-angereicherte Schlacken sehr tief in basische feuerfeste Steine eindringen, egal, ob es sich um reine Magnesit- oder Chrommagnetitsteine handelt.

20067

180×

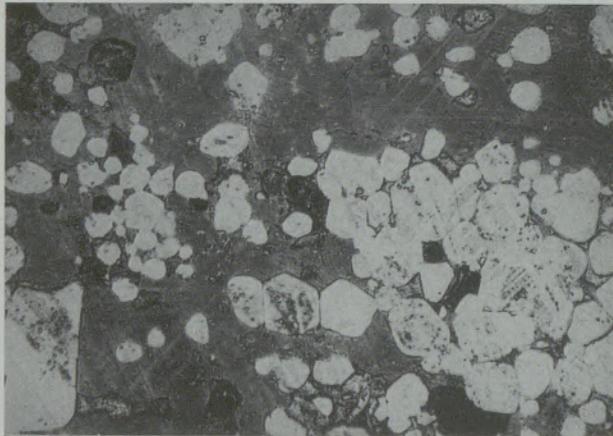


Abb. 20

Na(OH) + Na₂HPO₄
Anreicherung von Kalziumaluminat C₁₂A₇ (geätzt)

Diese Phase erfüllt praktisch den gesamten freien Raum zwischen den Periklasen oder einzelnen Sinterkörnern (Abb. 20), ist teilweise annähernd polygonal ausgebildet (Abb. 21) und je nach Abstand von der Feuerseite tritt Vergesellschaftung mit C₂S auf, welches mitunter nur in Form kleiner Einschlüsse in C₁₂A₇ vorliegt (Abb. 22).

Zur Feuerseite hin nimmt die Menge dieser Verbindung ab und an ihre Stelle tritt in den untersuchten Herdproben in zunehmendem Maße C₂F oder die Mischglieder zu C₄AF, wobei vorerst plattige bis nadelige Aggregate zur Ausbildung gelangen (Abb. 23).

Schließlich wird der gesamte Raum zwischen den Periklasen von C₂F erfüllt, wie es in Abb. 13 beim Oberflächenverschleiß schon aufgezeigt wurde, oder es herrscht bei fehlendem Eisenangebot freier Kalk vor (Abb. 24).

20066

480×

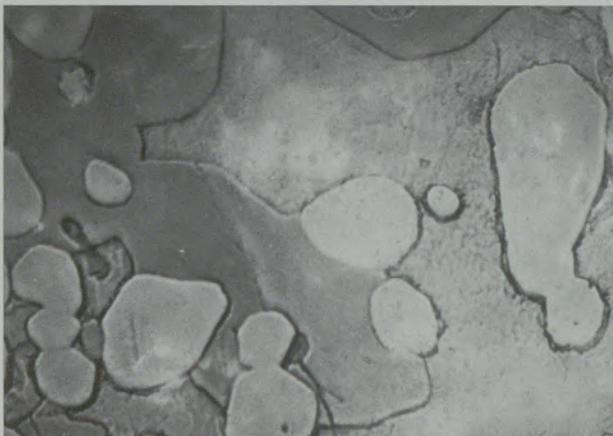


Abb. 21

Polygonal ausgebildetes Kalziumaluminat C₁₂A₇

20069

480×



Abb. 23

Nadelige bis plattige Ausscheidungen
von Dikalziumferrit

20068

750×

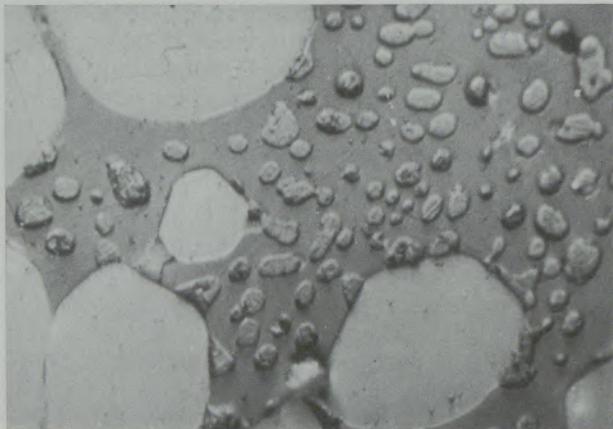


Abb. 22

H₂O
Kleinglobulare Ausscheidungen von Dikalziumsilikat
in Kalziumaluminat C₁₂A₇

22060

90×

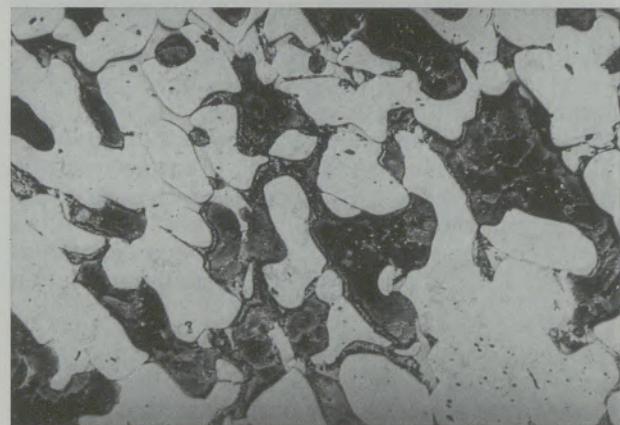


Abb. 24

H₂O
Freie Räume zwischen den Periklasen, vollständig mit
freiem CaO (geätzt) erfüllt. Spuren von C₃S.

9690

180×

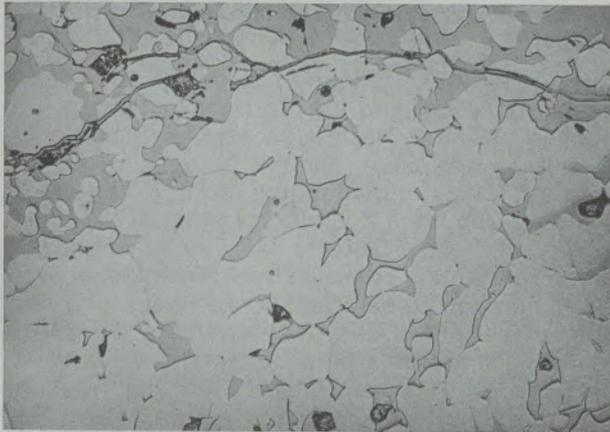


Abb. 25

Silikatburstingähnliche Ribbildungen um Sinterkörner im Bereich von Kalziumaluminat $C_{12}A_7$ -Anreicherungen

Auffallend bei den Untersuchungen war, daß in der $C_{12}A_7$ -Anreicherungszone Ribbildungen, wie sie etwa für Silikatbursting typisch sind, gefunden werden (Abb. 25).

Außerdem sind Periklase, die einzig und allein vom erwähnten Kalziumaluminat umschlossen wurden, in ihrer Ausbildung durchwegs größer als solche, die in CaO oder C_2S eingebettet sind, was infolge der unterschiedlichen Diffusionsmöglichkeit verständlich ist.

Die beiden abgegrenzt aufgezeigten Verschleißmechanismen führen bei genauer Betrachtung zwangsläufig zur Feststellung, daß die Trennung bei weitem nicht so exakt möglich ist. Diese Tatsache bringt komplexere Reaktionsbilder mit

sich, welche die Beurteilung der eigentlichen Ursachen bezüglich des Verschleißes äußerst erschweren.

7. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Die Verschleißuntersuchungen haben deutlich gemacht, daß die Abnutzung des Herdes im wesentlichen durch zwei Verschleißarten hervorgerufen wird, die sich durch Ursache und Ort ihrer Ausbildung sowie den Zeitpunkt ihres Angriffs unterscheiden, wie dies schematisch in Abb. 26 dargestellt wurde. Wie erwähnt, gibt es dabei gegenseitige Überlagerungen und ineinanderfließende Übergänge.

Die erste Verschleißart ist die Oberflächenabtragung, die bereits mehrfach in der Literatur beschrieben wurde. Sie wird durch Einwirkung der Fe-Oxide auf das Korn der Sintermagnesia ausgelöst. Die Hauptelemente dieses Verschleißmechanismus sind die Benetzbarkeit der Sintermagnesia durch Fe-Oxide, ihr Lösungsvermögen in Periklas und die Kapillarwirkung von O_2 -reichen Schmelzen, die in feine Poren und Spalten einzudringen vermögen. Dazu kommen die Volumenänderungen, die bei den Reaktionen zwischen FeO und MgO auftreten und die zur Auflockerung der Herdoberfläche beitragen. Der Verschleiß tritt dann durch die Herabsetzung der Feuerfestigkeit infolge Magnesiowüstitbildung und durch das Eindringen von Restschlacken, die nach dem Abstich im Herd verblieben sind, ein. Die Aggressivität dieser Restschlacken, die sich vornehmlich auf den Mehlanteil des Herdmaterials auswirkt, wird hierbei durch ein abnehmendes C/S-Verhältnis vergrößert. Da der

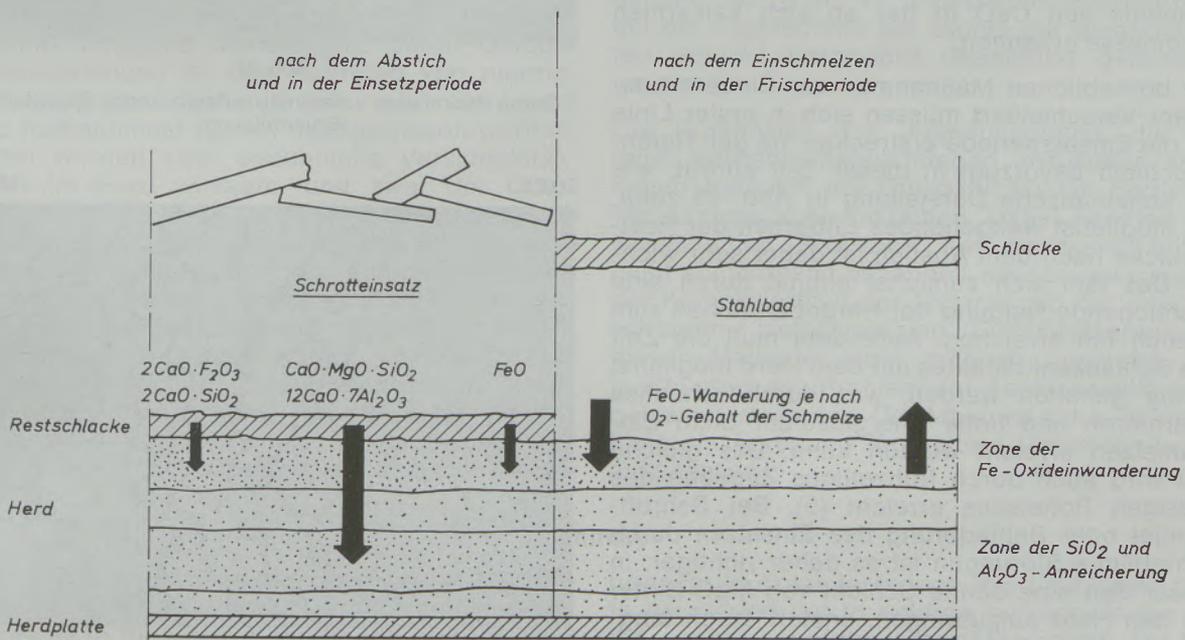


Abb. 26

Schematische Darstellung des Verschleißablaufes eines SM-Ofenherdes

FeO-Gehalt des Schmelzbades und der Periklase in einem Gleichgewichtsverhältnis steht, kann diese Verschleißart durch Abwechseln in der Folge der Programmqualitäten in Grenzen gehalten werden. Es ist eine bekannte Erfahrung, daß bei Erschmelzen von weichen Qualitäten die Herde abnehmen und sich bei harten Qualitäten aufbauen. Die Untersuchung des bei harten Stahlqualitäten zu beobachtenden Wachsens des Herdes und der Mechanismus der Ansatzbildung mußten in diesem Bericht ausgeklammert werden; sie sind einer späteren Untersuchung vorbehalten. Es kann aber hier schon gesagt werden, daß aus Ansatzanalysen und Gefügeuntersuchungen auf die maßgebliche Beteiligung der Fe-Oxide zu schließen ist.

Während zum Ausgleich der unvermeidbaren Oberflächenabtragung nur kurzzeitige, allerdings ständige Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten notwendig sind, verlangt die zweite Verschleißart, deren Ausgangspunkt in den eingesickerten Restschlacken zu suchen ist, wesentlich zeitaufwändigere Herdreparaturen. Die Ursachen sind Konzentrationsänderungen, siehe Abb. 12 bis 15, welche in die Herdoberfläche eingedrungene Restschlacken erleiden und die dabei gebildeten sehr dünnflüssigen Verbindungen, die bis in eine ihrem Schmelzpunkt entsprechende Tiefe des Herdes abwandern. Nach Anreicherung auf eine kritische Konzentration in dieser Tiefe und beim Kontakt der Infiltrationszone mit der Oberflächenverschleißzone kommt es zum Weichwerden von Herdteilen und zur Bildung von Löchern, eventuell sogar zum Durchbruch. Ein Einsickern von Kalkaluminaten des Typs $C_{12}A_7$ und von Metasilikaten (C,F)MS konnte in den Gefügeuntersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Es läßt sich auch an der Zunahme von CaO in der an sich kalkarmen Herdmasse erkennen.

Die betrieblichen Maßnahmen zur Eindämmung dieser Verschleißart müssen sich in erster Linie auf die Einsatzperiode erstrecken, da der Tiefenverschleiß bevorzugt in dieser Zeit auftritt, wie die schematische Darstellung in Abb. 26 zeigt. Ein möglichst weitgehendes Entfernen der Restschlacke nach dem Abstich ist daher sehr wichtig. Das läßt sich zunächst einmal durch eine ausreichende Neigung der Herdoberflächen zum Abstich hin erreichen. Außerdem muß die Zeit des Schlackenkontaktes mit dem Herd möglichst gering gehalten werden, was durch schnelles Chargieren und hohe Energiezufuhr beim Einschmelzen erreicht werden kann. Das gleiche Ziel wird auch durch frühzeitiges Zugeben des flüssigen Roheisens erreicht (5). Bei Schrottmangel oder Behinderung des Einsatzes durch betriebliche Störungen ist es daher richtiger, in dieser Zeit eine dünne Schicht von MgO-Sinter auf den Herd aufzubringen, anstatt durch langsameres Chargieren diese Störungen auszugleichen. Um die Bildung dünnflüssiger Verbindungen einzuschränken, dürfen aber auch keine

SiO₂- und Al₂O₃-haltigen Flußmittel – wie etwa Bauxit – für die Frischschlacken verwendet werden.

Aus den Untersuchungen ergeben sich aber auch Konsequenzen für die Herdzustellung. Um auch in größeren Herdtiefen eine möglichst hohe Dichte zu erreichen, scheint heute eine Zustellung mit feucht angemachten Massen Vorteile zu bringen. Daß beim Zustellungsmaterial die SiO₂-, Al₂O₃- und CaO-Gehalte auf einen möglichst niedrigen Anteil begrenzt werden müssen, versteht sich von selbst. Besondere Beachtung muß aber dem Aufbau und der Verteilung des Mehlanteiles im Herdmaterial geschenkt werden, da dieser der Hauptangriffsort für die niedrigschmelzenden Verbindungen ist. In jedem Fall sollte bei den Zwischenreparaturen des Ofens ein möglichst großer Teil des infiltrierten Herdes erneuert werden. Dazu muß vor dem Abstellen zur Reparatur der Herd möglichst tief durch Einsatz weicher Stahlqualitäten heruntergefahren werden. Das vielfach übliche Ausschmelzen des

20071

180×

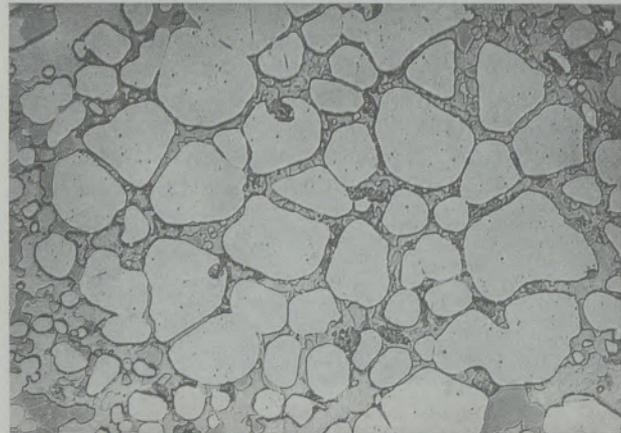


Abb. 27

Durch Hydratation vollständig aufgelockertes Sinterkorn (Brucitbildung)

20073

180×

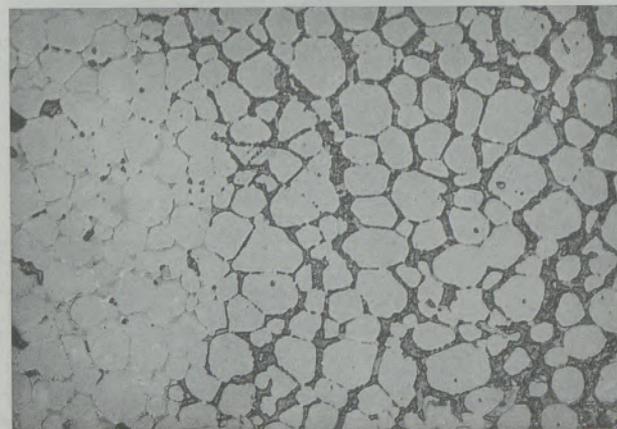


Abb. 28

Durch Hydratation oberflächlich aufgelockertes Sinterkorn

Herdess unter Mithilfe von CaF_2 oder FeSi ist dafür nicht die richtige Methode, da dadurch eine Anreicherung niedrigschmelzender Phasen in der Infiltrationszone noch verstärkt wird. Besonders gefährdete Stellen des Herdes — wie etwa die Abstichzone — sollten in jedem Fall bis auf die nichtinfiltrierte Zone ausgebrochen und durch Aufstampfen hochwertiger Massen erneuert werden, um damit einen größeren Schutz gegen Durchbrüche zu bekommen.

Beim derzeitigen Stand unserer Kenntnisse müssen auch für die Flicktechnik Änderungen überlegt werden, da mit der bisher üblichen Methode des Ausflickens durch Einschaukeln oder Einschleudern von Flickmaterial keine ausreichend dichte Oberflächenschicht gebildet werden kann und das Aufsaugen von Restschlacken eher noch begünstigt wird. Über Versuche, durch Torkretie-

ren der Herdoberfläche eine Verbesserung zu erzielen, wird zu gegebener Zeit berichtet. Optimale Herdhaltbarkeiten sind aber nur in Zusammenwirken von Reparaturtechnik und dem Aufbau des Flickmaterials zu erzielen. Um ein schnelles Einschweißen des eingebrachten Materials zu erreichen, ist als Sinterhilfe aber nur der FeO -Gehalt desselben für die Haltbarkeit unschädlich. Hier muß noch darauf hingewiesen werden, daß auch durch unsachgemäße Lagerung der Herdsinter an Wert einbüßen kann, z. B. kann durch Feuchtigkeitseinwirkung Hydratation hervorgerufen werden, die zu einer weitgehenden Auflockerung einzelner Sinterkörner (Abb. 27) oder zumindest der oberflächlichen Sinterkornpartien (Abb. 28) führen kann, was wiederum als Wegbereiter für das Vordringen herdschädigender Phasen anzusehen ist.

Zusammenfassung

Die heute notwendigen hohen Schmelzbadtemperaturen haben zu einer Erhöhung der Beanspruchung des Herdes geführt, dessen Reparaturzeiten etwa ein Drittel der Gesamtverlustzeiten eines SM-Ofens ausmachen. Um diese verringern zu können, mußten Untersuchungen angesetzt werden, die unsere Kenntnisse über den Mechanismus des Herdverschleißes erweitern sollten. Durch thermoelektrische Messungen wurde zunächst das Temperaturfeld des Herdes bestimmt. Dabei ist ein nahezu linearer Temperaturgradient festgestellt worden. Im unteren Herddrittel werden je nach Herdzustand Temperaturen bis zu etwa 1000°C erreicht.

Chemische Analysen ausgebrochener Herdstücke zeigten in diesem Bereich starke Anreicherungen von SiO_2 und Al_2O_3 , die die Ausgangsgehalte in der Herdoberfläche um mehr als das Doppelte übersteigen. Durch Gefügeuntersuchungen ist das Auftreten von niedrigschmelzenden Verbindungen wie Monticellit und Kalkaluminat (C_{12}A_7) nachgewiesen worden. Damit werden zwei wesentliche Verschleißfaktoren im Herd wirksam, und zwar der Oberflächenverschleiß durch chemische Abtragung und der Abbau des Herdmaterials infolge Infiltration von Fremdphasen und den damit verbundenen physikalisch-chemischen Veränderungen innerhalb des Materials bis in größere Tiefen. Dieser Tiefenverschleiß äußert sich durch Auftreten von Löchern und Weichwerden tieferliegender Herdpartien. Als Ursache hierfür wurde das Einsickern von Restschlacken erkannt, die in der Oberflächenschicht Konzentra-

tionsänderungen erfahren, wobei es zur Bildung tiefschmelzender Verbindungen kommt, die vornehmlich den Mehlanteil des Herdbaustoffs angreifen. Daher wird die Anwendung von Bauxit als Mittel zur Verflüssigung von Frischschlacken hinsichtlich der Herdhaltbarkeit fragwürdig, da damit die aufgezeigten Vorgänge verstärkt werden können. Zur Verminderung müssen die Herdzustellung und das Herdmaterial diesen Erkenntnissen angepaßt werden, und zwar muß die Zustellungsart bis in unterste Herdtiefen höchstmögliche Herddichten gewährleisten.

Für das laufende Flickens des Herdes sollte das Material möglichst wenig SiO_2 und Al_2O_3 , aber auch wenig CaO enthalten. Zur Verbesserung der Sintergeschwindigkeit können die Fe -Oxidgehalte ca. 10 bis 15 % betragen. Ebenso muß bei der Flicktechnik der Dichte der eingebrachten Schicht besondere Beachtung geschenkt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die als reine Betriebsuntersuchungen anzusehen sind, haben zunächst nur Gültigkeit für die Betriebsverhältnisse in Neunkirchen. Dabei konnten die wesentlichen Probleme des Herdverschleißes nicht erschöpfend behandelt werden, was wegen der Kompliziertheit der Materie und der unübersichtlichen, vielschichtigen Einflußfaktoren mit dieser Methode nicht möglich erscheint. So mußte etwa das Problem der Ansätze völlig ausgeklammert werden. Die Arbeit ist daher in erster Linie als Anregung für weitere Untersuchungen aufzufassen.

Summary

The high temperatures of the melting bath which are needed today resulted in increased requirements as to the wear of the hearth and the time needed for fettling work amounts to about one third of the total lost time of an open hearth

furnace. In order to reduce this time, tests had to be carried out to enlarge our knowledge on the mechanism of the wear of the hearth. For the first a thermo-electric measuring determined the temperature range of the hearth. An almost linear

temperature gradient could be stated. In the bottom third of the hearth, temperatures up to about 1000 °C will be obtained according to the condition of the hearth.

Chemical analysis made of broken off pieces of the hearth showed great concentrations of SiO_2 and Al_2O_3 in this area which are more than the double the initial amounts on the surface of the hearth. Observations on polished sections were carried out and the occurrence of low melting compounds like monticellite and lime aluminate (C_{12}A_7) could be proved. By this two essential factors of wear become efficient; e. g. the wear of the surface by chemical abrasion and the reduction of hearth mass due to infiltration of adverse compounds connected with physical-chemical alterations within the material penetrating as far as to deeper areas. This wear of inside areas is proved by the occurrence of holes and softening of areas being situated deeper inside. This fact was produced by remaining slags which have undergone alterations of their concentration on the surface zone resulting in penetrating compounds of low melting temperature which before all attack the fines of the hearth material.

In this relation the use of bauxite to liquify slags

becomes doubtful with respect to the life time of the hearth as bauxite could intensify the afore indicated process. To improve those troubles the lining as well as the hearth material have to be adapted to this knowledge gained which means that the way of lining has to guarantee utmost possible compactness of the hearth as far as to the most inside areas.

For the current fettling the material used should contain as little SiO_2 and Al_2O_3 as possible and a low rate of CaO . To increase the sintering speed the Fe-oxides can amount to about 10–15 %. With fettling work it is also of greatest importance that special care is paid to the compactness of the applied layer.

The results of the tests which are to be considered only as experiments of the factory are for the first only valid for the prevailing situation in Neunkirchen. At this occasion the essential problems of the wear of hearth could not be treated exhaustively which was not possible by this method due to the complicated matter and the numerous and various influencing factors. For instance the problem with the coating could not be treated. Consequently this report should serve before all to stimulate further test series.

Résumé

Les hautes températures de bain nécessaires à l'heure actuelle, ont conduit à une augmentation des sollicitations de la sole, dont les réparations représentent environ 1/3 de la totalité des temps morts d'un four Martin. Afin de réduire ces derniers, il a fallu effectuer des recherches dans le but d'étendre nos connaissances sur le mécanisme d'usure de la sole. On a donc d'abord déterminé, au moyen de mesures thermo-électriques, le gradient de température de la sole. Il s'est avéré que celui-ci était à peu près linéaire. Dans le tiers inférieur de la sole, les températures atteignent, selon l'état de la sole, environ 1000 °C.

L'analyse chimique de morceaux de sole brisée a montré que cette zone était fortement enrichie en SiO_2 et Al_2O_3 , dont les teneurs dépassaient le double des teneurs initiales dans la zone superficielle de la sole. L'examen de structure a permis de déceler la présence de composés à bas point de fusion tels que la monticellite et l'aluminate de calcium (C_{12}A_7). Deux facteurs d'usure importants agissent sur la sole: l'usure superficielle par enlèvement chimique et la dégradation du matériau de la sole par infiltration de phases étrangères accompagnée de modifications physicochimiques au sein du matériau pouvant atteindre de grandes profondeurs. Cette usure en profondeur se manifeste par la présence de trous et par le ramollissement des parties profondes de la sole. On a établi que la cause en était l'infiltration de scories résiduelles, qui subissent dans la zone super-

ficielle des modifications de concentration, avec formation de composés à bas point de fusion qui attaquent préférentiellement la fraction fine du matériau de la sole. On se pose donc la question de l'opportunité de l'emploi de bauxite en tant qu'agent de fluidification des scories d'affinage, du point de vue de la tenue de la sole, car cette pratique peut intensifier les phénomènes décrits. Afin d'en réduire l'importance, l'exécution du revêtement et le matériau utilisé pour la sole doivent être adaptés aux faits qui viennent d'être reconnus et notamment, le type de revêtement doit permettre d'obtenir jusqu'aux plus grandes profondeurs des soles ayant une densité aussi élevée que possible.

Pour les réfections courantes de soles, le matériau utilisé doit avoir des teneurs aussi faibles que possible en SiO_2 et Al_2O_3 mais il doit aussi contenir peu de CaO . Pour améliorer la vitesse de frittage, les teneurs en oxydes de fer peuvent être d'environ 10–15 %. Le mode de réfection doit être également appliqué en tenant le plus grand compte de la densité de la couche obtenue.

Les résultats de ces essais, qui doivent être considérés comme des essais d'exploitation uniquement, ne sont valables pour le moment que pour les conditions d'exploitation existant à Neunkirchen. Les problèmes importants de l'usure des soles n'ont donc pas pu être étudiés d'une manière exhaustive, ce qui ne semble pas possible en employant ce procédé, en raison de la complexité du sujet et de la superposition,

difficile à circonscrire, des facteurs mis en jeu. Ainsi, il a fallu exclure totalement de la recherche le problème des garnissages. Ce travail est donc

destiné en premier lieu à susciter d'autres recherches.

Literaturverzeichnis

1. Crespi, G. B.; DRP 750 650 (1945).
2. Mayberry, J. F.; Experience with an all brick bottom at No. 3 Open Hearth Inland Steel Comp., Indiana Harbor Works, Jän. 1972; Vortrag auf der 55th National open hearth conference Chicago.
3. Halm, L.; Les produits réfractaires en Siderurgie aux Etats Unis IRSID Juin 1973, S. A. 15–17.
4. Javojskij, V. J.; Theorie der Stahlerzeugung; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969.
5. Rahn, H.; Beitrag zum Verschleißablauf von Siemens-Martin-Ofenherden aus Sintermagnesit; Radex-Rundschau, Heft 1 (1971), S. 368–385.
6. Fedock, M. P.; Basic steel making furnace bottoms; Ceramic Bulletin, Vol. 41, Nr. 7, 1962, S. 437–441.
7. Snow, R. B.; Temperatures of open hearth bottoms measured; The Iron Age, Febr. 8, 1951, S. 98–100.
8. Anderson, O.; Feuerfeste Magnesitsteine im basischen Martinofen; J. Americ. Ceram. Soc. 17, 1934, S. 221–235.
9. Beljankin, Lapin u. Iwanow; Technische Petrographie, 1960; Bauverlag GmbH., Wiesbaden, VEB Verlag Technik, Berlin.
10. Berry, T. F., W. C. Allen u. R. B. Snow; Chemical changes in basic brick during service; J. Americ. Ceram. Soc. 33, 1950, S. 121–132.
11. Harders, F., u. S. Kienow; Feuerfestkunde; Springer-Verlag, 1960.
12. Rait, J. R.; Basic Refractories, London, 1950; Iliffe & Sons Ltd.
13. Skalla, N., u. F. Trojer; Über Beziehungen zwischen keramischen Grundvorgängen und dem Verschleiß von basischem Mauerwerk; Radex-Rundschau, Heft 5 (1955), S. 506–517.
14. Trojer, F.; Über die Degeneration feuerfester basischer Steine während ihrer Verwendung; Radex-Rundschau, Heft 6 (1954), S. 214–224.
15. Zednicek, W.; Mineralogische Untersuchungen an gebrauchten basischen feuerfesten Steinen zur Beurteilung von Verschleißvorgängen; Radex-Rundschau, Heft 4/5 (1968), S. 323–341.
16. Zednicek, W.; Orientierte Periklaslängungen in gebrauchten feuerfesten basischen Steinen; Radex-Rundschau, Heft 2 (1956), S. 80–86.
17. Trojer, F.; Die oxidischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte; E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Stuttgart, 1963, S. 268.
18. Weyer, N.; Der Verlauf der Reaktion von Kaolin und Kalk bei statischer Erhitzung; Dissertation Kiel 1930.
19. Mußnug, G.; Der Reaktionsverlauf beim Brennen hochfenschlackenhaltigen Portlandzementrohmeles; Jg. 29, „Zement“ 1940, Heft 19, S. 233–236.
20. Ambs, H.; Unveröffentlichte Aktennotiz der ATH über Untersuchungen von Herdproben aus Neunkirchen, 26. November 1971.
21. Naefe, H.; Unveröffentlichter Laborbericht der Didier-Forschung über einen Verschlackungstest mit Herd-schlacke aus SM-Stahlwerk Neunkirchen (Nr. 9224 vom 2. September 1972).

DK 539.32 : 546.831'261 : 548.55

DEC 44/E 171

Mechanische Eigenschaften von Zirkonkarbid unter besonderer Berücksichtigung von temperatur- und richtungsabhängigen Effekten

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

Umfassende und detaillierte Wiedergabe des Elastizitätsmoduls E , des Schermoduls G und der Poissonschen Querkontraktionszahl μ in Abhängigkeit von der Richtung im Zirkonkarbid-Einkristall; gleichzeitige Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit bei der Berechnung der Richtungsabhängigkeit dieser mechanischen Eigenschaftswerte; Testwerte in verschiedenen kristallographischen Ebenen; Angabe bis zu 14 Richtungen je Ebene; genaue Tabellenwerte für die Prüftemperaturen 4,2–100–150–200–250–298 °K; Variation des Elastizitätsmoduls (298 °K) zwischen 38,603 und $43,786 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²; analoge Veränderungen des Schermoduls zwischen 15,930 und $18,665 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²; systematische Variation der Poissonzahl zwischen 0,1571 und 0,2486; Abfall des E - und G -Moduls mit gesteigerter Temperatur; Poissonsche Querkontraktionszahl zeigt sowohl Anstieg als auch Abfall bei gesteigerter Temperatur je nach Meßrichtung im Werkstoff; damit Überschneidungen der Isothermen bei Polarkoordinatendarstellung.

Extensive and detailed representation of the modulus of elasticity, modulus of shearing and Poisson's ratio μ depending on direction in zircon carbide single-crystal; simultaneous investigations on temperature relation when calculating the directional properties; test values in various crystallographic planes; indications on up to 14 directions per plane; exact summarizing values for test temperatures 4,2–100–150–200–250–298 °K; variation of modulus of elasticity (298 °K) between 38,603 and $43,786 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²; analogue alterations of the modulus of shearing between 15,930 and $18,665 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²; systematic variation of the Poisson value between 0,1571 and 0,2486; decrease of modulus E and G by increased temperature; Poisson modulus of contraction of diameter shows increase as well as decrease with increased temperature in the material according to the measuring direction; consequently intersections of the isotherms with polar co-ordinates representation.

Etude à la fois générale et détaillée du module d'élasticité E , du module de cisaillement G et du coefficient de contraction en travers de Poisson μ , en fonction de la direction, dans un monocristal de carbure de zirconium; examen simultané de la relation avec la température lors du calcul des variations de ces caractéristiques mécaniques en fonction de la direction; valeurs obtenues dans différents plans cristallographiques; on distingue jusqu'à 14 directions par plan; valeurs exactes indiquées dans des tableaux, pour des températures d'essai de 4,2–100–150–200–250–298 °K; variations du module d'élasticité (298 °K) entre 38,603 et $43,786 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²; variations analogues du module de cisaillement entre 15,930 et $18,665 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²; variation systématique du coefficient de Poisson entre 0,1571 et 0,2486; abaissement des modules E et G avec l'élévation de température; le coefficient de contraction en travers des Poisson présente aussi bien un accroissement qu'une diminution avec l'élévation de température, selon la direction de mesure prise dans le matériau, il en résulte des intersections d'isothermes sur le diagramme à coordonnées polaires.

1. Einleitung

Die schnelle Entwicklung relativ junger, moderner Industriezweige erfordert zumeist eine entsprechend schnelle Bereitstellung verbesserter bzw. neuer hochwertiger Werkstoffe. Für den Konstrukteur und diverse andere Belange muß hierbei kurzfristig ein umfassendes und fundiertes Datenmaterial zur Verfügung gestellt werden. Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit und der Richtungsabhängigkeit verschiedener Eigenschaftswerte ist dabei eine Voraussetzung für die Gewinnung brauchbarer Richtwerte, da eine große Zahl von Eigenschaften doch recht beträchtlich von der Meßrichtung im Werkstoff abhängt. Das wird schon deutlich, wenn man allein die als kompetent für Raumtemperatur geltenden Richtwerte seit langem gebräuchlicher Metalle, z. B. Aluminium (1), zusammenstellt. Es ergeben sich dabei oft unbrauchbar breite Schwankungsbreiten u. a. mechanischer Eigenschaftswerte, mit denen weder Betriebspraktiker noch Werkstoffforscher gesicherte Ausgangswerte für weitere Arbeiten besitzen.

Eine besondere Bedeutung haben karbidische Werkstoffe in Form u. a. von Zirkonkarbid, Titankarbid, Urankarbid usw. gewonnen. Für ersteren

Werkstoff bringen wir hier erstmalig die mechanischen Kennwerte des E - und G -Moduls und der Poissonschen Querkontraktionszahl. Temperatur- und Richtungseffekte werden detailliert berücksichtigt. Die theoretischen Grundlagen der Berechnung der drei elastischen Kennwerte sind ebenfalls in den Grundzügen angegeben worden. Die Arbeit konzentriert sich damit auf die Variation der Elastizitätswerte speziell in der (100)-Ebene und (110)-Ebene der Zirkonkarbid-einkristalle bei Berücksichtigung von bis zu 14 speziellen Meßrichtungen und 6 Prüftemperaturen. Die in anschaulicher Form gebotenen zahlreichen Bilder geben wesentliche Resultate wieder.

2. Einige formelmäßige Grundlagen

Die Elastizitätskoeffizienten s_{ik} und c_{ik} können (analog Spannungen und Dehnungen) sowohl für feststehende Kristallachsen als auch für ein willkürlich orientiertes Koordinatensystem (rotierende Achsen) bestimmt werden (s'_{ik} und c'_{ik}). Letzteres ist bei der Bestimmung von E -, G -Modul und Poissonzahl beliebiger Orientierungen zu empfehlen. Das verallgemeinerte Hookesche

Gesetz lautet dann: $\sigma_q' = \sum_p C_{qp}' \varepsilon_p$ und $\varepsilon_p' = \sum_q S_{pq}' \sigma_q'$ mit $p, q = 1, 2, \dots, 6$. σ_q' und ε_p' sind die angewandten Spannungen und resultierenden Dehnungen. Aus deren bekannter Proportionalität entstehen dann durch die Einkristallmoduln s_{ik}' und -konstanten c_{ik}' (Proportionalitätsfaktoren) die beiden Hookeschen Gleichungen. Zur Berechnung der s_{ik}' und c_{ik}' für ein beliebiges rechtwinkeliges System sind Tensorschreibweise und die Transformation von den Kristallachsen x_i zum beliebigen System x_i' durch die Beziehung $x_i' = l_i x_1 + m_i x_2 + n_i x_3$, $i = 1, 2, 3$ erforderlich. l, m und n sind die Richtungskosinus der Transformation. Eine Durchrechnung ergibt

$$\begin{aligned} C_{11}' &= C_{11} + C_c (l_1^4 + m_1^4 + n_1^4 - 1); \\ C_{12}' &= C_{12} + C_c (l_1^2 l_2^2 + m_1^2 m_2^2 + n_1^2 n_2^2); \\ C_{44}' &= C_{44} + C_c (l_2^2 l_3^2 + m_2^2 m_3^2 + n_2^2 n_3^2); \\ C_{14}' &= C_c (l_1^2 l_2 l_3 + m_1^2 m_2 m_3 + n_1^2 n_2 n_3); \\ C_{ij}' &= C_{ij}'; \\ S_{ij}' &= S_{ij}'; \\ C_c &= C_{11} - C_{12} - 2C_{44}; \\ S_{22}' &= S_{11} + S_s (l_2^4 + m_2^4 + n_2^4 - 1); \\ S_{55}' &= S_{44} + 4S_s (l_3^2 l_1^2 + m_3^2 m_1^2 + n_3^2 n_1^2); \\ S_{56}' &= 4S_s (l_1^2 l_2 l_3 + m_1^2 m_2 m_3 + n_1^2 n_2 n_3); \\ S_{13}' &= S_{12} + S_s (l_1^2 l_3^2 + m_1^2 m_3^2 + n_1^2 n_3^2); \\ S_{14}' &= 2S_s (l_1^2 l_2 l_3 + m_1^2 m_2 m_3 + n_1^2 n_2 n_3); \\ S_s &= S_{11} - S_{12} - (1/2) S_{44}. \end{aligned}$$

Analoge Koeffizienten sind: $C_{11}', C_{22}', C_{33}'$; C_{12}', C_{13}' , C_{23}' , C_{44}' , C_{55}' , C_{66}' ; C_{14}', C_{15}' , C_{16}' , C_{24}' , C_{25}' , C_{26}' , C_{34}' , C_{35}' , C_{36}' ; $S_{11}', S_{22}', S_{33}'$; $S_{12}', S_{13}', S_{23}'$; $S_{44}', S_{55}', S_{66}'$; S_{46}' , S_{45}' , S_{56}' ; $S_{13}', S_{23}', S_{12}'$; $S_{14}', S_{16}', S_{24}'$, S_{25}' , S_{26}' , S_{34}' , S_{35}' , S_{36}' . Bekanntlich vertritt ein Zahlenindex eines Elastizitätskoeffizienten zwei Zahlen, die bei der Bestimmung der Richtungskosinus zu benutzen sind. 1 ist 11, 2 ist 22, 3 ist 33, 6 ist 12, 5 ist 13 und 4 ist 23. Wenn der abgekürzte Koeffizient also z. B. 25 ist, dann heißt der voll ausgeschriebene Index 2213 und der geometrische Faktor heißt $l_2 l_2 l_1 l_3 + m_2 m_2 m_1 m_3 + n_2 n_2 n_1 n_3 = l_2^2 l_1 l_3 + m_2^2 m_1 m_3 + n_2^2 n_1 n_3$. Der Youngsche Modul E in einer beliebigen Richtung des Einkristalles läßt sich unter diesen Voraussetzungen mit $E_i' = \sigma_i' / \varepsilon_i'$ schreiben, also als das Verhältnis der in i' -Richtung wirkenden Spannung zur in i' -Richtung resultierenden Dehnung, wobei letztlich $E_i' = 1 / s_{ii}'$ wird. Obige Durchrechnungen sind nun verwertbar. Die Poisson'sche Querkontraktionszahl ist mit $\mu_{ij}' = -\varepsilon_j' / \varepsilon_i'$ ($i, j = 1', 2', 3'$ und $i \neq j$) definierbar als das Verhältnis der Querverkürzung in j' -Richtung zur senkrecht dazu erfolgenden Längsdehnung (i' -Richtung). j' und i' stehen aufeinander senkrecht, wobei $\mu_{ij}' = -s_{ij}' / s_{ii}' = -s_{ij}' / s_{ii}'$ wird ($\mu_{ij}' \neq \mu_{ji}'$). Völlig Analoges gilt für den Schermodul $G_r' = \sigma_r' / \varepsilon_r'$ mit $r' = 4', 5', 6'$ und $\sigma_q' = 0$, $q' \neq r'$, wobei $G_r' = 1 / s_{rr}'$ wird.

3. Zur Darstellung der Resultate in Polarkoordinaten

Die positive Ordinatenrichtung der Bilder nennt den Zahlenwert der gesuchten physikalischen Eigenschaft. Youngscher Modul E , Schermodul G

und Kompressionsmodul K sind dabei in 10^{11} dyn/cm² angegeben. Die Poisson'sche Querkontraktionszahl ist mit 100 multipliziert worden. Die positive Ordinatenrichtung entspricht stets der 0°- bzw. [001]-Richtung. Im Uhrzeigersinn wachsen die Winkel φ in einer Ebene, so daß die positive Abszissenrichtung stets die 90°-Richtung angibt. In dieser Richtung werden auch die Zahlenwerte der verschiedenen Prüftemperaturen (°K) in der Reihenfolge der für sie geltenden Kurven genannt. Überschneiden sich Kurven in einem bestimmten Winkelbereich, dann erfolgt eine zusätzliche Temperaturangabe (°K) zwischen 0° und 90°. Die negative Abszissenrichtung (270°-Richtung) nennt die Zahlenwerte eines dem Grundmetall zulegierten Elementes in At.-%.

Einige Fälle seien im einzelnen beschrieben. Erstens kann die Abhängigkeit des E-Moduls von der Richtung in der (100)-Ebene gesucht sein. In 0°-Richtung ([001]), 90°-Richtung ([010]) bzw. 45°-Richtung ([011]) liegen Extremwerte. Analoges gilt für die anderen drei Quadranten. Zweitens zeigt der E-Modul in der (110)-Ebene bei 54°44' ([111] entspricht Richtung der Raumdiagonalen) einen Extremwert. Die beiden anderen liegen wieder bei 0° (Richtung der Würfelkante oder [001]) und 90° (Richtung der Flächendiagonale oder [110]). Drittens kann die Abhängigkeit des G-Moduls von der Richtung in der (100)-Ebene gesucht werden (Zylinderproben). Wie beim E-Modul in der (100)-Ebene entsprechen sich 0°- und [001]-, 45°- und [011]- sowie 90°- und [010]-Richtung. Ein vierter Fall gilt völlig analog Fall 3, jedoch für rechteckige Prismen oder stark elliptische Querschnitte. Fünftens wird der G-Modul in der (110)-Ebene gesucht (Zylinderproben). Es entsprechen sich 0°- und [001]-, 54°44'- und [111]- sowie 90°- und [110]-Richtung.

Ein sechster Fall ist die Ermittlung der Poisson'schen Querkontraktionszahl μ_{12}' ($i = 1', j = 2'$), ein siebenter der von μ_{13}' ($i = 1', j = 3'$) in der (100)-Ebene, vgl. bekannte Definition der Poisson'schen Querkontraktionszahl mit $\mu_{ij}' = -\varepsilon_j' / \varepsilon_i'$ und $i, j = 1', 2', 3'$ mit $i \neq j$, wobei i' den Winkel zur 0°-, also [001]-Richtung, und j' den zur 90°([010])-Richtung angibt; i' und j' stehen aufeinander senkrecht, wobei i' die Richtung der wirkenden Spannung angibt). i' und j' liegen in der (100)-Ebene. Die Richtungen in den Bildern entsprechen denen des E- und des G-Moduls. Analog E- und G-Modul ist von Interesse die Poisson'sche Querkontraktionszahl μ_{12}' in der (110)-Ebene (Fall 8), wobei wieder i' und j' in der (110)-Ebene liegen. Die 0°-Richtung entspricht der [001]- (Würfelkante), die 54°44'-Richtung der [111]- (Raumdiagonale) und die 90°-Richtung der [110]-Richtung (Flächendiagonale). Als Fall neun gilt Entsprechendes für die Poissonzahl μ_{13}' ($i = 1', j = 3'$), als Fall zehn für die Poissonzahl μ_{23}' ($i = 2', j = 3'$) und als Fall elf für μ_{21}' ($i = 2', j = 1'$) der (110)-Ebene. Die Abhängig-

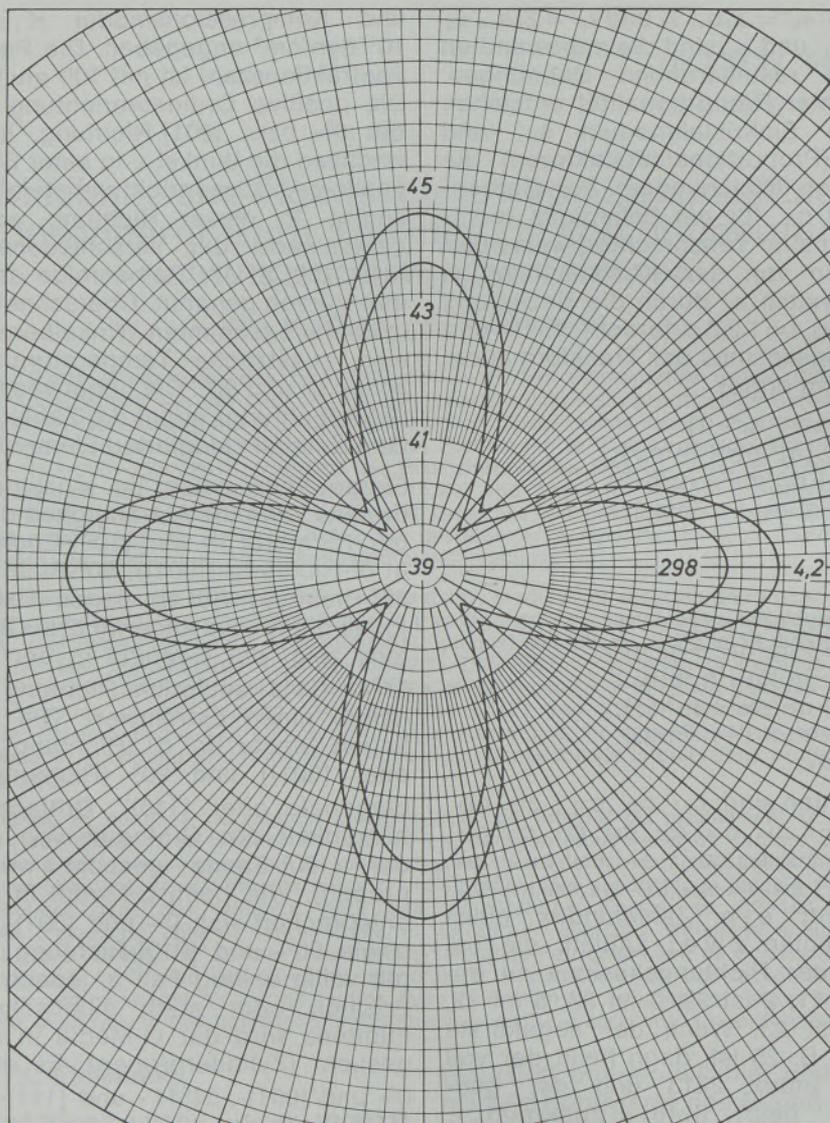


Abb. 1

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E in der (100)-Ebene von Einkristallen aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

keit der Poissonschen Querkontraktionszahl $\mu_{[110], i'}$ von der Richtung in der (110)-Ebene kann gefordert werden, wobei jetzt i' in der [110]-Richtung fixiert bleibt und j' in der (110)-Ebene variiert (Fall zwölf). Die Tabelle auf Seite 417 veranschaulicht schematisch einige dieser Fälle.

4. Resultate zur Richtungsabhängigkeit der Elastizitätseigenschaften von Zirkonkarbid

In Tabelle 1 sind für die Prüftemperatur von 4,2 °K die Zahlenergebnisse zusammengestellt. Die sechs Zahlenwerte am Kopf der Tabelle sind die Ausgangswerte c_{11} , c_{12} , c_{44} (Elastizitätskonstanten) bzw. darunter s_{11} , s_{12} , s_{44} (Elastizitätsmoduln) des Einkristalls (2). Letztere wurden aus ersteren durch die Beziehung $s_{11} = (c_{11} + c_{12}) / (c_{11} - c_{12})$

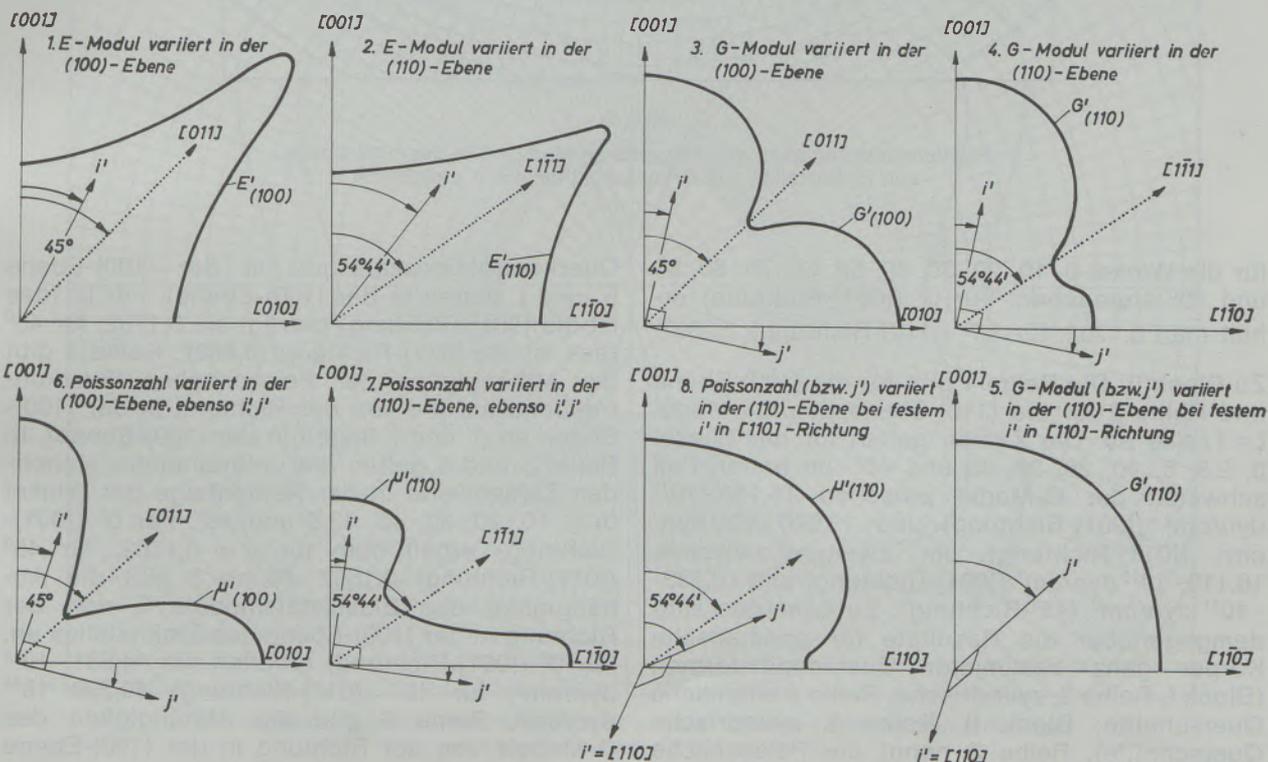
($c_{11} + 2c_{12}$), $s_{44} = 1/c_{44}$ und $s_{12} = -c_{12}/(c_{11} - c_{12})$ ($c_{11} + 2c_{12}$) erhalten. Darunter folgen die Rechenresultate in 2 Blöcken zu je 6 Reihen. Jede dieser 12 Reihen beschreibt eine bestimmte Elastizitätseigenschaft in einer bestimmten Ebene. In den ersten 6 Reihen (Block I) verlaufen die Kurven zwischen 0° und 90° (zwischen positiver Ordinaten- und Abszissenachse) unsymmetrisch, in den zweiten 6 Reihen (Block II) symmetrisch zur 45° -Symmetrieachse. Im ersten Fall erfolgt die Festlegung des Kurvenverlaufes durch 11 bis 14 Einzelwerte zwischen 0° und 90° je Reihe, im zweiten Fall durch 7 oder 8 Einzelwerte zwischen 0° und 45° je Reihe. Zu den anderen Quadranten ist der Kurvenverlauf rotations-symmetrisch bzw. spiegelbildlich. Die Winkelangaben stehen vor den betreffenden Elastizitätswerten. Vor der Winkelangabe ist die je-

weilige Elastizitätskenngröße (E-Modul, G-Modul, Poissonsche Querkontraktionszahl) genannt, mit Angabe der Ebene, in der sie variiert.

Zu Block I: Die Reihe 1 gibt die Zahlenresultate der Poissonzahl μ'_{12} in der (110)-Ebene für die Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40, 42,5, 45, 50, 60, 70, 80, 85 und 90° an (i' und j' liegen in dieser Ebene). Für 0° (das ist die [001]-Richtung) erhält man 0,1702, für 42,5° beispielsweise 0,2216 und für 90° (das ist die [110]-Richtung) 0,1537. Reihe 2 nennt die Zahlenwerte für den G-Modul in der (110)-Ebene unter Berücksichtigung zylindrischer Form des zu prüfenden Körpers für die Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 54°44', 60, 70, 80, 85 und 90°. Für 0° (das ist die [001]-Richtung) erhält man $16,110 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², für 54,75° (das ist die [111]-Richtung) $17,969 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und für 90° (das ist die [110]-Richtung) $17,465 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Bekanntlich entspricht der [100]-Richtung und analogen Richtungen die Richtung der Würfelkante, der [110]-Richtung und analogen Richtungen die Richtung der Flächendiagonale, der [111]-Richtung und analogen Richtungen die Richtung der Würfelraumdiagonale. In diesen 3 Richtungen liegen damit Extremwerte. Reihe 3 gibt die Abhängigkeit des E-Moduls von der Richtung in der (110)-Ebene des Einkristalls an. Die Werte gelten in der gleichen Reihenfolge für die Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 54°44', 60, 70, 80 und 90°. Für 0° ([001]-Richtung) erhält man $44,631 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², für 54,75° (das ist die [111]-Richtung) $39,036 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und für 90° ([110]-

Richtung) wird der E-Modul $40,299 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². In [001]-, [111]- und [110]-Richtung liegen damit auch beim G-Modul Extremwerte. Maxima des E-Moduls stehen Minima des G-Moduls und Minima des E-Moduls stehen Maxima des G-Moduls gegenüber. Der E-Modul (auch Youngscher Modul oder Elastizitätsmodul genannt) ist der Reziprokwert der elastischen Dehnzahl α , der G-Modul (Schermodul) ist der Reziprokwert der elastischen Drillungszahl β . Reihe 4 nennt die Zahlenwerte für die Poissonzahl $\mu'_{[110],i}$ in der (110)-Ebene. Das ist die Querkontraktionszahl, erhalten durch Variation von j' in der (110)-Ebene, wobei i' stets in [110]-Richtung weist. Die untereinander stehenden Zahlenwerte dieser Reihe gelten für die Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85 und 90°. Für 0° (das ist die [001]-Richtung) erhält man 0,1537 und für 90° ([110]-Richtung) 0,2507. Reihe 5 gibt die Richtungsabhängigkeit des G-Moduls in der (110)-Ebene für rechteckige oder stark elliptische Querschnitte des prismatischen Prüfkörpers an, zum Unterschied zu Reihe 2 (kreisförmige Querschnitte). Die Zahlen gelten für die Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90°. Für 0° ([001]-Richtung) erhält man $16,110 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², für 90° ([110]-Richtung) $19,070 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Dieser Fall entspricht einem in der (110)-Ebene variierenden j' bei festem i' in [110]-Richtung. Reihe 6 nennt die Poissonzahl μ'_{13} in Abhängigkeit von der Richtung in der (110)-Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene). Es werden die Zahlen

Schemata zur Richtungsabhängigkeit elastischer Einkristalleigenschaften



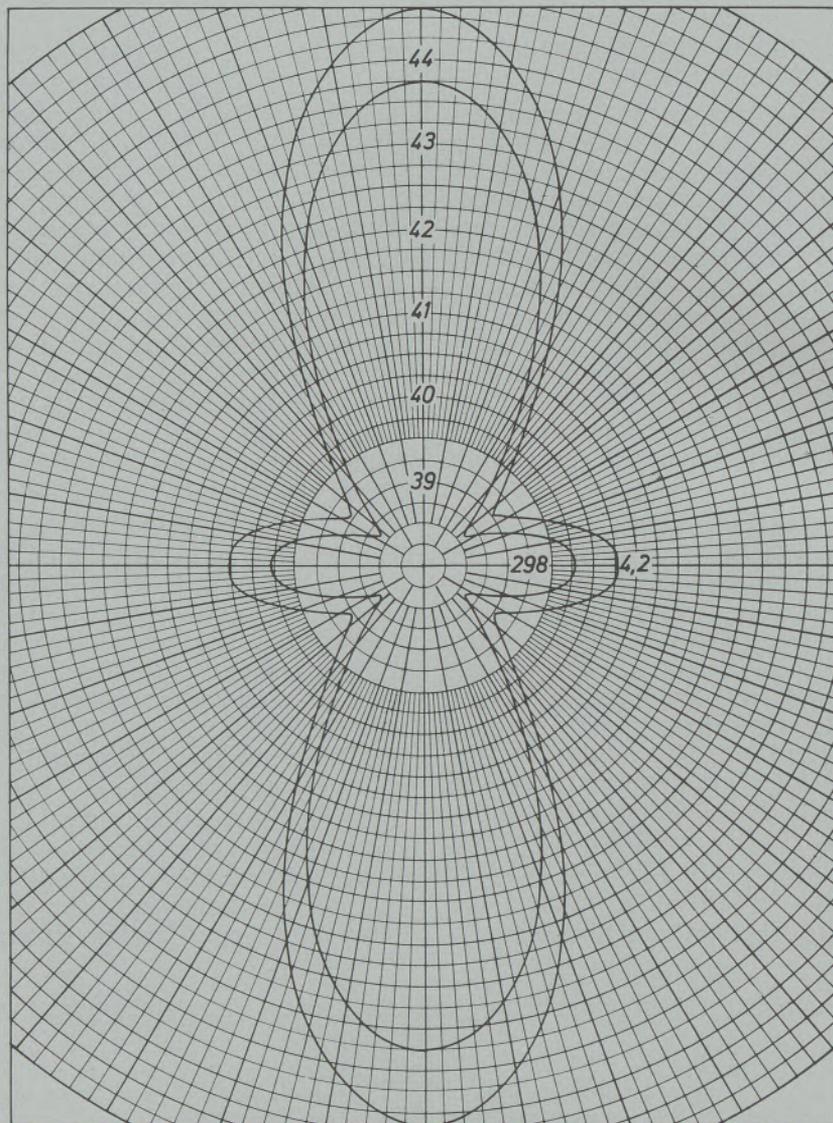


Abb. 2

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E in der (110)-Ebene von Einkristallen aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

für die Winkel 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85 und 90° angegeben. Für 0° ([001]-Richtung) erhält man 0,1702, für 90° ([110]-Richtung) 0,2507.

Zu Block II: Die Reihe 1 gibt für die (100)-Ebene und Reihe 2 für die (110)-Ebene den $G'_{\frac{1}{2}}$ -Modul ($=1/s'_{66}$) an. Die Zahlen gelten für die Winkel 0, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40 und 45°. Im ersten Fall schwankt der G-Modul zwischen $16,110 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ([001]-Richtung) und $19,070 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ([011]-Richtung), im zweiten zwischen $16,110 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ([001]-Richtung) und $18,233 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (45°-Richtung). Zu beachten sind demgegenüber die Resultate für prismatische Körper ganz bestimmter Querschnittsformen (Block I, Reihe 2, zylindrische, Reihe 5 elliptische Querschnitte; Block II, Reihe 6, zylindrische Querschnitte). Reihe 3 nennt die Poissonsche

Querkontraktionszahl μ'_{12} in der (100)-Ebene (i' und j' liegen in der (100)-Ebene). Für 0° (das ist die [001]-Richtung) beträgt sie 0,1702, für 45° (das ist die [011]-Richtung) 0,2507. Reihe 4 gibt die Abhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl μ'_{13} von der Richtung in der (100)-Ebene an (i' und j' liegen in der (100)-Ebene). In Reihe 3 und 4 gelten die untereinander stehenden Zahlenwerte in der Reihenfolge der Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40, 42,5 und 45°. Für 0° ([001]-Richtung) erhält man für μ'_{13} 0,1702, für 45° ([011]-Richtung) 0,1537. Reihe 5 gibt die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E von der Richtung in der (100)-Ebene des Einkristalles an. Für 0° ([001]-Richtung) erhalten wir $44,631 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², für 45° ([011]-Richtung) $40,299 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Reihe 6 gibt die Abhängigkeit des G-Moduls von der Richtung in der (100)-Ebene

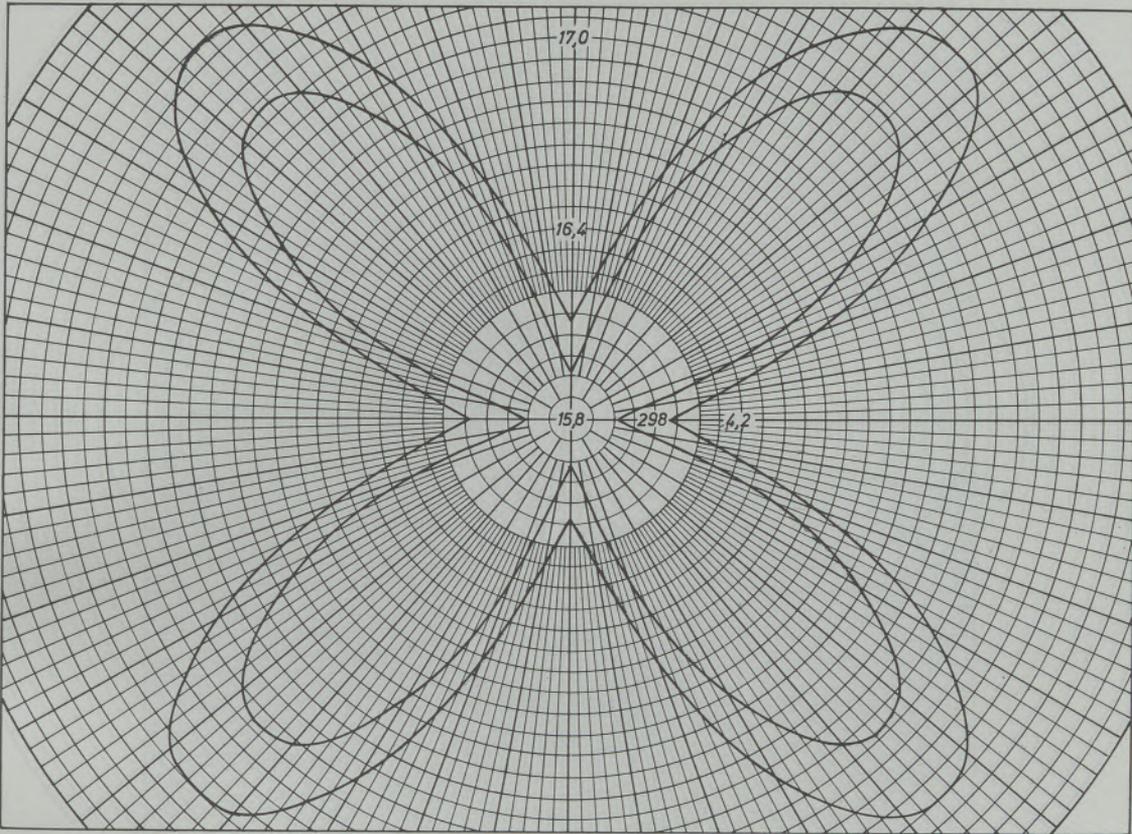


Abb. 3

Richtungsabhängigkeit des Schermoduls G in der (100)-Ebene zylindrischer Einkristalle aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

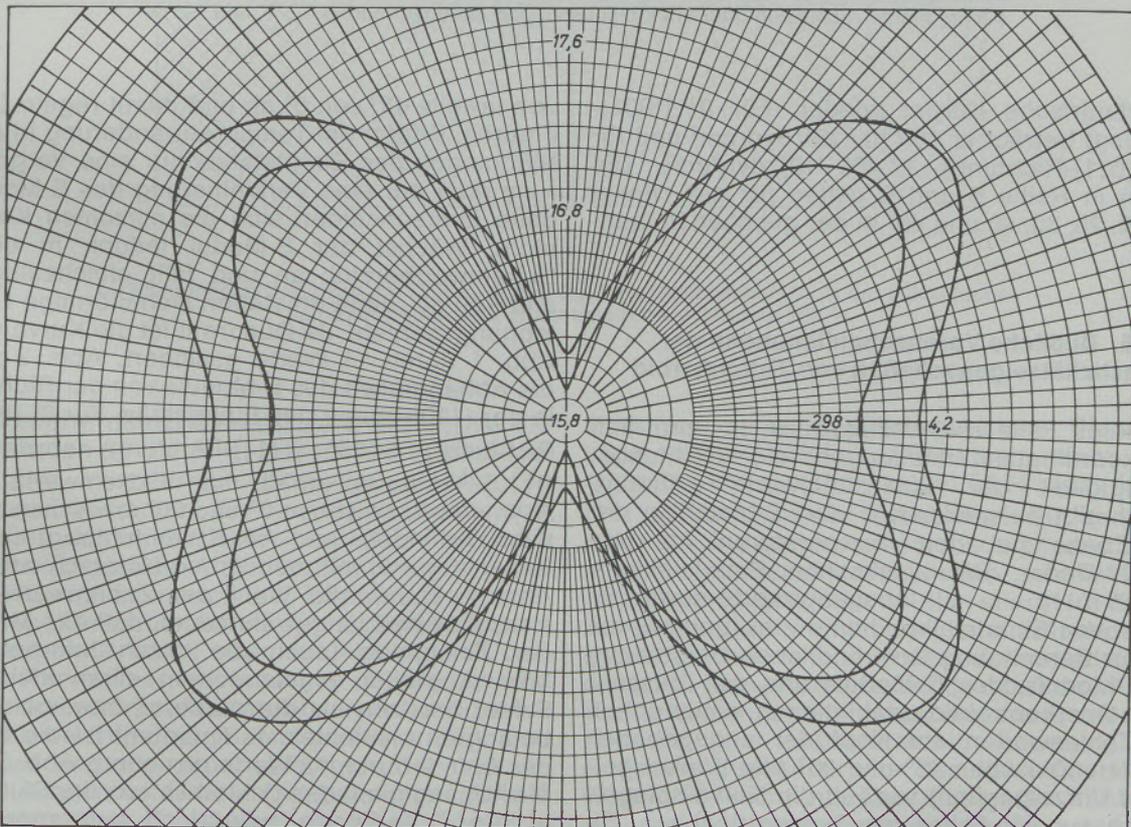


Abb. 4

Richtungsabhängigkeit des Schermoduls G in der (110)-Ebene zylindrischer Einkristalle aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

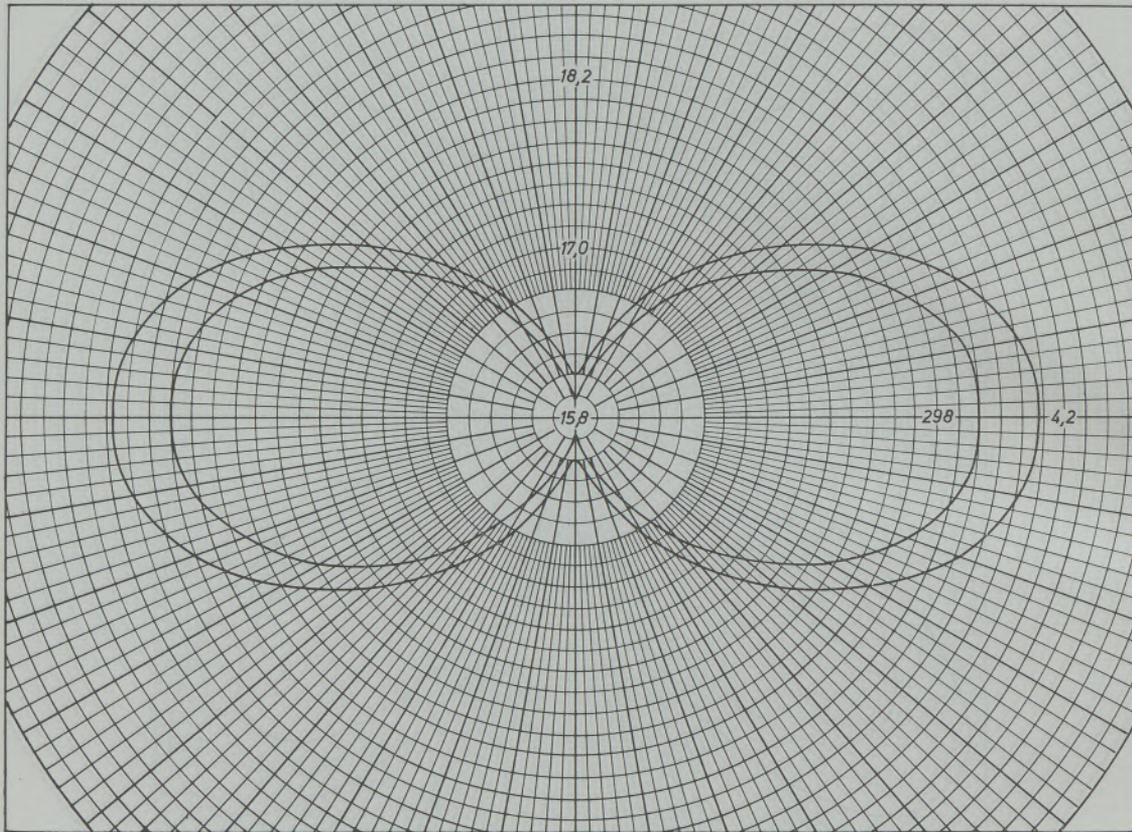


Abb. 5

Richtungsabhängigkeit des Schermoduls G in der (110)-Ebene prismatischer Einkristalle (Querschnitte rechteckig oder stark elliptisch) aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

für zylindrische Körper wieder. Für 0° ([001]-Richtung) beträgt er $16,110 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ und für 45° ([011]-Richtung) $17,465 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$. Die Zahlen in Reihe 5 und 6 gelten für die Winkel $0, 5, 10, 20, 30, 40$ und 45° in der gleichen Reihenfolge.

5. Bildliche Veranschaulichungen der Elastizitätseigenschaften von Zirkonkarbid

Für einige Fälle sei auszugsweise in Form von Polarkoordinatendarstellungen die Richtungsabhängigkeit der Elastizitätswerte erläutert. Abb. 1 gibt beispielsweise den E-Modul in der (100)-Ebene bei den Temperaturen 4,2 und 298 °K wieder. Die elastischen Einkristallkonstanten c_{11} , c_{12} , c_{44} als Ausgangswerte sowie die elastischen Einkristallmoduln s_{11} , s_{12} und s_{44} , die hier zur Berechnung bzw. bildlichen Darstellung des E-Moduls, des G-Moduls und der Poisson'schen Querkontraktionszahl dienen, entsprechen den Zahlenwerten am Kopf der angegebenen Tabellen. Zwischen 45° und 90° (die Winkel gelten im Uhrzeigersinn) verläuft die Kurve spiegelbildlich zur 45° -Achse als Symmetrieachse. Da sich dieses Verhalten bis 360° fortsetzt, erhalten wir regelmäßig Extremwerte bei einer Steigerung

von jeweils 45° von 0° ab und damit regelmäßige Figuren. Erfolgt bei Temperaturänderung in allen Richtungen des Einkristalles nur eine Vergrößerung oder nur eine Verkleinerung des E-Moduls, dann überschneiden sich die einzelnen Kurven nicht. Wächst der E-Modul jedoch in einem Extremwertbereich an und fällt gleichzeitig im anderen ab, dann entstehen sichelförmige Überlappungsgebiete. Je Quadrant ist die Kurve nach Abb. 1 durch 14 Werte gesichert. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des E-Moduls von der Richtung in der (110)-Ebene des Einkristalls. Für 0° ([001]-Richtung), $54,75^\circ$ ($[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung) sowie 90° ($[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung) erhält man Extremwerte. Die Asymmetrie zwischen 0° und 90° (zwischen positiver Ordinaten- und Abszissenrichtung) schafft Gesamtfiguren mit merklichen Unterschieden zu Abb. 1. Durch die Wahl der Zahlenwerte der Achseneinheit ist gewährleistet, daß alle Moduln der Zeichnung (auch die durch Interpolation bzw. Abgreifen entstandenen) einen kleineren Fehler besitzen als die durch s_{ik} bzw. c_{ik} selbst bedingten Meßfehler. Je Quadrant ist die Kurve der Abb. 2 durch 12 Werte gesichert. Abb. 3 gibt die Abhängigkeit des G-Moduls von der Richtung in der (100)-Ebene zylindrisch geformter Einkristalle an. Für 0° (das ist die [001]-Richtung) und 45° (das ist die [011]-Richtung) erhält man

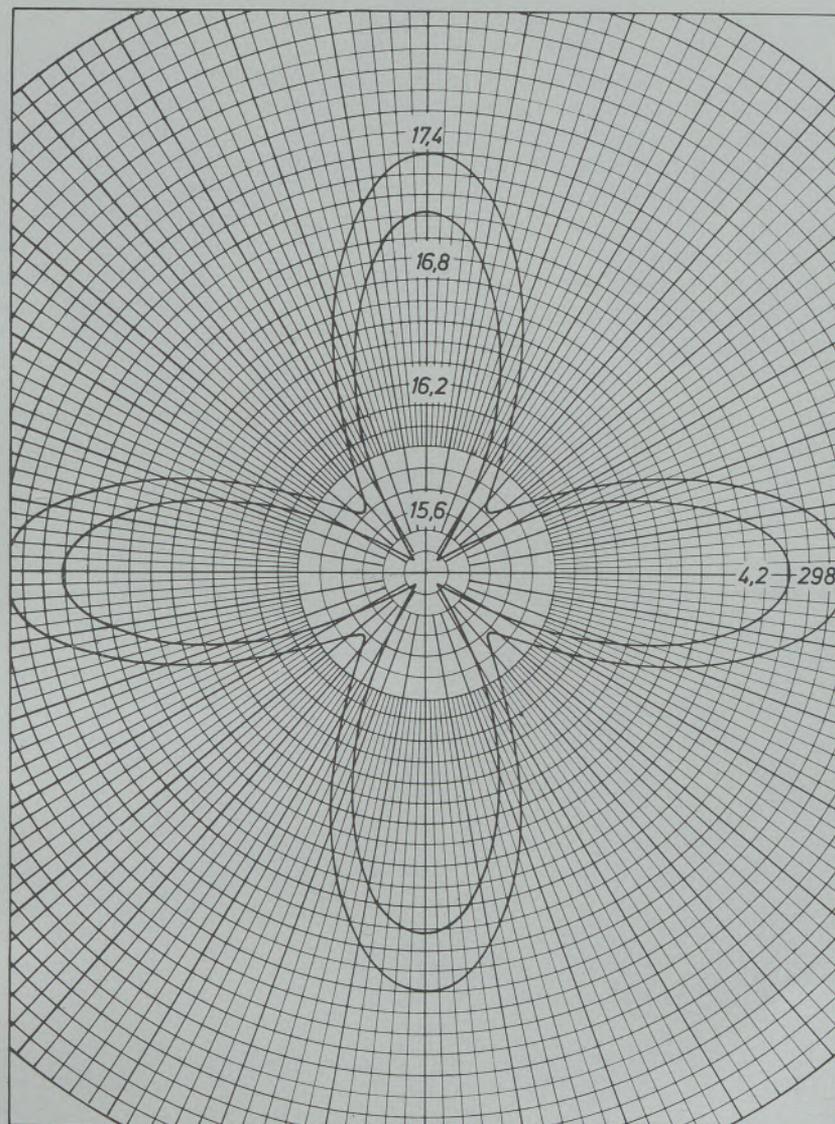


Abb. 6

Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl ν'_{13} in der (100)-Ebene von Einkristallen aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

Extremwerte des G-Moduls. Je Quadrant ist die Kurve durch 14 Werte gesichert. Sie verläuft zur 45°-Achse symmetrisch. Analoges gilt für die anderen Quadranten. Die c_{ik} -Ausgangswerte entsprechen denen der Abb. 1 und stimmen auch mit den folgenden Abbildungen überein. Auch der G-Modul kann sich bei Temperaturwechsel in allen Winkelbereichen gleichsinnig ändern (entweder nur Abfall oder nur Anstieg), so daß keine Kurvenüberschneidungen stattfinden. Ist der Temperaturkoeffizient für einen bestimmten Winkelbereich jedoch einmal positiv und für den anderen negativ, dann entstehen Kurvenüberschneidungen mit Überlappungsgebieten. Abb. 4 veranschaulicht die Abhängigkeit des G-Moduls zylindrischer Einkristallkörper von der Richtung in der (110)-Ebene. Jeder Kurvenzug ist je

Quadrant durch 13 Werte gesichert. Die Kurve liegt zur 45°-Winkelhalbierenden nicht symmetrisch, sondern besitzt bei 54,75° (das ist die [111]-Richtung) einen Extremwert. Ein Vergleich mit Abb. 2 veranschaulicht deutlich das unterschiedliche Extremwertverhalten des E-Moduls gegenüber dem G-Modul in der (110)-Ebene. Ähnliches gilt für einen Vergleich zwischen dem Elastizitätsmodul E und dem Schermodul G in der (100)-Ebene entsprechend Abb. 3 und Abb. 1. Von Interesse ist besonders die unterschiedliche Tendenz der Absolutwert-Veränderung des E-Moduls gegenüber der des G-Moduls für die 0°- und 90°-Richtung. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit des G-Moduls von der Richtung in der (110)-Ebene des prismatischen Einkristalls mit rechteckigem oder stark elliptischem Querschnitt. Je

Quadrant ist die Kurve durch 11 Werte gesichert. Ein Vergleich mit Abb. 4 (gleiche Ebene, aber zylindrischer Probekörper) zeigt die besondere Bedeutung derartiger Untersuchungen. Extremwerte bei $54,75^\circ$ entfallen bei prismatischen Einkristallen mit rechteckigem oder stark elliptischem Querschnitt. In 0° (d. h. $[001]$ -Richtung) und 90° ($[110]$ -Richtung) liegen jetzt Extremwerte unterschiedlichen Charakters (Abb. 4). Auch die Höhe der Absolutwerte der Maxima nach Abb. 4 und 5 differieren beträchtlich. In den anderen Quadranten verläuft die Kurve symmetrisch zum ersten.

Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl μ'_{13} von der Richtung in der (100) -Ebene (i' und j' liegen in der (100) -Ebene). Extremwerte liegen bei 0° ($[001]$ -Rich-

tung bzw. Richtung der positiven Ordinatenachse) und 45° ($[011]$ -Richtung). Die Kurve verläuft spiegelbildlich zur 45° -Achse. Je Quadrant ist eine Kurve durch 16 Werte gesichert. Erfolgt in solchen Fällen bei Temperaturänderung ein Vorzeichenwechsel des betreffenden Koeffizienten der Poissonschen Querkontraktionszahl in einem bestimmten Winkelbereich, so entstehen Kurvenüberschneidungen und damit Überlappungsgebiete; im anderen Fall entstehen nur regelmäßige Verkleinerungen oder Vergrößerungen der Figuren. Abb. 7 veranschaulicht die Abhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl μ'_{12} von der Richtung in der (100) -Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene). Obwohl gegenüber Abb. 6 wiederum die (100) -Ebene vorliegt, ergeben sich durch den Wechsel der Indizes (vgl. formelmäßige Grundlagen) wesentliche Ab-

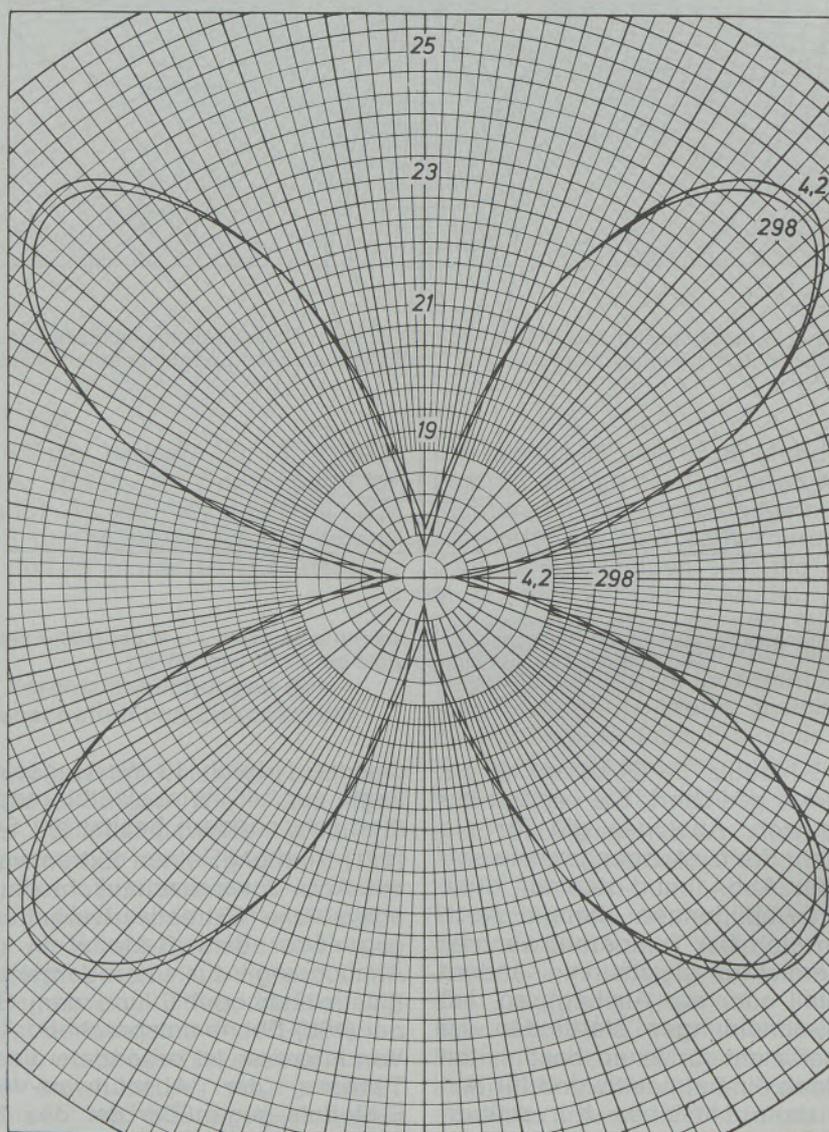


Abb. 7

Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl μ'_{12} in der (100) -Ebene von Einkristallen aus Zirkonkarbid bei $4,2^\circ\text{K}$ und 298°K

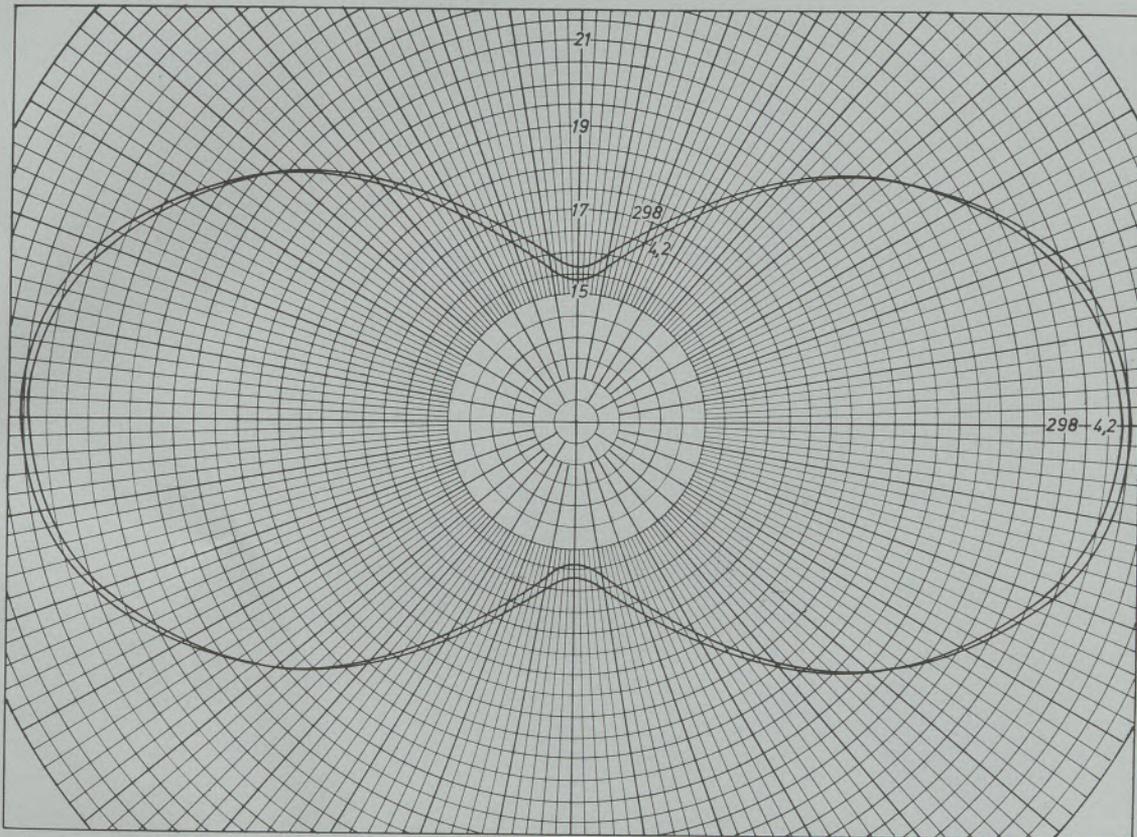


Abb. 8

Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl $\mu'_{[110],i}$ in der (110)-Ebene von Einkristallen aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

weichungen. Das betrifft sowohl die gegenseitige Lage der Maxima und Minima nach Abb. 6 und 7 als auch deren Absolutbeträge. 16 Werte sichern in Abb. 7 eine Kurve je Quadrant. Abb. 8 nennt die Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl $\mu'_{[110],i}$ in der (110)-Ebene (d. h. i' weist konstant in [110]-Richtung und j' variiert in der (110)-Ebene). 12 Werte sichern je Quadrant eine Kurve. Markante Unterschiede gegenüber der (100)-Ebene werden schon im Symmetrieverhalten deutlich. Abb. 9 nennt die Poissonsche Querkontraktionszahl μ'_{12} in der (110)-Ebene.

6. Resultate zur Temperaturabhängigkeit der Elastizitätseigenschaften von Zirkonkarbid

Das für Tabelle 1 Gesagte gilt analog für die nun behandelte Temperaturabhängigkeit. Danach steht am Kopf jeder Tabelle immer das Tripel der Ausgangswerte c_{11} , c_{12} , c_{44} bzw. s_{11} , s_{12} , s_{44} . Dem folgen die Blöcke I und II mit je 6 Reihen der Zahlenresultate für die verschiedenen Elastizitätskennwerte. Entsprechend vielfältig variierendem Interesse können aus der großen Zahl der Vergleichsmöglichkeiten viele speziell interessierende Relationen aufgestellt werden. Hier wird nur eine Auswahl von Ab-

hängigkeiten erläutert. Tabelle 1 gibt die Zahlenresultate für eine Prüftemperatur von 4,2 °K an, Tabelle 6 z. B. für eine von 298 °K. Auf diese Erhöhung beziehen sich alle folgenden Zahlenangaben dieses Abschnitts. Vergleicht man die Ergebnisse u. a. für den E-Modul in der (100)-Ebene (Block II, Reihe 5), dann zeigt sich für 0° ([001]-Richtung) bei einer Steigerung von 4,2 °K auf 298 °K eine E-Modul-Änderung von $44,631 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ auf $43,786 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ und in 45° ([011]-Richtung) von $40,299 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ auf $39,781 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$. Der E-Modul in der (110)-Ebene (Block I, Reihe 3) zeigt dann Werte von $39,036 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ und $38,603 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ (54,75° oder [111]-Richtung). Der G-Modul in der (100)-Ebene verändert sich dabei von $16,110 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ auf $15,930 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ (0°- oder [001]-Richtung; siehe Block II, Reihe 6, für zylindrische Körper). Der G-Modul in der (110)-Ebene (Block I, Reihe 2) verändert sich analog dazu in der [111](54,75°)-Richtung von $17,969 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ auf $17,655 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ und in der [110](90°)-Richtung von $17,465 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ auf $17,189 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ (gültig für zylindrische Körper). Für rechteckige oder stark elliptische Querschnitte der prismatischen Körper (Block I, Reihe 5) erfolgt beim G-Modul in der (110)-Ebene dann eine Änderung von $19,070 \cdot 10^{11} \text{ dyn/}$

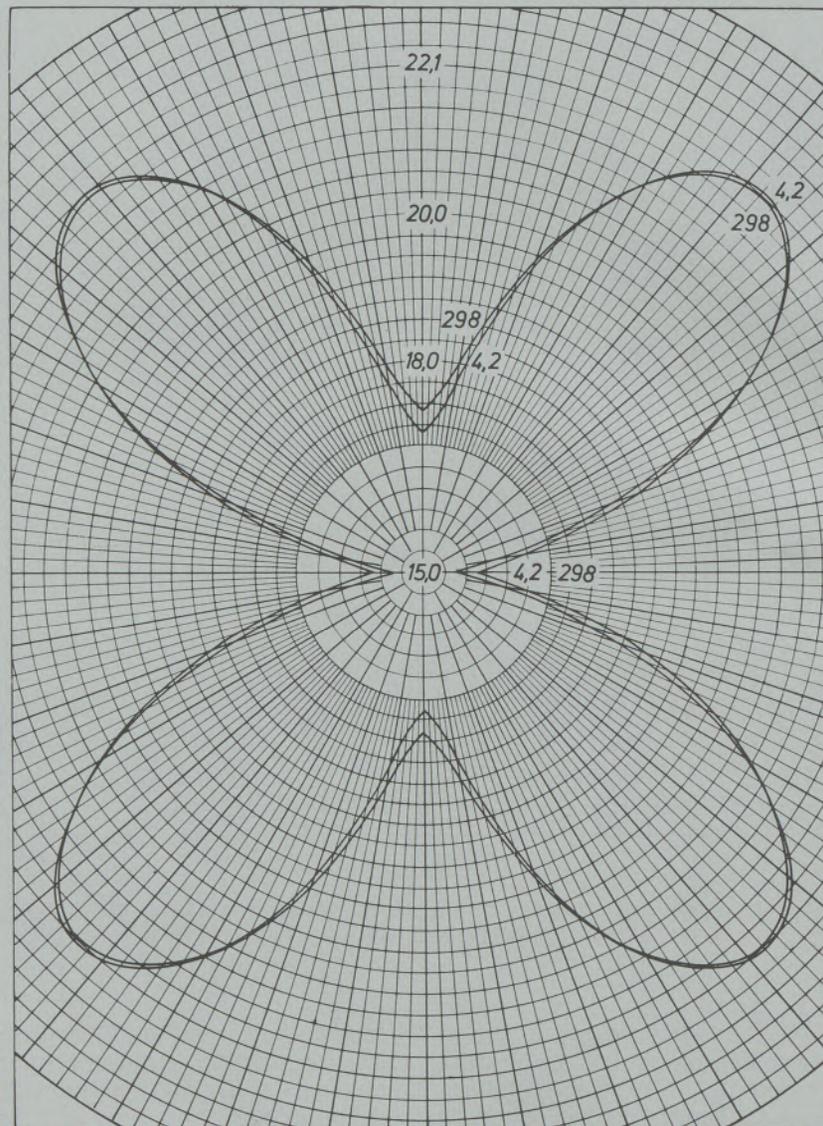


Abb. 9

Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl μ'_{12} in der (110)-Ebene von Einkristallen aus Zirkonkarbid bei 4,2 °K und 298 °K

cm^2 auf $18,665 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ (90° - oder $[110]$ -Richtung). Dieser Fall entspricht einem G' -Modul mit festem i' in der $[110]$ -Richtung und einem in der (110)-Ebene variierenden j' . Die Poissonszahl μ'_{12} in der (110)-Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene) verändert sich dabei in der $[001]$ -(0°)-Richtung von 0,1702 auf 0,1729, in der $42,5^\circ$ -Richtung von 0,2216 auf 0,2211 und in der $[110]$ -(90°)-Richtung von 0,1537 auf 0,1571 (Block I, Reihe 1). Die Poissonszahl $\mu'_{[110],i}$ (festes i' in $[110]$ -Richtung und variierendes j' in der (110)-Ebene) zeigt eine Veränderung von 0,1537 auf 0,1571 in $[001]$ -(0°)-Richtung und von 0,2507 auf

0,2486 in der $[110]$ -(90°)-Richtung (Block I, Reihe 4). Analog dazu erhalten wir für die Poissonszahl μ'_{12} in der (100)-Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene) für die $[001]$ -(0°)-Richtung einen Wechsel von 0,1702 auf 0,1729 und für die $[011]$ -(45°)-Richtung von 0,2507 auf 0,2486 (Block II, Reihe 3). Die Poissonszahl μ'_{13} in der (100)-Ebene (i' und j' liegen in dieser) zeigt Wechsel von 0,1702 auf 0,1729 ($[001]$ -(0°)-Richtung) und von 0,1537 auf 0,1571 ($[011]$ -(45°)-Richtung). Die Tabellen 2 bis 5 geben die entsprechenden Werte für die Temperaturen 100, 150, 200 und 250 °K.

Zusammenfassung

Die relativ schnelle Entwicklung neuer Industriezweige erfordert eine beschleunigte Erforschung der hierzu notwendigen werkstofflichen Basis.

Oft fehlen in dieser Beziehung selbst die für Raumtemperatur gültigen Richtwerte der neuen, für die weitere Entwicklung unerlässlichen Werk-

stoffe. Neben der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Kennwerte wird in Zukunft auch die Ermittlung ihrer Richtungsabhängigkeit im Werkstück zu den Standarduntersuchungen gerechnet werden. Denn insbesondere auch bei mechanischen Kennwerten ist die Nichtbeachtung der Richtungsabhängigkeit eine der wesentlichen Ursachen für oft extrem hohe Schwankungen der Richtwerte bei derselben Temperatur.

Besondere Bedeutung gewinnen u. a. schon auf Grund ihrer herausragenden mechanischen Eigenschaftswerte Werkstoffe wie Zirkonkarbid, Urankarbid, Titankarbid usw. Für ersteren wird in umfassender und zugleich detaillierter Form der Elastizitätsmodul E , der Schermodul G und die Poissonsche Querkontraktionszahl μ in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Prüfrichtung im Werkstück untersucht. Es werden je kristallographischer Ebene bis zu 14 Richtungen behandelt und mehrere hundert Zahlenergebnisse in tabellarischer Form angegeben. Alle diese Resultate werden für die Temperaturen 4,2 °K, 100 °K, 150 °K, 200 °K, 250 °K und 298 °K ermittelt. Bei 4,2 °K schwankt hierbei der Elastizitätsmodul E zwischen 39,036 und 44,631 · 10¹¹ dyn/cm² (das sind Werte für die Richtungen der Würfelkante und der Raumdiagonalen). Der Schermodul liegt hier zwischen 16,110 und

17,969 · 10¹¹ dyn/cm². In Richtung der E -Modul-Minima liegen also G -Modul-Maxima, in Richtung der E -Modul-Maxima liegen G -Modul-Minima. Auch die Poissonsche Querkontraktionszahl ist beträchtlich von der Richtung im Zirkonkarbidkristall abhängig. Bei 4,2 °K können hier systematische Veränderungen zwischen 0,1537 und 0,2507 nachgewiesen werden.

Während der Elastizitätsmodul E (Youngscher Modul) und der Schermodul G mit gesteigerter Prüftemperatur absinken und diese Gesetzmäßigkeit für alle Richtungen im Zirkonkarbidkristall gilt, ist der Temperaturkoeffizient der Querkontraktionszahl auch in seinem Vorzeichen richtungsabhängig. Beispielsweise steigt die Querkontraktionszahl mit gesteigerter Temperatur (4,2 °K bis 298 °K) in der [001]-Richtung der (100)-Ebene an, während die gleiche Querkontraktion (μ'_{12}) aber in der [011]-Richtung mit gesteigerter Temperatur abfällt. In anschaulicher Form erfolgt durch 9 Polarkoordinatendarstellungen und 6 detaillierte Zahlentabellen eine genaue Übersicht über die wesentlichen Gesetzmäßigkeiten des Elastizitätsverhaltens von Zirkonkarbid hinsichtlich seiner Richtungs- und Temperaturabhängigkeit. Entsprechende Resultate für Urankarbid und Titankarbid werden demnächst publiziert.

Summary

The relatively quick development of new industries requires an equally quick research work on the needed basic materials. In this regard it very often occurs that the valid approximative values for the new materials are not available which however, are indispensable for further development. Thus in future, beside of the ascertainment of relation on temperature for the various characteristic values also the directional relation will be included in standard testing. Especially with mechanical characteristic values the non observation of depending on direction is one of the essential causes for extremely high fluctuations of the reference data at equal temperatures.

Special attention should be paid — also due to extraordinary mechanical properties — to materials like zircon carbide, uranium carbide, titanium carbide etc. For the first very detailed examinations are carried out with respect to the modulus of elasticity E in relation with testing temperature and testing direction. Crystallographic planes up to 14 directions for each are dealt with and a few hundreds of figure results are indicated in a summarizing table. All those results will be obtained for the temperatures of 4,2 °K, 100 °K, 150 °K, 200 °K, 250 °K and 298 °K. For 4,2 °K the modulus E of elasticity varies between 39,036 and 44,631 · 10¹¹ dyn/cm² (these are the values for the direction of the cube edge

and the room diagonales). The modulus of shearing is between 16,110 and 17,969 · 10¹¹ dyn/cm². Thus in direction of modulus E minima is also modulus G maxima, in direction of modulus E maxima is modulus G minima. Also the Poisson value of contraction of diameter depends very closely from the direction in zircon carbide crystal.

With 4,2 °K systematic alterations between 0,1537 and 0,2507 can be proved.

Whereas the modulus E of elasticity (Young's modulus) and the modulus G of shearing decreases with increased testing temperature and this law conformity is valid for all directions in the zircon carbide crystal, the temperature coefficient of the Poisson's ratio depends also in its sign on direction. For instance the Poisson's ratio increases with increased temperature (4,2 °K to 298 °K) in the [001]-direction of (100)-plane whereas the same contraction of diameter (μ'_{12}) decreases with increased temperature in [011]-direction.

In a very displaying way the 9 polar co-ordinates representations together with 6 detailed figure tables give a very exact survey on the essential conformities to law of the behaviour of elasticity of zircon carbide with regard to dependence on direction and temperature. Respective results will be published on uranium carbide and titanium carbide in the very near future.

Résumé

Le développement relativement rapide de nouvelles branches de l'industrie a rendu nécessaire la recherche rapide de matériaux convenant à cet effet. Mais on manque souvent, dans ce domaine, de caractéristiques orientatives valables, ne serait-ce que pour la température ambiante, de matériaux nouveaux indispensables pour que ce développement se poursuive. En plus de la détermination de la relation entre la température et les différentes caractéristiques, la détermination de la relation entre celles-ci et la direction suivie dans la pièce comptera désormais également parmi les essais normalisés. En effet, surtout dans le cas des caractéristiques mécaniques, la non observation de la relation avec la direction est l'une des causes principales de variations souvent extrêmement fortes des caractéristiques à une même température.

En raison de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, des matériaux tels que le carbure de zirconium, le carbure d'uranium, le carbure de titane, etc., acquièrent entre autres une importance particulière. En ce qui concerne le premier de ces matériaux, on étudie sous une forme à la fois générale et détaillée, le module d'élasticité E , le module de cisaillement G et le coefficient de contraction en travers de Poisson μ , en fonction de la température d'essai et de la direction suivie dans la pièce au cours de l'essai. On traite jusqu'à 14 directions par plan cristallographique et on présente plusieurs centaines de résultats sous forme de tableaux. Tous ces résultats sont indiqués pour des températures de 4,2 – 100 – 150 – 200 – 250 et 298 °K. A 4,2 °K, le module d'élasticité E

varie entre 39,036 et $44,631 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (valeurs trouvées pour les directions de l'arête du cube et des diagonales spatiales). Le module de cisaillement est compris entre 16.110 et $17,969 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Par conséquent, on trouve dans la direction des minimums du module E , les maximums du module G et, dans la direction des maximums du module E , les minimums du module G . Le coefficient de Poisson dépend aussi sensiblement de la direction du cristal de carbure de zirconium. On a pu établir des variations systématiques à 4,2 °K, entre 0,1537 et 0,2507.

Alors que le module d'élasticité E (module d'Young) et le module de cisaillement G baissent avec l'élévation de la température d'essai, et que cette règle est valable pour toutes les directions du cristal de carbure de zirconium, le coefficient de température du coefficient de contraction en travers dépend de la direction également pour le signe qui le précède. Par exemple, ce coefficient augmente avec l'élévation de température (4,2 à 298 °K) dans la direction [001] du plan (100), alors que la même contraction en travers (μ'_{12}) diminue dans la direction [011] à mesure que la température s'élève. On donne sous une forme claire, au moyen de 9 diagrammes à coordonnées polaires et de 6 tableaux numériques détaillés, un aperçu exact des principales règles du comportement élastique du carbure de zirconium en fonction de la direction et de la température. Les résultats analogues se rapportant au carbure d'uranium et au carbure de titane feront l'objet d'une prochaine publication.

Literaturverzeichnis

1. Wawra, H. H.; Aluminium 46 (1970), S. 805.
2. Chang, R., u. L. Graham; J. Appl. Phys. 37 (1966), S. 3778

DK 666.763.42 : 66.094.8 : 549.742.121

DEC A 5261

Über die Entsäuerung von stückigem Dolomit

Von G. Balázsovcics, Budapest

Der Zerfall- und Entsäuerungsvorgang der doppelten Karbonate; Vereinfachung des Problems durch Vernachlässigungen; Bestimmung der Schichtdicke des halbentsäuerten Dolomits bis zur Entsäuerung des CaCO_3 -Anteils; die gleichzeitige Entsäuerung von beiden Karbonaten; Berechnung der Entsäuerungszeit.

Dissociation and decomposition process of double carbonates, simplification of the problem by neglect; determination of thickness of layer of the half disacidified dolomite up to the decomposition of the CaCO_3 portion; simultaneous decomposition of both carbonates; calculation of the decomposition time.

Mécanisme de décomposition et de désacidification des carbonates doubles; simplification du problème en négligeant certains facteurs; détermination de l'épaisseur de couche de dolomite à demi désacidifiée jusqu'à la désacidification de la partie CaCO_3 ; désacidification simultanée des deux carbonates; calcul de la durée de désacidification.

Einleitung

Mit der Berechnung der Entsäuerung von stückigen Karbonaten beschäftigen sich zahlreiche Studien (1), (2), (3). Die in diesen Artikeln ausgearbeiteten Zusammenhänge sind nur für den Fall von einfachen Karbonaten – wie z. B. Kalkstein oder Magnesit – gültig.

Es ist im allgemeinen bekannt, daß Dolomit ein doppeltes Karbonat ist: $\text{Mg} \cdot \text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

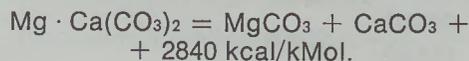
Die das doppelte Karbonat schaffenden Karbonate haben unterschiedliche Dissoziations-temperaturen. Infolgedessen findet die Entsäuerung in zwei Stufen statt. Diese zwei Dissoziationsvorgänge können jedoch in einem gewissen Abschnitt des Brennens – in Abhängigkeit von Stückabmessungen und Erwärmungsumständen im Inneren des Dolomitstückes voneinander getrennt – gleichzeitig vor sich gehen (4).

Darum sind die für die Entsäuerung von einfachen Karbonaten abgeleiteten Formeln beim Dolomitbrennen nur zum Teil anwendbar, und das aufgeworfene Problem erfordert die Aufstellung von einigen zusätzlichen Zusammenhängen.

Damit leicht behandelbare Zusammenhänge erhalten werden können, müssen bei der mathematischen Ableitung – wie es bei der Berechnung der anderen Entsäuerungsvorgänge geschehen ist – vereinfachende Voraussetzungen angenommen werden.

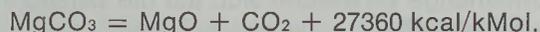
Bestimmung der primär entstehenden halbentsäuerten Dolomitschicht

Im Laufe der Erwärmung des Dolomitstückes erreicht die Steinoberfläche zuerst die Temperatur, bei welcher das doppelte Karbonat in zwei getrennte Karbonate zerfällt (5)



Die Trennung der Karbonate geht jedoch bei der Temperatur vor sich, bei welcher der Druck der Kohlensäure im MgCO_3 den Dissoziationsdruck schon übersteigt.

Deswegen spielt sich die Trennung von Karbonaten gleichzeitig mit der Entsäuerung von MgCO_3 ab



Das entstehende CO_2 -Gas entweicht in die Umgebung, und es bleibt $\text{MgO} + \text{CaCO}_3$ zurück.

Die von 1 kg rohem Dolomit entstehende halbentsäuerte Dolomitmenge ist:

$$\frac{40,32 + 100,09}{184,42} = 0,761 \text{ kg/kg Rohdolomit.}$$

Die entstehende CO_2 -Menge ist:

$$\frac{22,41}{184,42} = 0,121 \text{ Nm}^3/\text{kg Rohdolomit.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion ist:

$$\frac{2840 + 27360}{184,42} = 163,7 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

Die obigen Werte sind theoretisch bestimmt und haben eine Gültigkeit für chemisch reinen Dolomit. In der Praxis können sich diese Werte wegen der verschiedenen Beimengungen ein wenig verändern.

Um eine verhältnismäßig einfache Lösung zu erhalten, muß bei der Berechnung des Entstehungsvorganges von halbentsäuertem Dolomit die zur Temperaturänderung der Reaktionsprodukte benötigte Wärmemenge vernachlässigt werden.

Der dadurch entstehende Fehler ist unbedeutend: Man rechnet mit einer Zerfalltemperatur $\vartheta_z = 720 \text{ }^\circ\text{C}$ für Dolomit und an der Oberfläche beim Anfang der CaCO_3 -Entsäuerung mit einer Temperatur von $\vartheta_D = 820 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei einer linearen Temperaturverteilung wird die mittlere Temperatur der halbentsäuerten Dolomitschicht:

$$\vartheta_m = \frac{820 + 720}{2} = 770 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Die für die Überhitzung der halbentsäuerten Dolomitschicht benötigte Wärmemenge wird:

$$0,761 \cdot (770 - 720) \cdot 0,265 = 10,1 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

Der Wärmeinhaltzuwachs des CO₂-Gases wird:

$$0,121 \cdot (820 - 720) \cdot 0,51 = 6,4 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

Wenn man die zur Überhitzung der Reaktionsprodukte erforderliche Wärmemenge in ein Verhältnis zur Gesamtwärmemenge stellt, ergibt sich ein Fehler von ungefähr

$$\frac{10,1 + 6,4}{10,1 + 6,4 + 163,7} \cdot 100 = 9,2 \text{ } \%$$

Sollten diese 9,2 % der Wärmemenge außer acht gelassen werden, müßte vorausgesetzt werden, daß die an der Dolomitfläche eintretende ganze Wärmemenge bis zur reagierenden Grenzschicht kommt, d. h.

$$\left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)_{x=\xi} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta_Z}{\xi}$$

Die durch die halbentsäuerte Schicht geleitete Wärmemenge verwendet sich auf die Zersetzung des Karbonates.

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta_Z}{\xi} \cdot dt = -W_1 \cdot \rho \cdot d\xi, \tag{1}$$

wobei die Wärmemenge W₁ zweckmäßigerweise als Summe der Wärmetönung und Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte betrachtet wird.

$$W_1 = 163,7 + 10,1 + 6,4 = 180,2 \text{ kcal je kg Rohdolomit.}$$

Wie schon bekannt, erhöht sich am Anfang der Entsäuerung die Oberflächentemperatur.

Diese Temperaturerhöhung bzw. die Erhöhung des Unterschiedes von (ϑ₀ - ϑ_Z) ändert sich ungefähr linear mit dem Eindringen der reagierenden Schicht (2).

Wenn die Oberflächentemperatur die Dissoziationstemperatur des CaCO₃ erreicht, wird die Eindringtiefe ξ₁.

Abb. 1 ergibt:

$$\vartheta_0 - \vartheta_Z = (\vartheta_D - \vartheta_Z) \cdot \frac{\xi}{\xi_1} \text{ }^\circ\text{C.} \tag{2}$$

Man substituiert diesen Zusammenhang in der Gleichung 1, ferner integriert man zwischen t = 0 ~ t₁ und ξ = 0 ~ ξ₁, und es ergibt sich:

$$t_1 = \frac{W_1 \cdot \rho}{\lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)} \cdot \xi_1^2 \text{ } \text{h.} \tag{3}$$

Diese Formel bestimmt den Zeitpunkt, bei welchem die Dissoziation des CaCO₃ an der Oberfläche beginnt.

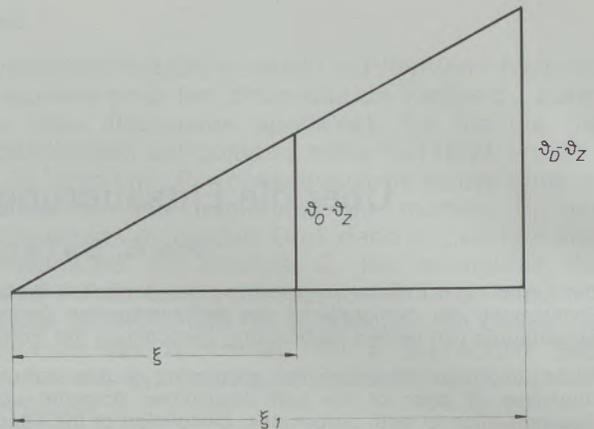


Abb. 1

Die Gestaltung des Temperaturunterschiedes im halbentsäuerten Dolomitstück zwischen der Oberfläche und der reagierenden Schicht während der ersten Brennperiode

Dieser Zeitpunkt hängt von den Erwärmungsbedingungen ab. Aus dem Gleichgewicht des Wärmeüberganges des umgebenden heißen Rauchgases oder des glühenden Kokes und der fortgeleiteten Wärmemenge kann man die Eindringtiefe ξ₁ bestimmen.

$$\alpha \cdot (\vartheta_U - \vartheta_D) = \lambda_1 \cdot \frac{\vartheta_D - \vartheta_Z}{\xi_1}$$

wovon

$$\xi_1 = \frac{\lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)}{\alpha \cdot (\vartheta_U - \vartheta_D)} \text{ } \text{m.} \tag{4}$$

Der obige Ausdruck ist in Gleichung 3 eingesetzt.

$$t_1 = \frac{W_1 \cdot \rho \cdot \lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)}{\alpha^2 \cdot (\vartheta_U - \vartheta_D)^2} \text{ } \text{h.} \tag{5}$$

Die gleichzeitige Entsäuerung von MgCO₃ und CaCO₃

Wenn die auf Grund Gleichung 4 sich ergebende Schichtdicke kleiner als die Hälfte des Dolomitstückes ist, d. h. ξ₁ < b, folgt die gleichzeitige Entsäuerung beider Karbonate im nächsten Zeitabschnitt.

Diese gleichzeitige Dissoziation hält an, bis die innere halbentsäuerte Grenzschicht die Mitte des Dolomitstückes erreicht.

Die Entsäuerung der reagierenden CaCO₃-Schicht (Dicke von d_χ) sei in der Tiefe χ der Stückoberfläche. Von dieser Schicht wird die dissoziierende und zerfallende Karbonatschicht (Dicke dξ) in einer Entfernung von ξ sein.

Abb. 2 veranschaulicht den sich abspielenden Vorgang.

Die Wärmetönung der Dissoziation von CaCO₃ ist

$$\frac{42520}{184,42} = 230,6 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

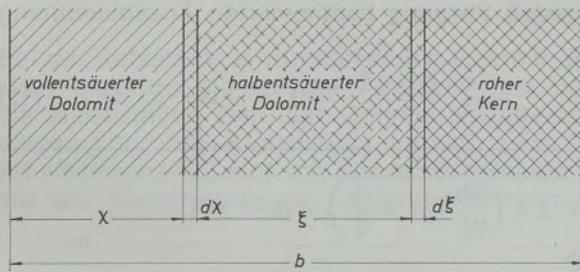


Abb. 2
Gleichzeitige Dissoziation von $MgCO_3$ und $CaCO_3$ im Dolomitstück

Die Summe der aus beiden Dissoziationen entstehenden CO_2 -Menge ist $2 \cdot 0,121 = 0,242 \text{ Nm}^3$ je kg Rohdolomit.

Die Überhitzungswärme des CO_2 -Reaktionsproduktes wird bei einer Oberflächentemperatur von $1100^\circ C$

$$0,121 \cdot (1100 - 900 + 1100 - 720) \cdot 0,52 = 36,5 \text{ kcal je kg Rohdolomit.}$$

Die Menge von vollentsäuertem Dolomit ist:

$$\frac{40,32 + 56,08}{184,42} = 0,522 \text{ kg/kg Rohdolomit.}$$

Bei der Bestimmung des Wärmeinhaltes von festen Reaktionsprodukten nimmt man eine Verteilung von etwa je 50 % zwischen dem voll- und halbentsäuerten Dolomit an.

$$\begin{aligned} & \frac{0,522 \cdot \left(\frac{1100 + 900}{2} - 900 \right) \cdot 0,265}{2} + \\ & + \frac{0,761 \cdot (770 - 720) \cdot 0,265}{2} = \\ & = 12 \text{ kcal/kg Rohdolomit.} \end{aligned}$$

Wenn man voraussetzt, daß die durch die vollentsäuerte Schicht geleitete ganze Wärmemenge zur dissoziierenden $CaCO_3$ -Schicht ankommt, dann wird der dadurch entstehende Fehler wie folgt:

$$\frac{12 + 36,5}{12 + 36,5 + 230,6 + 163,7} \cdot 100 = 8,7 \%$$

Setzt man diesen Fehler voraus, so ergibt sich:

$$-\lambda_2 \cdot \frac{\vartheta_O - \vartheta_D}{\chi} \cdot dt = -W_1 \cdot \rho \cdot d\xi - W_2 \cdot \rho \cdot d\chi \quad [6]$$

In dieser Periode ist es regelmäßig, daß die Oberflächentemperatur im Laufe des Brennens zunimmt. Damit verändert sich auch der Temperaturunterschied: $(\vartheta_O - \vartheta_D)$.

Die Änderung des Temperaturunterschiedes im Zusammenhang mit Schichtdicke χ ist in Abb. 3 gezeigt.

Bis sich die Oberflächentemperatur von ϑ_D auf ϑ_{Omax} erhöht, ändert sich der Wert χ von 0 auf χ_1 . Der Temperaturunterschied gestaltet sich gemäß Abb. 3.

$$\vartheta_O - \vartheta_D = (\vartheta_O - \vartheta_D)_{max} \cdot \frac{\chi}{\chi_1} \dots \dots \dots ^\circ C.$$

[7]

Während dieser Zeit (t_2) verändert die halbentsäuerte Schicht ihre Lage und Ausbreitung. Der aus dem Gesichtspunkt der Wärmeleitung maßgebende Wert ist die Schichtstärke. Die Schichtstärke am Beginn dieses Entsäuerungsabschnittes ist ξ_1 .

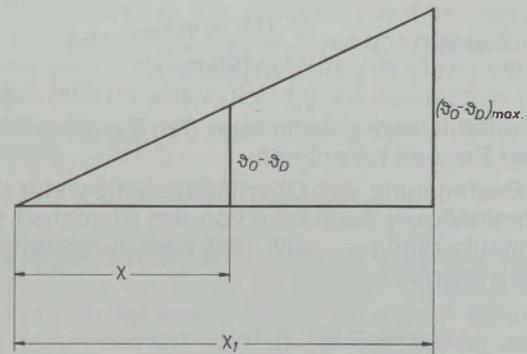


Abb. 3

Die Ausbildung des Temperaturunterschiedes zwischen der Oberfläche und der reagierenden $CaCO_3$ -Schicht

Am Ende dieser Periode wird die Schichtstärke $(b - \chi_1)$, da in diesem Moment die Dissoziation des $MgCO_3$ beendet ist.

Wenn man die obigen Grenzen berücksichtigt und die Gleichung 7 in die Gleichung 6 einsetzt, bekommt man:

$$\begin{aligned} \int_0^{t_2} dt = & \frac{\rho \cdot \chi_1}{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)_{max}} \cdot \left(W_1 \cdot \int_{\xi_1}^{b - \chi_1} d\xi + \right. \\ & \left. + W_2 \cdot \int_0^{\chi_1} d\chi \right). \end{aligned}$$

Man integriert die obige Gleichung zwischen den bestimmten Grenzen und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} t_2 = & \frac{\rho \cdot \chi_1}{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)_{max}} \cdot \\ & [W_1 \cdot (b - [\chi_1 + \xi_1]) + W_2 \cdot \chi_1] \dots \dots \dots h. \end{aligned} \quad [8]$$

In dieser Formel sind zwei Unbekannte: t_2 und χ_1 . Damit eine eindeutige Lösung erhalten wird, braucht man noch einen Zusammenhang. Dies ist durch den Zusammenhang der Wärmeleitung zwischen den dissoziierenden Schichten von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ gegeben.

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\vartheta_D - \vartheta_Z}{\xi} \cdot dt = -W_1 \cdot \rho \cdot d\xi.$$

Den obigen Zusammenhang integriert man zwischen den Grenzen von $t = 0 \sim t_2$ und $\xi = \xi_1 \sim (b - \chi_1)$, da man $\vartheta_D - \vartheta_Z$ im Inneren des Dolomitstückes als konstant betrachten kann, und es ergibt sich:

$$t_2 = \frac{W_1 \cdot \rho}{2 \cdot \lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)} \cdot [(b - \chi_1)^2 - \xi_1^2] \dots \text{h.} \quad [9]$$

Aus der Identität der Gleichungen 8 und 9 ist der Wert von χ_1 bestimmbar:

$$\chi_1 = \frac{-(A + 1) \cdot b + \xi_1 \pm \sqrt{[b \cdot (A + 1) - \xi_1]^2 + 2A \left(\frac{W_2}{W_1} - 1 - \frac{A}{2}\right) \cdot (b^2 - \xi_1^2)}}{2 \frac{W_2}{W_1} - 2 - A} \dots \text{m,}$$

wobei $A = \frac{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)_{\max.}}{\lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)}$ ist. [10]

In Kenntnis von χ_1 kann man den Zeitbedarf (t_2) dieser Periode berechnen.

Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur des Dolomitstückes kann man von der Gleichheit der Wärmeübergangs- und Wärmeleitungsverhältnisse ausgehen.

$$\alpha \cdot (\vartheta_U - \vartheta_O) = \lambda_2 \cdot \frac{\vartheta_O - \vartheta_D}{\chi}$$

Die zum Wert von $(\vartheta_O - \vartheta_D)_{\max.}$ gehörende Oberflächentemperatur ist

$$\vartheta_O = \frac{\frac{\alpha}{\lambda_2} \cdot \chi_1 \cdot \vartheta_U + \vartheta_D}{1 + \frac{\alpha}{\lambda_2} \cdot \chi_1} \dots \text{°C.} \quad [11]$$

Der dritte Abschnitt der Dissoziation

Nach der Beendigung der Dissoziation von MgCO_3 entspricht der Vorgang der Entsäuerung des einfachen Karbonates.

Der den Vorgang bestimmende Zusammenhang ist:

$$-\lambda_2 \cdot \frac{\vartheta_O - \vartheta_D}{\chi} \cdot dt = -W_2 \cdot \rho \cdot d\chi. \quad [12]$$

Die Brenndauer bis zum vollkommenen Ausbrennen – z. B. im Falle der konstanten Oberflächentemperatur – gestaltet sich wie folgt:

$$\int_0^{t_3} dt = \frac{W_2 \cdot \rho}{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)} \cdot \int_{\chi_1}^b \chi \cdot d\chi$$

wovon

$$t_3 = \frac{W_2 \cdot \rho}{2\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)} \cdot (b^2 - \chi_1^2) \dots \text{h sind.} \quad [13]$$

Der Brennzeitbedarf des gesamten Entsäuerungsvorganges ist

$$T = t_1 + t_2 + t_3 \dots \text{h.}$$

Im Interesse der verhältnismäßig einfach zu behandelnden Ergebnisse hat die oben ausgearbeitete Lösung nur für die Entsäuerung der plattenförmigen Dolomitsteine Gültigkeit. Die praktische Steinform weicht jedoch davon ab. Da der Entsäuerungsvorgang beim Dolomitbrennen mit dem anderer Karbonatbrennen im Charakter identisch ist, kann man die bei anderen Karbonatbrennen üblichen Formfaktoren verwenden (1)

$$T_{\text{Stein}} = F \cdot T \dots \text{h.}$$

Formelzeichen

Zeichen	Dimension	Bedeutung
2b	m	Dicke des Dolomitstückes
F	–	Formfaktor
t, T	h	Zeitdauer
W ₁	kcal/kg Rohdolomit	Dissoziationswärme von MgCO ₃
W ₂	kcal/kg Rohdolomit	Dissoziationswärme von CaCO ₃
α	kcal/m ² h °C	Wärmeübergangszahl
ϑ _O	°C	Oberflächentemperatur
ϑ _D	°C	Dissoziationstemperatur von CaCO ₃
ϑ _m	°C	mittlere Temperatur
ϑ _Z	°C	Zerfallstemperatur von Dolomit
ϑ _U	°C	Umgebungstemperatur
λ ₁	kcal/m h °C	Wärmeleitzahl von halbentsäuertem Dolomit
λ ₂	kcal/m h °C	Wärmeleitzahl von vollentsäuertem Dolomit
ξ	m	Schichtstärke von halbentsäuertem Dolomit
χ	m	Schichtstärke von vollentsäuertem Dolomit
ρ	kg/m ³	Dichte von Rohdolomit

Zusammenfassung

Bei der Entsäuerung von stückigem Dolomit entsteht meistens ein solcher Abschnitt, bei dem die Dissoziation der den Dolomit schaffenden beiden Karbonate gleichzeitig vor sich geht. Die Arbeit beschäftigt sich mit diesem Problemkreis: mit der Bestimmung der Anfangsbedingungen

dieser Periode und mit dem Ablauf dieses Vorganges. Die abgeleiteten Zusammenhänge sind für plattenförmigen Dolomitstein gültig. Die praktische Steinform kann man — wie es z. B. auch beim Kalkbrennen üblich ist — mittels entsprechender Formfaktoren berücksichtigen.

Summary

At the decomposition of lumpy dolomite for the most cases such period will enter at which the dissociation of both carbonates forming the dolomite occurs at the same time. These comments treat afore subject; namely determination of the initial conditions of this period

and the course of this process. The demonstrated formulas are valid for the plate-shaped dolomite stone only. The effective shape of stone can be taken into consideration by the respective form factors as it is for instance also usual with lime burning.

Résumé

Lors de la désacidification de la dolomie en morceaux, il apparaît généralement un stade où la dissociation des deux carbonates constituant la dolomie évolue simultanément. On a examiné dans ce travail les problèmes suivants: détermination des conditions d'apparition de ce stade et étude de l'évolution de ce phénomène. Les

relations trouvées sont valables pour une roche dolomitique en forme de plaque. On peut tenir compte de la forme réelle, de même qu'on le fait généralement lors de la calcination de la chaux, en utilisant des facteurs de forme appropriés.

Literaturverzeichnis

1. Wuhrer, J., u. G. Radermacher; Mathematische Behandlung des Problems der Entsäuerung von stückigen Karbonaten; Chemie-Ingenieur-Technik, 1956, S. 328 bis 336.
2. Balázsovics, G.; Vereinfachte Berechnung der Entsäuerungszeit beim Kalkbrennen; Radex-Rundschau, 1959, S. 492–500.
3. Balázsovics, G.; Wärmefortpflanzung durch die äußere Metalloxydschicht bei der Dissoziation von stückigen Karbonaten; Radex-Rundschau, 1959, S. 714–721.
4. Lahl, W.; Über die Verteilung der Restkohlenensäure im gebrannten Kalk, Magnesit und Dolomit; Tonindustrie-Zeitung, Zbl. 1956, S. 76–78.
5. Anhaltszahlen für die Wärmewirtschaft, 1957, S. 346.

DK 543.423.062 : 620.184 : 666.3.037.5 : 669.018.95

Die Analyse von Oxid-Karbid-Cermets mit der Makrosonde

Von M. Grasserbauer, Wien

Aus dem Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie
der Technischen Hochschule Wien

Es wird die quantitative Vollanalyse von Oxid-Karbid-Cermets mit Hilfe einer Makrosonde beschrieben; die in den Cermets enthaltenen Elemente Titan, Aluminium, Molybdän, Nickel, Kohlenstoff und Sauerstoff können zerstörungsfrei mit guter Genauigkeit bestimmt werden.

This report describes the quantitative analysis of oxide-carbide-cermets with an electron-macroprobe-analyzer; all elements of the cermets — that is Titanium, Aluminium, Molybdenum, Nickel, Carbon and Oxygen — can be determined with good accuracy without destroying the sample.

On décrit l'analyse quantitative complète de cermets d'oxyde-carbure au moyen d'une macrosonde électronique; les teneurs en éléments titane, aluminium, molybdène, nickel, carbone et oxygène, peuvent être déterminées avec une bonne précision.

1. Einführung

Für die spanabhebende Bearbeitung von Werkstücken werden im wesentlichen drei Gruppen von Werkstoffen eingesetzt: die Hartmetalle, die Schnellarbeitsstähle und die oxidische Schneidkeramik.

Die oxidische Schneidkeramik stellt die Ausgangsbasis für die Entwicklung der Karbid-Oxid-Cermets dar. Diese moderne Werkstoffgruppe weist bei Beibehaltung der vorteilhaften Verschleißigenschaften der oxidischen Schneidkeramik hohe Zähigkeit und gute Temperaturwechselbeständigkeit auf.

Aus der breiten Palette der möglichen Kombinationen von einem Oxid, einem oder mehreren Karbiden und einem metallischen Binder scheint das System TiC - Mo₂C - Al₂O₃ - Ni gute anwendungstechnische Eigenschaften zu versprechen. Als Ausgangsprodukte für die Herstellung dieses Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffes dienen die reinen Pulver von Tonerde, Karbonylnickel und Karbidmischkristallen des Systems TiC - Mo₂C mit bestimmter Zusammensetzung. Diese Pulver werden durch Mahlen zerkleinert und homogenisiert (Mahldauer ca. 60 Stunden).

Die Verarbeitung des homogenen Pulvergemisches zu kompakten Werkstücken erfolgt nach einer drucklosen Vorsinterung bei 1000 °C durch Drucksinterung (250 atü, 1800 °C, 20 min). Bei der verwendeten Sintertemperatur tritt bereits der Metallbinder als flüssige Phase auf. Auf diese Weise können praktisch porenfreie, sehr harte und verschleißfeste Körper erzeugt werden, was besonders vorteilhaft bei der Herstellung von Ziehsteinen, Ziehmatrizen, Mahlkugeln usw. ist (1).

Die Gefügestruktur des auf diese Weise erzeugten Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffes ist in Abb. 1 an Hand einer Mikrosondenaufnahme

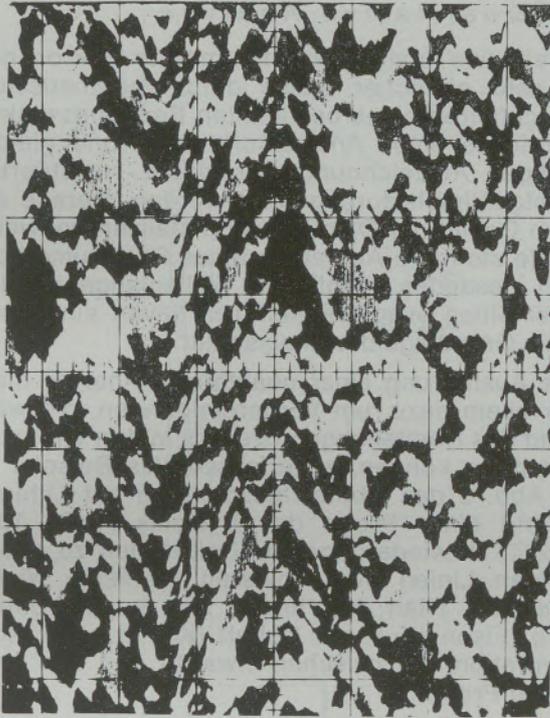
aufgezeigt. Die Phasen von Al₂O₃ und des TiC - Mo₂C - Mischkristalls sowie die Nickelbinderphasen weisen eine Größe von etwa 2–5 µm auf.

Die technologischen Eigenschaften dieser Werkstoffe hängen natürlich sehr stark von der Zusammensetzung des Werkstoffes ab. Aus diesem Grund stellt die Analyse der Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffe einen wichtigen Schritt sowohl in der Entwicklung als auch in der Produktion dieser Stoffe dar.

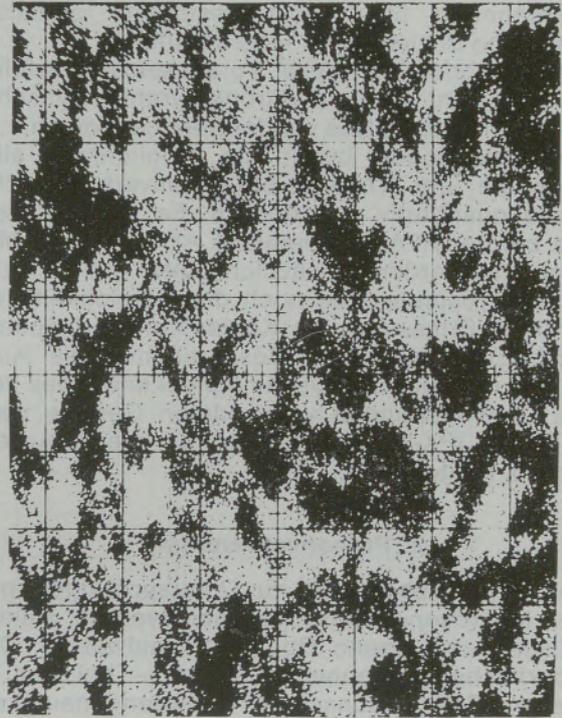
Die naßchemischen Analysenverfahren bereiten erhebliche Schwierigkeiten, da diese Werkstoffe chemisch äußerst resistent sind. Für die wichtige Bestimmung des Gehaltes des Nickelbinders ergibt sich als beste Methode das eher aufwendige Verfahren der Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom und das Aufschließen des Rückstandes mit Kaliumpyrosulfat. Aus der Aufschlußlösung kann Nickel durch Fällung mit Diacetyldioxim bestimmt werden (1).

Zur Ermittlung des für die anwendungstechnischen Eigenschaften sehr bedeutenden Kohlenstoffgehaltes steht mit der Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom unter Kupferzusatz und anschließender relativkonduktometrischer Bestimmung des entstehenden Kohlendioxids in der Wösthoff-Apparatur eine besonders einfache und überdies sehr genaue und schnelle Methode zur Verfügung.

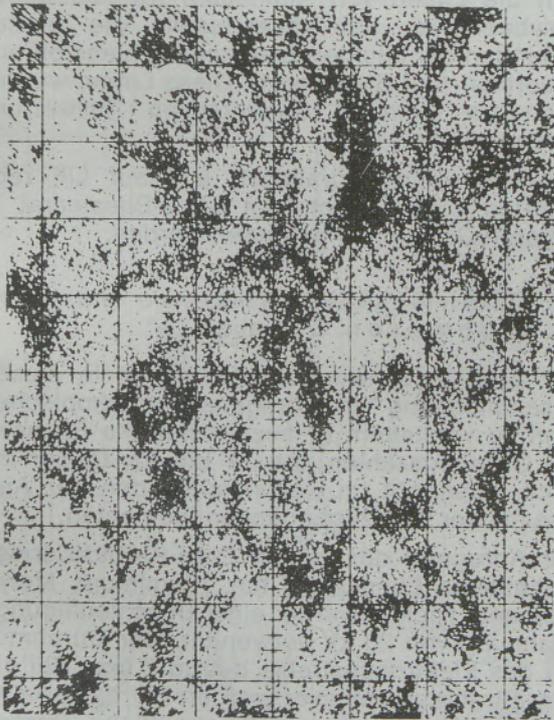
Die Bestimmung der in den Proben enthaltenen Elemente Nickel, Aluminium, Titan und Molybdän kann auch unter Verwendung einer RFA durchgeführt werden. Dieses Analysenverfahren, das in der modernen Werkstoffkontrolle so außerordentlich gut eingeführt ist, bietet aber keine Möglichkeit, Kohlenstoff und Sauerstoff direkt zu bestimmen. Vor allem wäre es wünschenswert, auch den Gehalt der Probe an Sauerstoff, für den es nur sehr wenige Bestimmungsmethoden gibt, als direktes Analyseergebnis — also ohne



a
Rückstreuerelektronenbild
schwarz: Al_2O_3 — grau: $\text{TiC-Mo}_2\text{C}$ — weiß: Nickel



b
 $\text{AlK}\alpha$



c
 $\text{TiK}\alpha$



d
 $\text{NiK}\alpha$

Abb. 1

Mikrosondenscanningbilder von Oxid-Karbid-Cermets
Vergrößerung $2000\times$ ($1\text{ cm} = 5\ \mu\text{m}$)

Umrechnung über nicht gesicherte stöchiometrische Beziehungen – zu erhalten.

Als Methode, die diese Voraussetzung erfüllt, bietet sich die elektronenstrahlanalytische Durchschnittsanalyse mit der Makrosonde an.

Die Makrosonde bietet die Möglichkeit, alle Elemente der Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffe quantitativ zu erfassen. Es können also wie bei der RFA die Elemente Al, Ni, Ti und Mo bestimmt werden. Zusätzlich bietet der Einsatz der Makrosonde aber noch die Möglichkeit der direkten Erfassung von Kohlenstoff und Sauerstoff. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaues und der Analysenmöglichkeiten des für die Untersuchungen verwendeten Gerätes vom Typ Jeol JPX-3 wurde bereits in früheren Arbeiten (2), (3) gegeben.

2. Probenvorbereitung

Festkörperproben, die zu Untersuchungen mit der Makrosonde herangezogen werden sollen, müssen eine ebene Oberfläche aufweisen. Die Oberflächenunebenheiten sollen – bei der in diesem Fall gewünschten Analysengenauigkeit – kleiner als 1 μm sein.

Von dem beim Drucksintern erhaltenen zylindrischen Probekörper wurde zuerst eine mehrere Millimeter starke Oberflächenschicht abgeschliffen. Die Politur der Oberfläche erfolgte mit Diamantpaste fallender Körnung bis zu einer Korngröße von 0,25 μm .

Für den Meßvorgang wurde die Probe mit Woodschem-Metall in einen Probenträger der Makrosonde eingebettet.

Die Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffe weisen auf Grund ihres Nickel- und Karbidgehaltes eine genügende elektrische Leitfähigkeit auf, um eine Bedampfung der Probenoberfläche zu erübrigen.

3. Die Möglichkeiten der Analyse und Ergebnisse

Für die Untersuchungen standen zwei Serien von Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffen zur Verfügung.

Beide Serien enthielten etwa 7 bis 10 % Nickel und hatten jeweils einen Aluminiumgehalt von 10 bis 42 %.

Die beiden Probenserien unterschieden sich vor allem im Gehalt an Titan und Molybdän. Serie 1 bestand aus Proben mit geringem Molybdängehalt (1,8 bis 5,6 %) und hohem Titangehalt (14 bis 43 %). Serie 2 wies hingegen einen wesentlich höheren Molybdängehalt (4 bis 22 %) und dafür einen niedrigeren Titangehalt (5 bis 33 %) auf.

Alle Proben sowie deren analytische Daten wurden vom Institut für Anorganische Technologie der TH Wien zur Verfügung gestellt. *

3.1 Qualitative Analyse

Qualitative Analysen können mit der Makrosonde in sehr einfacher Weise durch automatisches Durchfahren eines bestimmten Beugungswinkelbereiches eines Analysatorkristalls und gleichzeitiger Aufzeichnung der dabei registrierten Röntgenlinien durchgeführt werden. Gerade auf dem Gebiet der Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffe stellt die Aufnahme eines Spektrums über den gesamten möglichen Wellenlängenbereich oder einen ausgewählten Teil davon eine wertvolle Grundlage der Analyse dar.

Die Ausführung einer qualitativen Analyse dient vor allem dazu, um Verunreinigungen, die während des Herstellungsprozesses in den Werkstoff gelangen können, zu erfassen. Als Beispiel ist in Abb. 2 das Übersichtsspektrum auf Lithiumfluorid einer Probe des Systems Al_2O_3 -TiC-Mo₂C - Ni wiedergegeben. Neben den zu erwartenden Linien der schweren Elemente Nickel ($K\alpha$) und Titan ($K\alpha$) finden sich auch Wolfram ($L\alpha$), Eisen ($K\alpha$) und Kobalt ($K\alpha$) in einer Konzentration, die zwischen etwa 0,1 und 1 % liegt, in der Probe.

Das Übersichtsspektrum der gleichen Probe auf Mica-Bleistearat, das die längerwellige Röntgenstrahlung und höhere Ordnungen der kurzwelligen Strahlung enthält, ist in Abb. 3 wiedergegeben.

In dem langwelligen Teil des Spektrums finden sich die Linien von Aluminium ($K\alpha$ auf Mica), Molybdän ($L\alpha$ auf Mica) sowie die breiten K-Banden der leichten Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff (auf Bleistearat). Diese Linien werden auch zur weiteren quantitativen Auswertung herangezogen.

Daneben können praktisch alle auf LiF registrierten Linien auch auf Mica-Bleistearat in höheren Ordnungen gefunden werden.

3.2 Quantitative Analyse der „schweren Elemente“

Der Begriff „schwere Elemente“ ist in diesem Zusammenhang in röntgenspektroskopischem Sinn zu verstehen. Er bezeichnet alle Elemente mit Ordnungszahlen von 11 bis 92. Dieser Bereich entspricht im wesentlichen den der Analyse mit der RFA zugänglichen Elementen.

Zur Anregung der in den Oxid-Karbid-Cermets enthaltenen Elemente Titan, Aluminium, Molybdän und Nickel wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Der Durchmesser des Elektronenstrahls betrug 2 mm. Bei diesem Strahldurchmesser werden bei der Analyse der Cermets, deren durchschnittliche Phasen-

* Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Technologie der Technischen Hochschule Wien, Herrn Professor Dr. phil. nat. R. Kieffer, sowie seinen Mitarbeitern Doktor techn. W. Wruß und Dipl.-Ing. F. Nemeth sei dafür der Dank ausgesprochen.

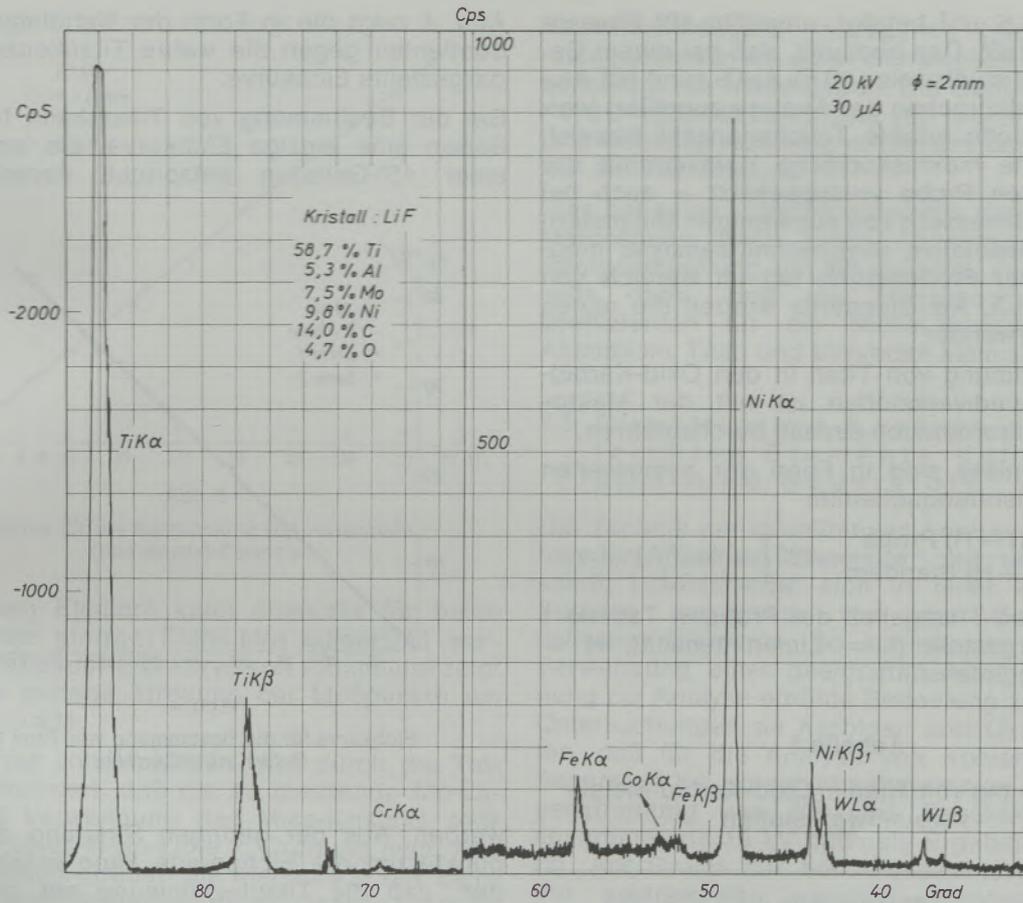


Abb. 2
Übersichtsspektrum eines Oxid-Karbid-Cermets unter Verwendung von Lithiumfluorid als Analysatorkristall

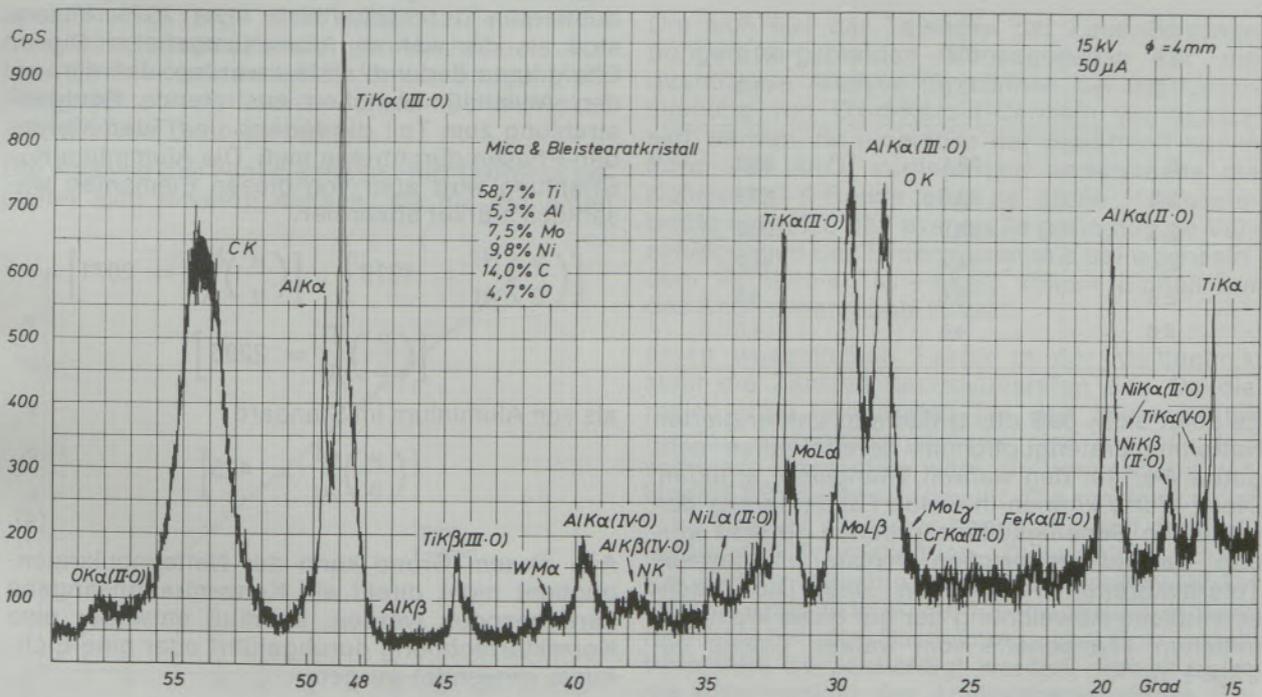


Abb. 3
Übersichtsspektrum eines Oxid-Karbid-Cermets unter Verwendung eines Mica-Bleistearatkrystalls

fläche 2 – 5 μm^2 beträgt, ungefähr 10^6 Phasenflächen erfaßt. Das bedeutet, daß bei einem Gehalt von beispielsweise 10 % Al_2O_3 rund 10^5 Aluminiumoxidkörnchen der Analyse zugeführt werden. Die hohe erfaßte Teilchenanzahl beweist, daß – eine makroskopische Homogenität der untersuchten Probe vorausgesetzt – auch bei Strahldurchmessern von nur wenigen Millimetern eine repräsentative Durchschnittsanalyse möglich ist. Der Probenstrom lag im Bereich von 20 bis 50 μA . Als Standards wurden die reinen Metalle verwendet.

Die Bestimmung von Titan in den Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffen ist mit der Makrosonde außerordentlich einfach durchzuführen.

Die Ergebnisse sind in Form der gemessenen Nettoimpulsratenquotienten

$$\left[\frac{(I - H) \text{ Probe}}{(I - H) \text{ Standard}} \cdot 100 \right] = k_{\text{Ti}} (\%)$$

dem wahren Titangehalt der Probe in Tabelle 1 gegenübergestellt (I = Linienintensität, H = Hintergrundintensität).

Tabelle 1

Bestimmung von Titan in Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffen

Probe	Titangehalt (%)	k_{Ti} (%)
1.1	43,2	42,7
1.2	36,0	33,9
1.3	27,2	27,5
1.4	21,0	20,8
1.5	13,8	13,5
2.1	33,1	33,0
2.2	28,8	27,9
2.3	23,9	23,2
2.4	14,4	13,2
2.5	9,6	9,0
2.6	4,8	4,0

Es zeigt sich, daß die einfachen, unkorrigierten Nettoimpulsratenquotienten bereits einen sehr guten Wert für den wahren Titangehalt ergeben. Diese Werte können in vielen Fällen bereits den gestellten Genauigkeitsansprüchen gerecht werden, da bei technischen Proben oft gewisse Toleranzbreiten vorgegeben sind. Die durchschnittliche Abweichung der auf diese Weise ermittelten Titangehalte vom wahren Gehalt beträgt 1 %.

Wenn dieser Fehler der Bestimmung zu groß ist, kann die Genauigkeit der Titananalyse durch die Verwendung von Eichkurven gesteigert werden.

Abb. 4 zeigt die in Form der Nettoimpulsratenquotienten gegen die wahre Titankonzentration dargestellte Eichkurve.

Bei der Bestimmung von Titan kann für beide Serien eine einzige Eichkurve, die annähernd einer 45°-Geraden entspricht, herangezogen

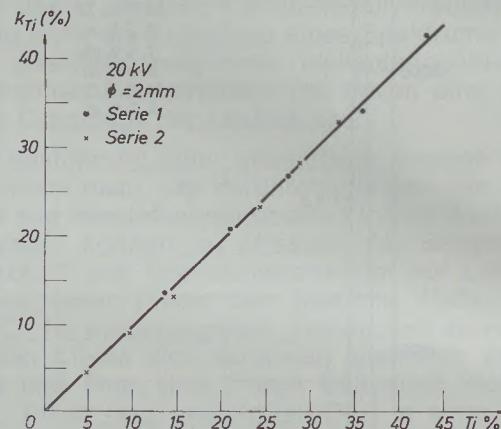


Abb. 4

Eichkurve für die Bestimmung von Titan in Oxid-Karbid-Cermets

werden. Aus der geringen Streuung der Meßpunkte um die Eichgerade kann ersehen werden, daß die Titanbestimmung mit guter Genauigkeit durchgeführt werden kann.

Die Analyse von Aluminium in Oxid-Karbid-Cermets unterscheidet sich insofern von der Titanbestimmung, als die Nettoimpulsratenquotienten durchschnittlich etwa 20 % kleiner sind als die wahren Aluminiumgehalte. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, daß die von den Aluminiumkörnchen austretende Röntgenstrahlung zum Teil die Nickel- und Titan-Molybdän-Phasen durchtreten muß. Die Aluminium-K α -Strahlung wird aber von diesen Elementen wesentlich stärker absorbiert

$$\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Al}}^{\text{Ni}} = 4619 \right], \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Al}}^{\text{Mo}} = 2071 \right],$$

$$\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Al}}^{\text{Ti}} = 2295 \right]$$

als von Aluminium im Standard

$$\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 425 \right]$$

(4).

Aus diesem Grund kann der Nettoimpulsratenquotient nicht direkt als Konzentrationsangabe herangezogen werden. Es muß entweder eine Korrekturrechnung durchgeführt oder eine Eichkurve verwendet werden.

Die Eichkurve für die Bestimmung von Aluminium in Oxid-Karbid-Cermets ist in Abb. 5 wiedergegeben.

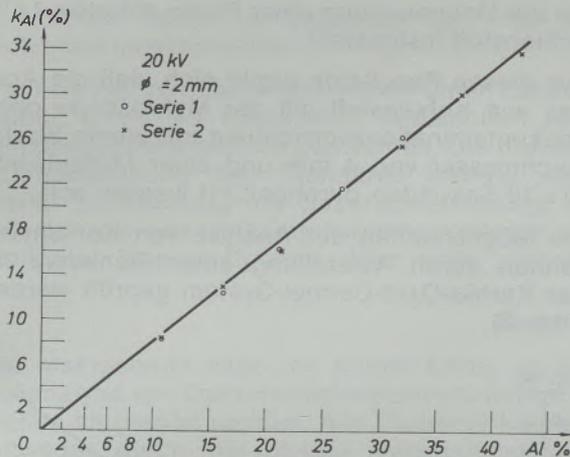


Abb. 5

Eichkurve für die Bestimmung von Aluminium in Oxid-Karbid-Cermets

Bei diesem Element kann ebenfalls für beide Serien eine einzige Eichkurve aufgestellt werden. Auch bei der Eichkurve von Aluminium zeigt sich eine geringe Streuung der Meßpunkte um die Eichgerade.

Die Analyse von Molybdän wird durch die Tatsache erschwert, daß die zu messende Mo-L α -Linie bei Verwendung des Mica-Kristalls sehr nahe bei einer Ti-K α -Linie 2. Ordnung liegt. Aus diesem Grund streuen die Meßpunkte der Eichkurve wesentlich stärker um die Gerade (Abb. 6). Bei sehr hohen Titangehalten (etwa über 30 %) ist eine quantitative Analyse, die den üblichen Genauigkeitsansprüchen gerecht wird, bei Verwendung des Mica-Kristalls in einem Planspektrometer nicht mehr möglich. Die Verwendung eines Quarzkristalls, der ein höheres Auflösungsvermögen ausweist, für die Beugung der Röntgenstrahlung würde diese Schwierigkeit zum größten Teil beseitigen.

Die Analyse des Nickelgehaltes der Cermets gestaltet sich insofern einfach, als die auf einen

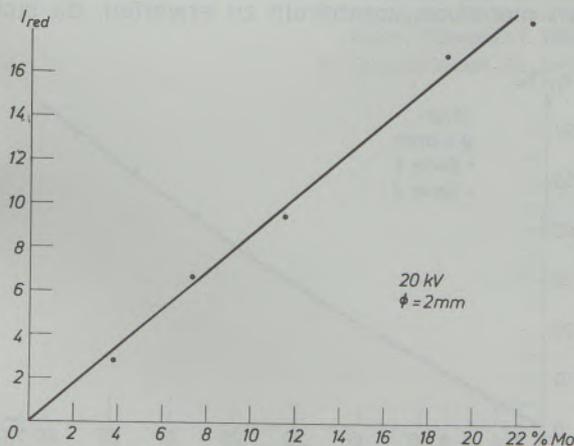


Abb. 6

Bestimmung von Molybdän in Oxid-Karbid-Cermets (I_{red} = Impulsraten pro Mikroampere Probenstrom)

Reinnickelstandard bezogenen Nettoimpulsratenquotienten mit guter Genauigkeit die Nickelkonzentration wiedergeben. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von Nickel ohne weitere Korrekturrechnung entspricht der Genauigkeit der Titananalyse.

Dies hat seine Ursache einerseits darin, daß die Makrosonde einen hohen Abnahmewinkel der Röntgenstrahlung von 40° aufweist, und andererseits darin, daß die Massenschwächungskoeffizienten für die Nickel-K α -Strahlung in Aluminium, Titan und Molybdän klein sind.

3.3 Quantitative Analyse der leichten Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff

Die Technik der quantitativen Analyse der sogenannten „leichten Elemente“ mit der Makrosonde unterscheidet sich in einer Reihe von Punkten wesentlich von der Bestimmung schwerer Elemente: So kommt vor allem der Verwendung einer geeigneten Anregungsspannung zur Analyse erhöhte Bedeutung zu. Frühere Untersuchungen an Karbiden und Oxiden zeigten, daß für die Analyse von Kohlenstoff und Sauerstoff bei einem Abnahmewinkel der Röntgenstrahlung von 40° eine Beschleunigungsspannung von 15 kV optimale Ergebnisse liefert (3). Auf Grund der hohen Massenschwächung der austretenden weichen Röntgenstrahlung durch die Matrix müssen hohe Elektronenstrahlintensitäten zur Analyse verwendet werden. Die geeigneten Werte liegen bei Probenströmen von ca. 50 μ A.

Die sich aus der Tatsache der Linienverschiebungen ergebenden Konsequenzen für die quantitative Analyse (5) können bei der Untersuchung von Oxid-Karbid-Cermets vernachlässigt werden, da einerseits der Sauerstoff nur in Form von Al₂O₃ vorliegt und andererseits die Kohlenstoff-K-Bande eine so große Halbwertsbreite aufweist, daß eventuelle geringfügige Verschiebungen des Linienmaximums bei wechselndem Verhältnis TiC – Mo₂C keinen Einfluß auf das Analyseergebnis zeigen.

Einen wesentlichen Faktor in der Meßtechnik stellt die Zählzeit der Impulsraten dar. Da die registrierten Intensitäten bei den leichten Elementen wesentlich geringer sind als bei den schweren Elementen, wäre die Verwendung von langen Zählzeiten erwünscht. Die maximal mögliche Zählzeit wird aber begrenzt durch das Auftreten der Kontamination. Diese Abscheidung von Crackprodukten des Diffusionspumpenöls auf der Auftreffstelle des Elektronenstrahls muß natürlich bei der Bestimmung von Kohlenstoff besonders berücksichtigt werden. Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit des Analyseergebnisses von Kohlenstoff (Nettoimpulsratenquotient in Prozent) für zwei Cermets bei jeweils zwei verschiedenen Elektronenstrahldurchmessern.

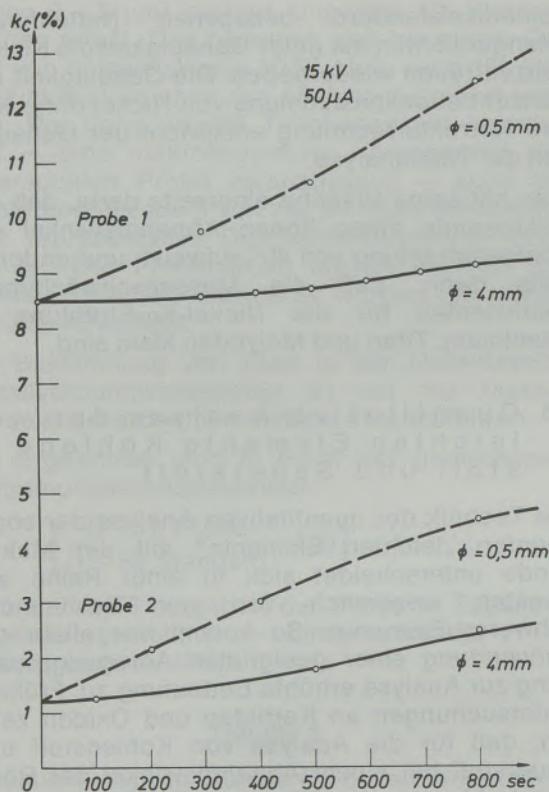


Abb. 7

Einfluß der Kontamination auf das Analysenergebnis Kohlenstoff

Bei dem Cermet mit einem relativ geringen Kohlenstoffgehalt von 2,9%, das bei Messung gegen einen Graphitstandard anfänglich einen Nettoimpulsratenquotienten von 1,2% liefert, wird bei Verwendung eines Elektronenstrahldurchmessers von 0,5 mm ein steiler Anstieg des k_C -Wertes, also eine starke Vergrößerung des ermittelten Kohlenstoffgehaltes, verzeichnet. So wird nach einer Meßzeit von 300 Sekunden bereits der doppelte Kohlenstoffgehalt registriert. Die Zunahme der Kohlenstoffimpulsraten entspricht einer Kontaminationsschichtdicke von ca. 300 Å, wenn angenommen wird, daß das Kontaminationsprodukt aus Kohlenstoff oder höheren Kohlenwasserstoffen besteht.

Eine Vergrößerung des Strahldurchmessers auf 4 mm bedeutet zwar auf Grund der Geometrie des Planspektrometers einen gewissen Abfall der Impulsraten, verringert aber dafür den Einfluß der Kohlenstoffkontamination entscheidend. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, erfolgt bis zu einer Meßzeit von etwa 100 Sekunden keine nennenswerte Beeinflussung des Analysenergebnisses durch den abgeschiedenen Kohlenstoff.

Das gleiche Ergebnis – nämlich eine starke Zunahme des registrierten Kohlenstoffgehaltes bei einem Strahldurchmesser von 0,5 mm und eine gewisse Zeit der Konstanz der Impulsraten bei einem Durchmesser von 4 mm – wurde auch

bei der Untersuchung einer Probe mit etwa 14% Kohlenstoff festgestellt.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die Analyse von Kohlenstoff mit der Makrosonde ohne Antikontaminationsvorrichtung mit einem Strahldurchmesser von 4 mm und einer Meßzeit von 10 x 10 Sekunden durchgeführt werden soll.

Die Möglichkeiten der Analyse von Kohlenstoff können durch Aufstellung einer Eichkurve für das Karbid-Oxid-Cermet-System geprüft werden (Abb. 8).

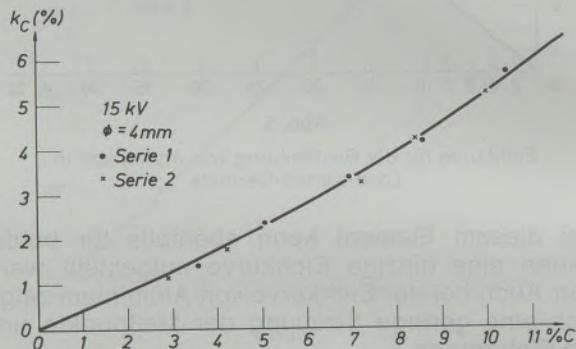


Abb. 8

Eichkurve für die Bestimmung von Kohlenstoff in Oxid-Karbid-Cermets

Als Standard für die Ermittlung der Nettoimpulsratenquotienten kann eine Graphitprobe verwendet werden. Auf Grund der stark unterschiedlichen Schwächung der Kohlenstoffstrahlung im Graphit und in dem TiC-Mo₂C-Mischkarbid liegt die aus dem Nettoimpulsratenquotienten ermittelte Konzentration bei etwa der Hälfte des wahren Kohlenstoffgehaltes, der nach der Wösthoff-Methode ermittelt worden war. Daher können die Nettoimpulsratenquotienten auch nicht direkt als Maß für die Konzentration gelten, sondern es muß auf jeden Fall mit einer Eichkurve gearbeitet werden.

Die Messungen ergaben, daß für beide Serien eine einzige Eichkurve gültig ist. Diese war insofern nicht von vornherein zu erwarten, da sich

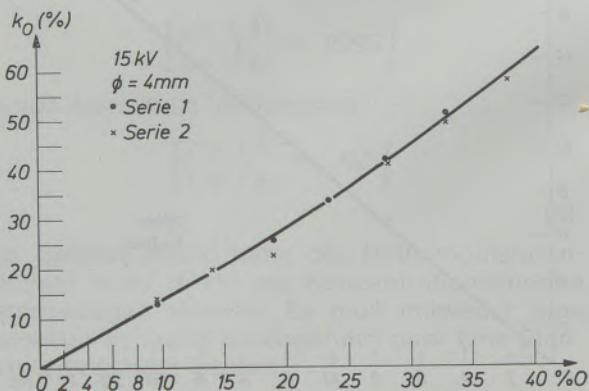


Abb. 9

Eichkurve für die Bestimmung von Sauerstoff in Oxid-Karbid-Cermets

die beiden Serien im Verhältnis von Titan zu Molybdän unterscheiden.

Die Analyse von Sauerstoff wurde unter Zuhilfenahme eines mit Kohlenstoff bedampften Aluminiumoxidstandards vorgenommen. Die Kohlenstoffbedampfung des Standards bewirkt eine starke Schwächung der Sauerstoffstrahlung, so daß der aus den Nettoimpulsratenquotienten errechnete Sauerstoffgehalt über dem wahren

Sauerstoffgehalt liegt. Der Nettoimpulsratenquotient liefert daher auch in diesem Fall nicht direkt die Konzentration.

Die Eichkurve für die Sauerstoffbestimmung gilt für beide Serien gleichzeitig (Abb. 9). Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß der Sauerstoff in beiden Serien nur als Al_2O_3 vorkommt. Die Streuung der Punkte der Eichkurve kann als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Zusammenfassung

Die Makrosonde kann mit gutem Erfolg in der Vollanalyse von Oxid-Karbid-Metallverbundwerkstoffen eingesetzt werden. Alle Elemente können entweder durch die direkte Verwendung des Nettoimpulsratenquotienten als Konzentrationsangabe oder unter Zuhilfenahme von Eichkurven

mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Der Vorteil der Makrosonde gegenüber anderen analytischen Methoden liegt darin, daß auch die leichten Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff einer zerstörungsfreien Durchschnittsanalyse zugeführt werden können.

Summary

The electron-macroprobe-analyzer is being used with good success for the quantitative analysis of oxide-carbide-cermets. It is possible to determine with good accuracy all elements of the cermets either by direct use of the net impulse rate quotient to indicate the concentration or by means of calibration curves.

The advantage of the electron-macroprobe analyzer compared with other analytical methods lies in the fact that also the light elements carbon and oxygen can be determined on the average without destroying the sample.

Résumé

La macrosonde peut être utilisée avec succès pour l'analyse complète de matériaux du type oxyde-carbure-métal. Tous les éléments peuvent être dosés avec une bonne précision soit par application directe du quotient des taux nets d'impulsion en tant qu'indication de la concen-

tration, soit en utilisant des courbes d'étalonnage. L'avantage de la macrosonde par rapport aux autres méthodes d'analyse est le fait que les éléments légers comme le carbone et l'oxygène peuvent être soumis à une analyse moyenne non destructive.

Literaturverzeichnis

1. Nemeth, F.; Diplomarbeit TH Wien 1970.
2. Malissa, H., u. M. Grasserbauer; Mikrochim. Acta 1970, 914.
3. Malissa, H., u. M. Grasserbauer; Archiv für Eisenhüttenwesen 42, 277 (1971).
4. Theisen, R., u. D. Vollath; Tabellen der Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen; Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1967.
5. Grasserbauer, M.; Dissertation TH Wien 1971.

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

DK 669.16.046.55 : 669.74 : 536.7 : 541.13.08

Thermodynamik der Desoxydation flüssigen Eisens unter besonderer Berücksichtigung des Mangans

Von P. M. Mathew*, M. G. Frohberg und M. L. Kapoor

Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Metallurgie der Technischen Universität Berlin

Thermodynamische Zusammenhänge bei der Desoxydation flüssigen Eisens mit Mangan; Entstehungsbedingungen fester oder flüssiger Desoxydationsprodukte; Versuchsaufbau und -durchführung; experimentelle Bestimmung der Desoxydationswirkung des Mangans bei 1600 °C durch EMK-Messungen; Vergleich der eigenen Ergebnisse mit denen anderer Autoren; Diskussion möglicher Fehlerquellen früherer Untersuchungen.

Thermodynamic relations of the deoxidation of liquid iron with manganese; conditions for the formation of solid or liquid deoxidation products; experimental setup and procedure; experimental determination of the deoxidation effect of manganese at 1600 °C with EMF-method; comparison of own results with other authors; discussion of possible errors in former determinations.

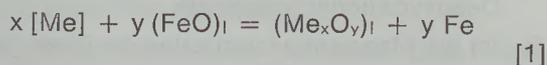
Relations thermodynamiques au cours de la désoxydation de fer liquide par le manganèse; conditions de formation de produits de désoxydation solides ou liquides; mise au point et conduite de l'essai; détermination expérimentale de l'effet désoxydant du manganèse à 1600 °C au moyen de mesures de force électro-motrice; comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs; discussion des sources d'erreurs possibles dans de précédentes déterminations.

1. Einführung

Der Abbau des im Eisen gelösten Sauerstoffs in unlösliche feste oder flüssige Oxide erfolgt in Form einer Fällungsdesoxydation durch Zugabe sauerstoffaffiner Elemente. Im ersten Teil dieser Arbeit soll zunächst eine allgemeine Darstellung der thermodynamischen Beziehungen erstellt werden, die einen Vergleich zwischen dem Desoxydationsprodukt $[Me]^x[O]^y$ unterschiedlicher Desoxydationsmittel ermöglicht. Darüber hinaus soll die Problematik der bisher verwendeten Versuchsmethoden kritisch durchleuchtet werden. Am Beispiel der Desoxydation mit Mangan wird ein Versuchs- und Auswertverfahren benutzt, das zu zuverlässigen thermodynamischen Werten führt.

2. Formulierung der wichtigsten Desoxydationszusammenhänge

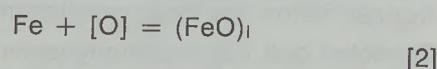
Die Entfernung des Sauerstoffs in flüssigem Eisen durch Zusatz eines Elementes Me kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:



mit der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{a_{(Me_xO_y)_l}}{a_{[Me]}^x \cdot a_{(FeO)_l}^y} \quad [1 a]$$

Das Gleichgewicht zwischen den eisenoxidulhaltigen Desoxydationsprodukten und dem im Eisen gelösten Sauerstoff wird durch Reaktion [2] wiedergegeben:



$$K_2 = \frac{a_{(FeO)_l}}{a_{[O]}} \quad [2 a]$$

Mit der Einführung der Aktivitätskoeffizienten können die Aktivitäten durch die entsprechenden Konzentrationen ersetzt werden:

$$K_1 = \frac{A \cdot N_{(Me_xO_y)_l}}{[Me]^x \cdot N_{(FeO)_l}} \quad [3]$$

$$K_2 = \frac{B \cdot N_{(FeO)_l}}{[O]} \quad [4]$$

wobei

$$A = \frac{\gamma_{(Me_xO_y)}}{f_{[Me]}^x \cdot \gamma_{(FeO)}} \quad [5]$$

$$B = \frac{\gamma_{(FeO)}}{f_{[O]}}$$

bedeuten.

Da das Desoxydationsprodukt neben Me_xO_y auch FeO enthält, gilt die Beziehung:

$$N_{(FeO)} + N_{(Me_xO_y)} = 1 \quad [5]$$

* Auszug aus der Dr.-Ing.-Dissertation von P. M. Mathew, TU Berlin, im Fachbereich 17 (Werkstoffwissenschaften); demnächst.

Es sollte beachtet werden, daß die im Metall gelösten Elemente in Gew.-%, dagegen Oxide gelöst in der Schlacke im Molenbruch angegeben sind. Dieses hängt damit zusammen, daß viele im Metall gelösten Elemente nur auf ihr relatives Abweichen vom Henry'schen Gesetz bezogen sind.

Eine Verknüpfung der Gleichungen [3], [4] und [5] ergibt:

$$K_1 = \frac{A \cdot B^{y-1} (B - K_2[O])}{K_2^y [Me]^{x/y} [O]^y} \quad [6]$$

$$[Mn] [O] = \frac{1}{K_2 \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right) \right] \left\{ \frac{1}{[Mn]} + K_1 \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_M}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_M} \right) \right] \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_F}{RT} \left(\frac{T}{T_F} - 1 \right) \right] \right\}} \quad [9 a]$$

Mit $C = A^{1/y} B$ und $D = \frac{A^{1/y}}{y}$ ergibt sich aus Gleichung [6] mit einer Umformung folgende Beziehung für das Desoxydationsprodukt:

$$[Me]^{x/y} [O] = \frac{C/K_2}{K_1^{1/y} + \frac{D}{[Me]^{x/y}}} \quad [7]$$

Diese allgemein gültige Formulierung für das Desoxydationsprodukt zeigt, daß sich bei starken Desoxydationsmitteln (z. B. Aluminium, Silizium usw.) ein konstantes Desoxydationsprodukt einstellt: die Gleichgewichtskonstante K_1 besitzt einen sehr hohen Wert gegenüber $\frac{D}{[Me]^{x/y}}$.

Ist dagegen K_1 kleiner (schwaches Desoxydationsmittel, z. B. Mangan), dann besitzt das Produkt $[Me]^{x/y} [O]$ keinen gleichbleibenden Wert, sondern ist eine Funktion der im Eisen gelösten Konzentration des Desoxydationsmittels.

Zunächst soll das thermodynamische Verhalten der Eisenecke des Systems Fe-Mn-O erläutert werden. Dabei werden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

1. Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes im System Fe-Mn bei 1600 °C (1);
2. Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes im System Fe-O bei 1600 °C (2), (3);
3. die Wirkung des Mangans auf die Sauerstoffaktivität soll vernachlässigt werden (4);
4. das System FeO-MnO verhält sich ideal (5) bis (11).

Als Ergebnis der Berechnungen ergeben sich für den gelösten Gehalt an Mangan und für das Desoxydationsprodukt folgende Beziehungen, wobei (a) für flüssige und (b) für feste Desoxydationsprodukte gilt (12):

$$[Mn] = \frac{1 - K_2[O]}{K_1 \cdot K_2[O]} \quad [8 a]$$

$$[Mn] = \frac{1 - K_2[O] \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right) \right]}{K_1 \cdot K_2[O] \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_M}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_M} \right) \right]} \quad [8 b]$$

$$[Mn] [O] = \frac{1}{K_2 \left[\frac{1}{[Mn]} + K_1 \right]} \quad [9 a]$$

Hierin bedeuten:

$$K_1 = \frac{N_{(MnO)_I}}{[Mn] \cdot N_{(FeO)_I}} \text{ aus der Reaktion} \\ [Mn] + (FeO)_I = (MnO)_I + Fe \quad [10]$$

$$K_2 = \frac{N_{(FeO)_I}}{[O]} \text{ aus der Reaktion} \\ Fe + [O] = (FeO)_I \quad [11]$$

ΔH_F = Schmelzenthalpie des Eisenoxiduls [Kcal/Mol]

ΔH_M = Schmelzenthalpie des Manganoxiduls [Kcal/Mol]

T_F = Schmelztemperatur des Eisenoxiduls [°K]

T_M = Schmelztemperatur des Manganoxiduls [°K]

R = allgemeine Gaskonstante [Kcal/Mol grad]

Die allgemeine Gleichung [7] geht für den Fall des Mangans in die Gleichung [9 a] über, wobei die Konstanten C und D den Wert 1 besitzen. Wie die Gleichung [9 a] zeigt, können hinsichtlich des Desoxydationsproduktes $[Mn] [O]$ drei Bereiche auftreten:

1. Eine geringe Mangankonzentration im Eisen bedeutet $\frac{1}{[Mn]} \gg K_1$. Hieraus folgt eine geradlinige Abhängigkeit des Desoxydationsproduktes mit dem gelösten Mangangehalt.
2. Hohe Mangankonzentrationen führen zu $\frac{1}{[Mn]} \ll K_1$; damit stellt sich ein konstantes Desoxydationsprodukt ein.
3. Ist die Mangankonzentration im Eisen jedoch so groß, daß $\frac{1}{[Mn]}$ und K_1 vergleichbar sind, so ergibt sich ein parabolischer Übergangsbereich der Kurve.

Versuchstechnik

Desoxydationsgleichgewichte wurden in der Vergangenheit im wesentlichen durch zwei Versuchsmethoden bestimmt:

1. Verteilungsmessungen zwischen Schlacke und Metall;
2. Verwendung von Hilfsgasgleichgewichten.

Bei den Verteilungsmessungen bestimmt man für eine vorgegebene Schlackenzusammensetzung (Temperatur = konstant) nach der Gleichgewichtseinstellung die Gehalte an Desoxydationsmittel und Sauerstoff im erstarrten Eisen. Diese Methode setzt voraus, daß die entstandenen Desoxydationsprodukte vollständig aus der Schmelze abgedehnt sind. Dieses ist jedoch in vielen Fällen nicht gegeben und es können fehlerhafte Angaben der Gleichgewichtswerte entstehen.

Bei den Hilfsgasgleichgewichten wird das flüssige Eisen mit dem gelösten Desoxydationselement einem vorgegebenen Sauerstoffpotential ausgesetzt, das die Sauerstoffaktivität im Metall bestimmt. Das Verfahren begünstigt jedoch eine Verdampfung des im Eisen gelösten Desoxydationsmittels (z. B. besonders von Mangan). Auf diese Weise können fehlerhafte Ergebnisse entstehen.

Die Ausarbeitung einer besonderen Versuchsmethodik einschließlich eines speziellen Auswerteverfahrens ist soweit unerlässlich, um genaue Desoxydationsgleichgewichte zu messen. In dieser Arbeit soll das Gleichgewicht des Mangans erneut experimentell überprüft werden, da hier die Literaturangaben große Abweichungen aufweisen (12).

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Mit Hilfe der EMK-Messungen, die echt gelösten Sauerstoff im Eisen wiedergeben, sollten die Gleichgewichtsuntersuchungen durchgeführt werden. Da die Auswahl einer geeigneten Zelle von ausschlaggebender Bedeutung ist, wurde eine kritische Literaturlauswertung vorgenommen, um die bekannten Zelltypen auf ihre Brauchbarkeit zu überprüfen. Mit Erfolg benutzen wir einseitig geschlossene Kalziumoxidstabilisierte Zirkonoxidrohre mit einer Chrom-Chromoxid-Mischung als Bezugspotential. Als Bezugselektrode diente ein Eisendraht. Da die Rohre sehr temperaturempfindlich sind, ist bei ihrem Einsatz besondere Vorsicht erforderlich. Der Nachweis der Brauchbarkeit der Zelle erfolgte in folgenden Schritten:

1. Die Thermospannung zwischen Eisen und Platin wurde bei 1600 °C zu 26 mV ermittelt; sie ist zu späteren Korrekturen der gemessenen EMK erforderlich.
2. Die freie Standardbildungsenthalpie des Chrom(III)-Oxids aus den Elementen wurde bei 1600 °C zu -151 Kcal/Mol gemessen und steht in Übereinstimmung mit früheren Werten aus der Literatur (13).
3. Um die Brauchbarkeit der Meßzelle unmittelbar an flüssigem Eisen zu überprüfen, wur-

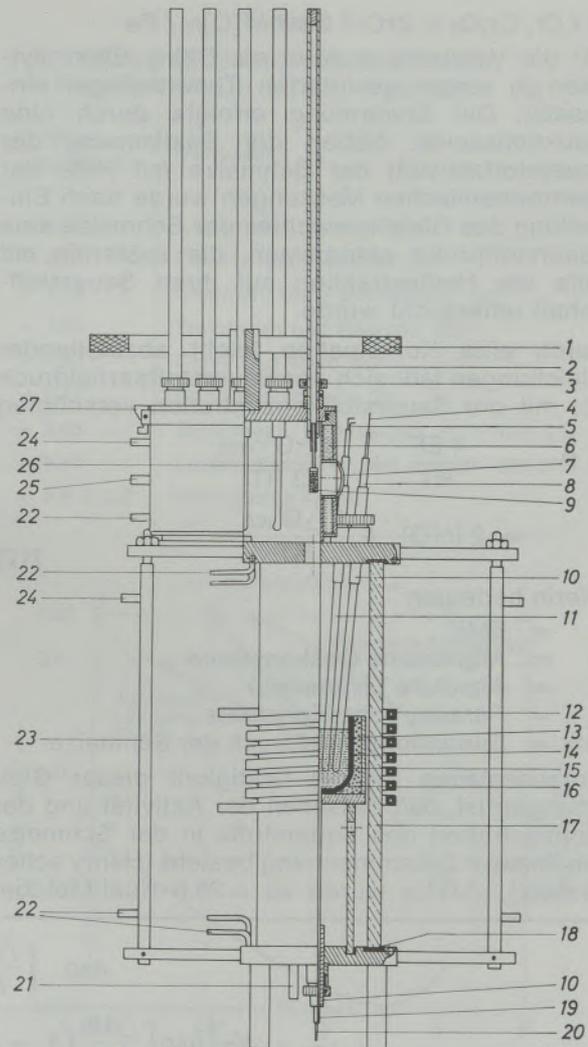


Abb. 1

Versuchsaufbau

1 Hebel; 2 Probenhalterrohr aus rostfreiem Stahl; 3 Vakuumdichte - Quetschverschraubung; 4 Pt-Ableitung; 5 Thermoelementdrähte; 6 Kühlwasser; 7 Schauglas; 8 Feststoffzelle aus ZrO_2 -Rohr; 9 Desoxydationsmittel; 10 Messingrohr; 11 Thermoelementschutzrohr; 12 Mittelfrequenzspule; 13 Al_2O_3 -Kugeln; 14 Schutzrohr aus Sillimantinit; 15 Schmelze; 16 Tiegel; 17 Quarzrohr; 18 Dichtungsring; 19 Al_2O_3 -Rohr; 20 Eisendraht; 21 Argoneinlaßrohr; 22 Kühlwasserzufluß; 23 wassergekühltes Messingrohr; 24 Kühlwasserabfluß; 25 Argonauslaßrohr; 26 evakuiertes Glasrohr; 27 Probenraster

den Messungen im System Eisen-Sauerstoff vorgenommen, zu dem zuverlässige thermodynamische Angaben (14) bis (20) vorliegen.

Es wurde eine Versuchsanlage verwendet, die in Abb. 1 dargestellt ist. Besondere Beachtung wurde der Gasreinigung gewidmet. Es konnten mit Sicherheit Sauerstoffpartialdrucke zwischen 10^{-9} und 10^{-12} atm vorgegeben werden; die Kontrolle des Sauerstoffpartialdruckes erfolgte laufend in eleganter Weise über eine EMK-Gaszelle.

Das Zellschema für die Messung der Sauerstoffaktivität in flüssigem Eisen ist:

Pt / Cr, Cr₂O₃ // ZrO₂ · CaO // [O]_{Fe} / Fe

Für die Versuche wurden ca. 600 g Elektrolyt-eisen in einem gesinterten Tonerdetiegel eingesetzt. Die Erwärmung erfolgte durch eine Induktionsspule. Neben der Bestimmung der Sauerstoffaktivität der Schmelze mit Hilfe der elektrochemischen Messungen wurde nach Einstellung des Gleichgewichtes der Schmelze eine Sauerstoffprobe entnommen, die späterhin mit Hilfe der Heißextraktion auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht wurde.

Durch eine Kombination leicht abzuleitender Gleichungen läßt sich der Sauerstoffpartialdruck P_{O₂} mit der Sauerstoffkonzentration verknüpfen

$$\begin{aligned} \ln P_{O_2} &= \frac{4 EF}{RT} + \frac{2 \Delta G^0_{Cr_2O_3}}{3 RT} \\ &= 2 \ln [O] + \frac{2 \Delta G^0_{[O]}}{RT} \end{aligned} \quad [12]$$

Hierin bedeuten:

E = EMK

R = Allgemeine Gaskonstante

T = Absolute Temperatur

F = Faraday'sche Konstante

P_{O₂} = Sauerstoffpartialdruck der Schmelze

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichungen ist, daß zwischen der Aktivität und der Konzentration des Sauerstoffs in der Schmelze ein linearer Zusammenhang besteht (Henry'sches Gesetz). $\Delta G^0_{[O]}$ wurde zu -28,6 Kcal/Mol be-

vorzunehmen, da die folgende Bedingung erfüllt werden muß:

$$\begin{aligned} \text{Mn}_{\text{Zugabe}} / 100 \text{ g Metall} &= [\text{Mn}] / 100 \text{ g Metall} + \\ &+ (\text{Mn}) / 100 \text{ g Metall} + \text{Mn}_{\text{Verdampfung}} / 100 \text{ g Metall} \end{aligned} \quad [13]$$

Unter Vernachlässigung der Verdampfung des Mangans wurden in einer früheren Arbeit solche Gleichungen zur Ermittlung der freien Standardenthalpie der Reaktion entwickelt (12).

Die Vernachlässigung der Verdampfung ist jedoch insbesondere bei Mangan nicht zulässig und führt zu stark verfälschten Aussagen. Deshalb wurde bei der hier beschriebenen Versuchsauswertung von einer Verwendung der Gleichung [13] abgesehen und von folgenden Meßdaten ausgegangen:

1. der Sauerstoffaktivität im Metall (gemessen über die EMK);
2. dem Gesamtsauerstoffgehalt der Probe (chemisch analysiert);
3. dem Gesamtmengehalt der Probe (chemisch analysiert).

Bei der Durchführung der Versuchsauswertung muß zunächst geprüft werden, ob das Desoxydationsprodukt fest oder flüssig ausgefallen ist. Dies geschieht mit Hilfe der folgenden Gleichung, wobei als einzige experimentelle Größe der echt gelöste Sauerstoffgehalt (EMK-Messung) benötigt wird.

$$[O] = \frac{\exp \left[\frac{\Delta H_M}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_M} \right) \right] - 1}{K_2 \left\{ \exp \left[\frac{\Delta H_M}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_M} \right) \right] - \exp \left[\frac{\Delta H_F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right) \right] \right\}} \quad [14]$$

stimmt und steht in Übereinstimmung mit Angaben anderer Autoren (14) bis (20).

Die vorliegenden Tests, insbesondere die Bestimmung der freien Bildungsenthalpie des Chromoxids sowie des Sauerstoffüberganges in flüssigem Eisen, beweisen, daß die Zelle in der Lage ist, das anstehende Problem ohne Fehler zu lösen. Aus diesem Grunde wurde die hier beschriebene Meßzelle bei allen weiteren Versuchen verwendet.

Zur Bestimmung des Desoxydationsgleichgewichtes mit Mangan bei 1600 °C wurden sauerstoffhaltige Eisenschmelzen mit Mangan desoxydiert. Nach Erreichen der Gleichgewichtseinstellung wurde die EMK der Schmelze mit der vorher beschriebenen Zelle gemessen. Unmittelbar darauf wurden der Schmelze Saugproben entnommen, die auf ihren Mangan- und Sauerstoffgehalt chemisch analysiert wurden.

Versuchsauswertung und Diskussion

Unter Betrachtung einer Mengenbilanz sollte es zunächst möglich sein, die Versuchsauswertung

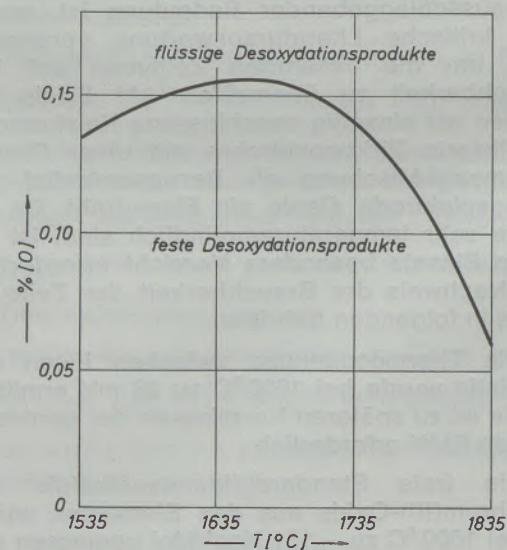


Abb. 2

Bereich der festen und flüssigen Desoxydationsprodukte als Funktion der Temperatur und dem gelösten Sauerstoffgehalt

Diese Gleichung beschreibt den Phasenübergang flüssig/fest der Desoxydationsprodukte als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehaltes. Für die Auswertung der Gleichung wurden der Literatur folgende Daten entnommen:

$$T_F = 1658 \text{ }^\circ\text{K} \quad (8) \quad \Delta H_F = 7,49 \text{ Kcal/Mol} \quad (1)$$

$$T_M = 2148 \text{ }^\circ\text{K} \quad (5) \quad \Delta H_M = 10,50 \text{ Kcal/Mol} \quad (8)$$

$$\ln K_2 = \frac{1}{RT} (28900 - 12,51 T) \quad (2)$$

Das Berechnungsergebnis ist in Abb. 2 dargestellt. Hierbei ergibt sich, daß bei 1600 °C feste Desoxydationsprodukte bei Sauerstoffgehalten unter 0,15 Gew.-% anfallen. Da bei eigenen Versuchen meist niedrige Sauerstoffgehalte anwesend waren, fielen feste Desoxydationsprodukte aus.

Mit dem gelösten Sauerstoffgehalt kann man den MnO-Gehalt im Desoxydationsprodukt angeben.

$$N_{\text{MnO}}^s = 1 - K_2[\text{O}] \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right) \right] \quad [15]$$

Weiterhin ist für die Auswertung wichtig, daß man den echt gelösten Mangangehalt unter Ausschluß des Mangans in den Desoxydationsprodukten im Eisen kennt. Es ergibt sich mit Gleichung [15] und dem analysierten Mangan- und Sauerstoffgehalt sowie dem über EMK-Messung gelösten Sauerstoff zu

$$[\text{Mn}] = \text{Mn}_{\text{Anal.}} - 3,44 (\text{O}_{\text{Anal.}} - [\text{O}]) \cdot N_{\text{MnO}}^s \quad [16]$$

Die Verknüpfung der [Gleichungen 8 b, 15 und 16] ergibt unmittelbar die freie Standardenthalpie der Reaktion [10]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln$$

$$\left\{ \frac{1 - K_2 [\text{O}] \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right) \right]}{K_2 [\text{O}] \exp \left[\frac{\Delta H_M}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_M} \right) \right]} \left\{ \text{Mn}_{\text{Anal.}} - 3,44 (\text{O}_{\text{Anal.}} - [\text{O}]) \left(1 - K_2 [\text{O}] \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right) \right] \right) \right\} \right\} \quad [17]$$

Nach der vorstehend beschriebenen Methode wurde ein Wert von $\Delta G^0_{1600 \text{ }^\circ\text{C}} = -8,6 \pm 1,3$ Kcal/Mol bestimmt. Dieser Wert liegt bedeutend niedriger als alle bisher angegebenen Werte (Tabelle 1). Der Wert der freien Standardenthalpie, wie er von uns ermittelt wurde, deutet bereits darauf hin, daß die Desoxydationskraft des Mangans bedeutend stärker ist als bisher angenommen.

Ein Vergleich der eigenen Versuchsergebnisse mit der Wirkung anderer Desoxydationsmittel ist in Abb. 3 gezeigt; dabei haben wir uns auf die wichtigen Desoxydationsmittel Kohlenstoff, Sil-

Tabelle 1

Die freie Standardenthalpie der Reaktion $(\text{FeO})_l + [\text{Mn}] = (\text{MnO})_l + \text{Fe}$

$\Delta G^0_{1600 \text{ }^\circ\text{C}}$ [Kcal/Mol]	Verfasser
- 2,59	Körber und Oelsen (9)
- 3,61	Fischer und Fleischer (5)
- 4,19	Chipman, Gero und Winkler (21)
- 4,23	Turkdogan und Pearson (22)
- 4,19	Caryll und Ward (23)
- 5,21	Gunji und Matoba (24)
- 8,43	Schürmann, Hadjisaroso und Peter (25)
- 8,41	Luzgin, Vishkarev und Javojski (26)
- 8,6 ± 1,3	Vorliegende Arbeit

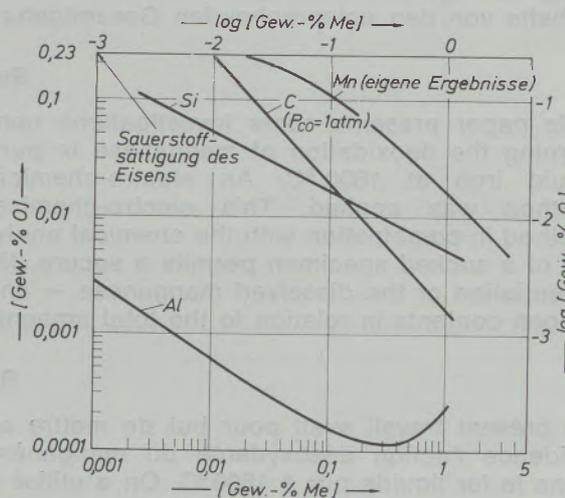


Abb. 3

Vergleich der Desoxydationswirkung von Mangan mit anderen Desoxydationsmitteln für feste Desoxydationsprodukte im flüssigen Eisen bei 1600 °C

zium und Aluminium beschränkt. In diesem Diagramm ist auffallend, daß die spezifische Wirkung niedriger Mangangehalte geringer ist als die der vorgenannten Desoxydationselemente. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Zusatz niedriger Mangangehalte FeO-MnO-Mischkristalle entstehen, wobei der MnO-Gehalt in diesen Mischkristallen sehr niedrig ist und damit auch die Aktivität des MnO gering ist. Bei Zusätzen anderer Desoxydationsmittel, wie Silizium und Aluminium, tritt diese starke Verdünnung durch das Eisenoxidul nicht auf.

Die Frage nach der starken Abweichung der eigenen Versuchsergebnisse von den früheren Werten darf vielleicht dahingehend beantwortet werden, daß durch die früheren Untersuchungen der Gesamtsauerstoffgehalt und der Gesamt-mangengehalt erfaßt wurden, d. h. die Analyse konnte nicht zwischen echt gelösten Anteilen und abgeschiedenen Desoxydationsprodukten unterscheiden. Erst durch die Einfüh-

rung elektrochemischer Messungen kann dieser Nachteil umgangen werden.

*

Diese Arbeit wurde mit Mitteln aus den Forschungsfonds des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute durchgeführt, für die an dieser Stelle gedankt sei.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, die Desoxydationswirkung von Mangan in reinem flüssigen Eisen bei 1600 °C festzustellen. Hierzu wurde eine elektrochemische Methode angewendet. Die elektrochemische Methode in Kombination mit der chemischen Analyse von Saugproben erlaubt eine sichere Differenzierung der gelösten Mangan- und Sauerstoffgehalte von den entsprechenden Gesamtgehal-

ten der Schmelze. Auf diese Weise wurde für die Reaktion $(\text{FeO})_l + [\text{Mn}] = (\text{MnO})_l + \text{Fe}$ die freie Standardenthalpie zu $-8,6 \pm 1,3$ Kcal/Mol ermittelt. Dieser Wert liegt mehr als doppelt so niedrig als die früher in der Literatur angegebenen Werte und deutet darauf hin, daß dem Mangan eine bedeutend stärkere Desoxydationskraft zugemessen werden muß als bisher angegeben.

Summary

This paper presents some investigations concerning the deoxidation of manganese in pure liquid iron at 1600 °C. An electro-chemical method was applied. This electro-chemical method in combination with the chemical analysis of a sucked specimen permits a secure differentiation of the dissolved manganese — and oxygen contents in relation to the total amounts

in the melting. By this method for the reaction $(\text{FeO})_l + [\text{Mn}] = (\text{MnO})_l + \text{Fe}$ the free standard enthalpy -8.6 ± 1.3 Kcal/Mol was determined. This value is for more than the double below the value indicated in former literature and thus it can be concluded that manganese must be attributed an essentially greater deoxidation capacity than indicated so far.

Résumé

Le présent travail avait pour but de mettre en évidence l'action désoxydante du manganèse dans le fer liquide pur à 1600 °C. On a utilisé à cet effet une méthode électrochimique. La méthode électrochimique en combinaison avec l'analyse chimique d'échantillons aspirés, permet une différenciation précise des teneurs en manganèse et en oxygène dissous des teneurs totales correspondantes dans le bain. De cette

manière, on a déterminé l'enthalpie libre standard de la réaction $(\text{FeO})_l + [\text{Mn}] = (\text{MnO})_l + \text{Fe}$, qui est de $-8,6 \pm 1,3$ kcal/mol. Cette valeur représente moins de la moitié des valeurs précédemment indiquées dans la littérature et suggère que l'action désoxydante du manganèse doit être beaucoup plus forte qu'on ne le pensait jusqu'à présent.

Literaturverzeichnis

1. Thermochemistry for steelmaking, Vol. II., Addison-Wesely Publishing Company (1963).
2. Taylor, C. R., u. J. Chipman: Trans. AIME 154 (1943), S. 228.
3. Fischer, W. A., u. H. vom Ende: Archiv Eisenhüttenwesen 23 (1952), S. 21.
4. Schenck, H., u. E. Steinmetz: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen; Stahl u. Eisen - Sonderhefte, H. 7 (1966).
5. Fischer, W. A., u. J. H. Fleischer: Archiv Eisenhüttenwesen 32 (1961), S. 1.
6. Jay, A. H., u. K. W. Andrews: J. Iron Steel Inst. 152 (1945), S. 15.
7. Petterson, H.: Jernkont. Ann. 130 (1946), S. 653.
8. Schenck, H., G. Schmahl u. A. K. Biswas: Archiv Eisenhüttenwesen 28 (1957), S. 517.
9. Körber, F., u. W. Oelsen: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschung 14 (1932), S. 181.
10. Herty Jr., C. H., u. B. N. Daniloff: Min. Metallurg. invest. 1934 (Bull. Nr. 66).
11. Fujita, H., u. S. Maruhaschi: Tetsu to Hagane 56 (1970), Nr. 7, S. 830.
12. Mathew, P. M., M. L. Kapoor u. M. G. Froberg: Archiv Eisenhüttenwesen 43 (1972), S. 389.
13. Kubaschewski, O., u. L. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press (1965).
14. Fischer, W. A., u. W. Ackermann: Archiv Eisenhüttenwesen 36 (1966), S. 643.
15. Fischer, W. A., u. D. Janke: Archiv Eisenhüttenwesen 39 (1968), S. 89.
16. Floridis, T. P., u. J. Chipman: Trans. AIME 212 (1958), S. 549.
17. Matoba, S., u. T. Kuwana: Tetsu to Hagane 5 (1965), S. 187.
18. Sakao, H., u. K. Sano: Trans. Jap. Inst. Metals 1 (1960), S. 38.
19. Tankins, E. S., N. A. Gokcen u. G. R. Belton: Trans. AIME 230 (1964), S. 820.
20. Schwerdtfeger, K.: Trans. AIME 239 (1967), S. 1276.
21. Chipman, J., J. B. Gero u. T. B. Winkler: Trans. AIME 188 (1950), S. 341.

DK 669.046.58 : 541.123.2 : 546.41'161 : 546.623-31

Über das Phasensystem $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Von B. Koroušič u. V. Prešern, Ljubljana

Die Herstellung der Schlacken des Systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; Analysenergebnisse der umgeschmolzenen und nicht umgeschmolzenen Schlacken; Schmelzmikroskopuntersuchungen; die graphische Darstellung erhaltener Ergebnisse im Zustandsdiagramm $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; Erscheinung der Volumenvergrößerung bei der Erwärmung nicht umgeschmolzener Schlacken; Erörterung der Versuchsergebnisse.

Production of slags by the method of $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; results of analysis of remelted and non remelted slags; microscopic melting tests; diagrammatic representation of results obtained in the equilibrium diagram $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; occurrence of enlarged volume when heated the non remelted slags; comments on test results.

Production de laitiers du système $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; résultats d'analyses de laitiers refondus ou non; examens au microscope de laitiers fondus; représentation graphique des résultats obtenus, dans le diagramme de phases du système $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; phénomène d'augmentation de volume au cours du chauffage de laitiers non refondus; interprétation des résultats.

1. Literaturübersicht

Schlacken des Systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet man häufig beim Elektro-Schlacken-Umschmelzverfahren des Stahles. Trotz ihrer Verwendbarkeit im Industrieausmaß (vornehmlich Schlacke des Typs 70 Gew.-% CaF_2 , 30 Gew.-% Al_2O_3) und der zahlreichen Untersuchungen nahmen die Phasenverhältnisse in diesem System noch keine endgültige Form an.

Die Ursache für die großen Uneinigigkeiten in den Untersuchungen zahlreicher Autoren muß im beträchtlichen Einfluß der Beimengungen, welche die Grundrohstoffe für die Schlackenherstellung begleiten, gesucht werden.

Die ersten Untersuchungen P a s c a l s (1), 1913, zeigten, daß das System $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ eutektischen Typs mit $T_e = 1270^\circ\text{C}$ und $X_e = 25,6$ Gew.-% Al_2O_3 ist.* Die Untersuchungsergebnisse K u o C h u - K u n s und Y e n T h u n g - S h e n g s (2), 1964, bestätigen grundsätzlich die Feststellungen Pascals nur insofern, als der erwähnte Autor für die eutektische Zusammensetzung die Werte $X_e = 8,8$ Gew.-% Al_2O_3 bei einer Temperatur von $T_e = 1290 \pm 5^\circ\text{C}$ erhielt.

M i t c h e l l (3), 1970, untersuchte das pseudo-binäre System $\text{CaF}_2 + 2$ Gew.-% $\text{CaO} + 30$ Gew.-% Al_2O_3 und stellte fest, daß die eutektische Zusammensetzung in der Nähe von 10 Gew.-% Al_2O_3 lag, die eutektische Temperatur jedoch beträchtlich höher war und 1368°C betrug.

Die Analyse dieser drei Zustandsdiagramme zeigt, daß die schon erwähnte Schlacke mit der chemischen Zusammensetzung 70 Gew.-% $\text{CaF}_2 + 30$ Gew.-% Al_2O_3 eine Schmelztemperatur und ein Schmelztemperaturintervall wie folgt hat: nach Pascal $T_m = 1340^\circ\text{C}$, $\Delta T_m = 70^\circ\text{C}$; nach Kuo-Yen $T_m = 1520^\circ\text{C}$, $\Delta T_m = 130^\circ\text{C}$; nach Mitchell $T_m = 1480^\circ\text{C}$, $\Delta T_m = 130^\circ\text{C}$.

Da die Erkenntnis dieser zwei Parameter in der ESU-Praxis bedeutsam ist, wurde die Forschung nach dem Schmelzverlauf der Schlacken in diesem System mit Hilfe der direkten Beobachtung im Schmelzmikroskop zur Aufgabe gestellt.

2. Experimentelles

Als Grundrohstoff für die Herstellung von Schlackenmischungen wurden das Konzentrat von Kalziumfluorid (CaF_2) und umgeschmolzener Korund gewählt. Die mit diesen zwei Komponenten (in bestimmtem Verhältnis) hergestellten Mischungen wurden in keramischen Kugelmöhlen homogenisiert und sowohl Proben für die chemische Analyse als auch Proben für das Schmelzmikroskop genommen.

Der Rest der Mischung (ungefähr 5 bis 6 kg) wurde in einem Graphittiegel mit Graphitelektrode (ϕ 60 mm) folgend umgeschmolzen:

1. Schmelzen der Mischung – ca. 25 bis 30 Minuten.
2. Raffination und Homogenisierung der Schlacke mit oder ohne Luftzufuhr auf die Oberfläche der flüssigen Schlacke – ca. 20 mm.
3. Vergießen der flüssigen Schlacke in eine trockene Graphitkokille.

Die Gesamtmenge der umgeschmolzenen Schlacke wurde bis unter 500 Mikronen Korngröße zerkleinert und Proben für die chemische Analyse und das Schmelzmikroskop genommen. Schmelzversuche mit Proben von nicht umgeschmolzenen Schlacken wurden im Schmelzmikroskop (Leitz-Wetzlar, Typ II A-P) in der Luftatmosphäre durchgeführt. Die Erwärmungsgeschwindigkeit der Probe betrug zwischen 5 und $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Die Temperatur wurde mit geeichtem Thermoelement PtRh 30% – PtRh 6%

* Eutektische Temperatur und Zusammensetzung.

gemessen (mit Genauigkeit etwa $\pm 5^\circ\text{C}$ zwischen 1200 und 1400°C).

Die Veränderung des Volumens während der Erwärmung wurde optisch verfolgt und bei bestimmten Temperaturen im Auf- und Durchlicht fotografiert.

3. Analyseergebnisse

Während der Erwärmung der Probe in der Luftatmosphäre verläuft eine Reihe von Reaktionen zwischen den Hauptkomponenten CaF_2 und Al_2O_3 und den begleitenden Beimengungen. Der Umfang dieser Reaktion hängt von thermodynamischen (chemische Zusammensetzung und Temperatur) und kinetischen Bedingungen (Körnung, Dichte, Vorkommen von Beimengungen, Erwärmungsgeschwindigkeit usw.) ab.

Das Interesse galt in erster Linie dem Einfluß der Umschmelzung der Schlacke auf ihre chemische Zusammensetzung. Aus diesem Grund wurden einige Versuche der Schlackenschmelzung mit der bekannten chemischen Ausgangszusammensetzung gemacht und daraufhin die chemische Zusammensetzung der umgeschmolzenen Schlacken analysiert.

Tabelle 1 bringt Resultate der chemischen Analyse der untersuchten Schlacken vor und nach dem Schmelzen im Graphittiegel.

Aus den Ergebnissen in Tabelle 1 geht hervor, daß sich der Gehalt an CaF_2 und Al_2O_3 (zwei Hauptkomponenten des Systems) während der Schlackenschmelzung nicht wesentlich veränderte. Auch der Gehalt an SiO_2 blieb praktisch unverändert. Der Gehalt an CaO erhöhte sich merklich, besonders beim größeren Verhältnis $\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, während der Kohlenstoffgehalt in den umgeschmolzenen Schlacken bei sämt-

lichen Zusammensetzungen niedriger war als in den Ausgangszusammensetzungen.

Auf Grund dieser Angaben kann vorausgesetzt werden, daß während der langsamen Erwärmung der Schlackenproben im Schmelzmikroskop das Verhältnis zwischen CaF_2 und Al_2O_3 praktisch unverändert bleibt und nur die Veränderung des CaO , das den Schmelzverlauf bedeutend beeinflusst, zu berücksichtigen wäre.

Die Versuchsergebnisse des Schmelzens von Proben nicht geschmolzener Schlacken im Schmelzmikroskop veranschaulicht Abb. 1. Zusammen mit den Ergebnissen der schon erwähnten drei Autoren sind auch die letzten Resultate Ž m o d i n s und Mitarbeiter (4) eingetragen, die sich, wie aus dem Bild ersichtlich, von allen bisher bekannten Resultaten bedeutend unterscheiden.

Der Schmelzverlauf einzelner Schlackenproben – mit Fotoaufnahmen illustriert – wurde folgendermaßen interpretiert:

1. Als eutektische Temperatur kann jene Temperatur angenommen werden, bei der die Bildung der ersten Tropfen der flüssigen Phase beginnt, was im Schmelzmikroskop mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ\text{C}$ optisch festzustellen möglich ist. In Abb. 1 sind diese Temperaturen mit Kreisen (○) bezeichnet.
2. Als Temperatur des Liquidus T_m ist jene Temperatur zu bezeichnen, bei der die beobachtete Höhe 50% der Probenhöhe bei Raumtemperatur (siehe Abb. 2) beträgt. Diese Werte sind in Abb. 1 mit vollem Kreis (●) gekennzeichnet.

Beide gewählten Kriterien ergeben nur ungefährte Werte. Die Temperatur, bei der die Tropfenbildung (bzw. Temperaturtropfenbildung (T_B))

Tabelle 1

Chemische Analyse des Schlackensystems $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ vor und nach dem Schmelzen im elektrischen Graphitofen mit Graphitelektrode

Nr. der Schlacke	Chemische Analyse – Gew.-%															
	CaF ₂		Al ₂ O ₃		CaO		SiO ₂		Fe ges.		C ges.		% CaO / % SiO ₂		Summe	
	v	n	v	n	v	n	v	n	v	n	v	n	v	n	v	n
B-1	88,70	88,00	5,60	4,50	1,30	2,89	2,04	2,00	0,31	0,21	0,44	0,41	0,63	1,45	98,40	98,01
B-2	83,90	84,30	10,85	9,50	0,87	2,58	1,52	1,44	0,16	–	0,33	0,17	0,57	1,79	97,62	98,26
B-3	82,00	82,20	13,50	13,50	0,56	1,35	1,18	1,06	0,11	–	0,26	0,18	0,47	1,27	97,62	98,56
B-4	70,00	71,30	24,30	24,21	0,73	1,43	1,68	1,64	0,11	0,14	0,36	0,19	0,43	0,87	97,19	97,05
B-5	64,20	67,00	30,00	29,17	1,05	1,06	1,44	1,43	0,14	0,22	0,33	0,10	0,87	0,74	97,17	99,12
B-6	61,70	61,00	34,15	34,50	1,10	1,10	1,44	1,44	0,28	–	0,33	0,22	0,76	0,76	99,00	98,40

v = vor; n = nach

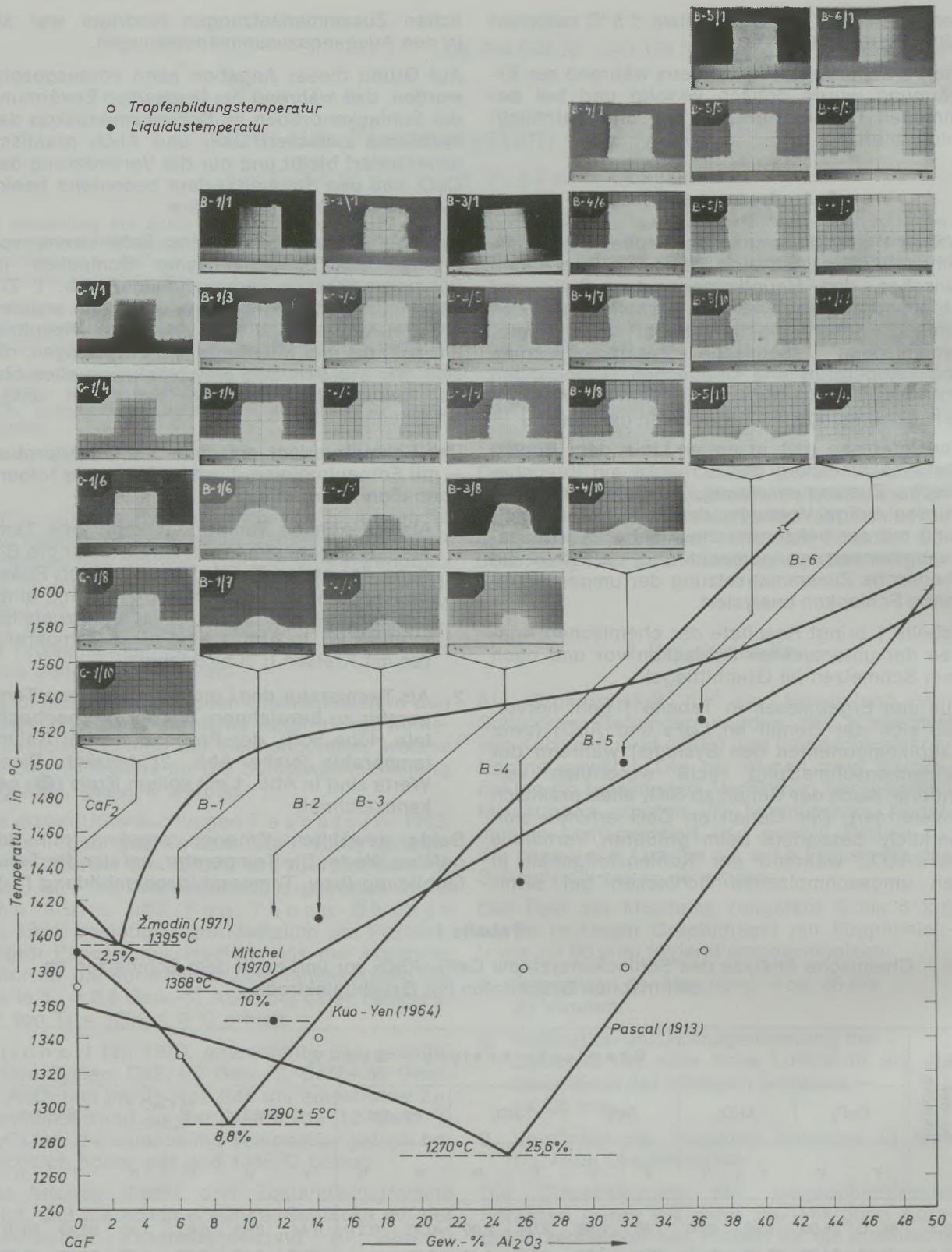


Abb. 1

Schmelz- und Tropfenbildungstemperaturen im Zustandsschaubild $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

beginnt, ist mit der eutektischen Temperatur nur in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung identisch, und der Unterschied $T_B - T_e$ ist um so

größer, je größer der Unterschied zwischen den Analysen und den eutektischen Zusammensetzungen ist (5). Diese Erscheinung ist bei höheren

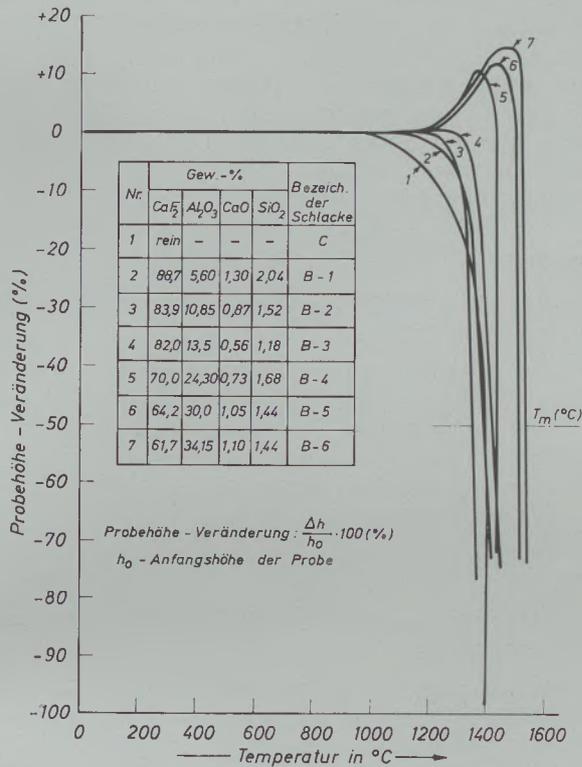


Abb. 2

Veränderung der Proböhe bei Schlackenerwärmung des Systems CaF₂-Al₂O₃ in der Luftatmosphäre

Konzentrationen Al₂O₃ deutlich erkennbar, was zur Annahme veranlaßt, daß die eutektische Zusammensetzung tatsächlich in der Nähe von 10 Gew.-% Al₂O₃ liegt.

Die angewandte Methode für die Bestimmung der Liquidustemperatur ist aus praktischen Erfahrungen abgeleitet und gibt reelle Ergebnisse für die Schlackensysteme des Typs LiCl-KCl, zu denen das System CaF₂-Al₂O₃ gehört.

Aus den geschätzten Werten T_e und T_m kann gefolgert werden, daß sich die erhaltenen Ergebnisse noch am meisten den Ergebnissen Mitchells und Burels (3), die sich auf das pseudo-binäre System (CaF₂-Al₂O₃) + 2% CaO beziehen, annähern.

Eine weitere interessante Feststellung, die aus der Analyse der Veränderung der maximalen Proböhe (Δh) bzw. aus dem Verhältnis $\Delta h/h_0 \cdot 100 (\%)$ hervorgeht, bringt die Abb. 2, wobei h₀ die anfängliche Proböhe (bei Raumtemperatur) bezeichnet.

Bei Erwärmung der Schlackenprobe mit einem Gehalt von 0 bis 15% Al₂O₃ fällt die Proböhe (und damit proportional auch das Volumen) von einer bestimmten Temperatur an, was für einen normalen Sinterungsverlauf und das Ansteigen der Dichte spricht.

Bei Schlackenproben mit einem Gehalt von über 15% Al₂O₃ kann das Ansteigen der Proböhe beobachtet werden, die um so größer ist, je größer der Gehalt an Al₂O₃ in der Schlacke ist. Diese Erscheinung kann momentan noch nicht erklärt werden, steht aber wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem Verlauf der chemischen Reaktion zwischen Al₂O₃ und den übrigen Schlackenkomponenten, z. B. $3 \text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \text{CaO} + 2 \text{AlF}_3 \uparrow$.

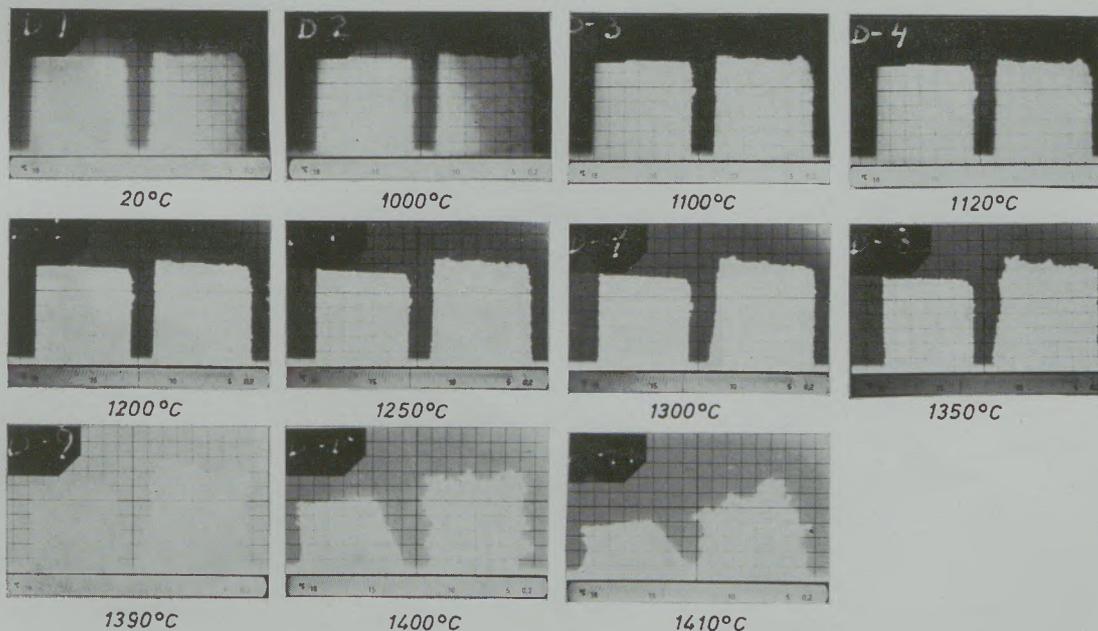


Abb. 3

Veränderung der Proböhe bei Erwärmung von zwei Schlacken mit ungefähr gleicher chemischer Zusammensetzung (links: umgeschmolzene Schlacke, rechts: nicht umgeschmolzene Schlacke)

Es ist interessant, daß umgeschmolzene Schlacken der gleichen Zusammensetzung die beobachtete Erscheinung der Volumenvergrößerung im Temperaturintervall 1200 bis 1550 °C nicht aufweisen, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Bei diesem Versuch wurden zwei Schlackenproben B-4 erwärmt (umgeschmolzene Schlacke linke

Probe – nicht geschmolzene Schlacke rechte Probe).

Aus Abb. 3 ist die Höhenvergrößerung der rechten Schlackenprobe B-4 von 1200 °C aufwärts klar ersichtlich, während die linke Probe eine normale Höhenverkleinerung bis zur Schmelztemperatur aufweist.

Zusammenfassung

1. Das pseudo-binäre System $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ mit 5 + 6 % Beimengungen (SiO_2 , MnO , FeO + Fe_2O_3 + S + C) ist eutektischen Typs mit eutektischer Zusammensetzung $X_e = 10$ % und einer Temperatur von $T_e = 1350$ °C.
2. Der Schlackentyp 70 % Al_2O_3 und 30 % Al_2O_3 (konkret: 64,2 % CaF_2 + 30,0 % Al_2O_3 mit Basizität 0,74) hat eine Schmelztemperatur von etwa 1500 °C und ein Schmelzintervall von etwa 150 °C.
3. Bei der Erwärmung von Schlacken mit über 15 % Al_2O_3 ist ein Ansteigen des Volumens bei Temperaturen über 1200 °C zu bemerken. Bei umgeschmolzenen Schlacken der gleichen chemischen Zusammensetzung kommt diese Erscheinung nicht auf.

Summary

1. This pseudo-binary system $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ with additions of 5 + 6 % (SiO_2 , MnO , FeO + Fe_2O_3 + S + C) is of eutectic type with eutectic composition $X_e = 10$ % and of a temperature of $T_e = 1350$ °C.
2. The type of slag consisting of 70 % Al_2O_3 and 30 % Al_2O_3 (exactly of 64.2 % CaF_2 + 30.0 % Al_2O_3 with basicity 0.74) has a melting temperature of about 1500 °C and a melting range of about 150 °C.
3. When slags of more than 15 % Al_2O_3 are heated it can be observed that the volume enlarges at temperatures above 1200 °C. With non remelted slags of equal chemical composition this occurrence does not enter.

Résumé

1. Le système pseudobinaire $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ contenant 5+6 % d'impuretés (SiO_2 , MnO , $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} + \text{C}$) est du type eutectique avec une composition d'eutectique $X_e = 10$ % et une température $T_e = 1350$ °C.
2. Le type de laitier à 70 % de CaF_2 et 30 % (concrètement: 64,2 % de CaF_2 + 30,0 % d' Al_2O_3 à basicité 0,74) possède une température de fusion d'environ 1500 °C et un intervalle de fusion d'environ 150 °C.
3. Lors du chauffage de laitiers à plus de 15 % d' Al_2O_3 on note une augmentation de volume aux températures supérieures à 1200 °C. Dans le cas de laitiers refondus de même composition chimique, on n'observe pas ce phénomène.

Literaturverzeichnis

1. Pascal, P.: Z. Electrochem **19** (1913), S. 610.
2. Kuo Chu-Kun, Yen Tung-Sheng: Acta Chim. Sinica **30** (1964), S. 381–385.
3. Mitchell, A., u. B. Burel: JISI **4** (1970), S. 407.
4. Žmodin, G. I., u. A. K. Čatterdi: Izv. AN SSSR, Metally **6** (1971), S. 46–52.
5. Göhler, H.: Freiberg. Forsch. Hefte **893** (1963).

DK 532.135 : 532.137.08 : 669.018.45 : 669.018.95

DEC D 44. D 77 / H 72

Grenzen und Möglichkeiten der Viskositätsmessung an hochschmelzenden Metallen und Legierungen*

Von W. Krieger, Linz, und H. Trenkler, Leoben

Mitteilung aus dem Eisenhütteninstitut der Montanistischen Hochschule Leoben, Österreich

Anforderungen an ein Viskosimeter zur Untersuchung hochschmelzender Metalle und Legierungen; Gegenüberstellung verschiedener Meßverfahren; mathematische Grundlagen; Grenzen der Verfahren; eigene Erfahrungen mit einem nach dem Prinzip der rotierenden Scheibe arbeitenden Viskosimeter; Möglichkeiten zur Untersuchung eines nicht-Newton'schen Fließverhaltens; Viskositätsverhalten beim Ablauf von Desoxydationsvorgängen; Aussagen über die Eignung verschiedener Materialien für die Teile des Meßsystems; eigene Erfahrungen mit gesinterter Tonerde und einem Keramikmetall (Hauptbestandteile: Molybdän und/oder Wolfram und Zirkonoxid).

Requirements to be met by a viscometer for investigating high-melting metals and alloys; comparison of different measuring methods; the author's own experiences gained in using a viscometer functioning on the basis of the principle of the rotating disk; possibilities of investigating non-Newtonian flow behaviour; viscosity behaviour during deoxidizing processes; findings regarding the suitability of various materials for the components of the measuring system; the author's own experiences involving sintered alumina and a cermet (main ingredients: molybdenum and/or tungsten and zirconium oxide).

Exigences posées à un viscosimètre destiné à l'étude de métaux et alliages à point de fusion élevé; comparaison de diverses méthodes; principes mathématiques; limites des méthodes; résultats obtenus par les auteurs avec un viscosimètre fonctionnant suivant le principe du disque tournant; possibilités d'étude d'un écoulement non newtonien; évolution de la viscosité lors du développement des phénomènes de désoxydation; données sur l'aptitude de divers matériaux à être utilisés pour les parties du système de mesure; résultats obtenus par les auteurs avec de l'alumine frittée et un cermet (principaux constituants: molybdène et/ou tungstène et zircone.)

Das Interesse an Viskositätswerten von Metallschmelzen ist mehrfach begründet. Der Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Fließvermögen eines Stoffes führt die Bedeutung von Viskositätsmessungen unmittelbar vor Augen. Viskositätswerte sind weiters zur formalen Berechnung von Schmelz-, Erstarrungs-, Strömungs- und Konvektionsvorgängen notwendig. Im weiten Gebiet der Kinetik metallurgischer Prozesse ist die Viskosität der Metalle und Schlacken von vielfacher Bedeutung. Insbesondere in den letzten zwei Jahrzehnten ergaben Viskositätsmessungen wertvolle Aufschlüsse über die Struktur metallischer Schmelzen.

Im Bereich niedrigschmelzender Metalle und Legierungen konnten sowohl hinsichtlich der Meßtechnik als auch hinsichtlich der Ergebnisse der Messungen viele Erfolge erzielt werden. Die technologischen Schwierigkeiten nehmen jedoch extrem mit steigender Versuchstemperatur zu. Aus diesem Grund liegen für Schmelzen auf Eisenbasis noch relativ wenige und vor allem widerspruchsvolle Meßergebnisse vor. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, einige Probleme der Viskositätsmessung von Metallen im allgemeinen sowie der Untersuchung hochschmelzender Metalle im besonderen aufzuzeigen. Als Grenze zwischen den hoch- und den

niedrigschmelzenden Metallen bzw. Legierungen sei willkürlich ein Temperaturbereich von etwa 1350 bis 1400 °C für die weiteren Ausführungen festgelegt. Dies geschieht im Hinblick auf die Eisen- und Stahlerzeugung, wo mit Temperaturen zwischen etwa 1350 und 1800 °C gearbeitet wird.

Vorerst sind noch einige Definitionen notwendig. Nach der Newton'schen Definition tritt die dynamische Viskosität η als Proportionalitätsfaktor zwischen der zwischen zwei parallelen Flüssigkeitsschichten wirksamen Schubspannung τ und dem aufgebauten Geschwindigkeitsgefälle D auf. (Die verwendeten Zeichen sind in Tabelle 1 erläutert.)

$$\tau = \eta \cdot D \text{ bzw. } \frac{P}{F} = \eta \cdot \frac{dv}{dy}$$

[1]

Reinmetalle erfüllen als atomdisperse Flüssigkeiten, wie bereits nachgewiesen werden konnte, weitgehend das Newton'sche Gesetz (1), (2). Bei nicht-Newton'schen Flüssigkeiten ist die Proportionalität zwischen τ und D nicht gegeben. Abb. 1 zeigt verschiedene Arten des Fließverhaltens, welche bereits durchwegs bei wirklichen Flüssigkeiten nachgewiesen werden konnten (3).

Als Leitfaden für die weiteren Ausführungen soll die Frage dienen: Was sollte ein „ideales“ Viskosimeter zu leisten imstande sein und inwie-

* Die Forschungsarbeit wurde aus Mitteln der Wissenschaftshilfe des technisch-wissenschaftlichen Vereins „Eisenhütte Österreich“ finanziert.

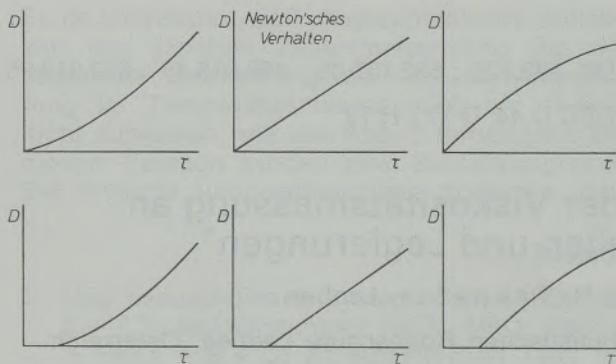


Abb. 1
Verschiedene Fließformen

weit entsprechen die verschiedenen Verfahren den Anforderungen? Besonders Bezug genommen wird auf die Verhältnisse bei der Stahlerzeugung. Anforderungen an das Viskosimeter für hochschmelzende Metalle:

- Daß Meßsystem soll mathematisch eindeutig erfaßbar sein. Der günstigste Fall ist dann gegeben, wenn man Absolutmessungen der Viskosität (d. h. Messungen ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Eichsubstanzen) durchführen kann. Auch wenn diese Möglichkeit nicht gegeben ist, müssen die Eichmethoden bzw. die Relativmessungen auf einer geeigneten mathematischen Grundlage basieren.
- Ein nicht-Newton'sches Fließverhalten soll möglichst quantitativ richtig nachgewiesen werden können. Es ist durchaus denkbar, daß bestimmte Legierungsschmelzen auf Eisenbasis oder Schmelzen, welche suspendierte Teilchen enthalten (Desoxydationssysteme, Schmelzen mit eingespülten Schlackenbestandteilen etc.), ein nicht-Newton'sches Fließverhalten aufweisen.
- Es soll möglich sein, Änderungen der Viskosität kontinuierlich zu verfolgen. Dies ist z. B. bei der Untersuchung des Viskositätsverhaltens bei der Desoxydation von Bedeutung. Auch Legierungs- und Homogenisierungsvorgänge in Metallschmelzen können zu zeitabhängigen Zähigkeitswerten führen.
- Als wesentlicher Gesichtspunkt ist zu beachten, daß Metallschmelzen Viskositäten in der Größenordnung von wenigen cP aufweisen, wogegen etwa die Viskositäten flüssiger Schlacken in der Regel um 2 bis 3 Zehnerpotenzen höher liegen. Daraus geht unmittelbar hervor, daß die Meßsysteme für Metallschmelzen wesentlich empfindlicher ausgelegt sein müssen.
- Die Materialien des Meßsystems müssen Temperaturen bis etwa 1800 °C aushalten. Es darf weder zu einer Deformation dieser Teile noch zu Reaktionen mit der Schmelze kommen. Die Materialfrage ist

wohl zur Zeit ein überragendes Problem der Viskositätsmessung von hochschmelzenden Metallen und Legierungen.

- Es darf zu keinen Reaktionen zwischen der Schmelze und der Ofenatmosphäre kommen. Es sollte daher möglich sein, bestimmte Gasatmosphären im Ofenraum gezielt einzustellen.
- Es ist günstig, wenn während der Messungen Legierungs- oder Desoxydationsmittel zugegeben werden können, um Einflüsse unmittelbar feststellen zu können.

Bei der Diskussion der aufgeworfenen Probleme wird im weiteren insbesondere auf die Erfahrungen zurückgegriffen, welche mit einer nach dem Prinzip der rotierenden Scheibe arbeitenden Meßanlage gemacht wurden. Diese Erfahrungen waren in manchen Fällen leider auch negativer Natur.

Zur Auswahl des Meßsystems

Grundsätzlich gibt es mehrere Möglichkeiten, die Viskosität von Flüssigkeiten zu messen. Einige dieser Möglichkeiten scheiden für die Untersuchung von hochschmelzenden Metallen und Legierungen von vornherein aus. Nachfolgend werden jene Methoden, mit deren Hilfe Erfolge bei der Untersuchung metallischer Schmelzen erzielt werden können, einander gegenübergestellt, wobei der Versuch unternommen wird, ihre Grenzen aufzuzeigen.

Das Auslauf- oder Kapillarverfahren (3) bis (17) beruht auf dem Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Geschwindigkeit, mit welcher eine Flüssigkeit durch eine Kapillare mit festgelegten Abmessungen fließt. Der Radius der Kapillare geht mit der 4. Potenz in die Funktion für die Viskosität ein. Damit ist das Problem gegeben, Materialien für die Kapillare zu finden, welche eine genügende Widerstandsfähigkeit gegen die Schmelzen aufweisen und damit eine genügende Maßhaltigkeit des Meßsystems gewährleisten. Das Verfahren wurde zur Untersuchung von niedrigschmelzenden Metallen (5) bis (13) und Schlacken (17) (Temperaturen bis 1600 °C) herangezogen. Eine Verwendung dieser Methode auch bei hochschmelzenden Metallen wäre insofern erstrebenswert, als sie es ermöglicht, bei exakter Einhaltung optimaler Versuchsbedingungen Absolutmessungen der Viskosität durchzuführen, d. h. die Viskosität aus den Abmessungen der Anordnung und den Meßgrößen (Auslaufgeschwindigkeit, Druckgefälle) zu ermitteln. Der Großteil der bisher veröffentlichten Viskositätswerte von hochschmelzenden Metallen beruht auf Relativmessungen. Insbesondere für die Durchführung von Absolutmessungen an Metallen bei Temperaturen über 1500 °C scheinen die experimentellen Schwierigkeiten beim Kapillar-

verfahren vorläufig noch nicht überwindbar zu sein.

Somit verbleiben zwei Gruppen von Verfahren, die im Hinblick auf Viskositätsmessungen an hochschmelzenden Metallen und Legierungen näher zu betrachten sind. Es sind dies die Schwingungsverfahren und die Rotationsverfahren. In Abb. 2 sind die kennzeichnenden Merkmale dieser Methoden dargestellt.

Es wird im folgenden darauf verzichtet, auf verfahrenstechnische Detailfragen bei einzelnen Viskosimetern einzugehen. Es sei in diesem Zusammenhang auf die angegebene Literatur verwiesen. Einige übergeordnete Zusammenhänge werden kurz beleuchtet.

Bei den Schwingungsverfahren sind die Schwingkörper- und die Schwingtiegelverfahren zu unterscheiden. Beim Schwingkörperverfahren (3), (16) bis (26) (Abb. 2a) wird ein mit einem Torsionselement verbundener Tauchkörper in der zu untersuchenden Flüssigkeit in Schwingungen versetzt. Die Schwingung erfährt eine Dämpfung, die mit der Viskosität der Flüssigkeit zusammenhängt. Wie in Abb. 2a angedeutet ist, kann der Schwingkörper verschiedene Formen (Kugel, Zylinder, Scheibe) haben.

Die exakte mathematische Erfassung derartiger Schwingungssysteme ist schwierig. Dazu kommt, daß die praktischen Verfahren den für die verschiedenen Ableitungen vorausgesetzten idealen Bedingungen (ideale Scheibe, ideale Kugel etc.) schon von der Geometrie des Schwingkörpers her nicht entsprechen können.

Nach der Theorie von O. E. Meyer (22) gilt für die schwingende Scheibe die Beziehung:

$$\eta = \frac{2}{\pi \cdot \rho \cdot T_0} \cdot \left[\frac{2\theta \left[\left(\frac{\lambda_F}{\pi} \right) + \left(\frac{\lambda_F}{\pi} \right)^2 + \dots \right]}{R^4 + 2R^3 \cdot d} \right]^2 \quad [2]$$

(T_0 = Schwingungsdauer des Systems in Luft; R = Scheibenradius; d = Scheibendicke; weitere Zeichen siehe Tabelle 1)

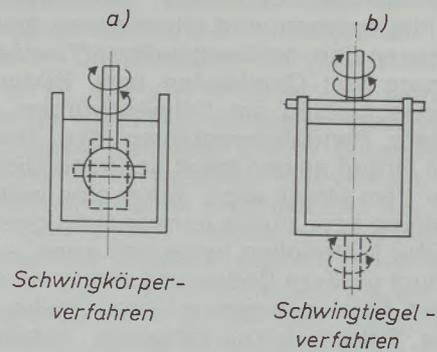
An sich sollte es möglich sein, Absolutmessungen der Viskosität mit Hilfe der Beziehung 2 durchzuführen. Versuche in dieser Richtung mißlingen (19).

Das Problem der schwingenden Kugel wurde von J. E. Verschaffelt (26) behandelt. Demnach gilt näherungsweise für eine von den Gefäßwänden unbeeinflusste Schwingung bei gro-

Ben Werten von $R \sqrt{\frac{\pi \cdot \rho}{\eta \cdot T}}$ die Beziehung:

$$\Lambda = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot R^4}{\Theta} \cdot \sqrt{\pi \cdot \rho \cdot \eta \cdot T_0} \quad [3]$$

Schwingungsverfahren



Rotationsverfahren

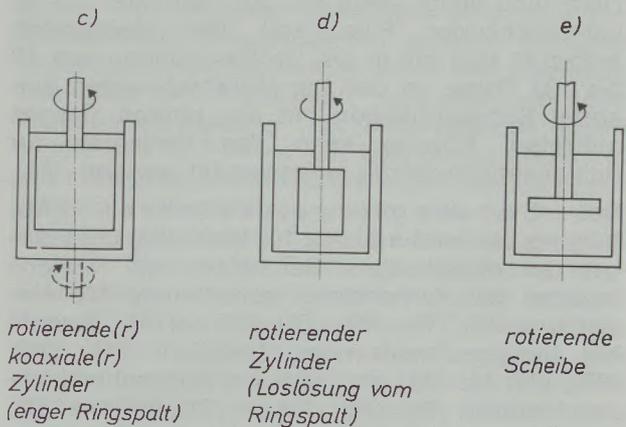


Abb. 2
Methoden zur Viskositätsmessung

(R = Radius der Kugel; Θ = Trägheitsmoment der Kugel)

Diese Gleichung verwendet T. P. Yao (21) in der vereinfachten Form $\Lambda - \lambda_0 = k \cdot \sqrt{\eta \cdot \rho \cdot T}$ zur Eichung eines Schwingkugel-Viskosimeters mit Flüssigkeiten bekannter Viskosität und Dichte.

(λ_0 = logarithmisches Dekrement bei leerem Tiegel)

Einwandfreie Absolutmessungen mit dem Schwingkörperverfahren sind nicht bekannt und wohl auch nur sehr schwer durchführbar. Es wurde neben den Gleichungen [2] und [3] noch eine Reihe weiterer Gleichungen erstellt, die als Grundlage für Relativmessungen herangezogen werden können. Z. B. kann folgende Gleichung für das Scheiben-, Kugel- und Zylindersystem verwendet werden (18), (20), (23):

$$\Lambda - \lambda_0 = k_1 \sqrt{\eta \cdot \rho} + k_2 \cdot \eta + k_3 \cdot \eta \cdot \rho \quad [4]$$

(k_1, k_2 und k_3 sind durch Eichversuche zu ermittelnde Apparatekonstanten)

Mit dem Schwingkörperverfahren wurden mehrere Viskositätsmessungen an Metallen mit sehr unterschiedlichen Erfolgen durchgeführt (18) bis

(23), (25). Obwohl man den Hauptschwierigkeiten, auf welche bei diesem Verfahren immer wieder hingewiesen wird (Herstellung genügend maßgenauer und maßbeständiger Tauchkörper; Anlagerung von Oxidhäuten bzw. Bildung von Reaktionsschichten am Schwingkörper; unkontrollierbare Pendelbewegungen des Tauchkörpers auf Grund seiner meist geringen Dichte gegenüber dem Metall etc.), durch eine verfeinerte Technologie bzw. durch Verwendung geeigneter feuerfester Materialien begegnen kann, sollte es wohl kaum größere Bedeutung erlangen. Gegenüber dem Schwingtiegelverfahren (siehe später) hat das Schwingkörperverfahren neben einer Reihe von Nachteilen den Vorteil, daß es zur Erfassung eines größeren Viskositätsbereiches geeignet ist. Das logarithmische Dekrement der Dämpfung steigt stetig mit der Viskosität der zu untersuchenden Flüssigkeit. Der Meßbereich erstreckt sich bis in die Größenordnung von 10 bis 100 Poise, so daß bei Metallschmelzen keinerlei Schwierigkeiten mit der oberen Grenze auftreten. Ebenso kann das Verfahren für Schlackenschmelzen angewendet werden (24).

Das Schwingtiegelverfahren (Abbildung 2b) ist die bisher für Viskositätsmessungen an metallischen Schmelzen am weitesten zur Anwendung gekommene Meßeinrichtung (16), (17), (19), (21), (27) bis (48). Sowohl bei niedrigschmelzenden Metallen (21), (36), (37), (39) bis (44) als auch bei hochschmelzenden Metallen (16), (19), (27) bis (31), (33) bis (35), (38) konnten viele schöne Erfolge erzielt werden. Die Gründe für die häufige Anwendung des Verfahrens liegen einerseits in der Einfachheit des Meßsystems und andererseits darin, daß gut fundierte mathematische Grundlagen vorliegen. Ein mit Flüssigkeit gefüllter Tiegel, welcher mit einem Torsionselement verbunden ist, wird durch eine entsprechende Auslenkung in freie Schwingungen versetzt. Das logarithmische Dekrement der Schwingung ist ein Maß für die Viskosität der Flüssigkeit. (Der Tiegel kann über ein Zwischenstück an einem Torsionsdraht aufgehängt werden oder man bringt das Torsionselement unterhalb des Tiegels an, wie dies ebenfalls in Abb. 2b angedeutet ist (30), (31).)

Der schwingende Tiegel wird in einer Reihe von Theorien grundlegend behandelt (19), (21), (31), (36), (39), (40), (42), (45) bis (48), von welchen einige kurz angedeutet werden sollen. Wesentlich ist, daß einige dieser Theorien ausreichende Grundlagen für Absolutmessungen bieten. M. R. Hopkins und T. C. Toyne (40) geben folgende Beziehung an:

$$\frac{\Theta}{T} (\Lambda - \lambda_0) \cdot \left(\frac{T^2}{T_0^2} + 1 \right) = \pi \cdot \eta \cdot [-H \cdot R^2 (2 - \mu \Phi(\mu)) - K(\mu)] \quad [5a]$$

$$(R = \text{Radius des Tiegels}) \quad \mu = \left(\frac{\pi \cdot R^2 \cdot \rho}{T \cdot \eta} \right)^{1/2} \quad [5b]$$

In den Ausdrücken $\mu \Phi(\mu)$ und $K(\mu)$ stecken komplizierte (Besselt'sche) Funktionen, deren Auflösung einen großen Rechenaufwand erfordert. Zur Erleichterung der Auswertung wurden diese Funktionen tabelliert. Das Errechnen von Viskositätswerten geschieht derart, daß in mehreren Zyklen so lange ein Näherungswert für η mit dem aus Gleichung 5 ermittelten η -Wert verglichen wird, bis beide Werte in gewünschter Weise übereinstimmen. Für Tiegel, deren Verhältnis von Höhe zu Durchmesser groß ist, ergibt die Theorie brauchbare Absolutwerte. (Bei M. R. Hopkins und T. C. Toyne (40) ist das Verhältnis 2,57.) Im englischsprachigen Raum wird häufig auf diese Theorie zurückgegriffen. Z. B. wenden sie R. N. Barfield und J. A. Kitchenner (33) für Messungen an Eisen und Eisenlegierungen an. Ihre für Reineisen angegebenen Werte liegen allerdings deutlich über dem Streuband der Werte anderer Forscher. Solche Abweichungen können allerdings vielerlei Ursachen haben und lassen nicht unbedingt Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit der Theorie zu. Bei niedrigschmelzenden Metallen wurden verschiedentlich gute Erfolge erzielt (40).

R. Roscoe (46) entwickelte eine Theorie von E. N. da C. Andrade und Y. S. Chiong (48) weiter und gelangt für den schwingenden Zylinder zu nachstehenden Zusammenhängen (42):

$$\eta = \left(\frac{\Theta \cdot \Lambda}{\pi \cdot R^3 \cdot H \cdot Z} \right)^2 \cdot \frac{1}{\pi \cdot \rho \cdot T} \quad [6a]$$

$$Z = \left(1 + \frac{1}{4} \cdot \frac{R}{H} \right) a_0 - \left(\frac{3}{2} + \frac{4}{\pi} \cdot \frac{R}{H} \right) \cdot \frac{1}{p} + \left(\frac{3}{8} + \frac{9}{4} \cdot \frac{R}{H} \right) \frac{a_2}{2 \cdot p^2} \quad [6b]$$

$$p = \left(\frac{\pi \cdot \rho}{\eta T} \right)^{1/2} \cdot R \quad [6c]$$

$$a_0 = 1 - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right) - \frac{3}{8} \cdot \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \quad [6d]$$

$$a_2 = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \quad [6e]$$

Die Errechnung von Viskositätswerten erfolgt auch hier (ähnlich wie bei M. R. Hopkins und T. C. Toyne (40)) in Zyklen, in denen mit einem angenommenen η -Wert über die Ausdrücke p und Z mit Gleichung 6a ein neuer η -Wert errechnet wird. Dies geschieht so lange, bis eine Übereinstimmung der Werte erzielt wird. Man erkennt, daß man bei Verwendung derartiger Theorien auf eine Rechenanlage nicht verzichten kann (41). R. Roscoe's (46) Theorie weist unter anderem den Vorteil auf, daß die Größe T_0 , deren experimentelle Bestimmung nicht einfach

ist, nicht aufscheint. Die Methode wurde mit gutem Erfolg zur Untersuchung niedrigschmelzender Metalle wie Wismut (41), Blei (41), (42), Zink (41), (42), Quecksilber (42) usw. herangezogen. (In den Gleichungen [6 a.] bis [6 e.] tritt die Größe Λ auf, die auch den nicht von der inneren Reibung der Flüssigkeit verursachten Dämpfungsanteil des Meßsystems enthält. Wenn diese Dämpfungsanteile nicht vernachlässigbar klein sind, müssen geeignete Korrekturen vorgenommen werden. Dies gilt auch z. B. für Gleichung [7].)

Besonders erwähnt sei noch die Behandlung des Problems des schwingenden Tiegels von Y. G. Shvidkovskij (45), da der Großteil der sowjetischen Arbeiten auf ihr basiert. Auch bei dieser Theorie wird der Viskositätswert unter Benützung tabellarisch festgehaltener Funktionen in zyklischen Rechenoperationen ermittelt.

Zwei Gründe mögen dafür angegeben werden, daß man letztlich bei vielen Untersuchungen auf die Anwendung der eben beschriebenen (oder ähnlicher) Theorien verzichtet. Einerseits möchte man dem großen Rechenaufwand aus dem Wege gehen, andererseits bereitet insbesondere dann, wenn hochschmelzende Metalle untersucht werden sollen, die notwendige exakte Durchbildung der Meßanlage Schwierigkeiten. (Dabei ist zu beachten, daß auch den Abmessungen des Meßsystems von der Theorie her gewisse Grenzen aufgezwungen werden, die oft nicht leicht einzuhalten sind.) Wie in vielen Fällen gezeigt werden konnte, lassen sich mit dem Schwingtiegelverfahren unter Verwendung recht einfacher Zusammenhänge Relativmessungen mit gutem Erfolg durchführen (16), (19), (21), (27), (31), (36) bis (38), (40), (43).

Grundlage hierfür bilden Gebrauchsformeln, welche entweder durch Vereinfachung exakter Beschreibungsweisen erhalten werden oder (halb)empirisch gewonnen werden. Beispielsweise läßt sich die Beziehung von M. R. Hopkins und T. C. Toye (40) wie folgt anschreiben:

$$\Lambda \left(\frac{T^2}{T_0^2} + 1 \right) = k_1 \cdot \eta \cdot T + k_2 (\eta \cdot \varrho \cdot T)^{1/2} + k_3 \left[\frac{(\eta \cdot T)^3}{\varrho} \right]^{1/2} \quad [7]$$

(k_1 , k_2 und k_3 sind Apparatekonstanten)

Meist wird das Problem auf noch wesentlich einfachere Beziehungen reduziert. Ausgangspunkt ist die Arbeit von A. Knappwost (39), der, ausgehend von der Differentialgleichung für eine harmonische Torsionsschwingung, zu folgender Beziehung gelangt:

$$\Lambda \cdot \sqrt{T} = k_1 \sqrt{\eta \cdot \varrho} - k_2 \cdot \eta \quad [8]$$

(k_1 und k_2 sind Apparatekonstanten)

Diese Gleichung verdient auch deshalb besondere Beachtung, weil sie eine Grenze des Schwingtiegelverfahrens unmittelbar veranschaulicht. Die Funktion durchläuft ein Maximum, d. h. daß das Produkt $\Lambda \sqrt{T}$ vorerst mit steigendem η ansteigt, bei weiter wachsendem η jedoch wieder abnimmt. Dieser Zusammenhang ist unmittelbar verständlich. Bei kleinen Viskositätswerten und hohen Dichtewerten der Flüssigkeit ist jene Schicht, welche die Bewegung des Tiegels mitmacht bzw. in welcher durch den Aufbau eines Geschwindigkeitsgefälles die innere Reibung wirksam wird, sehr klein. Je größer das Verhältnis η/ϱ ist, um so dicker wird die wirksame Grenzschicht, d. h. um so weiter wird die Angriffssphäre der inneren Reibung in Richtung Tiegellachse ausgedehnt. Die Relativgeschwindigkeit der einzelnen Schichten wird geringer. Im Extremfall (Viskosität ∞) entsteht keinerlei Geschwindigkeitsgefälle zwischen den einzelnen Schichten der „Flüssigkeit“ und demnach auch keine innere Reibung. Das Dämpfungsdekrement λ_F wird null. T. P. Yao (21) konnte das Maximum des Dämpfungsdekrementes experimentell nachweisen. Viskositätsmessungen sind nur im Viskositätsbereich unterhalb des Maximums sinnvoll. Als Grenze des Verfahrens werden η/ϱ -Verhältnisse (η in cP) zwischen 0,5 und 0,9 angegeben (30), (31). Unterhalb dieser Grenze haben sehr einfache Beziehungen ihre Gültigkeit, wobei die jeweilige Ausführung des Meßsystems zu berücksichtigen ist. Folgende Gleichungen werden häufig verwendet:

$$(\Lambda - \lambda_0) \cdot \frac{\varrho}{\varrho_s} = k_1 \sqrt{\eta \cdot \varrho} \quad [9]$$

Gleichung [9] nach (16), (36)

$$(\Lambda - \lambda_0) \cdot \frac{\varrho}{\varrho_s} = k_2 \sqrt{\eta \cdot \varrho \cdot T} \quad [10]$$

Gleichung [10] nach (21), (37), (43).

Da die Konstanten k_i nur für gleichbleibende Füllhöhen gelten, wird das logarithmische Dekrement durch den Faktor ϱ/ϱ_s auf die Füllhöhe bei der Liquidustemperatur korrigiert, wobei die Einwaagen gleiche Füllhöhen bei den jeweiligen Liquidustemperaturen ergeben müssen.

$$(\Lambda - \lambda_0) = k_3 \sqrt{\eta \cdot \varrho} \quad [11]$$

Gleichung [11] nach (30), (31)

Der Umstand, daß bei allen Schwingungsverfahren die Dichtewerte der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Ermittlung der Viskositätswerte benötigt werden, stellt ein Problem dar, da insbesondere für hochschmelzende Legierungsschmelzen oft keine oder nur ungenaue Dichtangaben vorliegen. Dieses Problem wurde durch eine besondere Art der Versuchsauswertung und Versuchsdurchführung von M. G. Froberg

und K. Hoffmann (30), (31) gelöst. Ihre Methode erlaubt es, auch Messungen an Metallen mit noch unbekanntem oder nicht genau bekannten Dichtewerten durchzuführen und bei Erscheinen von genaueren Werten die Viskositätswerte zu korrigieren, ohne die Messungen wiederholen zu müssen.

Als Meßfehler werden bei den Schwingtiegelverfahren in der Literatur für die besten Versuchseinrichtungen Werte um 2% angegeben. Diese Angaben sind praktisch als Maß für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bzw. für die Meßempfindlichkeit einzelner Apparaturen anzusehen. Was die tatsächliche Meßgenauigkeit betrifft, so spielt hier eine Fülle von Detailproblemen eine Rolle, auf welche jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll. Die in verschiedenen Arbeiten angegebenen Viskositätswerte für Eisen (49) und Eisenlegierungen (16), (50) weichen beträchtlich voneinander ab.

Das Rotationsverfahren (Abb. 2c bis 2e) gewinnt zur Untersuchung hochschmelzender Metalle eigentlich erst in den letzten Jahren größere Bedeutung. Während es zu Messungen an Schlacken (z. B. (15), (17), (51) bis (54)) häufig herangezogen wird, liegen für niedrigschmelzende Metalle (57) bis (59) und hochschmelzende Metalle (1), (2), (50), (55), (60) bis (63) im Vergleich zum Schwingtiegelverfahren noch relativ wenige Ergebnisse vor. Die angewendeten Meßsysteme sind sehr unterschiedlicher Art. Nachfolgend sollen einige Hinweise über die Anwendungsmöglichkeit einzelner Meßsysteme gegeben werden.

Ein vielfach bei Gläsern, Schlacken sowie verschiedenen niedrigschmelzenden Substanzen erfolgreich angewendetes Meßprinzip ist die Methode der rotierenden koaxialen Zylinder (Abb. 2c). Bei diesem Verfahren taucht ein zylindrischer Körper in die Flüssigkeit ein, welche sich in einem zylindrischen Gefäß (Tiegel) befindet. Die Flüssigkeit befindet sich demnach in einem engen Ringspalt zwischen den beiden Zylindern. Grundsätzlich sind die Möglichkeiten gegeben, daß entweder der innere Zylinder rotiert und der äußere feststeht oder daß der äußere Zylinder rotiert und der innere feststeht oder daß beide Zylinder rotieren. Letztere Möglichkeit führt allerdings zu unnötigen Komplikationen beim Aufbau der Apparatur. Das System mit feststehendem Innenzylinder wird häufig bevorzugt, da es den Vorteil hat, daß die Strömung erst bei höheren Reynolds-Zahlen turbulent wird als im Falle des rotierenden Innenzylinders, wo die Strömung durch auftretende Fliehkräfte instabiler ist (4), (64). Eine laminare Strömung ist wie auch bei allen anderen Verfahren Voraussetzung für ein sinnvolles Messen. Da die Reynolds-Zahl mit sinkenden Viskositätswerten der Substanz ansteigt, wird vor allem bei Flüssigkeiten mit niedrigen Viskositätswerten dieses Kriterium zu beachten sein. Als Meßgröße wird meist das Drehmoment,

welches auf Grund der Zähigkeit der Flüssigkeit übertragen wird, bestimmt. Eine andere Möglichkeit ist z. B., daß man einen der Zylinder mit konstanter Kraft antreibt und die sich einstellende Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Teiles mißt.

Für stationäre Strömungsverhältnisse sowie unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Newton'schen Gesetzes gilt nach M. Margules die Beziehung (3), (4), (14), (65):

$$\eta = \frac{M}{4 \cdot \pi \cdot H} \cdot \frac{R_a^2 - R_i^2}{R_a^2 \cdot R_i^2} \cdot \frac{1}{(\omega_a - \omega_i)} \quad [12]$$

(R_a = Radius des äußeren Zylinders; R_i = Radius des Innenzylinders; ω_a = Winkelgeschwindigkeit des Außenzylinders; ω_i = Winkelgeschwindigkeit des Innenzylinders.)

Gleichung [12] gilt, strenggenommen, nur für einen engen Ringspalt zwischen den Zylindern (Couette-Strömung). Bodeneinflüsse sowie Störungen von der freien Oberfläche her (Randeffekte) können durch verschiedene konstruktive und rechnerische Methoden korrigiert werden (4), (66). Unter diesen Voraussetzungen können Absolutmessungen durchgeführt werden. Bei hochschmelzenden Metallen lassen sich jedoch Absolutmessungen auf Grund technologischer Schwierigkeiten kaum sinnvoll durchführen. Versuche in dieser Richtung führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Die Gründe hierfür sind leicht zu erklären. Abb. 3 zeigt die nach Gleichung [12] errechneten, an einem rotierenden Innenzylinder bestimmter Abmessungen auftretenden Reibungsmomente. Der verwendete Viskositätswert von 0,05 P entspricht etwa jenem einer Eisenschmelze. Man erkennt, daß im Bereich enger Ringspalte, in welchem

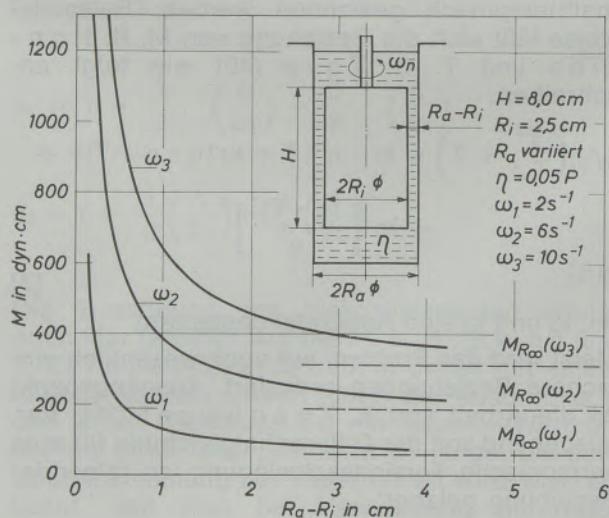


Abb. 3

Reibungsmomente an einem rotierenden Innenzylinder bei unterschiedlichen Durchmessern des äußeren Zylinders (unterschiedliche Spaltbreiten)

Absolutmessungen durchgeführt werden könnten, das Moment sehr stark mit kleiner werdender Spaltbreite ansteigt. Geringste Radiusänderungen oder Unebenheiten der Zylinderflächen (wie sie jedoch bei der Untersuchung von Schlacken und Metallen bei hohen Temperaturen kaum zu vermeiden sind) führen bereits zu empfindlich falschen Werten. Weiters dürfte es nach eigenen Erfahrungen auch noch nicht möglich sein, Tiegel und Drehkörper mit derart hohen Maßgenauigkeiten (z. B. aus Sintertonerde) herzustellen. Wie M. Couette zeigt, führen bereits geringe Exzentrizitäten des Innenzylinders bei geringen Spaltbreiten zu größeren Fehlern (4). Aus diesen Gründen verzichtet man auf Absolutmessungen und geht zu größeren Spaltbreiten über oder man trachtet, sich überhaupt vom Ringspalt zu lösen. Das Moment nähert sich Werten, die für den in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit rotierenden Zylinder gelten ($M_{R\infty}$), (3).

$$M_{R\infty} = 4 \cdot H \cdot \pi \cdot \eta \cdot \omega_i \cdot R_i^2 \quad [13]$$

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, fallen die Momente mit wachsender Spaltbreite sehr rasch bis zu relativ geringen Werten ab. Da einer Erhöhung der Momente etwa durch eine Vergrößerung der Zylinderhöhe, des Zylinderdurchmessers oder der Winkelgeschwindigkeit naturgemäß Grenzen gesetzt sind, bieten sich die Verfahren mit größeren Spaltbreiten oder einer Loslösung vom Ringspalt von vornherein mehr für die Untersuchung hochviskoser Stoffe (Schlacken) an.

Mit Hilfe von Präzisionsrotationsviskosimetern nach dem Prinzip der coaxialen Zylinder, welche bei niedrigen Temperaturen arbeiten, gelingt es, Viskositäten bis zu einer Größenordnung von 0,01 P als untere Grenze zu messen (4). Die dabei einzuhaltenden Bedingungen lassen sich jedoch für Messungen an hochschmelzenden Metallen bei weitem nicht realisieren. Für ein von M. G. Froberg und W. Rohde (51) für Messungen an Schlacken verwendetes Rotationsviskosimeter mit einer Spaltbreite von 0,5 cm bei einem Durchmesser des Außentiegels von 2,0 cm wird als untere Meßgrenze der Wert von 0,25 P angegeben. Dieser Wert liegt für Untersuchungen an Metallschmelzen viel zu hoch. Trotzdem ist dieses Meßverfahren vereinzelt auch bei Metallschmelzen angewendet worden, wobei Teilerfolge erzielt wurden (55), (57), (58), (63). W. R. D. Jones und W. L. Bartlett (57), (58) verwenden für ihre Versuche an niedrigschmelzenden Metallen Durchmesser von $D_o = 12$ cm und $D_i = 11$ cm. N. Kayama und K. Okumura (55) messen die Viskosität von Gußeisenschmelzen bei Temperaturen bis etwa 1300 °C. Sie weisen darauf hin, daß bei der verwendeten Anordnung ($D_o = 4,5$ cm; $D_i = 3,0$ cm; $H = 6,0$ cm) die auftretenden Momente sehr klein und schwer zu erfassen sind. Jedenfalls bewegt man

sich bei der Messung der niedrigen Viskositäten von Metallen an der unteren Grenze des Verfahrens mit coaxialen Zylindern.

Wenn man auf die verschiedenen Vorteile, die das Rotationsverfahren bietet, bei der Untersuchung von Metallschmelzen nicht verzichten und trotzdem möglichst exakte Meßergebnisse erzielen will, müssen Modifikationen vorgenommen werden. Wie aus den vorstehenden Erläuterungen hervorgeht, sind vor allem zwei Ziele anzustreben:

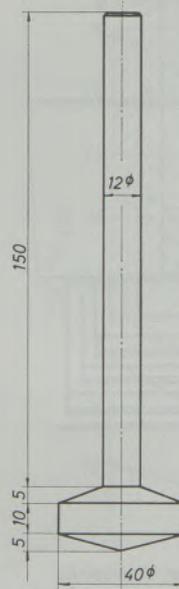
1. Erzielung höherer Momente bzw. einer größeren Empfindlichkeit des Meßgerätes im Bereich niedriger Viskositäten (0,01–0,1 P).
2. Loslösung vom Ringspalt, um den damit verbundenen Schwierigkeiten auszuweichen.

Diese Forderungen führen zu Systemen, bei welchen ein Drehkörper in einem relativ großen Flüssigkeitsvolumen rotiert. Da kugelförmige und zylindrische Drehkörper hinsichtlich der Drehmomente keine Vorteile bringen, bietet sich vor allem die rotierende Scheibe an. Das Problem der rotierenden Scheibe wurde von Th. Kármán (67) und W. Cochran (68) mathematisch erfaßt. Für das Moment an einer beidseitig benetzten Scheibe gilt die Beziehung:

$$M = k \cdot R^4 \cdot \omega^{3/2} \cdot \rho^{1/2} \cdot \eta^{1/2} \quad [14]$$

(Für die Konstante k werden unterschiedliche Werte angegeben: Th. Kármán 1,84; W. Cochran 1,935.)

Drehkörper bei Messungen von Königler



Drehkörper bei eigenen Messungen

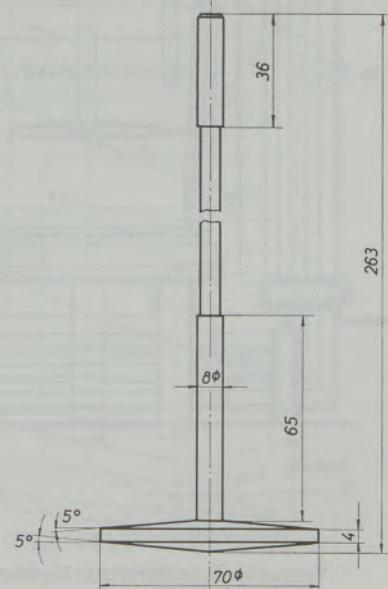


Abb. 4

Gegenüberstellung des von A. Königler (59) bis (62) verwendeten Drehkörpers und des bei eigenen Untersuchungen verwendeten Drehkörpers (50)

Mit einem derartigen Meßsystem wurden von A. König er verschiedene Gußeisenschmelzen (60) bis (62) sowie Kupfer-Sauerstoff-Schmelzen (59), von H. Hiebler und H. Trenkler (1), (2) hochschmelzende Metalle und von W. Krieger und H. Trenkler (50) Legierungsschmelzen auf Eisenbasis untersucht. Die bei diesen Untersuchungen verwendeten Drehkörper zeigt Abb. 4. Abb. 5 zeigt den wesentlichen Teil der bei eigenen Versuchen verwendeten Apparatur. Die Gleichung [14] gilt für ideale Verhältnisse. Beim praktisch verwendeten Meßsystem sind im wesentlichen folgende Abweichungen von den idealen Bedingungen gegeben: Lagerreibung in der Einspannung des Drehkörperstieles — ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermoelement — nicht ideale Scheibenform (Zylinderflächen und Kreisflächen). Aus diesen Gründen ist eine Eichung der Meßanlage mit Metallen bekannter Viskosität notwendig, wobei als Grundlage die aus Formel [14] hervorgehende Beziehung

$$M = k' \cdot \sqrt{\eta \cdot \rho} \quad [15]$$

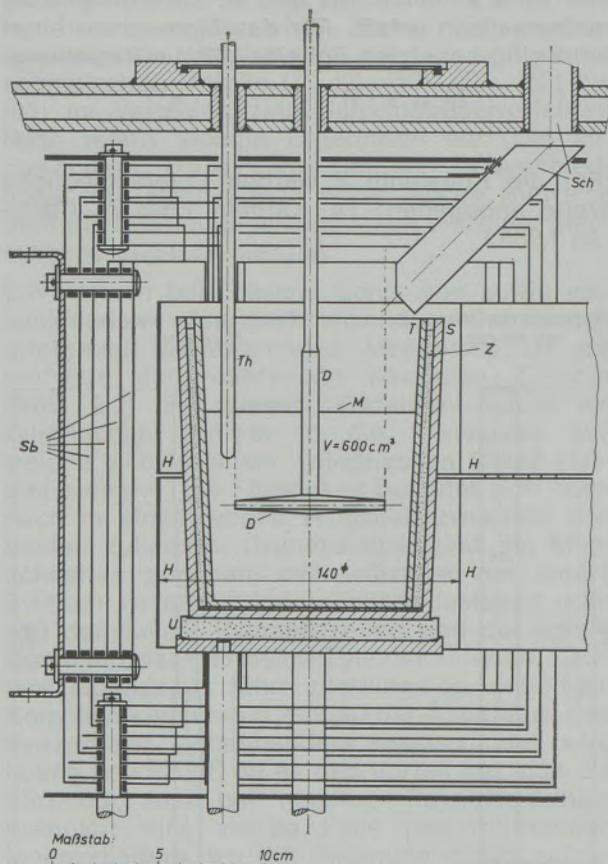


Abb. 5

Versuchseinrichtung zur Messung der Viskosität metallischer Schmelzen (D = Drehkörper; M = Metallspiegel; Th = Thermoelement; T = Tiegel aus rekristallisierter Tonerde; Z = Zwischenschüttung; S = Schutzziegel; U = Unterlage aus poröser Tonerde; H = Heizbleche aus Wolfram; Sb = Strahlbleche; Sch = Schleusenrohre)

dient. k' wird als Apparatekonstante bestimmt, indem man das an einem Rheometer bei der Untersuchung von Eichmetallen gemessene Moment oder, wie bei A. König er, eine Funktion des Momentes (z. B. der vom Antriebsmotor aufgenommene Strom) als Funktion von $\sqrt{\eta \cdot \rho}$ entsprechend der Gleichung [15] darstellt. Die Meßpunkte lassen sich annähernd auf Eichgeraden vereinigen (1), (2), (60) bis (62). Mit gewissen Abweichungen vom ideal linearen Zusammenhang nach Gleichung [15] muß allerdings gerechnet werden. Die in der Literatur für die in Frage kommenden Eichmetalle (z. B. Quecksilber, Blei, Zinn, Kupfer) angegebenen Dichte- und Viskositätswerte stimmen nicht vollkommen überein. Die Apparatekonstante k' läßt sich bei Kenntnis der Konstanten k für den Fall der idealen Scheibe unmittelbar aus Gleichung [14] für einen bestimmten Scheibenradius und für bestimmte Winkelgeschwindigkeiten errechnen. Bei den eigenen Untersuchungen ergab sich, daß die mit einem k -Wert von 1,935 (W. Cochran (68)) errechneten k' -Werte um rund 8 % höher lagen als die durch die Eichung bestimmten Werte. Die mit dem von Th. Kármán (67) errechneten k' -Werte waren nur um 2,5 % höher. Diese Abweichungen sind an sich nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die verschiedenen Berechnungen für die ideale Scheibe bereits Vereinfachungen enthalten und zudem die vorher angeführten Abweichungen vom idealen Meßsystem gegeben sind. Allerdings kennzeichnen diese Abweichungen und die sich daraus ergebende Notwendigkeit von Eichversuchen das Verfahren als relative Meßmethode. Es ist allerdings denkbar, daß man mit exakteren Angaben für k durch eine verfeinerte Theorie sowie bei einer größeren Annäherung der Rotationskörper an die ideale Scheibenform Absolutmessungen mit diesem Verfahren durchführen kann. Zur Errechnung von Viskositätswerten aus den gemessenen Momenten braucht man (wie auch beim Schwingtiegelverfahren) die Dichtewerte der untersuchten Substanz, die oft nicht genau bekannt sind. Dies schränkt den Wert bereits durchgeführter Messungen nicht ein, da es möglich ist, beim Erscheinen von genaueren Dichteangaben die Viskositätswerte mit Hilfe einer einfachen Beziehung zu korrigieren.

Es gilt:

$$\eta_{\text{korr.}} = \frac{\eta \cdot \rho}{\rho_{\text{korr.}}} \quad [16]$$

(η und ρ sind die ursprünglich vorhandenen Werte; $\eta_{\text{korr.}}$ und $\rho_{\text{korr.}}$ sind die korrigierten Werte.)

Nachfolgend soll versucht werden, durch eine Gegenüberstellung einiger praktisch verwendeter Drehkörperformen zu Aussagen über deren günstigste Anwendungsmöglichkeiten zu gelangen. In den Abb. 6 bis 8 sind die zu behandelnden Drehkörperformen dargestellt (vgl. Abb. 4).

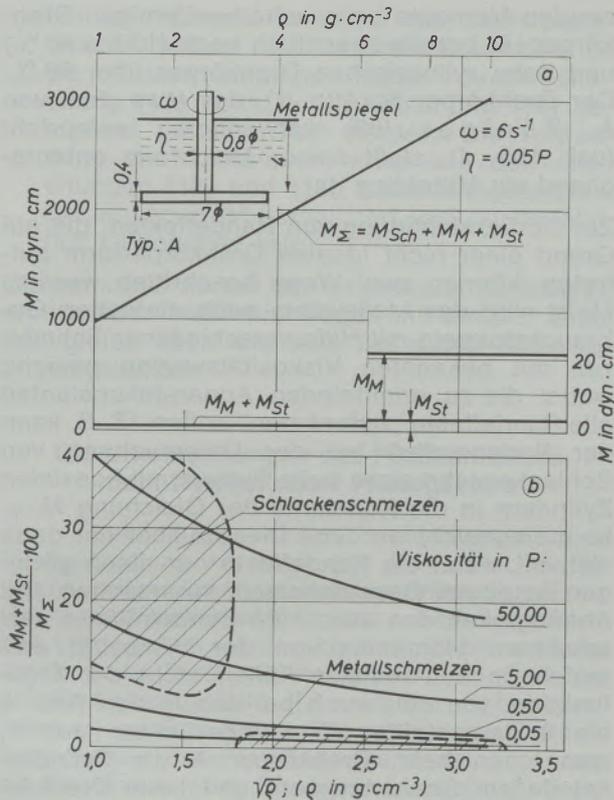


Abb. 6

Berechnete Momente an einem scheibenförmigen Drehkörper

(M_{Sch} = Moment an den Scheibenflächen;
 M_M = Moment an der Mantelfläche; M_{St} = Moment am Stiel; k nach Gl. [14] = 1,935; Längen in cm)

In den Abb. 6 a bis 8 a sind in Abhängigkeit von der Wurzel der Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit die Momente dargestellt, welche sich für die in den Bildern näher bezeichneten Bedingungen errechnen lassen. Zur Berechnung der Momente wurden die an den scheibenförmigen und zylinderförmigen Flächen der Drehkörper auftretenden Momente nach den Gleichungen [13] und [14] berechnet. Zu dieser Berechnung muß einschränkend festgestellt werden, daß sie aus folgenden Gründen nur als Näherung anzusehen ist:

1. Die Gleichungen [13] und [14] enthalten an sich gewisse vereinfachende Annahmen und gelten nur für ideale Zylinder- bzw. Scheibenflächen.
2. Im Bereich der Kanten zwischen den Scheiben- und Zylinderflächen treten Störströmungen auf, die das Moment beeinflussen.
3. Es ist fraglich, ob die Gleichungen über das breite Band unterschiedlicher Dichten den Dichteinfluß exakt wiedergeben.

Trotz dieser Einschränkungen geben die Diagramme 6 bis 8 ein – wenn auch idealisiertes, so doch qualitativ richtiges – für die Abschätzung der Verhältnisse brauchbares Bild. Aus den Abb. 6 a bis 8 a ist zu ersehen, daß sich

die Gesamtmomente aus einem dichteunabhängigen zuzuordnen, welches den Zylinderflächen zuzuordnen ist, und einem dichteabhängigen Teilmoment, welches den Scheibenflächen zuzuordnen ist, zusammensetzen. Man erkennt weiters, daß beim scheibenförmigen Drehkörper (Abb. 6 a) wesentlich höhere Momente zu errechnen sind als beim zylinderförmigen Drehkörper (Abb. 8 a). Die Größe der Scheibenmomente kann nach den eigenen Versuchen bestätigt werden, bei welchen sich nur Abweichungen von wenigen Prozenten vom Rechenwert Formel [14] ergaben. Die hohen Momente bei der Scheibe können durch eine Betrachtung der Strömungen an der Scheibe erklärt werden. Die Flüssigkeitsschicht, welche sich in unmittelbarer Nähe der Scheibe befindet, wird mitgerissen. In den scheibennahen Schichten treten drei Geschwindigkeitskomponenten auf. Auf Grund der Zentrifugalkraft wird die Flüssigkeit nach außen getrieben (Radialkomponente). In axialer Richtung strömt dafür laufend neue Flüssigkeit an die Scheibe heran (Axialkomponente). Eine Umfangskomponente ergibt sich unmittelbar durch die Rotationsbewegung. Die Flüssigkeit befindet sich demgemäß in dauernder Um-

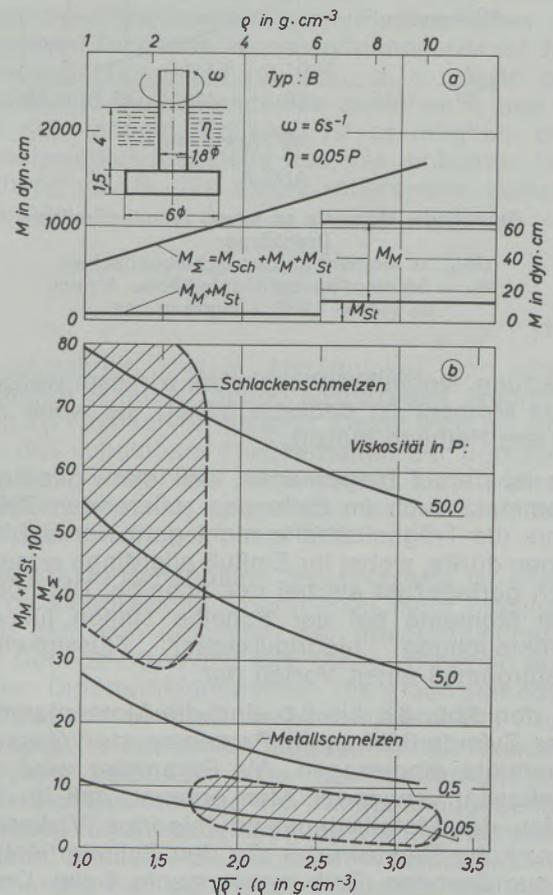


Abb. 7

Berechnete Momente an einem Drehkörper mit Mischform
 (M_{Sch} = Moment an den Scheibenflächen;
 M_M = Moment an der Mantelfläche; M_{St} = Moment am Stiel; k nach Gl. [14] = 1,935; Längen in cm)

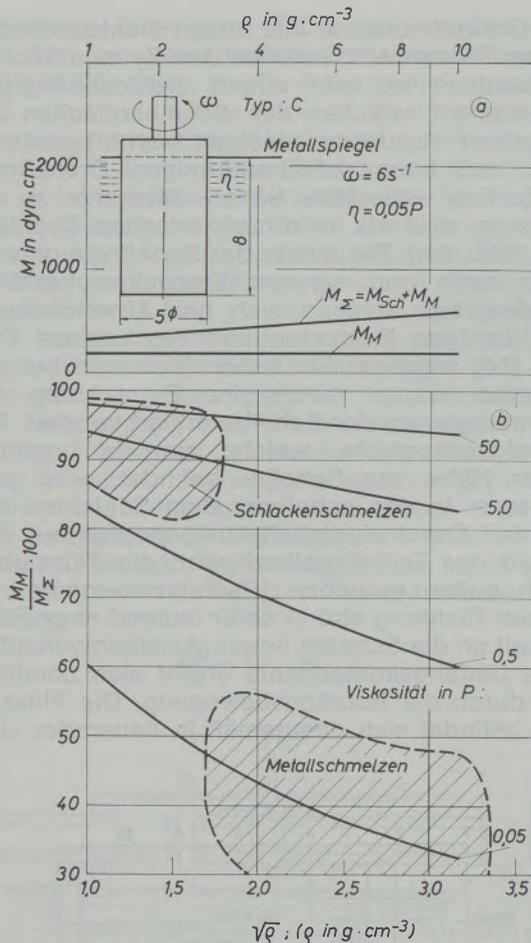


Abb. 8

Berechnete Momente an einem zylinderförmigen Drehkörper

(M_{Sch} = Moment an den Scheibenflächen;
 M_M = Moment an der Mantelfläche; k nach
 Gl. [14] = 1,935; Längen in cm)

wälzung, wobei Trägheitskräfte wirksam werden. Das Moment ist dadurch höher, als wenn nur innere Reibung auftritt.

Es ist darauf hingewiesen, daß man, genauegenommen, auch im Falle des rotierenden Zylinders die Trägheitskräfte nicht ganz vernachlässigen dürfte, wobei ihr Einfluß allerdings wesentlich geringer ist als bei der Scheibe. Die höheren Momente bei der Scheibe stellen für die Untersuchung niedrigviskoser Flüssigkeiten naturgemäß einen Vorteil dar.

In den Abb. 6 b bis 8 b sind die Momentanteile der Zylinderflächen in Prozenten der Gesamtmomente eingetragen. Als Parameter wird die Viskosität verwendet. Man erkennt, daß im Bereich der Metallschmelzen (niedrige Viskositäten; hohe Dichtewerte) die den Zylinderflächen zuzuordnenden Reibungsmomente beim Drehkörper A (Abb. 6 b) sehr gering sind (unter 1 %), wogegen sie beim Drehkörper C (Abb. 8 b) bei etwa 35 % liegen. Demgegenüber sind im Bereich der Schlacken (hohe Viskositäten; niedrige Dichtewerte) die den Zylinderflächen zuzuord-

nenden Momente beim scheibenförmigen Drehkörper (A) bereits beachtlich hoch (10 bis 40 %) und beim zylindrischen Drehkörper über 90 %. Der Drehkörper B (Abb. 7), der etwa dem von A. Königler (62) verwendeten entspricht (vgl. Abb. 4), stellt seiner Mischform entsprechend ein Mittelding dar.

Zur Berücksichtigung von Randeffecten, die auf Grund einer nicht idealen Drehkörperform auftreten, können zwei Wege beschritten werden. Meist wird das Meßsystem nach einfachen Gebrauchsformeln mit Hilfe verschiedener Schmelzen mit bekannten Viskositätswerten geeicht, wobei die zu ermittelnden Apparatekonstanten alle Randeffecte „aufnehmen“ sollen. (Z. B. kann der Bodeneinfluß bei der Untersuchung von Schlackenschmelzen beim System mit coaxialen Zylindern in die Konstante der Gleichung $M = k \cdot \eta$ eingeeicht werden.) Dies ist aber nur dann sinnvoll, wenn die Randeffecte nur einen geringen Anteil am Gesamtmoment verursachen. Die Abhängigkeit des durch die Randeinflüsse verursachten Momentes von der Viskosität entspricht in den meisten Fällen nicht der Eichfunktion, wie dies auch bei den in den Abb. 6 bis 8 dargestellten Drehkörperformen zutrifft, wenn man beim Drehkörper A die Zylinderanteile am Gesamtmoment und beim Drehkörper C den Bodeneinfluß als Randeinflüsse betrachtet. Als weitere Möglichkeit kann man versuchen, Beziehungen zu erstellen, in denen die Randeinflüsse mathematisch erfaßt werden, wobei man vorteilhaft die Drehkörperform in geeigneter Weise modifiziert. Aus diesen Zusammenhängen ist zu ersehen:

- a) Beim Drehkörper A besteht bei Metallschmelzen die Berechtigung, daß man ein derartiges Meßsystem unter Vernachlässigung der Zylindermomente auf der Grundlage der Beziehung [14] eicht bzw. entsprechend Gleichung [14] die Viskosität errechnet. Diese Berechtigung besteht nicht mehr bei Schmelzen vom Schlackentyp. Die ermittelte Apparatekonstante wäre sowohl von der Dichte als auch von der Viskosität der untersuchten Eichsubstanzen abhängig.
- b) Bei Schmelzen vom Schlackentyp besteht beim Drehkörper C die Berechtigung, ein derartiges Meßsystem auf der Grundlage der Gleichung [13] zu eichen bzw. die Viskositätswerte entsprechend Gleichung [13] zu errechnen. Insbesondere ist diese Berechtigung dann gegeben, wenn die Wirkung eines Ringspaltes dazukommt. In diesem Fall steigen, wie Abb. 3 zeigt, die Zylindermomente noch wesentlich an. Bei Schmelzen vom Metalltyp kann der Anteil der Bodenfläche nicht vernachlässigt werden. Auch hier wären die Apparatekonstanten von Dichte und Viskosität der Eichsubstanz abhängig.
- c) Daraus ergibt sich, daß für Metallschmelzen die Drehkörperform A und für Schlackenschmelzen die Drehkörperform C zu empfeh-

len ist. Mischformen, wie die Drehkörperform B, sollten nicht verwendet werden, da die Zusammenhänge weder durch Gleichung [13] noch durch Gleichung [14] genügend genau erfaßt werden. Die Anwendung von komplexen, etwa aus den Gleichungen [13] und [14] zusammengesetzten, Beziehungen ist kompliziert und dürfte letztlich zu ungenau sein.

Die beim System mit der rotierenden Scheibe zu ermittelnden Meßfehler liegen mit etwa ± 2 bis 3% gleich hoch wie jene bei guten Schwingtiegsystemen.

Die Untersuchungen des Fließverhaltens nicht-Newton'scher Flüssigkeiten

Zur Feststellung eines nicht-Newton'schen Fließverhaltens kommen nur Verfahren in Betracht, bei welchen stationäre unterschiedliche Geschwindigkeitsgefälle bzw. Schubspannungen vorgegeben werden können. Dabei muß der funktionelle Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitsgefälle (D) und der Schubspannung (τ) erfaßt werden. Die graphische Darstellung dieses Zusammenhanges bezeichnet man als Fließkurve oder Rheogramm (siehe Abb. 1). Die Schwingungsverfahren scheiden wegen der instationären Strömungsverhältnisse von vornherein aus und liefern im Falle einer Anwendung bei nicht-Newton'schen Flüssigkeiten falsche Werte. Grundsätzlich in Betracht zu ziehen sind das Kapillarverfahren und die Rotationsverfahren.

Alle nicht-Newton'schen Flüssigkeiten weisen ein zeitabhängiges Zähigkeitsverhalten auf, d. h. daß erst nach einer gewissen Einstellzeit ein Fließgleichgewicht zwischen Spannungsauf- und Spannungsabbau erreicht wird (3), (4). (Die Einstellzeiten können allerdings extrem kurz sein.) Für die Kapillarströmung gibt es eine Reihe von Methoden, mit welchen der Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitsgefälle am Kapillarrand und der Schubspannung ermittelt werden kann (4). Unterschiedliche Drücke werden dabei vorgegeben. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Methoden ist, daß die Aufenthaltsdauer eines Volumenelementes in der Kapillare gegenüber der Einstellzeit lang ist. Die Einstellzeit ist bei den verschiedenen Flüssigkeiten sehr unterschiedlich. Jedenfalls führt dieser Gesichtspunkt zur Forderung nach möglichst langen Kapillaren. Mit Hilfe des Auslaufverfahrens haben H. J. L a n g h a m m e r und H. G. G e c k (17) bei Siemens-Martin-Schlackenschmelzen qualitativ ein nicht-Newton'sches Fließverhalten feststellen können. Die Messungen wurden bei Temperaturen bis zu 1600°C durchgeführt. Gegen die Anwendung derartiger Verfahren bei hochschmelzenden Metallen sprechen die schon erwähnten Schwierigkeiten mit dem Auffinden eines geeigneten Materials für die Kapillare.

Unter den Rotationsverfahren ist in erster Linie das System mit coaxialen Zylindern und engem Ringspalt (Couette-Strömung) zur Ermittlung von Fließkurven geeignet. Die Einstellung des Fließgleichgewichtes bereitet keine Schwierigkeiten. Unmittelbar aus den Meßdaten und den Abmessungen des Meßsystems lassen sich die an den Zylinderflächen auftretenden Schubspannungen errechnen (3), (4), (65).

$$\tau_a = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot H \cdot R_a^2}; \quad \tau_i = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot H \cdot R_i^2} \quad [17]$$

(τ_a = Schubspannung am Außenzylinder; τ_i = Schubspannung am Innenzylinder.)

Ebenso kann durch rein algebraische Operationen für Newton'sche Flüssigkeiten das Geschwindigkeitsgefälle D errechnet werden. Für den Fall eines rotierenden Innenzylinders gilt für D am Innenzylinder (65):

$$D_i = \frac{2 \cdot \omega_i}{1 - \frac{R_i^2}{R_a^2}} \quad [18]$$

Wesentlich komplizierter werden die Verhältnisse bei nicht-Newton'schem Fließverhalten. Je enger der Ringspalt ist, desto homogener ist das Schubspannungsfeld (4), (66), d. h. desto geringer sind die Unterschiede zwischen τ_a und τ_i . Bei sehr engem Ringspalt ist es möglich, das Geschwindigkeitsgefälle aus der einfachen Beziehung (z. B. für einen rotierenden Außenzylinder)

$$D = \frac{R_a \cdot \omega_a}{R_a - R_i} \quad [19]$$

zu errechnen und in Abhängigkeit von einer mittleren Schubspannung aufzutragen, wodurch man zu Fließkurven gelangt. Dabei wird an sich nur das scheinbare Fließverhalten der Substanz ermittelt, wobei der Unterschied zum wahren Fließverhalten um so geringer ist, je näher das Verhältnis R_a/R_i bei 1 liegt (66).

Eine exakte Behandlung des Problems ist allein durch algebraische Operationen nicht möglich. Man geht von Lösungen der Integralgleichung der Couette-Strömung aus. Diese Lösungen enthalten Differentialquotienten, die graphisch oder rechnerisch ermittelt werden müssen. Die Auswertung ist mit einem beträchtlichen Rechenaufwand verbunden. Da das Verfahren der coaxialen Zylinder aus den bereits angegebenen Gründen für die Untersuchung von hochschmelzenden Metallen bis jetzt noch keine größere Bedeutung hat, sei darauf verzichtet, die komplizierten Rechenschemen hier wiederzugeben. Es wird auf die Literatur verwiesen (4), (14), (64) bis (66), (69). Bei verschiedenen Schlackenschmelzen wurde ein nicht-Newton'sches Fließverhalten mit diesem Verfahren festgestellt (17).

Das Verfahren mit der rotierenden Scheibe bietet ebenfalls eine Möglichkeit zur Untersuchung des Fließverhaltens. W. Cochran (68), (70) gibt für die Umfangskomponente der Schubspannung folgende Gleichung an:

$$\tau = 0,616 \cdot R \cdot \omega^{3/2} \cdot \eta^{1/2} \cdot \rho^{1/2} \quad [20]$$

Für Newton'sche Flüssigkeiten ergibt sich damit für das Geschwindigkeitsgefälle die Beziehung:

$$D = 0,616 \cdot R \cdot \omega^{3/2} \cdot \eta^{-1/2} \cdot \rho^{1/2} \quad [21]$$

Über den Zusammenhang zwischen η und dem zu messenden Moment Gleichungen [14] und [15] können τ und D aus den Meßdaten und den Apparaturkenngrößen errechnet werden.

H. Hiebler (1), (2) untersuchte nach diesem Schema Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Kupferschmelzen und gelangt zu der Feststellung, daß es sich um Flüssigkeiten mit Newton'schem Verhalten handelt. Die Ergebnisse stellt H. Hiebler (1), (2) in Form von Rheogrammen (D als Funktion von τ) dar, wobei sich durchwegs lineare Zusammenhänge (siehe Abb. 1) ergeben. Dieses Auswertungsschema ist für Newton'sche Flüssigkeiten geeignet. (Man kann in diesem Fall, ähnlich wie beim System der coaxialen Zylinder, rein durch algebraische Rechenoperationen die Schubspannung und das Geschwindigkeitsgefälle errechnen.) Eine andere Darstellungsmöglichkeit für das Fließverhalten wird in Abb. 9 nach eigenen Ergebnissen gezeigt. Die Werte wurden mit der in Abb. 5 dargestellten Apparatur gemessen, wobei die Scheibe mit fünf unterschiedlichen Winkelgeschwindigkeiten ($2,626$ bis $8,166\text{s}^{-1}$) rotierte. Bei der niedrigsten Winkelgeschwindigkeit ($\omega = 2,626$, das entspricht $25,08$ Umdrehungen pro Minute) sind die auftretenden Momente sehr klein und damit auch der Meßfehler bzw. die Streuung der Meßpunkte relativ groß. Diesen niedrigen Winkelgeschwindigkeiten entsprechen die in Abb. 9 bei den niedrigsten Schubspannungen eingezeich-

neten Punkte. Sieht man von diesen relativ stark abweichenden Punkten ab, so erkennt man, daß die η -Werte für höhere Schubspannungen keine eindeutige Abhängigkeit von τ zeigen und somit auch die Fe-C-Legierung mit $0,16$ Gew.-% C im erfaßten Schubspannungsbereich ein Newton'sches Verhalten zeigt.

Das Auswertungsschema mit den Gleichungen [14], [15], [20] und [21] beruht auf der Grundlage einer exakten Lösung der Navier-Stokes'schen Gleichung und des Newton'schen Gesetzes. Für ein nicht ideales Fließverhalten ist nach unserem Wissen keine Lösung bekannt. Wertet man die Meßergebnisse in diesem Fall nach dem dargelegten Schema aus, so muß in Kauf genommen werden, daß die errechneten Werte für τ und D keine exakte physikalische Begründung haben bzw. daß sie von der Geometrie des Meßsystems beeinflußt werden. Trotzdem besteht die Möglichkeit, zu qualitativen Aussagen über das Fließverhalten zu gelangen. Ein nicht-Newton'sches Verhalten liegt dann vor, wenn sich die nach dem normalen Schema Gleichungen [14] und [15] errechneten η^* -Werte als abhängig von der Winkelgeschwindigkeit der Drehscheibe und damit als abhängig von den nach Gleichung [20] zu ermittelnden Werten für die Schubspannung τ^* erweisen. Hiezu sei wieder ein Beispiel aus den eigenen Untersuchungen gezeigt. Abb. 10 gibt das Viskositätsverhalten einer mit Sauerstoff angereicherten (gesättigten) Fe-C-Schmelze während des Abkühlens und Aufheizens der Schmelze wieder. Die Sauerstoffanreicherung wurde dermaßen vorgenommen, daß in eine Fe-C-Schmelze Fe_2O_3 eingebracht und das Auskochen der Schmelze abgewartet wurde. Derartige Schmelzen zeigten durchwegs folgendes Verhalten: Bei hohen Temperaturen streuen die Meßwerte stark, was in Abb. 10 durch die senkrechten Linien angedeutet ist. Eine Erklärung hierfür wäre das Auftreten von Umstrukturierungen und Entmischungen in diesem Temperaturbereich. (Bei den sauerstoffhaltigen Eisen-Kohlenstoff-Schmelzen muß auch mit dem Auftreten von Reaktionen zwischen Schmelze und Scheibe gerechnet werden.) In weiterer Folge zeigen die Schmelzen beim Abkühlen ein ideales Fließverhalten, wie dies aus Abb. 11 ersichtlich wird. Bei Annäherung an die Liquidustemperatur steigt die Viskosität stark an, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit bzw. die Haltezeiten auf bestimmten Temperaturen eine wesentliche Rolle spielen. Man erkennt, daß bei langsameren Abkühlungsgeschwindigkeiten (Kurve 2) höhere Viskositätswerte auftreten. In der Nähe der Liquidustemperatur zeigen die Schmelzen Abweichungen vom idealen Fließverhalten in dem Sinn, daß die Viskosität mit steigender Schubspannung ansteigt (siehe Kurve für 1460°C in Abb. 11). Beim Aufheizen bleibt die Viskosität zunächst hoch. Erst bei relativ hohen Temperaturen nähern sich die Werte jenen, die vor dem Abkühlen festgestellt werden. Wesentlich ist, daß starke Abweichun-

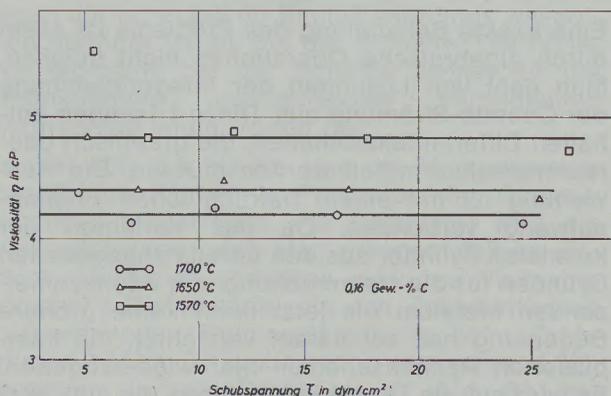


Abb. 9

Die Viskosität einer Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit $0,16$ Gew.-% C in Abhängigkeit von der Schubspannung

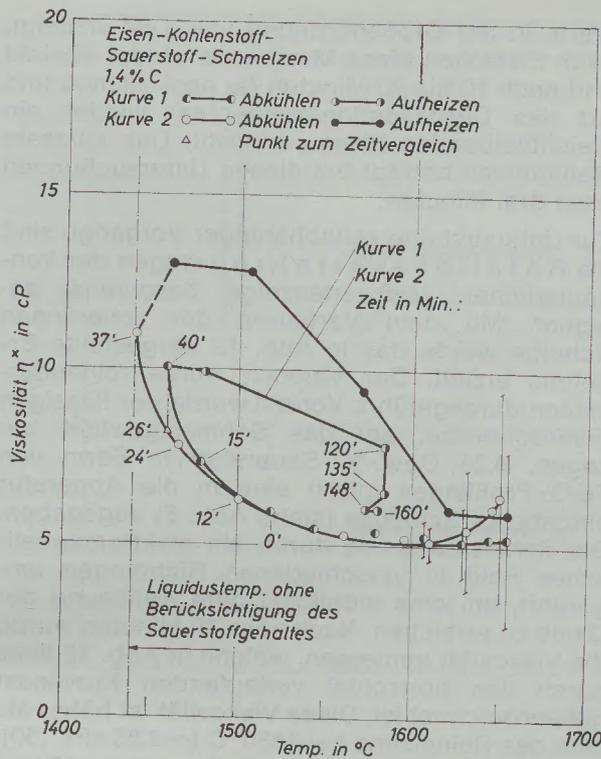


Abb. 10

Viskositätsverhalten einer mit Sauerstoff angereicherten Eisen-Kohlenstoff-Schmelze während des Abkühlens und des Aufheizens (alle Werte sind auf $\tau = 0$ extrapoliert)

gen vom Newton'schen Verhalten registriert werden können. Die hohen Viskositätswerte in der Nähe der Liquidustemperatur und beim Aufheizen sowie das nicht-ideale Fließverhalten deuten auf die Bildung von Inhomogenitäten (Mikrogruppen, Atomkomplexe, eventuell Ausscheidung von Oxiden) hin. (Bei der Behandlung der Vor- und Nachteile verschiedener Drehkör-

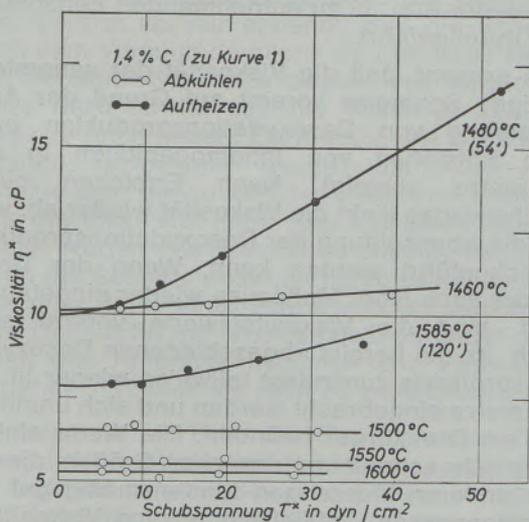


Abb. 11

Einfluß des Behandlungszustandes einer mit Sauerstoff angereicherten Eisen-Kohlenstoff-Schmelze auf das Fließverhalten

permaterialien wird auf diese Versuche nochmals kurz Bezug genommen.)

Die Messung des Viskositätsverhaltens von Desoxydationssystemen

Für die Praxis ist von Interesse, wie sich die Viskosität einer Schmelze während eines Desoxydationsvorganges oder während irgendwelcher Behandlungsverfahren (z. B. Vakuumbehandlungen) ändert. Bei eigenen Viskositätsuntersuchungen konnte insbesondere bei komplex zusammengesetzten Schmelzen wiederholt festgestellt werden, daß die Viskosität stark vom Behandlungszustand der Schmelze abhängt. Erhitzt man derartige Schmelzen nur relativ knapp über den Liquiduspunkt, so sind auch nach sehr langen Haltezeiten stark überhöhte Viskositätswerte festzustellen. Erst wenn die Schmelzen auf hohe Temperaturen gebracht werden, sinkt die Viskosität auf reproduzierbare Werte ab. Wenn man eine derartige Schmelze wieder auf Temperaturen knapp oberhalb der Liquiduslinie abkühlt, sind Werte zu registrieren, die wesentlich niedriger liegen als die nach dem Schmelzen gemessenen Werte. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch in anderen Arbeiten.

N. S. Kreščanovskij und M. F. Sidorenko (71) weisen darauf hin, daß Stähle, welche bei relativ niedrigen Temperaturen im Induktionsofen erzeugt werden, höhere Viskositätswerte aufweisen als Stähle, welche bei höheren Temperaturen erzeugt werden. Als Erklärung wird angegeben, daß sich Inhomogenitäten bzw. Atomkomplexe, welche die Viskosität erhöhen, mit steigender Überhitzungstemperatur auflösen und schließlich eine auch im Mikrobereich weitgehend homogenisierte Schmelze entsteht.

Eines der Ziele eigener Arbeiten war, Einflüsse von unterschiedlichen Desoxydationsbehandlungen auf die Viskosität der Schmelze festzustellen. Leider sind die Ergebnisse bescheiden geblieben, was auf Schwierigkeiten verschiedener Art zurückzuführen ist, welche näher beschrieben werden sollen.

Es existiert eine Vielzahl von Beschreibungsweisen des Viskositätsverhaltens von Suspensionen und Emulsionen (78). Das Problem der „verdünnten Suspension“ wurde erstmals von A. Einstein (72) behandelt. In einer verdünnten Suspension trägt jedes in die Lösung eingebrachte Teilchen unabhängig von den anderen Teilchen zur Änderung der Gesamtviskosität bei. Nach A. Einstein (72) gilt für die vereinfachende Annahme, daß die suspendierten Teilchen starre Kugeln sind, deren Radius im Vergleich zu den Atomen des Lösungsmittels groß ist, die Beziehung:

$$\eta_s = \eta_0 (1 + 2,5 \phi)$$

[22]

η_s = Viskosität der Suspension; η_0 = Viskosität

des reinen Lösungsmittels; Φ = Volumen der dispergierten Teilchen, bezogen auf das Gesamtvolumen der Suspension.)

Gleichung [22] wurde des öfteren auch zur Beschreibung von Eisenschmelzen, welche Desoxydationsprodukte bzw. Mikrogruppen enthalten, verwendet (35), (37), (56), (73) bis (75), (79).

Es kann leicht ermittelt werden, daß sich bei den in Stahlschmelzen bei der Desoxydation auftretenden Mengen an suspendierten Teilchen nach Gleichung [22] maximal Viskositäts erhöhungen in der Größenordnung von etwa 0,1 cP ergeben sollten. Dies sind an sich unbedeutende Änderungen, die auch durch sehr gute Meßeinrichtungen kaum noch erfaßt werden können. Solche Überlegungen führten zu pessimistischen Aussagen über den Sinn und die Möglichkeit derartiger Messungen (75).

Welche Meßsysteme kommen für die Verfolgung von Desoxydationsvorgängen in Frage? Das Kapillarverfahren scheidet aus, da Desoxydationsprodukte die Kapillare rasch verstopfen würden und zeitabhängige Vorgänge (wie die Abscheidung von Desoxydationsprodukten) nicht verfolgt werden können. Ebenso scheiden die Rotationsverfahren mit koaxialen Zylindern und mit einem in einem größeren Flüssigkeitsvolumen rotierenden Zylinder aus.

Im Ringspalt zwischen koaxialen Zylindern lassen sich Desoxydationsvorgänge nicht gezielt einstellen. Darüber hinaus würden bereits geringe Anlagerungen von Desoxydationsprodukten an den Zylindern zu empfindlichen Meßfehlern führen. Bei Systemen mit größerem Ringspalt bzw. mit einem in einem größeren Flüssigkeitsvolumen rotierenden Zylinder erreicht man bei weitem nicht die notwendige Meßempfindlichkeit (75).

Somit verbleiben nur das Schwingtiegelverfahren und das Verfahren mit der rotierenden Scheibe zur weiteren Betrachtung.

Das Schwingtiegelverfahren hat den Nachteil, daß pro Messung ein gewisser Zeitaufwand erforderlich ist, da das logarithmische Dekrement der Schwingungsdämpfung gemessen werden muß. Weiters bedingt der Umstand, daß sich die Viskosität durch das Abscheiden der Desoxydationsprodukte während einzelner Messungen ändert, von vornherein gewisse Fehler. Schließlich ist anzunehmen, daß Desoxydationssysteme ein nicht-ideales Fließverhalten aufweisen, wofür das Schwingtiegelverfahren genaugenommen nicht geeignet ist. Da es aber vor allem darum geht, die Zusammenhänge qualitativ zu erfassen, und sich wirklich absolut exakte Messungen kaum durchführen lassen, ist die Anwendung des Schwingtiegelverfahrens durchaus vertretbar. Zu positiven Ergebnissen gelangen A. A. Vertman und Mitarbeiter (76). Sie stellen fest, daß die Viskosität von Armco-Eisen bei der Desoxydation mit Aluminium bzw. Silizium vorerst um

Werte in der Größenordnung von 1 cP ansteigt, nach Erreichen eines Maximums wieder absinkt und nach 10 bis 20 Minuten (je nach Menge und Art des Desoxydationselementes) wieder ein gleichbleibendes Niveau erreicht. Das kürzeste Meßintervall beträgt bei diesen Untersuchungen etwa drei Minuten.

Zur Untersuchung zeitabhängiger Vorgänge sind die Rotationsverfahren wegen der kontinuierlichen Meßwertanzeige besonders geeignet. Mit dem Verfahren der rotierenden Scheibe wurde das in Abb. 12 dargestellte Ergebnis erzielt. Der Versuch wurde folgendermaßen durchgeführt: Vorerst wurde der flüssigen Eisenschmelze, auf das Schmelzgewicht bezogen, 0,25 Gew.-% Sauerstoff in Form von Fe_2O_3 -Preßlingen durch eine in die Apparatur eingebaute Schleuse (siehe Abb. 5) zugegeben. Die Schmelze wurde durch ein elektromagnetisches Feld in verschiedenen Richtungen umgerührt, um eine möglichst gute Auflösung der Oxide zu erreichen. Nach etwa 30 Minuten wurde die Viskosität gemessen, welche in Abb. 12 links durch den horizontal verlaufenden Kurvenast gekennzeichnet ist. Diese Viskosität ist höher als jene des Reineisens bei 1630 °C ($\sim 4,85$ cP), (50), was auf den Sauerstoffgehalt zurückzuführen ist. Nach dieser Messung wurde der Drehkörper aus der Schmelze genommen. Daraufhin wurden 0,25 Gew.-% Si durch die Schleuse zugegeben und sofort durch den Drehkörper in die Schmelze untergetaucht. Die Messungen begannen, gleich nachdem sich die Drehbewegung des Drehkörpers stabilisiert hatte, und wurden in Abständen von 15 Sekunden kontinuierlich fortgesetzt, wobei die Rotationsgeschwindigkeit immer gleich war ($\omega = 6,19 \text{ s}^{-1}$). Nach einer gewissen Zeit wurden die Messungen unterbrochen (um den Drehkörper zu schonen) und der Drehkörper aus der Schmelze genommen. Schließlich wurden weitere Messungen in den der Abb. 12 zu entnehmenden Zeitabständen durchgeführt.

Man erkennt, daß die Viskosität der sauerstoffhaltigen Schmelze vorerst auf Grund der Abscheidung von Desoxydationsprodukten bzw. dem Entstehen von Inhomogenitäten in der Schmelze ansteigt. Nach Erreichen eines Höchstwertes sinkt die Viskosität wieder ab, was auf die Abscheidung der Desoxydationsprodukte zurückgeführt werden kann. Wenn der Drehkörper nach einer Meßpause wieder eingetaucht wird, sind die Viskositätswerte vorerst sehr hoch, da die bereits abgeschiedenen Desoxydationsprodukte zumindest teilweise wieder in die Schmelze eingebracht werden und sich unmittelbar am Drehkörper befinden. Die Werte sinken dann sehr schnell und erreichen Größen, die mit den anderen Messungen tendenzmäßig gut zusammenpassen. Schließlich werden Viskositätswerte erreicht, die unterhalb der Ausgangswerte liegen, aber trotzdem noch geringfügig höher sind als der entsprechende Wert des Reineisens. (Ein gewisser Anteil der Desoxydationsprodukte

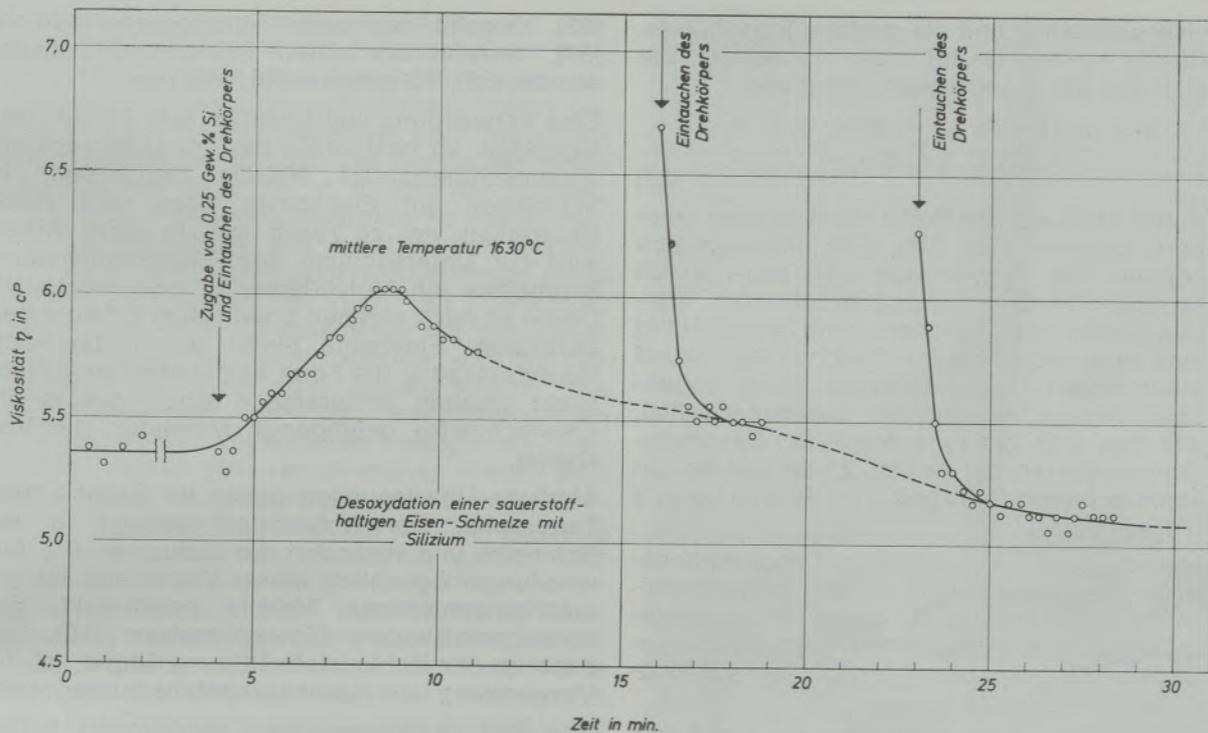


Abb. 12

Kontinuierliche Verfolgung eines Desoxydationsvorganges

verbleibt in der Schmelze bzw. wird durch die Rühr- und Umwälzbewegung wieder in die Schmelze eingespült.)

Zu diesen Ergebnissen müssen einige Einschränkungen gemacht werden. Es konnte nicht festgestellt werden, wieviel Sauerstoff zum Zeitpunkt der Desoxydationsmittelzugabe tatsächlich in Lösung war. Auf weitere Probleme wird im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit der Beschreibung der Eignung verschiedener Materialien für Tiegel und Drehkörper eingegangen. Vorerst sei nur erwähnt, daß die Scheibe nach dem Versuch deutliche Spuren einer Reaktion Scheibe-Schmelze zeigte, was möglicherweise dazu führte, daß die Werte in Abb. 12 etwas zu hoch liegen. Da jedoch, wie nach dem Versuch festgestellt wurde, die Form der Scheibe sehr genau erhalten blieb und andererseits die Viskosität nach dem Maximum fast bis zu den Werten des Reineisens absinkt, kann die durch die Scheibenreaktion hervorgerufene Verfälschung der Viskositätswerte nicht sehr hoch sein. Die Größe der Viskositätsänderungen zwischen den Anfangs-, Maximal- und Endwerten ist daher durchaus als reell zu bezeichnen.

Der Versuch, mit Hilfe der Einstein'schen Gleichung [21] den Volumanteil- ϕ der suspendierten Teilchen zu ermitteln, führt für das Maximum der Viskosität zu einem Wert von $\phi = 0,048$, d. h. daß die suspendierten Teilchen 4,8 % des Schmelzolumens einnehmen müßten. (Wenn der vor der Desoxydation gemessene Viskositätswert der sauerstoffhaltigen Schmelze als

Wert des Lösungsmittels eingesetzt wird.) Um die Möglichkeit dieses Wertes abzuschätzen, wurde der Extremfall angenommen, daß sich der gesamte zugegebene Sauerstoff gelöst hätte und bei der Desoxydation vollständig mit dem Si zu SiO_2 reagiert hätte. Selbst in diesem Fall (welcher natürlich thermodynamisch nicht möglich ist) würde der Volumanteil der Desoxydationsprodukte nur etwa 1,2 % betragen. Der Effekt, daß die durch Desoxydationsvorgänge oder durch Bildung von Mikrogruppen hervorgerufene Viskositätserhöhungen wesentlich größer sind als nach der Einstein'schen Formel zu erwarten wäre, ist auch aus verschiedenen anderen Arbeiten zu entnehmen (56), (73) bis (76). Dazu können folgende Überlegungen angestellt werden:

- Die Einstein'sche Formel ist nur bei gewissen Konzentrationen der suspendierten Teilchen anwendbar bzw. richtig. Es gibt eine große Anzahl nach verschiedenen Gesichtspunkten abgeleiteter Beschreibungsweisen, die größere Viskositätsänderungen durch suspendierte Teilchen errechnen lassen (78), wobei die Teilchenkonzentrationen, die Form und die Größe der Teilchen Berücksichtigung finden. In einer neueren Arbeit stellen V. I. Archarov und Mitarbeiter (56) fest, daß höhere Gehalte an nichtmetallischen Einschlüssen die Viskosität des Stahles deutlich erhöhen, wobei Korundeinschlüsse stärkere Auswirkungen zeigen als Kieselsäureeinschlüsse. Bei gleicher Volumenkonzentration wirken kleinere Einschlüsse stärker

viskositätserhöhend als größere Einschlüsse. Häufig werden Beziehungen verwendet, die sich aus der allgemeinen Gleichung

$$\eta_s = \eta_0 [1 + k \cdot \phi + a_1(k \cdot \phi)^2 + a_2(k \cdot \phi)^3 + \dots] \quad [23]$$

durch Abbruch der Reihe nach einigen Gliedern ergeben (35), (37), (78). Insbesondere können die Verhältnisse nur dann durch komplizierte Gleichungen beschrieben werden, wenn die Teilchen nicht kugelförmig sind oder sich einzelne Teilchen auf Grund einer hohen Grenzflächenspannung gegenüber dem Lösungsmittel zusammenballen, wie dies z. B. bei tonerereichen Desoxydationsprodukten der Fall ist. Es sei auf die zusammenfassende Arbeit von R. Rutgers (78) verwiesen.

- b) Neben dem Ausscheiden der Desoxydationsprodukte können noch andere Inhomogenitäten auftreten. (Z. B. durch nicht gleichmäßiges In-Lösung-Gehen der Desoxydationsmittel bzw. durch örtlich unterschiedliche Desoxydation.)

Demnach kann festgestellt werden, daß die Meßempfindlichkeit des Systems mit der rotierenden Scheibe ausreicht, um die Viskositätsänderungen bei Desoxydationsvorgängen zu erfassen. Die Viskositätsänderungen liegen in der Größenordnung von etwa 10 bis 20 %.

Zur Auswahl der Materialien für das Meßsystem

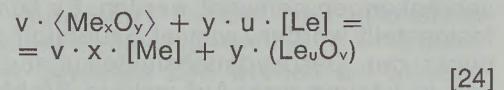
Voraussetzung für ein sinnvolles Messen ist die Verwendung geeigneter Materialien für die mit den Schmelzen in Berührung kommenden Teile des Meßsystems. Die Anforderungen sind vielfältig: Das Material darf mit der Schmelze nicht reagieren bzw. sich nicht in der Schmelze lösen. Es muß bei den Arbeitstemperaturen eine genügende Festigkeit aufweisen und darf sich nicht deformieren. Besonders unangenehm ist es, wenn der Tiegel infolge von Temperaturbeanspruchungen Sprünge bekommt, durch welche die Schmelze ausfließt und Teile der Apparatur zerstört. Je höher die Arbeitstemperaturen sind, um so schwerer sind diese Forderungen zu erfüllen. Für die Untersuchung von Metallschmelzen wurde bereits eine größere Zahl von Werkstoffen zur Herstellung von Tiegeln und Tauchkörpern verwendet. Einige Beispiele seien nachfolgend herausgegriffen, wobei die Materialien hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für Untersuchungen an hochschmelzenden Metallen und Legierungen näher betrachtet werden sollen. Folgende Materialien wurden verwendet bzw. erprobt: Molybdän (34), Tantal (41), Graphit (20), (21), (36), (37), (42), (55), (57), (58), Magnesit (29), (77), Tonerde (21), (28), (30), (31), (33), (35), (37), (40), (43), (55), (77), Zirkonoxid (77), Molybdänsilizid bzw. Molybdän mit einer Molybdänsilidschicht (77), diverse keramische Sondermassen (11), (18), (19), (38), (60),

(62), Graphit mit einer Tonerdeschutzschicht (27), Graphit mit einer Siliziumkarbid Schutzschicht (38), Tongraphit (60), (62) usw.

Eine Verwendung von Metallen, wie Tantal oder Molybdän, ist bestenfalls bei der Untersuchung niedrigschmelzender Metalle zielführend. In Schmelzen auf Eisenbasis lösen sich diese Materialien viel zu rasch auf. In einer Arbeit wird zur Untersuchung von Eisen-Kohlenstoff-Schmelzen ein Molybdäntiegel verwendet (34). Davon ist nach eigenen praktischen Erfahrungen abzuraten. Einerseits bleibt durch den Auflösungs Vorgang die Form des Meßsystems nicht exakt erhalten, andererseits erhöht das in die Eisenschmelze gelangende Molybdän die Viskosität.

Ähnliche Überlegungen gelten für Graphit bzw. Tongraphit. Der Kohlenstoff gelangt in die Schmelze und verändert die Viskosität. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Werkstoffe ist auf niedrigschmelzende Metalle beschränkt. Bei hochschmelzenden Eisenschmelzen (60), die nahe an der Kohlenstoffsättigung liegen, ist die Verwendung von Graphit ebenfalls zu vertreten.

Von den oxidkeramischen Werkstoffen haben sich Zirkonoxide und Tonerde am besten bewährt. Insbesondere reine, dichte Sintertonerde wurde für Untersuchungen an hochschmelzenden Metallen oft erfolgreich herangezogen. Die keramischen Sondermassen bestehen meist hauptsächlich aus Tonerde. Zwischen den oxidischen Werkstoffen und den metallischen Schmelzen können grundsätzlich Reaktionen nach der allgemeinen Beziehung



auftreten. Derartige Reaktionen laufen um so stärker ab, je höhere Gehalte an reduzierend wirkenden Legierungselementen die Schmelze (z. B. Eisenschmelze) enthält und je höher die Arbeitstemperaturen sind. Die Brauchbarkeit der Materialien muß somit für jede Metall- bzw. Legierungsschmelze gesondert nachgewiesen werden.

Molybdänsilizid löst sich zu rasch auf (77). Das Aufbringen von Schutzschichten (Tonerde; Zirkonoxid; Molybdänsilizid; Siliziumkarbid) bringt technologische Schwierigkeiten mit sich und ist insbesondere bei hochschmelzenden Metallen nicht als ideale Lösung anzusehen, da diese Schichten letztlich nur relativ kurzzeitigen Schutz bieten.

Demnach entsprechen von den bisher erwähnten Werkstoffen letztlich Zirkonoxid und Sintertonerde. H. Hiebler (1), (2), (77) verwendete bei seinen Arbeiten erstmals ein Keramikmetall mit einer metallischen Komponente aus Molybdän und/oder Wolfram und einer oxidischen Komponente aus Zirkonoxid. Bei den eigenen Arbeiten wurde ebenfalls dieser Werkstoff für die Drehscheibe verwendet (siehe Abb. 5). Das

Tiegelmaterial war reinste rekristallisierte Tonerde. Neben den Keramikmetallscheiben wurden versuchsweise auch Tonerdescheiben eingesetzt. Die Keramikmetallscheiben haben gegenüber den Tonerdescheiben von vornherein zwei wesentliche Vorteile: Die Dichte des Materials liegt bei $8,4 \text{ g/cm}^3$, d. h. daß der Auftrieb, welcher bei Tonerdedrehkörpern zu einem Pendeln der Meßkörper und damit zu Fehlmessungen führt, beim Keramikmetaldrehkörper keine negativen Auswirkungen zeigt. Die Drehkörper können aus dem Keramikmetall mit geringsten Maßtoleranzen hergestellt werden, was der Genauigkeit der Messungen zugute kommt. Die Tonerdescheiben gleicher Sollabmessungen konnten nicht vollkommen maßgetreu hergestellt werden. (Mit verschiedenen Firmen wurden in dieser Angelegenheit Kontakte aufgenommen.) Die Meßfehler sind bei der Verwendung von Tonerdescheiben wesentlich größer. Die Meßkörper aus dem Keramikmetall werden jeweils vor Gebrauch etwa eine Stunde in einer Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure gebeizt, wodurch die metallische Komponente (Mo) aus der Oberflächenschicht herausgelöst wird. Die Oberfläche besteht dann praktisch aus Zirkonoxid. Diese Maßnahme hat sich als notwendig erwiesen, da festgestellt wurde, daß bei Verwendung eines ungebeizten Drehkörpers beträchtliche Mengen von Molybdän während des Versuches in die Schmelze gelangen. Bei gebeizten Meßkörpern ist die Mo-Aufnahme der Schmelze praktisch null.

Im Rahmen der Untersuchung einer größeren Anzahl von Legierungsschmelzen auf Eisenbasis konnten viele Erfahrungen über die Eignung der Materialien gewonnen werden. Nachfolgend soll über die negativen und positiven Erfahrungen kurz berichtet werden. Allgemeingültig kann festgestellt werden, daß sich Auflösungs Vorgänge oder Reaktionen mit der Schmelze bei den Verfahren mit einem Tauchkörper noch ungünstiger auf das Meßergebnis auswirken als etwa beim Schwingtiegelverfahren.

Reineisenschmelzen: Bei Reineisenschmelzen ergeben sich weder mit dem Keramikmetall noch mit der Tonerde Schwierigkeiten.

Eisen-Sauerstoff-Schmelzen: Die Schmelzen mit höheren Sauerstoffgehalten sind sehr aggressiv. An der Tonerde (Tiegel bzw. Drehkörper) bilden sich schwarze Reaktionsschichten. Die Keramikmetall-Drehkörper werden (auch nach vorhergegangener Beizbehandlung) ebenfalls stark angegriffen. Abb. 13 zeigt einen Drehkörper nach einem Versuch an einer Eisen-schmelze mit etwa 500 ppm Sauerstoff. Man erkennt deutlich teilweise abgeblätterte Schichten, welche hauptsächlich aus Zirkonoxid bestehen. Der starke Angriff auf das Scheibenmaterial wird auch durch den Gewichtsverlust des Drehkörpers während derartiger Versuche (bis $\sim 5\%$) verdeutlicht. Während der Versuche



Abb. 13

Drehkörper nach einem Versuch an einer Eisenschmelze mit etwa 500 ppm Sauerstoff

nahmen die Schmelzen Molybdän aus dem Drehkörper auf. Unter diesen Umständen mußte der Versuch, die Viskosität von Schmelzen mit höheren Sauerstoffgehalten zu messen, scheitern. Bei den relativ geringen Sauerstoffgehalten, welche in Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff-Schmelzen auftreten, führen Messungen zu brauchbaren Ergebnissen (siehe Abb. 13). Allerdings führen auch diese Messungen nur zu qualitativen Aussagen. Noch wesentlich aggressiver als der gelöste Sauerstoff wirken unangefüllte Eisenoxide: Sie machen den Drehkörper binnen kurzer Zeit unbrauchbar.

Desoxydationssysteme: Grundsätzlich ist die Schwierigkeit gegeben, daß der Sauerstoff, den die Schmelzen vor der Desoxydation enthalten, den Tiegel und den Drehkörper angreift. Das in Abb. 12 dargestellte Ergebnis konnte nur dadurch erhalten werden, daß der Drehkörper nur kurzzeitig in die noch nicht desoxydierte Schmelze eintauchte. Des weiteren dürfte der Sauerstoffgehalt der Schmelze zum Zeitpunkt der Messung nicht allzu hoch gewesen sein, da ein Teil des zugegebenen Sauerstoffes in die Ofenatmosphäre übergeht.

Leider erwiesen sich Viskositätsmessungen an mit Aluminium desoxydierten Schmelzen als undurchführbar. H. Hiebler (77) stellte bereits bei dem Versuch, die Viskosität von Rein-

aluminium zu messen, fest, daß das Keramikmetall (Drehkörper) vom stark reduzierend wirkenden Aluminium überaus stark angegriffen wird. Ein derartiger Angriff ist auch durch die geringen Al-Gehalte der desoxydierten Schmelzen gegeben. Ein anderer Effekt wirkt sich zusätzlich besonders negativ aus: Aluminiumreiche Desoxydationsprodukte haben eine hohe Grenzflächenspannung gegenüber dem flüssigen Eisen, was dazu führt, daß sie sich zusammenballen und auch an der Tiegelwand (Aluminiumoxid) sowie an der Drehscheibe (Keramikmetall oder Aluminiumoxid) haften bleiben. Durch die Rührbewegung der Scheibe verursacht, strömt fortwährend neue Schmelze in axialer Richtung der Scheibe zu und bringt Desoxydationsprodukte mit, die dann von der Scheibe „eingefangen“ werden. Einen bei einem Desoxydationsversuch mit Al verwendeten Drehkörper zeigt Abb. 14. Ein sinnvolles Messen ist vollkommen unmöglich.

Si-reiche Desoxydationsprodukte haben eine niedrige Grenzflächenspannung gegenüber Stahlschmelzen und neigen daher auch nicht in vergleichbarer Weise zum Zusammenballen und Anhaften. Aus diesem Grund konnte das in Abb. 12 dargestellte Ergebnis erhalten werden. Bei größeren Si-Zugaben waren verwertbare Messungen nicht durchführbar, da das Keramikmetall zu stark angegriffen wird. Es bil-

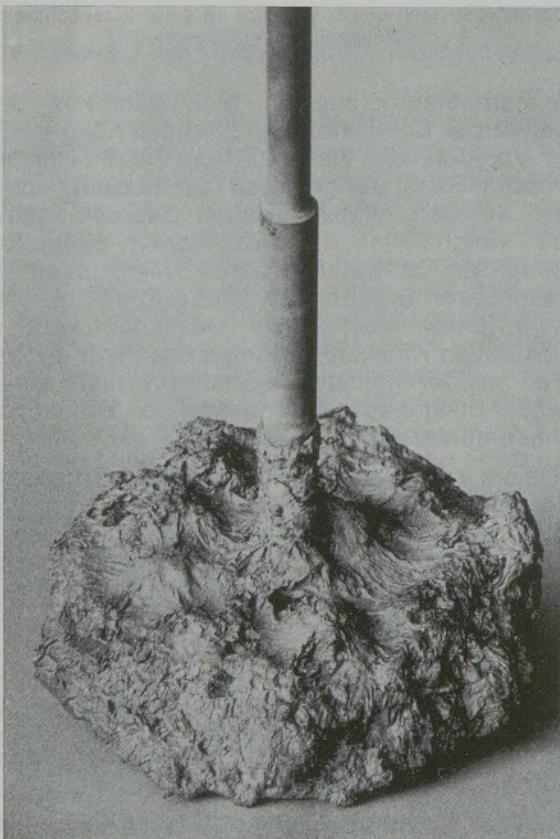


Abb. 14

Keramikmetall-drehkörper nach einem Desoxydationsversuch mit Aluminium

den sich oxidische Schichten aus, welche Silizium, Zirkon und Molybdän enthalten. Die Messungen mit Tonerdescheiben brachten ebenfalls keine brauchbaren Ergebnisse, da sich einerseits ebenfalls Reaktionsschichten bilden und andererseits die Messungen zu ungenau sind, um die relativ geringen, durch Suspensionen hervorgerufenen Viskositätsänderungen brauchbar zu erfassen.

Eine umfangreiche Anwendung des eigenen Meßsystems zur Verfolgung von Desoxydationsvorgängen scheitert demnach zur Zeit am Problem des Drehkörpermaterials und an dem Umstand, daß gewisse Desoxydationsprodukte an der Scheibe haften bleiben und die Messung stören. Das Zusammenballen und Haften der Desoxydationsprodukte an Teilen des Meßsystems stört besonders bei Meßsystemen, bei welchen mit einem Tauchkörper gearbeitet wird. Aber auch Messungen, z. B. nach dem Schwingtiegelverfahren, werden beeinträchtigt. Die Probleme im Zusammenhang mit dem Haften oder Nichthaften der suspendierten Teilchen reichen noch weiter. Wenn überhaupt keine Teilchen am Meßkörper oder am Tiegel (beim Schwingtiegelverfahren) haften bleiben bzw. sich in der Grenzschicht befinden, werden ebenfalls die der Suspension eigenen rheologischen Eigenschaften nicht richtig erfaßt. Dies bedeutet, daß eine Änderung des Materials von Tiegel bzw. Tauchkörper zu Änderungen der Meßwerte führen kann. Den Grenzflächeneigenschaften des Systems Tiegel- bzw. Tauchkörpermaterial – Schmelze – suspendierte Partikel kommen in diesem Zusammenhang Bedeutung zu.

Eisen-Mangan-Schmelzen: Fe-Mn-Schmelzen bilden Reaktionsschichten mit der Tonerde und auch mit dem Keramikmaterial. Die Wandstärke des Tonerdetiegels nahm bei einem Versuch von etwa fünf Stunden Dauer, bei welchem die Schmelze ($\sim 10\%$ Mn) Temperaturen zwischen 1300 und 1700°C hatte, meßbar ab. Reaktionsprodukte wurden in die Schmelze eingespült. Weiters konnte festgestellt werden, daß die Fe-Mn-Schmelzen während der Versuche geringe Mengen Aluminium aufnahmen. (Eine Schmelze mit rund 10% Mn hatte z. B. vor dem Versuch einen Gehalt von rund 10 ppm, während nach dem Versuch Gehalte von rund 100 ppm gemessen wurden.) Diese Verhältnisse, insbesondere die Reaktionen des Mangans mit dem Scheibenmaterial, machen ein sinnvolles Messen unmöglich. Da auch bei Legierungen mit geringeren Mn-Gehalten leichte Reaktionsschichten festgestellt werden können, ist auch in solchen Fällen bei der Auswertung der Meßergebnisse Vorsicht am Platz.

Eisen-Chrom-Schmelzen: Bei Fe-Cr-Schmelzen treten ähnliche Schwierigkeiten wie bei den Fe-Mn-Schmelzen auf, jedoch in wesentlich verstärktem Maß. Mit der Tonerde bilden sich rötliche (teilweise dunkelgrüne) Reaktionsschichten. Die Reaktionsprodukte werden teil-

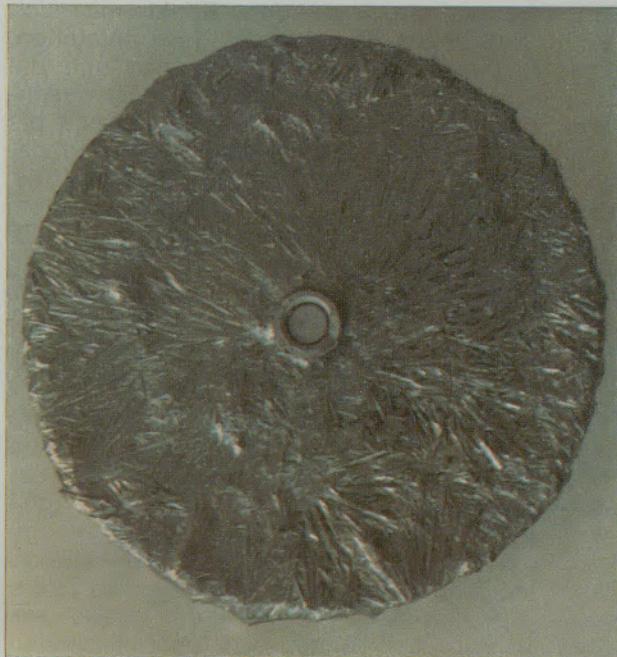


Abb. 15

Reaktionsschichten am Keramikmetalldrehkörper nach einem Versuch mit einer Eisen-Chrom-Legierung mit 18 Gew.-% Cr

weise in die Schmelze eingespült, was bei längerer Versuchsdauer und höheren Cr-Gehalten eine deutliche Abnahme der Tiegelwandstärke verursacht. Der Meßkörper aus Keramikmetall wird besonders stark angegriffen, wobei sich grüne Oxidschichten von beträchtlicher Stärke anlagern (Abb. 15). Die Schmelzen selbst sind nach den Versuchen mit Cr-haltigen Mischoxiden verunreinigt. Die Legierungen enthalten nach den Versuchen (je nach Versuchsdauer und Cr-Gehalt) größere Mengen Aluminium. In Legierungen mit höheren Cr-Gehalten (15 bis 30 Gew.-% Cr) sind nach Versuchen, bei welchen die Keramikmetall-Scheiben verwendet werden, Mo-Gehalte bis zu 0,1 % festzustellen. (Das Molybdän stammt aus den Reaktionsprodukten des Chroms mit der Scheibe.) Diese Effekte machen sich naturgemäß mit steigenden Cr-Gehalten stärker bemerkbar. Bei den eigenen Untersuchungen waren sinnvolle Messungen bei Schmelzen mit Cr-Gehalten über rund 4 % nicht möglich.

Eisen-Silizium-Schmelzen: Bei Legierungen mit Si-Gehalten bis etwa 15 Gew.-% ist bei der Verwendung von Tonerde oder bei Verwendung des Keramikmetalls mit keinen Schwierigkeiten zu rechnen. Bei Legierungen mit Gehalten von 20 Gew.-% Si (und mehr) kommt es am Keramikmetall zur Bildung von Quarzkristallen von beträchtlicher Größe (bis ~ 1 mm Höhe), wie dies Abb. 16 zeigt. Das Silizium reagiert bei den hohen Konzentrationen und damit hohen Aktivitäten offensichtlich mit dem Zirkonoxid unter Oxidbildung.

Bei Eisen-Nickel-, Eisen-Molybdän- und Eisen-

Wolfram-Schmelzen ist nach eigenen Erfahrungen sowohl bei der Verwendung von Tonerde als auch bei der Verwendung des Keramikmetalls mit keinerlei Schwierigkeiten zu rechnen.

Abschließend soll noch kurz auf die eigenen Erfahrungen mit dem Problem der Tiegelhaltbarkeit eingegangen werden. Beim eigenen Verfahren (siehe Abb. 5) wird ein relativ großer Tiegel verwendet, welcher bei den Versuchen 600 cm³ Schmelze enthält. Ein Ausfließen der Schmelze aus dem Tiegel führt zur Zerstörung großer Teile der Apparatur.

Ursprünglich wurde lediglich ein Schmelztiegel aus Sintertonerde ohne weitere Schutzmaßnahmen verwendet, der, wie sich gezeigt hat, den Anforderungen nicht gewachsen war. Auch bei schonender Aufheizung des Systems kommt es häufig zur Bildung von feinen Rissen in den Tiegeln, die z. B. auf Materialfehler (ungleiche Dicken, innere Spannungen usw.) zurückzuführen sind, welche man an einem neuen Tiegel praktisch nicht erkennen kann. Ein Ausgangspunkt für Risse ist vor allem der Übergang von Tiegelboden zu Tiegelwand. Besonders bei langzeitigen Versuchen, bei welchen ein mehrmaliges Aufheizen und Abkühlen der Schmelze notwendig ist, besteht die Gefahr einer Ribildung. Auch feine Risse, welche an sich noch kein Spalt in der Tiegelwand sind, werden durch den beachtlichen Druck, den die Schmelze (~ 4,2 kg) ausübt, und durch die thermische Beanspruchung aufgeweitet. Demgemäß mußte praktisch bei jedem Versuch mit einem Ausfließen der Schmelze gerechnet werden, was wegen der hohen Kosten der Reinelemente und des Ofeninnenbaues ein sinnvolles Arbeiten nicht zuließ.

Nach einer Reihe von Fehlschlägen konnte schließlich das nachfolgend beschriebene Tiegelsystem erstellt werden, welches praktisch hundertprozentig sicheres Arbeiten gewährleistet:

Zum Schutz des Schmelztiegels wird ein Schutz-

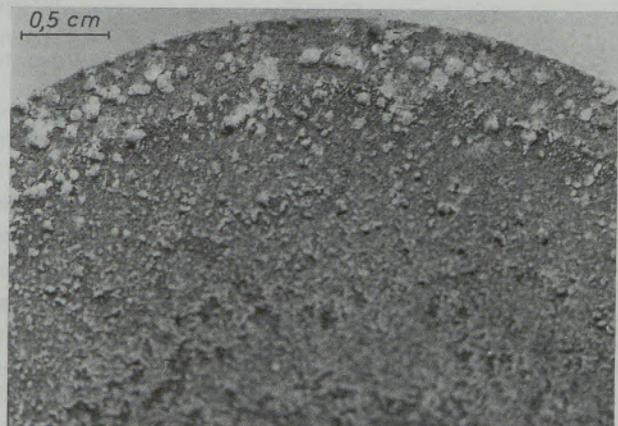


Abb. 16

Reaktionsschichten am Keramikmetalldrehkörper nach der Untersuchung einer Eisen-Silizium-Legierung mit 20 Gew.-% Si

tiegel aus Keramikmetall verwendet. Zwischen beiden Tiegeln wird eine Schicht aus feinkörniger Sintertonerde eingebracht (Abb. 5). Der Mechanismus der Schutzwirkung ist folgender: Das Keramikmetall hat einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die Sintertonerde. Nach dem Aufheizen auf hohe Temperaturen wird daher der Spalt zwischen beiden Tiegeln etwas größer. Die Zwischenschicht aus Tonerdekörnchen füllt den größer werdenden Spalt aus, indem sie etwas nachsinkt. Kühlt man dieses System nun ab, so entstehen zwischen den beiden Tiegeln Spannungen, die von der Zwischenschicht vermittelt werden. Der Schmelztiegel steht demgemäß unter dauernden

Druckspannungen, was den Effekt mit sich bringt, daß selbst dann, wenn Risse entstehen, diese fest zusammengedrückt werden und die Schmelze nicht austreten kann. Dies ist besonders wichtig, da die Schmelze keineswegs bis zum Schutztiegel vordringen darf, da dieser dadurch auflegiert und zerstört werden würde. Voraussetzung für ein derartiges Tiegelsystem war naturgemäß ein geeigneter Werkstoff für den Schutztiegel, der die hohen Temperaturen ohne Rißbildung aushält und darüber hinaus auch die nötige mechanische Festigkeit aufweist, um den entstehenden Drücken standhalten zu können. Ein solcher Werkstoff wurde in dem Keramikmetall gefunden.

Tabelle 1

Erläuterung der verwendeten Zeichen

Formelzeichen	Bedeutung
a_i	Konstanten
$D = \frac{dv}{dy}$	Geschwindigkeitsgefälle in s^{-1}
d	Scheibendicke in cm
F	Fläche in cm^2
H	Flüssigkeitshöhe in cm
$k; k_i; k'$	Konstanten
M	Übertragenes Moment in $dyn \cdot cm$
n	Anzahl der Schwingungen
P	Kraft in dyn
R	Radius in cm
T	Schwingungsdauer des Systems mit Flüssigkeit in s
T_o	Schwingungsdauer des Systems in Luft in s
v	Fließgeschwindigkeit einer Flüssigkeitsschicht in $cm \cdot s^{-1}$
y	Ordinate senkrecht zur Fließrichtung in cm
η	Dynamische Viskosität in P (1 Poise = $1 g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ bzw. $dyn \cdot s \cdot cm^{-2}$)
η_s	Viskosität einer Suspension in P bzw. cP
η_o	Viskosität des reinen Lösungsmittels in P bzw. cP
Θ	Trägheitsmoment in $g \cdot cm^2$
$\Lambda = \frac{1}{n} \ln \frac{\varphi_o}{\varphi_n} = \ln \frac{\varphi_n}{\varphi_{n+1}}$	Logarithmisches Dekrement der Schwingungsdämpfung des Systems mit Flüssigkeit
$\lambda_F = \Lambda - \lambda_o$	Logarithmisches Dekrement, das lediglich der Dämpfung durch die Flüssigkeit entspricht
λ_o	Logarithmisches Dekrement des leeren Systems
ϱ	Dichte der Flüssigkeit bei der Meßtemperatur in $g \cdot cm^{-3}$
ϱ_s	Dichte am Schmelzpunkt in $g \cdot cm^{-3}$
τ	Schubspannung in $dyn \cdot cm^{-2}$
φ_o	Ausgangsamplitude
φ_n	Amplitude der n-ten Schwingung
Φ	Verhältnis des Volumens der suspendierten Teilchen zum Gesamtvolumen
ω	Winkelgeschwindigkeit in s^{-1}
[Le]	In der Schmelze gelöstes Legierungselement
$\langle Me_xO_y \rangle$	Oxid Me_xO_y , im feuerfesten Material

Zusammenfassung

Die verschiedenen Anforderungen an ein Viskosimeter zur Untersuchung von hochschmelzenden Metallen und Legierungen werden behandelt. Die mathematischen Grundlagen zur Anwendung der verschiedenen Verfahren werden bereitgestellt. Das Kapillarverfahren ist zur Durchführung von Absolutmessungen geeignet, konnte aber bisher nur zur Untersuchung niedrigschmelzender Metalle eingesetzt werden. Schwierigkeiten macht das Auffinden eines geeigneten Materials für die Kapillare. Das Schwingkörperverfahren hat einen sehr breiten Meßbereich. Es kann zur Untersuchung von Schlacken angewendet werden. Zur Untersuchung der niedrig viskosen Metallschmelzen hat das Verfahren keine größere Bedeutung erlangt. Das Schwingtiegelverfahren ist die bisher am häufigsten angewendete Methode. Der Meßbereich ist durch ein η/ρ -Verhältnis (η in cP) von etwa 0,9 begrenzt. Die Metallschmelzen liegen auf Grund ihrer niedrigen Viskositäten und hohen Dichten zum Großteil in diesem Meßbereich. Nach dem Schwingtiegelverfahren können grundsätzlich Absolutmessungen auf fundierter mathematischer Grundlage durchgeführt werden. Meist wird darauf verzichtet und das Meßsystem mit Flüssigkeiten mit bekannten Viskositäts- und Dichtewerten geeicht. Die Anwendungsmöglichkeiten für verschiedene Rotationsverfahren werden näher betrachtet. Das System der coaxialen Zylinder mit engem Ringspalt ist mathematisch gut erfassbar, kam aber bei hochschmelzenden Metallen auf Grund technologischer Schwierigkeiten bisher nicht zum Einsatz. Bei Systemen mit weitem Ringspalt bzw. in Fällen, bei welchen man sich vom Ringspalt löst und einen Zylinder in einem relativ großen Flüssigkeitsvolumen rotieren läßt, sind bei den niedrig viskosen Metallen die auftretenden Momente bereits so gering, daß bei den meisten dieser Apparaturen die Meßempfindlichkeit nicht mehr ausreicht. Ein Ausweg ist die Verwendung von sehr großen Rotationszylindern bzw. hohen Winkelgeschwindigkeiten. Trotz derartiger Maßnahmen liegen die Metallviskositäten an oder unterhalb der unteren Meßgrenze derartiger Apparaturen. Mit der Methode der rotierenden

Scheibe konnten die Viskositäten einiger hochschmelzender Metalle und Legierungen erfolgreich gemessen werden. Die Meßgenauigkeit entspricht etwa jener der Schwingtiegelverfahren. Eine Eichung der Apparaturen erweist sich als notwendig. Auf Grund einer theoretischen Betrachtung wird gezeigt, daß sich das System der rotierenden Scheibe insbesondere für die Untersuchung von Schmelzen vom „Metalltyp“ (niedrige Viskosität, hohe Dichte) eignet, wogegen das System des rotierenden Zylinders vorteilhaft für die Untersuchung von Schmelzen vom „Schlackentyp“ (hohe Viskosität, niedrige Dichte) angewendet wird.

Zur Bestimmung eines nicht-Newton'schen Fließverhaltens eignen sich in erster Linie die Rotationsverfahren. Das Schwingtiegelverfahren scheidet aus. Mit dem System der coaxialen Zylinder und engem Ringspalt kann ein nicht ideales Fließverhalten quantitativ erfaßt werden. Bei hochschmelzenden Metallen ist es bisher in einigen Fällen gelungen, ein nicht ideales Fließverhalten mit der Methode der rotierenden Scheibe qualitativ zu erfassen.

Zur Verfolgung von Desoxydations-, Legierungs- und Homogenisierungsvorgängen in Schmelzen hat das System der rotierenden Scheibe gegenüber dem Schwingtiegelverfahren den Vorteil einer kontinuierlichen Meßwertanzeige. Teilerfolge wurden erzielt.

Die Eignung verschiedener Materialien für die stark beanspruchten Teile der Meßsysteme (Tiegel, Tauchkörper) wird näher betrachtet. Am besten bewährt haben sich gesinterte Tonerde, Zirkonoxid sowie ein Keramikmetall, welches aus Molybdän und/oder Wolfram und Zirkonoxid besteht. Eigene Erfahrungen bei der Materialerprobung werden wiedergegeben.

Schwierigkeiten sind vor allem bei Schmelzen mit höheren Sauerstoff-, Chrom- und Mangangehalten zu erwarten. Bei Desoxydationssystemen machen vor allem das Koagulieren und das Anlagern von bestimmten Desoxydationsprodukten an Tauchkörpern ein Messen fallweise unmöglich.

Summary

In the following the various requirements to be met by a viscometer for investigating high-melting metals and alloys are treated. The mathematical basis for the application of the different measuring methods is available. The capillary method is suitable to carry out absolute measuring, however, so far it could be only used for low melting metals. It is difficult to find out a suitable material for the capillary tubes. The oscillating-pendulum-method has a very extended measuring range. It can be applied for measuring of slags. However, for

investigations on low viscous metal melts this method did not gain greater importance.

The oscillating-crucible-method is the most frequently used method so far. The measuring range is limited by η/ρ relation (η in cP) of about 0.9. Due to the low viscosity and high densities the molten metals are for the major part within this range. According to the oscillating-crucible-method it is principally possible to carry out absolute measuring on mathematical basis but for the most part absolute measuring is not taken into consideration and the

measuring system is gauged by liquids of well known viscosity and densities. The possibilities of application for different rotation-methods are taken into closer consideration. The method of concentric cylinders with a close annular split can easily be taken for a mathematical calculation but was not used for high-melting metals due to technological difficulties. For methods with a wide annular split or in cases where a cylinder is rotating in a relatively great liquid volume, for metals of low viscosity the occurring moments are already so weak that for most of those apparatus the measuring sensitivity is no more sufficient.

Therefore very great rotation cylinders or high angular motion respectively, are used. In spite of those measures the viscosities of the metals are directly at the lowest measuring point of those apparatus or even below. By the method of the rotating disk it was possible to measure with success the viscosity of a few high melting metals and alloys. The exactness in measuring can be compared with that of the oscillating-crucible-method. It is necessary to gauge the apparatus. On basis of theoretical reflections it could be proved that the method with the rotating disk is especially suitable for investigations on "metal type" melts with low viscosity and high density, whereas the method with the rotating cylinder is to be preferred for investi-

gations on "slag type" melts with high viscosity and low density.

The rotation-methods are before all suitable for the determination of the non-Newtonian flow behaviour. The oscillating-crucible-method is not suitable. By the method of concentric cylinders and close annular split it is possible to determine quantitatively the non ideal flow behaviour. For high-melting metals only for a few cases the non ideal flow behaviour could be determined quantitatively by the method of the rotating disk.

The method of the rotating disk has the advantage to measure continuously in comparison with the oscillating-crucible-method for the investigations on processes of deoxidation, alloying and homogenisation. Investigations were partly successful.

Closer consideration is given to the suitability of different materials for the measuring parts of high wear like crucible, dipping body. Best results were obtained with alumina, zirconium-oxide as well as with a cermet consisting of molybdenum and/or tungsten and zirconium-oxide. Experience gained on materials is communicated. Difficulties must be expected for melts with higher amounts of oxygen, chromium and manganese. Sometimes for deoxidation systems the coagulating and sticking of certain deoxidation products on dipping bodies prevent from measuring.

Résumé

On a traité des différentes exigences posées à un viscosimètre destiné à l'étude de métaux et alliages à point de fusion élevé. Les principes mathématiques concernant l'utilisation de diverses méthodes ont été élaborés. La méthode capillaire convient aux mesures absolues, mais elle n'a pu être appliquée jusqu'à présent qu'à l'étude de métaux à bas point de fusion. On éprouve notamment des difficultés à trouver un matériau approprié pour les capillaires. La méthode du corps oscillant possède un très large intervalle de mesure. Elle peut être utilisée pour l'étude des laitiers et scories. Cette méthode n'a pas acquis une très grande importance dans le domaine des bains métalliques à faible viscosité. La méthode du creuset oscillant est le plus couramment utilisée. L'intervalle de mesure est limité par un rapport η/ρ (η en cP) d'environ 0,9. Les bains métalliques se trouvent, en raison de leurs faibles viscosités et de leurs fortes densités, pour la plupart dans cet intervalle de mesure. On peut effectuer selon la méthode du creuset oscillant, en principe, des mesures absolues fondées sur une base mathématique. Généralement, on y renonce et on étalonne le système de mesure au moyen de liquides dont on connaît la viscosité et la densité. On a examiné de plus près les possibilités d'application de diverses méthodes rotatives. Le système des cylindres coaxiaux à joint annulaire étroit peut être bien représentée mathéma-

tiquement, mais elle n'a pas pu être encore mise en application dans le cas des métaux à point de fusion élevé, en raison de difficultés technologiques. Pour les systèmes à large écart annulaire, ou dans les cas où l'on abandonne le joint annulaire en faisant tourner un cylindre dans un volume de liquide relativement grand, les couples qui se forment pour des métaux à faible viscosité sont tellement petits, que la sensibilité de mesure de la plupart de ces appareils ne suffit plus. Une solution consiste à utiliser de très gros cylindres rotatifs ou de très grandes vitesses angulaires. Malgré de telles mesures, les viscosités des métaux se trouvent à la limite ou au-dessous de la limite d'indication de ces appareils. On a pu mesurer avec succès la viscosité de quelques métaux et alliages à haut point de fusion, par la méthode du disque tournant. La précision de mesure correspond à peu près à celle de la méthode du creuset oscillant. Un étalonnage de l'appareil est nécessaire. On montre, au moyen d'une discussion théorique, que le système du disque tournant convient particulièrement à l'étude de bains du « type métal » (faible viscosité, forte densité), alors que le système du cylindre rotatifs est utilisé avec succès pour l'étude de bains du « type laitier » (forte viscosité, faible densité).

Pour déterminer un comportement d'écoulement non newtonien, la méthode de rotation convient en premier lieu. La méthode du creuset oscillant

s'élimine. Au moyen d'un système de cylindres coaxiaux avec joint annulaire étroit, on peut déterminer quantitativement un écoulement non idéal. Pour les métaux à haut point de fusion, il a été possible, dans quelques cas, d'enregistrer qualitativement un écoulement non idéal, par la méthode du disque tournant.

Pour suivre les phénomènes de désoxydation, d'alliage et d'homogénéisation dans les bains, le système du disque tournant possède par rapport à la méthode du creuset oscillant l'avantage d'une indication de mesure continue. Des succès partiels ont été obtenus.

On a examiné de plus près l'aptitude de divers

matériaux à être employés pour les pièces fortement sollicitées des systèmes de mesure (creuset, corps immergé). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec de l'alumine frittée, de la zirconite et avec un cermet constitué de molybdène et/ou de tungstène et de zirconite. On donne les résultats d'observations faites au cours d'essais de matériaux. Il faut prévoir des difficultés surtout dans le cas de bains à teneurs élevées en oxygène, chrome et manganèse. Dans les systèmes à désoxydation, la coalescence et le dépôt de produits de désoxydation sur le corps immergé, rendent dans certains cas la mesure impossible.

Literaturverzeichnis

- Hiebler, H., u. H. Trenkler: Berg- u. hüttenm. Mh. **112** (1967), S. 150–163.
- Hiebler, H.: Rheol. Acta **8** (1969), S. 287–295.
- Umstätter, H.: Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie; Springer-Verlag, Berlin (1952), S. 4–30.
- Peter, S.: Chemie-Ing.-Techn. **32** (1960), S. 437–447.
- Lorenz, R., u. H. T. Kalmus: Z. phys. Chem. **59** (1907), S. 244–251.
- Goodwin, H. M., u. R. D. Mailey: Phys. Rev. **25** (1907), S. 469–489; **26** (1908), S. 28–60.
- Plüss, M.: Z. anorg. u. allg. Chem. **93** (1915), S. 1–44.
- Sauerwald, F., u. K. Töpler: Z. anorg. allg. Chem. **157** (1926), S. 117–139.
- Bienias, A., u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), S. 51–75.
- Radecker, W., u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931), S. 156–158.
- Sauerwald, F., u. K. Gering: Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), S. 204–208.
- Lewis, A. J.: Proc. Phys. Soc. (London) **48** (1936), S. 102.
- Spells, K. E.: Proc. Phys. Soc. (London) **48** (1936), S. 299.
- Schultz-Grunow, F., u. H. Weymann: Kolloid-Z. **131** (1953), S. 61–66.
- Hofmann, E. E., u. K. Nabin: Arch. Eisenhüttenwes. **32** (1961), S. 199–208.
- Justus, R., H. Knüppel u. K. L. Weiner: Radex-Rdsch. (1964), S. 233–247.
- Langhammer, H. J., u. H. G. Geck: Arch. Eisenhüttenwes. **38** (1967), S. 691–699.
- Oberhoffer, P., u. A. Wimmer: Stahl u. Eisen **45** (1925), S. 969–979.
- Thielmann, H., u. A. Wimmer: Stahl u. Eisen **47** (1927), S. 389–399.
- Yao, T. P., u. V. Kondic: J. Inst. Metals. **81** (1952/53), S. 17–24.
- Yao, T. P.: Gießerei, techn.-wiss. Beih. **17** (1957), S. 837–851.
- Meyer, O. E.: Ann. Phys. **43** (1891), S. 1.
- McWood, G. E.: Phys. Rev. **5** (1928), S. 374–383.
- Endell, K., G. Heidtkamp u. L. Hax: Arch. Eisenhüttenwes. **10** (1936/37), S. 85–90.
- Losana, L.: Metallurg. Ital. (1947), S. 5–11.
- Verschaffelt, J. E.: Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **148 b** (1915), S. 17–39.
- Navarro, J. M., u. V. Kondic: Inst. Hierro Acero **9** (1956), S. 953–970.
- Vatolin, N. V., A. A. Vostriakov u. A. Yesin: Fizika Metallov i Metallovedenie **15** (1963), S. 222–228.
- Krašeninnikov, M. G., u. S. I. Filippov: Izvestija Vysšich Učebnych Zavedeni, Černaja Metallurgija, Nr. **9** (1961), S. 21–31.
- Schenck, H., M. G. Froberg u. K. Hoffmann: Arch. Eisenhüttenwes. **34** (1963), S. 93–100.
- Froberg, M. G., u. R. Weber: Rheol. Acta **3** (1964), S. 238–244.
- Nakagawa, Y., K. Suzuki u. A. Momose: The Japan Society for Promotion of Science, The Nineteenth Committee Nr. 8351, solidification 15; Imono **38** (1966), S. 633.
- Barfield, R. N., u. J. A. Kitchener: J. Iron Steel Inst. **180** (1955), S. 324–329.
- Lucas, L. D.: C. R. hebdom. Séances. Acad. Sci. **259** (1964), S. 3760–3763.
- Li-Schi, W., u. P. P. Arsentev: Izvestija Vysšich Učebnych Zavedeni, Černaja Metallurgija, Nr. **7** (1961), S. 5–11.
- Gebhardt, E., u. M. Becker: Z. Metallkde. **42** (1951), S. 111–117.
- Yao, T. P.: Gießerei, techn.-wiss. Beih. **17** (1957), S. 897–907.
- Esser, H., F. Greis u. W. Bungardt: Arch. Eisenhüttenwes. **7** (1934), S. 385–388.
- Knappwost, A.: Z. Metallkde. **39** (1948), S. 314–319.
- Hopkins, M. R., u. T. C. Toye: Proc. Phys. Soc. **B 63** (1950), S. 773–782.
- Ofte, D., u. L. J. Wittenberg: Trans. Met. Soc. AIME **227** (1963), S. 706–711.
- Thresh, H. R.: Trans. Met. Soc. AIME **233** (1965), S. 79–88.
- Lihl, F., E. Nachtigall u. A. Schwaiger: 5. Internat. Leichtmetalltagung in Leoben (1968), S. 34–38.
- Gebhardt, E., u. K. Köstlin: Z. Metallkde. **49** (1958), S. 605–613.
- Shvidkovskij, E. G.: Nekotorye voprosy vyzkostki rasplavlennykh metallov, Gostekhteorizdat (1965).
- Roscoe, R.: Proc. Phys. Soc. **72** (1958), S. 576–584.
- Toye, T. C., u. E. R. Jones: Proc. Phys. Soc. **71** (1958), S. 89–99.
- Andrade, E. N. da C., u. Y. S. Chiong: Proc. Phys. Soc. **48** (1936), S. 247–260.
- Arsentev, P. P., u. S. I. Filippov: Steel in the USSR (1971), S. 64–65.
- Krieger, W., u. H. Trenkler: Arch. Eisenhüttenwes. **42** (1971), S. 175–184.
- Schenck, H., M. G. Froberg u. W. Rohde: Arch. Eisenhüttenwes. **32** (1961), S. 521–523.
- Froberg, M. G., u. R. Weber: Arch. Eisenhüttenwes. **36** (1965), S. 477–480.
- Ohno, A., u. H. U. Ross: Can. Met. Quart. **2** (1963), S. 259–279.
- Geyer, D.: Dr.-Diss. Mont Hochschule Leoben (1972).
- Kayama, N., u. K. Okumura: Imono **43** (1971), S. 21–27.
- Archarov, V. I., u. a.: Fizika Metallov i Metallovedenie **31** (1971), S. 652–654.

57. Jones, W. R. D., u. W. L. Bartlett: *J. Inst. Metals* **83** (1954/55), S. 59–63.
58. Jones, W. R. D., u. W. L. Bartlett: *J. Inst. Metals* **81** (1952/53), S. 145–152.
59. Königer, A.: *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. **1192** (1963), S. 29–42.
60. Königer, A.: *Gießerei*, techn.-wiss. Beih. **28** (1960), S. 1557–1562.
61. Königer, A.: *Gießerei* **45** (1958), S. 549–556.
62. Königer, A., u. M. Thiele: *Rheol. Acta* **1** (1958), S. 32–38.
63. Saito, D., u. T. Matsukawa: *Mem. Coll. of Engng., Kyoto Imp. University* **7** (1932/33), S. 90–114.
64. Tillmann, W.: *Kolloid Z.* **131** (1953), S. 66–73.
65. Hediger, M.: *Messung rheologischer Eigenschaften*; herausgegeben von der Contraves A. G., Zürich.
66. Pawlowski, J.: *Chemie-Ing. Techn.* **28** (1956), S. 786–793.
67. Kármán, Th.: *Z. angew. Math. Mech.* **1** (1921), S. 244–255.
68. Cochran, W. G.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **30** (1934), S. 365–375.
69. Krieger, J. M., u. S. Maron: *J. appl. Physics* **23** (1952), S. 147; **24** (1953), S. 134; **25** (1954), S. 72.
70. Schlichting, H.: *Grenzschicht Theorie*; Verlag Braun, Karlsruhe, **3.** Aufl. (1958), S. 81–89.
71. Kreščanovskij, N. S., u. M. F. Sidorenko: *Izvestija Vysšich Učebnych Zavedeni Cernaja Metallurgija*, Nr. **11** (1963), S. 60–64.
72. Einstein, A.: *Ann. Physik* **19** (1906), S. 289–306.
73. Thiele, M.: *Über das Viskositätsverhalten von nicht-desoxydierten und desoxydierten Eisenschmelzen*; Dr.-Ing.-Diss., Techn. Univ. Berlin (1958).
74. Nakagawa, Y., u. K. Suzuki: *Trans. Japan Inst. Metals* **9** (1968), S. 67–72.
75. Froberg, M. G., u. B. K. Reiermann: *Arch. Eisenhüttenwes.* **39** (1968), S. 329–331.
76. Vertman, A. A., V. A. Meedliseili u. A. M. Samarin: *Izvestija Vysšich Učebnych Zavedeni Cernaja Metallurgija*, Nr. **5** (1962), S. 34–36.
77. Hiebler, H.: *Entwicklung einer Versuchseinrichtung zur Bestimmung des Fließverhaltens und der Viskosität metallischer Schmelzen und Messung von flüssigem Eisen, Kobalt und Nickel*; Dr.-Diss., Mont. Hochschule Leoben (1966).
78. Rutgers, R.: *Rheol. Acta* **2** (1962), S. 305–348.
79. Nacken, M.: *Gießerei*, techn.-wiss. Beih. (1953), S. 477–484.

DK 669.181.24 : 930.26 (436.6)

Beitrag zur antiken Stahlerzeugung im Raume Kärnten

Von H. S t r a u b e, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Gebr. Böhler u. Co., Aktiengesellschaft, Edelstahlwerke

Die Bedeutung des Regnum Noricum als Zentrum der Stahlerzeugung zur Römerzeit; Beschreibung von Versuchen in Rennöfen norischer Bauart; Ergebnisse der Reduktionsversuche; Aussagen über den Verfahrensablauf in diesen Öfen; Untersuchung von Ausgrabungsfunden norischen Rohstahls; Plinius' naturalis historia in neuer Übersetzung; Einfluß des MnO-Gehaltes im Erz auf das Rennofen-Erzeugnis; Diskussion der verschiedenen Anschauungen über die metallurgischen Vorgänge in antiken Rennöfen.

The importance of the "regnum noricum" as a center of steel production in the Roman period; description of trials made in noric type shaft furnaces; results of the smelting trials; statements regarding the mechanism of the bloomery process in these furnaces; investigations on excavated finds of Noric raw steel; new translation of Plinius' naturalis historia; influence of the MnO-content in the ore on the product of the bloomery process; discussion of various opinions on the mechanism of the bloomery process in ancient shaft furnaces.

Importance de Regnum Noricum en tant que centre de production de l'acier à l'époque romaine; description d'essais effectués dans des bas-foyers de construction norique; résultats d'essais de réduction; données sur l'évolution des phénomènes métallurgiques dans ces fours; examen d'acier brut norique découvert au cours de fouilles; nouvelle traduction de la naturalis historia de Plinie; influence de la teneur en MnO du minerai sur le produit obtenu au bas-foyer; discussion des diverses opinions concernant les mécanismes métallurgiques dans les bas-foyers de l'antiquité.

Die Verhüttung von Eisenerzen war zu Beginn unserer Zeitrechnung, also vor etwa 2000 Jahren, in weiten Teilen Europas bekannt und die Herstellung von schmiedbarem Eisen zählte – mit den Worten unseres modernen Sprachgebrauchs – zum damaligen Stand der Technik. Zahlreiche Funde vermitteln Kenntnis von Einzelheiten über den Aufbau der zur Eisengewinnung verwendeten Öfen, aber auch über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der erzeugten Werkstoffe. Eine besondere Stellung unter den Gebieten, in denen Eisenerzeugung betrieben wurde, nahm das Regnum Noricum ein, das weite Teile des heutigen Österreichs, u. a. auch Kärnten und Steiermark, umfaßte. Diese hervorragende Bedeutung des Königreiches Noricum, das im Jahre 15 v. Chr. auf friedlichem Wege dem Römischen Reich eingegliedert wurde, ist durch seinen außerordentlich hohen Entwicklungsstand bei der Herstellung von Eisenwerkstoffen und ihrer Weiterverarbeitung begründet. Wie viele zeitgenössische Schriften, u. a. von Horaz, Petronius, Plinius und Tacitus, beweisen, galt das „ferrum noricum“ schlechthin als Qualitätsbegriff und war wegen seiner überragenden Eigenschaften ein sehr geschätztes Erzeugnis. Die Untersuchung von archäologischen Funden (1) bis (5) aus dem etwa 20 km nordöstlich von Klagenfurt gelegenen Ausgrabungsgebiet der Stadt am Magdalensberg, die nachweislich ein sehr bedeutsamer Handelsplatz für Produkte aus norischem Eisen war (6) bis (8), haben den Grund für die Überlegenheit des legendären „ferrum noricum“ eindeutig aufgezeigt. Besonders die sehr eingehenden Arbeiten von O. S c h a a b e r (3) bis (5) haben nachgewiesen, daß die Noriker die gezielte Herstellung sowohl von weichem, praktisch kohlenstofffreiem Eisen

als auch von härtbarem Stahl mit entsprechendem Kohlenstoffgehalt beherrschten, daß sie diese Werkstoffe zu unterscheiden vermochten und je nach Verwendungszweck und nach von diesem bestimmten Gebrauchseigenschaften richtig auszuwählen und einzusetzen verstanden.* Selbst die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einem zähen, kohlenstoffarmen Kern und kohlenstoffreichen, harten und verschleißfesten Außenzonen war bereits üblich. Die Metallurgie des Eisens hatte in Noricum für alle Verfahrensstufen der Verhüttung, Weiterverarbeitung und auch der Wärmebehandlung also tatsächlich eine Entwicklungshöhe erreicht, die nach unserem heutigen Wissen weit über jener in anderen europäischen Regionen lag. Allein schon mit dieser überlegenen, offenbar nur hier beherrschten metallurgischen Technik wird die Tatsache begründet, daß das Gebiet Noricum wohl der bedeutendste Lieferant Roms für die damals bereits äußerst wichtigen Eisenwerkstoffe war (9).

Die Untersuchungen gerade der am Magdalensberg gemachten archäologischen Funde (1) bis (5), die von unverarbeiteten Luppen über Halbzeug, Nägel, verschiedenartige Bauteile, Werkzeuge aller Art bis zu Jagd- und Kriegswaffen reichten, haben bereits viele Fragen zum Thema des norischen Eisens – oder besser: des norischen Stahles – zu beantworten ermöglicht. Eine

* Die Verwendung der Begriffe „Eisen“ und „Stahl“ erfolgt hier nicht gemäß der heute üblichen Definitionen, sondern lehnt sich an den alten Sprachgebrauch an, wonach Eisen praktisch kohlenstofffrei, weich und nicht härtpbar ist, während Stahl entsprechend seinem Kohlenstoffgehalt eine höhere Festigkeit und Härte aufweist, die durch Wärmebehandlung noch wesentlich erhöht werden können.

für den Archäologen wie für den Metallurgen gleichermaßen interessante und bedeutsame Frage blieb vorerst noch offen, nämlich die nach der von den Norikern verwendeten Technologie bei der Herstellung des Werkstoffes Stahl, die ja Ausgangspunkt und Grundlage für die Bedeutung des „ferrum noricum“ darstellte. Diesbezüglich war vor allem zu klären, ob überhaupt die grundsätzliche Möglichkeit der direkten Stahlerzeugung in den in Noricum üblichen Schachtofen gegeben ist und ob ein einstufiger oder ein mehrstufiger Prozeß als wahrscheinlich verwendetes Verfahren anzusehen ist. Als zwei-stufiger Prozeß käme die nachträgliche Aufkohlung von im Schachtofen hergestelltem kohlenstoffreiem Eisen oder auch, wie die Ergebnisse von O. S c h a a b e r (10) zeigen, der spätere Kohlenstoffabbau eines primär hergestellten, kohlenstoffreichen Roheisens in Frage.

Weder die Ergebnisse der bisherigen Funduntersuchungen noch die Beschreibungen zeitgenössischer (antiker) Schriftsteller vermochten die gewünschten Klarstellungen zu geben. Bei letzteren finden sich zwar manche Hinweise über den Aufbau der Öfen und die verwendeten Gebläse; die Beschreibung des Verfahrens und der bei seinem Ablauf gemachten Beobachtungen, aber auch der dabei anfallenden Produkte ergibt jedoch Unklarheiten und Widersprüche, die aus der naheliegenden, mangelnden Sachkenntnis sowohl der Autoren als auch ihrer Übersetzer resultieren können.

Mit den verfügbaren Grundlagen über die Vorgänge bei der Erzreduktion im Rennfeuer konnte noch keine verbindliche Aussage über eine allfällige direkte Stahlerzeugung gemacht werden, obwohl bereits von E. S c h ü r m a n n (11) auf die grundsätzliche Möglichkeit der Herstellung kohlenstoffhaltigen Eisens im Rennfeuer hingewiesen worden war. Demnach bedarf es also nicht der noch weitverbreiteten Vorstellung, daß Stahl nur durch nachträgliche Aufkohlung von im Rennprozeß gewonnenen, kohlenstoffreiem oder kohlenstoffarmem Eisen erzielt werden konnte. Der experimentelle Nachweis für die direkte Stahlerzeugung im Rennofen mit den vor 2000 Jahren verfügbaren Mitteln war jedoch noch nicht gelungen, denn in den bis dahin durchgeführten Reduktionsversuchen (12) bis (19) waren – soweit die Reduktion des Erzes zu metallischem Eisen überhaupt gelang – überwiegend kohlenstoffreies Eisen oder vereinzelt kleine, roheisenähnliche Teilchen angefallen; keinesfalls aber Stahl. Somit ist – auch mit den Erkenntnissen der modernen Metallurgie – die direkte Stahlerzeugung unter Anwendung der in der Antike verfügbaren technischen Mittel zumindest weitaus schwieriger als die Herstellung weichen Eisens, wofür z. B. eine vergleichsweise größere Anzahl oder in engeren Grenzen einzuhaltende Voraussetzungen und eine damit geringere Erfolgswahrscheinlichkeit für die Stahlerzeugung verantwortlich sein können.

Erst neuere Versuche (20), (21) haben zur Beantwortung der Frage nach dem von den Norikern geübten Verfahren zur Stahlerzeugung beigetragen. Die Ergebnisse ließen auch Aussagen über den dabei stattfindenden metallurgischen Verfahrensablauf zu, die eine Gegenüberstellung zu anderen diesbezüglichen Vorstellungen erfordern.

Verwendete Öfen und Versuchsdurchführung

Der Aufbau der Versuchsöfen und der Versuchsablauf, bei denen eine weitestgehende Annäherung an die als am wahrscheinlichsten anzusehenden seinerzeitigen Gegebenheiten angestrebt wurde, sind bereits an anderer Stelle sehr eingehend beschrieben worden (20), (21), so daß hier mit einer kurzen Wiedergabe der wichtigsten Daten das Auslangen gefunden werden kann.

Aus Funden des steirisch-kärntnerischen Raumes geht mit großer Sicherheit hervor, daß die Noriker mit künstlichem Gebläse betriebene Schachtofen mit Schachtdurchmessern von 30 bis 120 cm verwendeten (22), (23). Diese Öfen unterscheiden sich nicht wesentlich von solchen aus der gleichen Zeit stammenden Öfen in anderen mitteleuropäischen Gebieten (9), (24) bis (27). Diesen alten Vorbildern entsprechend, wurden zwei verschieden große, sonst aber gleiche Versuchsöfen gebaut. Ihre Abmessungen und die verwendeten Baustoffe sind in Abb. 1 enthalten. Die Schachtvolumina betragen 0,55 bzw. 0,13 m³ und standen somit in einem Verhältnis von 4,3 : 1. Damit sollte ein eventueller Einfluß der Ofengröße auf den Verfahrensablauf erfaßt werden. Schacht und Schachtboden bestanden aus ungebranntem Lehm, die Winddüse mit einem Durchmesser von 2,5 cm lag etwa 10 cm oberhalb des tiefsten Punktes der Schachtsohle. Für die Windversorgung beider Öfen wurde ein Gebläse mit einer maximalen Fördermenge von

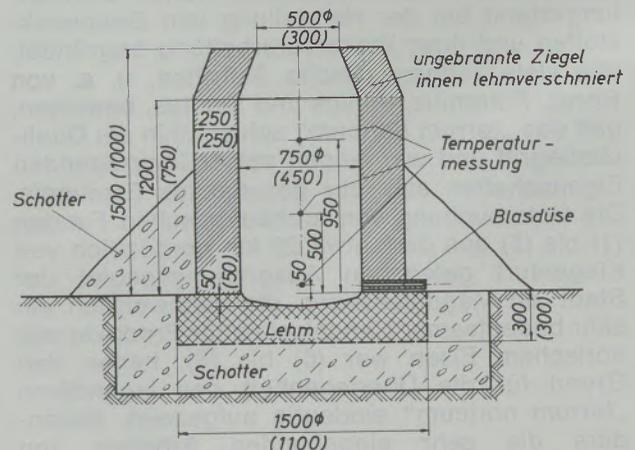


Abb. 1

Form und Größe der Versuchsöfen
() . . . Werte für den kleinen Ofen

60 Nm³/h bei max. 400 mm WS verwendet. Mit den in den Windleitungen vorhandenen Schiebern wurde die Windzufuhr zu den beiden Öfen etwa der Leistung alter Balggebläse angepaßt. Gegenüber der Winddüse war eine Abstichöffnung angebracht. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen, und zwar im großen Ofen an vier und im kleinen Ofen an zwei Meßstellen.

Die Öfen wurden zunächst während etwa 10½ Stunden mit Holzkohle ohne Windzufuhr aufgeheizt. Ungefähr eine Stunde vor der ersten Erzzugabe wurde zwecks Temperaturerhöhung mit der Windzufuhr begonnen und später abwechselnd Holzkohle und Erz lagenweise aufgegeben. Die Zugabe von schlackenbildenden Zusätzen wurde bewußt vermieden, da solche Zuschläge nach allen verfügbaren Unterlagen auch nicht von den Norikern, sondern erst wesentlich später, nämlich im Mittelalter, verwendet wurden. Das Erz stammte aus dem Raum Hüttenberg in Kärnten, wo auch schon zur Römerzeit Erz abgebaut wurde, und wies folgende Zusammensetzung auf:

ΣFe	=	54,0	%
CaO	=	6,8	%
MnO	=	4,25	%
MgO	=	0,4	%
SiO ₂	=	6,6	%
Al ₂ O ₃	=	0,48	%
P ₂ O ₅	=	0,026	%
S	=	0,064	%

Die zugegebenen Mengen von Holzkohle und Erz in den beiden Versuchsofen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Versuchszeit einschließlich der Aufheizperiode betrug ca. 22 Stunden. Die während der gesamten Versuchsdauer durchgeführte Temperaturmessung wies eine sehr ungleichmäßige Temperaturverteilung über das Schachtvolumen nach. Erwartungsgemäß waren die Temperatu-

ren innerhalb des vom Gebläsewind direkt erfaßten Bereiches höher als an anderen Stellen. Die höchste überhaupt gemessene Temperatur betrug 1420 °C. Dabei befand sich die Meßstelle in unmittelbarer Nähe der Winddüse. Alle anderen gemessenen Temperaturen lagen ganz erheblich unter diesem Wert. Die gemessenen Temperaturen stimmen mit älteren Beobachtungen (12) überein und bestätigen auch die anhand von Schlackenschmelzprüfungen gefundenen Aussagen von R. Pleiner (28). Die ungleichmäßige Temperaturverteilung ist keineswegs überraschend, wenn man berücksichtigt, daß die Windverhältnisse, nämlich zugeführte Windmenge, Winddruck bzw. Strömungsgeschwindigkeit, innerhalb des Ofenraumes örtlich äußerst verschieden sind und daß noch andere Einflußgrößen, z. B. die ungleichmäßige Verteilung des Beschickungsgutes, die Temperaturverteilung ebenfalls beeinflussen können.

Nach Versuchsende wurden die Öfen zur Gewinnung des Ofeninhaltes, der z. T. mit der Schachtwand bzw. der Schachtsohle verwachsen war, abgetragen. Mit dem Abbau des kleinen Ofens wurde bereits drei Stunden nach Beendigung der Windzufuhr begonnen, während die Abtragung des großen Ofens erst drei Tage nach Versuchsende erfolgte. Wie die für beide Öfen grundsätzlich gleichen Ergebnisse zeigten, war die unterschiedlich lange Abkühlzeit ohne nachweisbaren Einfluß.

Ergebnisse der Reduktionsversuche

Die an anderer Stelle bereits im einzelnen beschriebenen Ergebnisse der Untersuchung des Ofeninhaltes (21) sollen hier nur so weit wiederholt werden, als es für die Schlußfolgerungen bezüglich des metallurgischen Prozeßablaufes erforderlich erscheint. Wie schon erwähnt, waren gerade in dieser Hinsicht so gut wie keine Unterschiede zwischen den beiden Öfen festzustellen.

Tabelle 1

Einsatz von Holzkohle und Erz in den Versuchsofen

		kleiner Ofen	großer Ofen
Erz		45 kg	75 kg
Holzkohle	insgesamt	155 kg	375 kg
	während der Erzzugabe	55 kg	100 kg
Verhältnis Holzkohle : Erz	insgesamt	3,45 : 1	5 : 1
	während der Erzzugabe	1,22 : 1	1,33 : 1



Abb. 2

Zusammengefrittetes Reduktionsgut aus dem kleinen Versuchsofen (1 : 4,3)

Die oberen Schichten des Ofeninhaltes bestanden aus einem lockeren Gemenge von unverbrannter Holzkohle, un- oder teilreduziertem Erz und – in der obersten Lage – Holzkohlenasche. Für die Untersuchung weitaus aufschlußreicher erwies sich der vor den Winddüsen befindliche und ganz offenbar vom Blasstrom stärker erfaßte Volumsbereich, in dem jeweils fest zusammengebackene, etwa kopfgroße Klumpen vorlagen, die mit dem Ofenmauerwerk zusammengewachsen waren. Abb. 2 zeigt einen derartigen, aus dem kleinen Ofen herausgebrochenen Klumpen, der bis zur Schachtmitte reichte und an dem dort befindlichen Temperaturmeßrohr angefrittet war.

Aus den einzelnen Bereichen dieser Klumpen wurden zahlreiche repräsentative Proben ent-

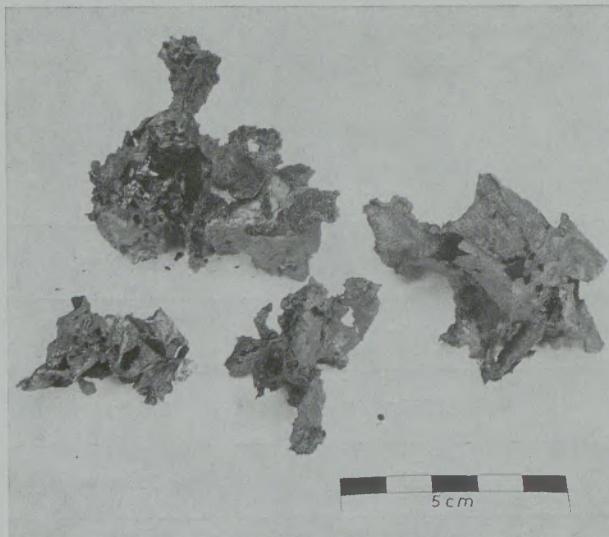
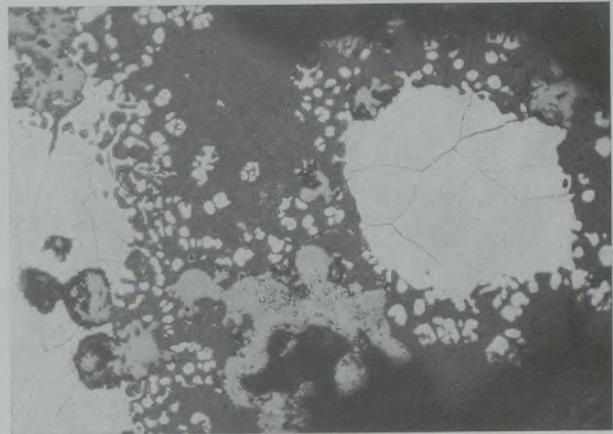
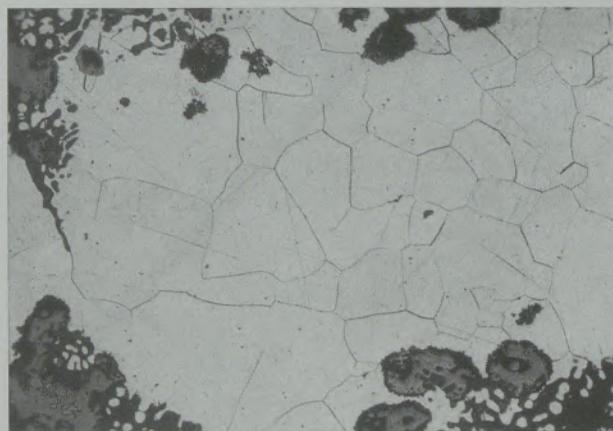


Abb. 3

Gemenge aus Holzkohle und Erz mit kleinen Einlagerungen metallischen Eisens aus den oberen Schichten des großen Versuchsofens



a)

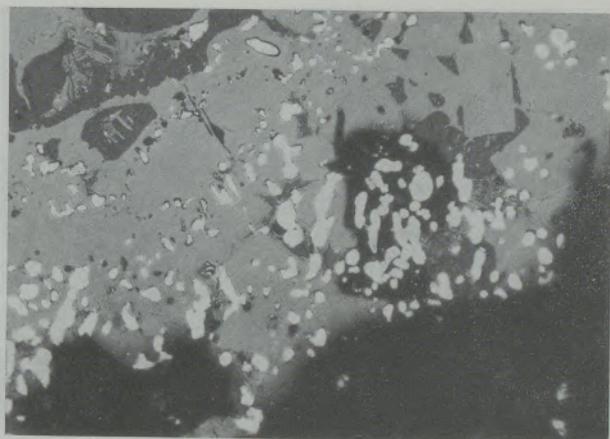


b)

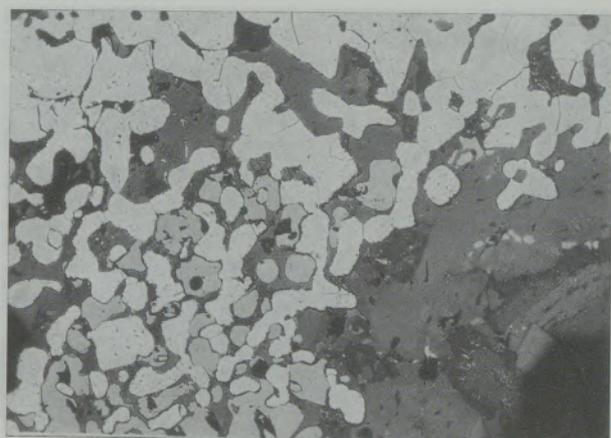
Abb. 4

Kleine Eisenteilchen in der oberen Schicht des Reduktionsgutes aus dem großen Versuchsofen (100 : 1)

nommen und einer genaueren Untersuchung unterzogen. Ihre obersten Schichten bestanden aus einem Gemenge von Holzkohle, Erz und – mengenmäßig überwiegend – einem sehr porösen, im Aussehen schlackenähnlichen Anteil, der als teilreduziertes Erz identifiziert werden konnte. Dieses Gemenge, von dessen Aussehen Abb. 3 einen Eindruck vermittelt, war bereits, wie die metallographische Untersuchung ergab, von kleinen metallischen Eisenteilchen durchsetzt, von denen die größeren vielfach die Form dünner, schlierenartiger Folien hatten. Die Abb. 4 und 5 lassen die in dieser Zone beginnende Bildung metallischen Eisens deutlich erkennen. Neben diesen kohlenstofffreien, mikroskopisch kleinen oder folienartig dünnen Eisenteilchen wurden, immer noch in der oberen Schicht des zusammengefritteten Kuchens, auch kleine, kugelförmige Metallteilchen gefunden, bei denen es sich auf Grund der metallographischen Untersuchung eindeutig um höher kohlenstoffhaltiges Eisen handelt. Diese Kügelchen waren stark von schlackenähnlichen Einschlüssen durchsetzt, in deren Umgebung, genauso wie an den Oberflächenstellen, die in



a)



b)

Abb. 5

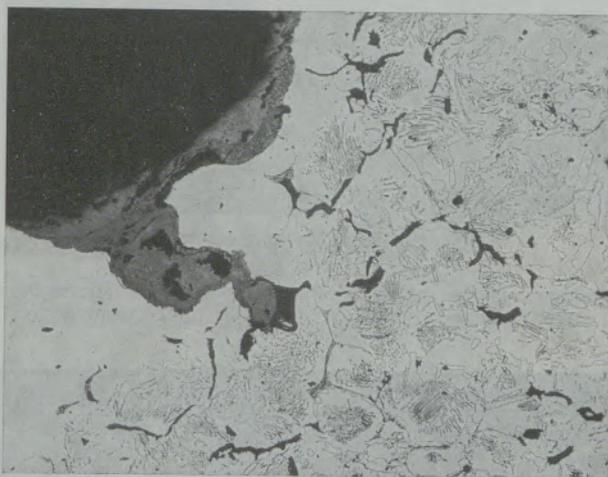
Beginnende Bildung metallischen Eisens im Reduktionsgut des kleinen Versuchsofens (100 : 1)

direkter Berührung mit Erz standen, der Kohlenstoffgehalt örtlich deutlich geringer war als im sonstigen Teil der metallischen Kügelchen.

Abb. 6 zeigt dies sehr anschaulich. Im Teilbild a sind die oxidischen Einschlüsse in dem aus Ferrit, streifigem Perlit und größeren Zementitteilchen bestehenden Metallgefüge gut erkennbar und auch die kohlenstoffärmere Oberflächenzone, während Teilbild B die örtliche Entkohlung bei einem größeren oxidischen Einschluß im Inneren eines kohlenstoffreicheren Eisenkügelchens zeigt. In keinem Fall, und darauf muß besonders hingewiesen werden, war ein direkter Kontakt oder auch nur eine unmittelbare Nachbarschaft zwischen diesen kugeligen Metallteilchen und der Holzkohle festzustellen, so daß der Schluß berechtigt erscheint, daß die Aufkohlung über die Gasphase bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgte. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß die direkte Reduktion durch festen Kohlenstoff hohe Temperaturen, über etwa 1000 °C, erfordert.

In dem nach unten anschließenden, der Höhe nach mittleren Bereich der fest zusammengefrähteten Klumpen war in dem von der Winddüse

weiter entfernten Teil eine eisenreiche, stark blasige Schlacke vorhanden. Die Zusammensetzung dieser Schlacke im großen Ofen betrug 9,9 % Fe₂O₃, 29,7 % FeO, 30,4 % SiO₂, 1,89 % MnO, 7,6 % CaO, 8,45 % Al₂O₃, 2,2 % MgO, 0,247 % P₂O₅, 0,027 % S. Die analoge Schlacke des kleinen Ofens wies hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung keine kennzeichnenden Unterschiede auf. Eingebettet in dieser Schlacke befanden sich zahlreiche kugelige Metallteilchen mit Durchmessern bis zu 20 mm. Diese granulätähnlichen Eisenkügelchen, die ganz offensichtlich über die flüssige Phase entstanden sein müssen, hatten unterschiedliche, zumeist aber hohe Kohlenstoffgehalte. Die an zwei größeren derartigen Kugeln durchgeführte chemische Analyse ergab Kohlenstoffgehalte von 3,46 bzw. 4,18 %, die durchaus im Einklang mit dem metallographischen Befund analoger Teilchen stehen (Abb. 7) und den Kohlenstoffgehalten von Roheisen entsprechen. An der von Schlacke umgebenen Oberfläche waren fallweise deutliche Entkohlungen zu beobachten (Abb. 8).



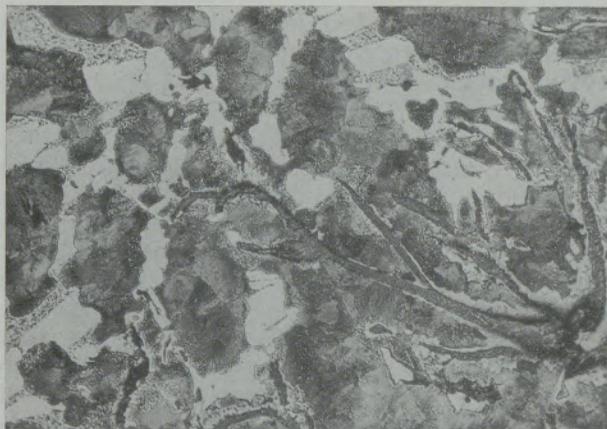
a) großer Versuchsofen



b) kleiner Versuchsofen

Abb. 6

Gefüge kohlenstoffhaltiger Eisenteilchen aus der oberen Schicht des Reduktionsgutes (80 : 1)



a) großer Versuchsofen



a)



b) kleiner Versuchsofen

Abb. 7

Gefüge aus der mittleren Höhenlage des Reduktionsgutes entnommener kugelliger kohlenstoffreicher Eisenteilchen



b)

Abb. 9

Gefüge von kugelförmigen Stahlteilchen aus der mittleren Höhenlage des Reduktionsgutes im kleinen Versuchsofen (100 : 1)

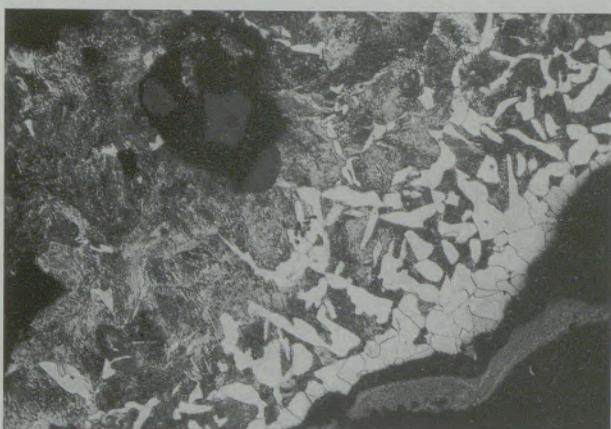


Abb. 8

Oberflächenentkohlung an einem Eisenteilchen aus mittlerer Höhenlage des Reduktionsgutes im kleinen Versuchsofen (100 : 1)

Andere Kugeln hatten weitaus geringere Kohlenstoffgehalte. Wie das aus Perlit und Ferrit oder Perlit und Zementit bestehende Gefüge zeigt (Abb. 9), handelt es sich um unter- oder über-eutektoiden Stahl. Außer den kugeligen befanden sich in dieser mittleren Höhenschicht des

Reduktionskuchens auch noch wesentlich größere, unregelmäßig geformte Eisenluppen, wie sie Abb. 10 neben den schon besprochenen, kugelförmigen Roheisenteilchen zeigt. Die metallographische Untersuchung dieser Luppen ergab, daß es sich dabei überwiegend um kohlenstoffhaltiges schmiebares Eisen, also um Stahl, handelt. Der Kohlenstoffgehalt schwankte zwar – selbst innerhalb der einzelnen Luppen – in weiteren Grenzen, doch war insofern eine Regelmäßigkeit gegeben, als die dickwandigen Bereiche stets kohlenstoffreicher waren als die dünnen und eventuell von Schlacke umgebenen Teilbereiche. Abb. 11 gibt den Querschnitt, das metallographische Gefüge und die abgeschätzten Kohlenstoffgehalte einzelner Bereiche einer solchen Luppe wieder. Offenbar haben die dünnwandigen Teile durch die Wechselwirkung mit der sie umgebenden Schlacke eine starke Entkohlung erfahren. Noch deutlicher waren solche Entkohlungen an den Stellen nachzuweisen, wo dünne Eisenlamellen, von dickwandigen Teilchen ausgehend, in die Schlacke ragten. In diesen Fällen wiesen die dicken Teilchen oft nur eine wenig starke Oberflächenentkohlung auf,

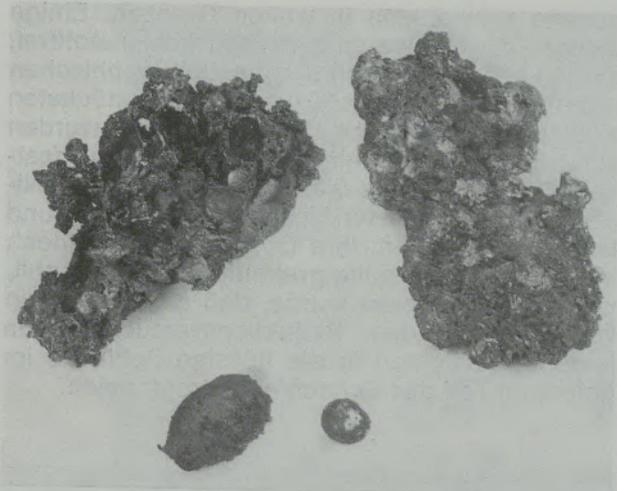


Abb. 10

Stahlluppen und Roheisengranalien aus der mittleren Höhenlage des Reduktionsgutes im kleinen Versuchsofen (1:2)

während die dünnen Lamellen bis zum reinen Ferrit entkohlt waren (Abb. 12). Die chemische Analyse von zwei größeren der besprochenen Luppen aus dem kleinen Ofen, die auf Grund des Mikroschliffes über den gesamten Querschnitt annähernd konstante Kohlenstoffgehalte hatten, ergab folgende Werte:

Probe XIIIa:

0,56 % C, 0,08 % Si, 0,03 % Mn, 0,014 % P,
0,021 % S, 0,008 % N

Probe XIIIb:

0,48 % C, 0,09 % Si, 0,10 % Mn, 0,032 % P,
0,028 % S, 0,017 % N

In dem klumpenförmigen Reduktionsgut des großen Ofens befanden sich in der mittleren Höhenschicht nahe den Stellen des Wind-eintrittes vergleichsweise große Eisenluppen, die von flüssig gewesener Schlacke umgeben waren. Abb 13 zeigt die mit einem Gewicht von 2 kg größte dieser Luppen, die mit

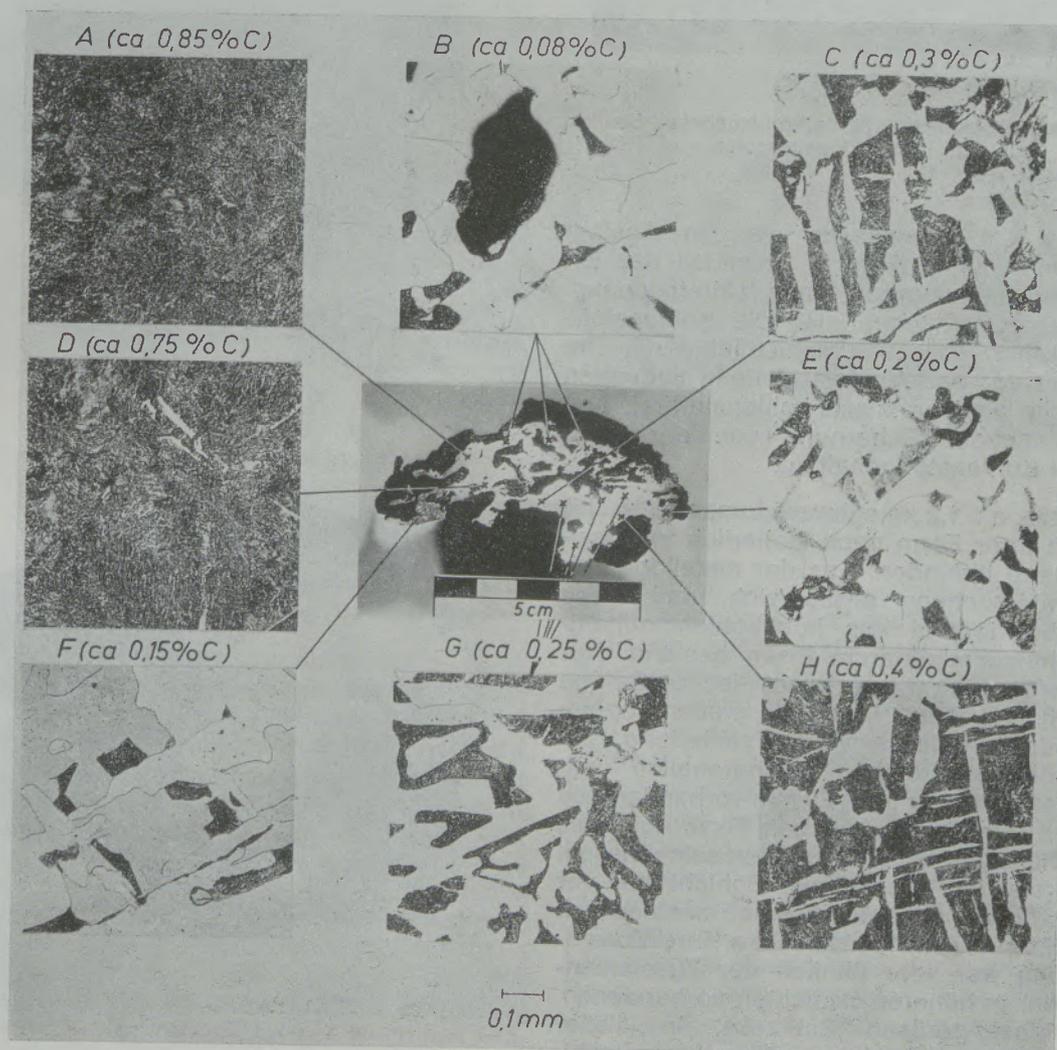


Abb. 11

Gefüge einer Stahlluppe aus dem kleinen Versuchsofen



Abb. 12

Oberflächenentkohlung von Schlacke umgebenen Stahls
aus dem kleinen Versuchsofen (100 : 1)

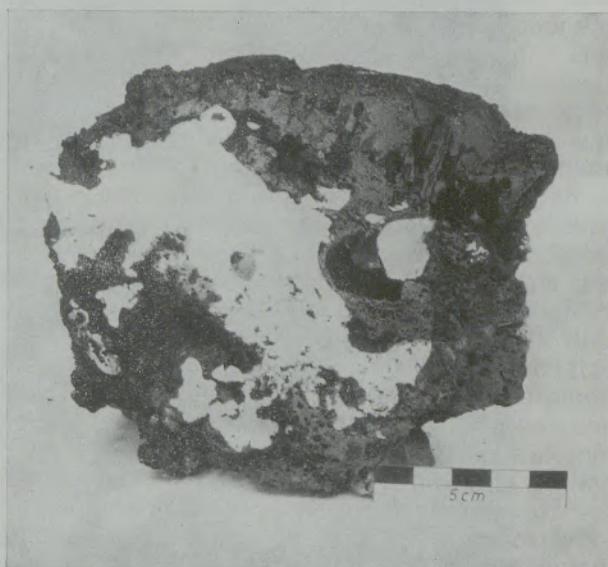
der Düse fest verwachsen war, in Ansicht und im Querschnitt. Abb. 14 vermittelt das Ergebnis der metallographischen Untersuchung. Es ist klar zu erkennen, daß die Kohlenstoffgehalte örtlich sehr unterschiedlich sind. Die unmittelbar vor der Windeintrittsstelle liegenden Teilbereiche sind praktisch kohlenstofffrei, und mit zunehmender Entfernung von der Düse nimmt der Kohlenstoffgehalt zu.

Eine andere, ca. 1,2 kg schwere Luppe (Abb. 15) hatte sich ihrer Form nach sicherlich in flüssigem Zustand befunden. Aus der metallographischen Untersuchung ergab sich, daß diese Luppe überwiegend aus hochkohlenstoffhaltigem, nicht schmiedbarem Eisen bestand. Nur ein kleiner Bereich wies rein perlitisches Gefüge mit etwa 0,85 % C auf. In der die großen Luppen umgebenden Schlacke waren zahlreiche, zumeist kohlenstoffreiche Eisengranalien mit Durchmessern bis zu etwa 20 mm vorhanden, die auf Grund ihrer kugelförmigen Form ebenfalls über die flüssige Phase entstanden sein müssen. Die unterste, ca. 5 cm dicke Schicht der vor den Winddüsen gebildeten Kuchen bestand aus einer dichten Eisensilikatschlacke. Ihre Zusammensetzung war sehr ähnlich der Zusammensetzung der in höheren Schichten vorhandenen, jedoch blasig-porösen Schlacke. In dieser dichten Schlacke des kleinen Ofens waren zahlreiche Eisenteilchen in der Größe von einigen Millimetern gefunden worden. Ihre Kohlenstoff-

gehalte schwankten in weiten Grenzen. Einige dieser Teilchen waren praktisch kohlenstofffrei, andere enthielten nach dem metallographischen Befund etwa 0,3 bis 0,6 % C. Die höchsten Kohlenstoffgehalte von 2 % und darüber wurden schließlich in kugelförmigen Teilchen festgestellt. Das Gefüge dieser letztgenannten Teilchen bestand aus ferritischer Grundmasse und lamellarem Graphit. Ihre Oberfläche war jedoch in geringer Tiefe völlig graphitfrei, d. h. entkohlt, woraus geschlossen wurde, daß sie erst knapp vor Abbruch des Reduktionsversuches aus höheren Schichten in die flüssige Schlacke im untersten Teil des Schachtes getropft seien.



a) Gesamtansicht



b) Querschnitt

Abb. 13

Eisenluppe vor der Blasdüse des großen Versuchsofens

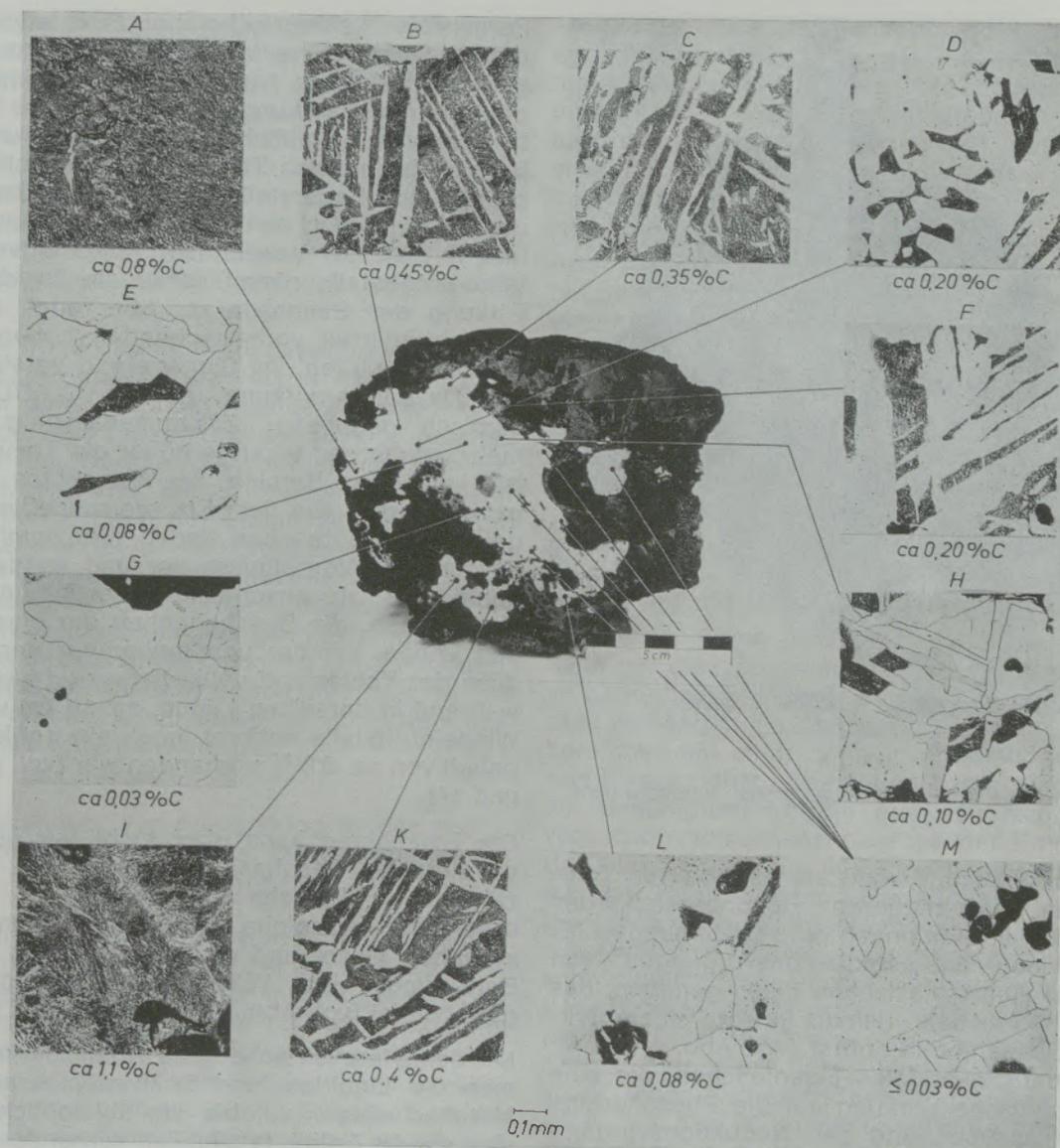


Abb. 14

Gefüge der Eisenluppe vor der Blasdüse des großen Versuchsofens

Neue Aussagen über den Verfahrensablauf im Rennofen norischer Bauart

Die hier beschriebenen Versuche haben erstmals den eindeutigen Nachweis der grundsätzlichen Möglichkeit einer direkten Stahlherstellung im Rennofen norischer Bauart erbracht. Wie später noch anhand von Originalfunden dargelegt werden soll, ist mit guter Berechtigung zu folgern, daß auch das „ferrum noricum“ direkt im Rennofen erzeugt wurde. Darüber hinaus ergaben die mitgeteilten experimentellen Befunde in Verbindung mit den bekannten Grundlagen über die Reduktionsvorgänge neue Aussagen über den dabei erfolgenden Verfahrensablauf, womit wiederum die Beantwortung mancher für den Historiker wichtiger Fragen ermöglicht wird.

Der zugeführte Windsauerstoff setzt sich offen-

bar bald um und wird weitgehend in der unmittelbar vor der Windeintrittsstelle befindlichen Zone verbraucht. Andererseits hat die von oben zutretende Luft keine Möglichkeit, tiefer in den mit Beschickungsgut gefüllten Schacht einzudringen, so daß gerade in den der Höhe nach mittleren Lagen des Schachtes ein nur geringes Sauerstoffangebot vorhanden ist. Da in diesen Lagen auch noch große Mengen unverbrauchter Holzkohle vorliegen, sind wesentliche Voraussetzungen für die Bildung einer CO-reichen Gasphase gegeben. Die mit steigendem CO-Gehalt zunehmende Reduktions- und Aufkohlungswirkung des Gases wird durch die in diesem Raum gegebenen niedrigen Temperaturen noch unterstützt, da ja nach den seit Boudouard bekannten Gleichgewichtsverhältnissen ein aus CO und CO₂ bestehendes Gas gegebener Zusammensetzung bei niedrigen Temperaturen

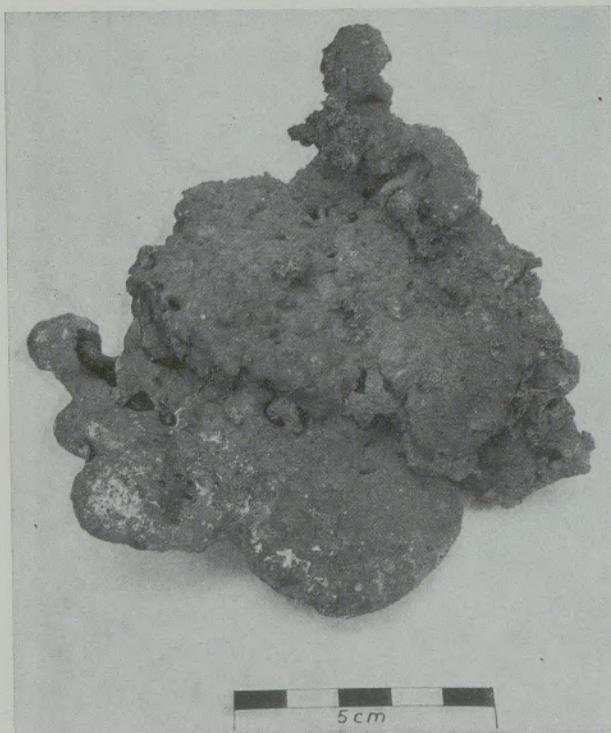


Abb. 15

Roheisen nahe der Blasdüse des großen Versuchsofens

stärker reduzierend wirkt als bei höheren Temperaturen. Im mittleren Höhenbereich des Schachtes sind demnach gute Bedingungen für den Ablauf des Reduktionsvorganges von Fe_2O_3 bis zum metallischen Eisen gegeben, das bei den Versuchen erstmals in etwa einem Drittel der Schachthöhe auftrat (vgl. Abb. 4 und 5). Diese zuerst gebildeten Eisenteilchen, die eine autokatalytische Wirkung auf die Phasengrenzreaktion ausüben und den Reduktionsvorgang stark beschleunigen (29), sind sehr klein und haben eine nur sehr geringe Dicke, so daß trotz der vergleichsweise niedrigen Temperatur eine Aufkohlung durch die CO-haltige Gasphase sehr rasch erfolgen kann, da die Diffusionswege für den Kohlenstoff nur äußerst kurz sind. Das Vorhandensein kohlenstoffhaltiger Eisenteilchen in dieser Höhenlage (vgl. Abb. 6) findet damit eine zwanglose Erklärung. Mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes werden aber die Solidus- und Liquidus-Temperaturen der Fe-C-Legierungen stark herabgesetzt. Die gemessenen und daher zumindest örtlich vorhandenen Temperaturen im Schacht reichen durchaus aus, um kohlenstoffreiche Eisenlegierungen zu verflüssigen. Geraten daher die im festen Zustand aufgekohlten und noch immer in festem Zustand befindlichen kohlenstoffreichen Eisenteilchen mit dem allmählichen Absinken des gesamten Beschickungsgutes in entsprechend heiße Bereiche des Schachtes, so werden sie, zumindest teilweise, verflüssigt und tropfen in tiefere Lagen, fließen dort mit anderen Eisentropfen zusammen und bilden größere Luppen. Die kugelige

Form vieler kohlenstoffreicher Eisenteilchen in der mittleren Höhenlage und die Form einer großen Eisenluppe (vgl. Abb. 15) beweisen eindeutig ihre Entstehung über die flüssige Phase. In dem vom künstlichen Wind direkt erfaßten Bereich im unteren Teil des Ofenschachtes ist ein großes Sauerstoffangebot vorhanden und damit steigt auch der CO_2 -Anteil der Gasphase und mit kleiner werdendem Abstand von der Windeintrittsstelle nimmt daher die Oxydationswirkung der Gasphase zu. Aber auch die im Schachtunterteil vorherrschenden hohen Temperaturen wirken im Sinne einer Verstärkung der Oxydationswirkung, da ein CO-CO₂-Gasgemisch gegebener Zusammensetzung umso mehr oxydierend wirkt, je höher die Temperatur ist. In diesen Bereich des Schachtes gelangende, vorher aus dem Erz reduzierte und aufgekohlte Eisenteilchen finden hier somit stark oxydierende Verhältnisse vor und werden entkohlt. Eine sehr anschauliche Bestätigung hierfür gibt u. a. die Beschaffenheit der einen großen Luppe, bei der unmittelbar vor der Winddüse der Kohlenstoff völlig herausgefrischt war, während in derselben Luppe, ca. 10 cm von der Windeintrittsstelle entfernt, noch ein Kohlenstoffgehalt von ca. 0,8 % vorhanden war (vgl. Abb. 13 und 14).

Die Entkohlung kann aber nicht nur über die oxydierende Gasphase, sondern auch, wie in zahlreichen Einzelproben festgestellt wurde, durch die FeO-reiche Schlacke erfolgen, wenn zwischen dieser und dem Metall durch direkte Berührung eine Wechselwirkungsmöglichkeit gegeben ist (vgl. Abb. 6 a, 8 und 12).

Mit dem Herausfrischen des Kohlenstoffes nehmen die Liquidus- und Solidustemperatur des Metalles wieder zu, bis sie schließlich höher sind als die örtlich tatsächlich vorhandene Temperatur. Dadurch kommt es zwangsläufig zur Erstarrung der vordem flüssigen oder teigigen kohlenstoffreicheren Eisenteilchen. Mit der erfolgten Erstarrung wird aber die Entkohlungsgeschwindigkeit ganz wesentlich herabgesetzt, und da in den vorher zusammengefloßenen oder verschweißten größeren Luppen auch große Diffusionswege zu überwinden sind, ist für die Entkohlung mehr Zeit erforderlich als etwa für die Aufkohlung der anfänglich in den höherliegenden Schichten gebildeten dünnen Eisenteilchen.

Zusammenfassend kann somit der Ablauf der metallurgischen Vorgänge bei den Versuchen mit Rennöfen norischer Bauart folgendermaßen beschrieben werden: Zuerst wurde metallisches Eisen aus dem Erz reduziert. Diese großteils sehr kleinen und dünnwandigen kohlenstofffreien Eisenteilchen wurden sodann durch die kohlenstoffhaltige Gasatmosphäre rasch aufgekohlt und erfuhren dadurch eine starke Schmelzpunktniedrigung, so daß die bestehenden Temperaturen ausreichten, um sie zumindest teilweise zu

verflüssigen. Das flüssige, kohlenstoffhaltige Eisen tropfte in tiefere Bereiche des Schachtes, vereinigte sich zu größeren metallischen Gebilden, die nunmehr wegen der hier vorherrschenden, oxydierenden Bedingungen wieder entkohlt wurden. Durch die Verringerung des Kohlenstoffgehaltes kam es nunmehr zu einer Schmelzpunkterhöhung, so daß trotz der höheren Temperaturen in diesem Teil des Ofenschachtes wieder eine Erstarrung des Metalles erfolgte.

Eine derartige direkte Stahlerzeugung im Rennofen setzt in erster Linie voraus, daß die „Luppen“ zu dem Zeitpunkt gezogen werden müssen, in dem die Entkohlung das richtige Ausmaß erreicht hat. Dies wird sicherlich dadurch erleichtert, daß die Entkohlungsgeschwindigkeit der großen Luppen nur gering ist. Bei der um die Zeitenwende von den Norikern schon lange geübten und weit vorangetriebenen Technik der Stahlerzeugung und -verarbeitung erscheint es wohl berechtigt, ihnen genügend Erfahrung auch für diese direkte Stahlerzeugung zuzuschreiben. Ungelöst bleibt allerdings noch die Frage, wie es gelang, größere Stahluppen gleichmäßiger Zusammensetzung herzustellen.

Untersuchung von Ausgrabungsfunden aus unverarbeiteten norischen Eisenwerkstoffen vom Magdalensberg

Die beschriebenen Reduktionsversuche hatten zwar wichtige Aussagen über den Verfahrensablauf gestattet und die Möglichkeit der direkten Stahlherstellung im Rennofen nachgewiesen, doch waren daraus noch keine endgültigen Hinweise zur Frage des von den Norikern tatsächlich geübten Stahlherstellungsverfahrens zu erhalten. Die diesbezügliche Antwort wurde aus der Untersuchung von Ausgrabungsfunden am Magdalensberg erhofft. Die untersuchten, aus dem ersten vorchristlichen Jahrhundert stammenden Funde wurden in der Nähe von Ofenresten gemacht und waren seinerzeit von den

Archäologen als „Schlacken“ gesammelt worden. Während bei einer der insgesamt vier — nur auf Grund ihrer äußeren Beschaffenheit ausgewählten — Proben keine größeren metallischen Anteile festzustellen waren, handelte es sich bei allen anderen einwandfrei um unbearbeiteten Stahl.

Die letztgenannten drei Proben gleichen, wie Abb. 16 zeigt, in ihrem Aussehen sehr stark den bei den Versuchen angefallenen Luppen. Die an einem Querschliff der Luppe von Abb. 16 durchgeführte metallographische Untersuchung ergab, daß hier ein Stahl etwa eutektoider Zusammensetzung, d. h. mit ca. 0,85 % C, vorlag (Abb. 17). Nur ein kleiner Teil war mit ca. 0,4 % C kohlenstoffärmer (Abb. 17 C). Bemerkenswert sind die in den Abb. 17 A und 17 B deutlich auszunehmenden dunklen Begrenzungen tropfenförmiger Bereiche, die, wie eine Mikrosondenuntersuchung ergab, aus reinem Eisenoxid bestehen. Ihr Entstehen kann zwandlos so gedeutet werden, daß flüssige metallische Tropfen noch vor dem Zusammenfließen mit dem schon vorhandenen Teil der Luppe sich in der oxydierend wirkenden Gasphase des unteren Schachtbereiches mit einer dünnen, erhalten gebliebenen Eisenoxidhaut überzogen hatten. Dies kann als Bestätigung für die aus den Reduktionsversuchen gewonnene Aussage der Entstehung des Stahles über die flüssige Phase angesehen werden. Noch weitaus überzeugender ist diesbezüglich jedoch die Mikroschliffuntersuchung einer weiteren keltischen Luppe (Abb. 18), in der sehr deutlich von einer Oxidphase umgebene, kugelförmige Stahltropfen festzustellen sind (Abb. 18 E). Diese Probe wies, genauso wie ein drittes, hier nicht näher beschriebenes Fundstück, einen Kohlenstoffgehalt von etwa 1,1 bis 1,2 % auf. Die Widmannstätten'sche Anordnung des Zementits deutet auf eine rasche Abkühlung aus hoher Temperatur hin.

Schon allein die Form und die große Porosität dieser untersuchten Fundstücke sprechen dafür, daß es sich um unbearbeitete Primärprodukte handelt. Der Beweis wird aber wohl endgültig durch die Tatsache erbracht, daß die Luppen teilweise von fest anhaftender Rennfeuerschlacke umgeben waren. In Verbindung mit den zahlreichen Schlackenfundstücken und den Ofenresten ergibt sich die Schlußfolgerung, daß am Magdalensberg nicht nur Handel und Verarbeitung, sondern auch Stahlerzeugung betrieben wurde. Während die eigenen Reduktionsversuche die bisher vorherrschende Ansicht widerlegten, daß Stahl zur damaligen Zeit nur über eine Aufkohlung des Rohmaterials oder der fertigen Werkstücke durch Glühen in kohlenstoffabgebenden Mitteln gewonnen werden konnte, zeigen die zuletzt besprochenen Funde darüber hinaus, daß der norische Stahl tatsächlich direkt im Rennofen hergestellt wurde. Die schließlich aus diesen Funden gewonnene Bestätigung für die bezüglich des Verfahrens-

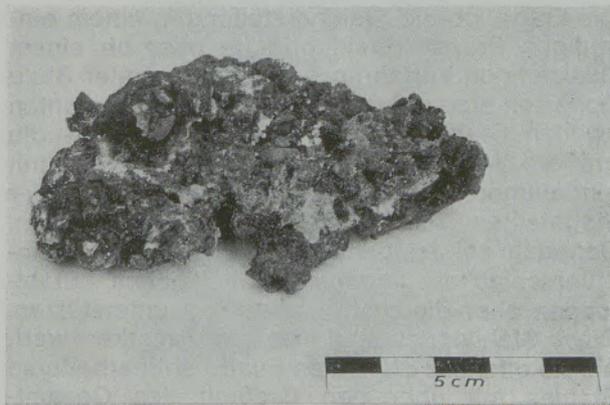


Abb. 16

Norischer Rohstahl. Fund aus Raum T/I, Niveau 4, der Ausgrabung Magdalensberg

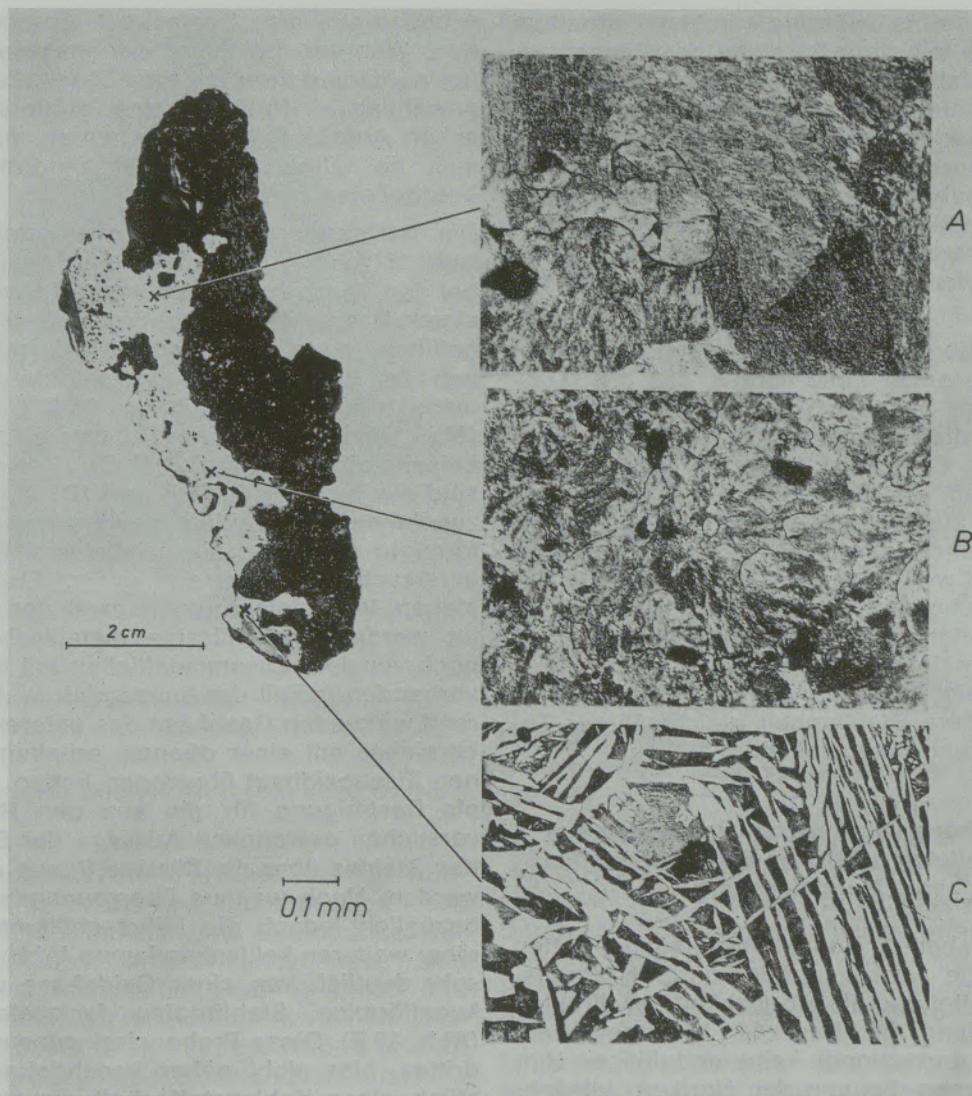


Abb. 17

Gefüge von norischem Rohstahl (vgl. Abb. 16)

ablaufes gemachten Aussagen werden auch durch andere Untersuchungen an Funden aus unverarbeiteten Eisenwerkstoffen noch weiter erhärtet. Wie O. Schaab (30) anhand von metallographischen Befunden feststellte, sind nämlich zwei große, am Magdalensberg gefundene Eisenluppen zweifellos über die schmelzflüssige Phase entstanden. Die beiden Luppen hatten ein Gewicht von je etwa 6 kg. Eine dieser Luppen bestand aus kohlenstoffreichem Roheisen und ließ deutlich tropfenförmige Bereiche erkennen. Bei der zweiten Luppe handelte es sich um so gut wie kohlenstofffreies Eisen. Gerade diese zweite, von O. Schaab untersuchte Luppe erscheint bemerkenswert. Da für eine Verflüssigung von kohlenstofffreiem oder -armem Eisen die Temperaturen im Rennofen sicher nicht ausreichen, kann ihre Entstehung aus der flüssigen Phase nur mit den aus den eigenen Versuchen abgeleiteten Schlußfolgerungen über den Prozeßablauf erklärt werden,

die somit ihrerseits auch für das von den Norikern verwendete Stahlerzeugungsverfahren gelten sollten.

Die Frage, ob die Stahlherstellung in einem einstufigen Prozeß direkt erfolgte oder ob einem zweistufigen Verfahren – in dessen erster Stufe Roheisen erzeugt wurde, das in einer getrennten zweiten Stufe zu Stahl gefrischt wurde – die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, kann mit eindeutiger Sicherheit auch nicht aus den hier mitgeteilten Untersuchungen geklärt werden. Dennoch sei festgehalten, daß die von Rennfeuerschlacke umgebenen keltischen Stahlluppen eher die erste Auffassung unterstützen. Diese Stahlluppen sind insofern bemerkenswert, als sie offenbar die ersten Funde unbearbeiteten Stahles mit über den Großteil des Gesamtvolumens jeder Luppe weitgehend gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt sind. Im Gegensatz dazu war das vorher am Magdalensberg (31) und

auch anderwärts gefundene Rohmaterial weitgehend so kohlenstoffarm oder kohlenstoffreich, daß ihm nicht die Eigenschaften eines schmied- und härtbaren Stahles zuzuschreiben sind. Auch die Ergebnisse der eigenen Reduktionsversuche zeigen, daß eine Stahlherstellung in einem direkten, einstufigen Prozeß durchaus nicht unwahrscheinlich ist. Dies vor allem dann, wenn man berücksichtigt, daß ein derartiger, auf keiner langzeitigen Erfahrung aufbauender Einzelversuch sicherlich geringere Erfolgsaussichten aufweist als eine Arbeitsweise, wie sie von den Norikern nach über Generationen reichenden Beobachtungen und schrittweisen empirischen Verbesserungen schließlich wohl entwickelt wurde und welche die Herstellung von Stahlruppen mit wesentlich gleichmäßigeren Kohlenstoffgehalten gestattete als im Einzelversuch.

Ergänzend sei hier angemerkt, daß R. Mitsche (32) als erster auf die Möglichkeit einer bewußt auf höhere Kohlenstoffgehalte abgezielten Arbeitsweise der Noriker am Magdalensberg hingewiesen hat und daß schon R. Pleiner (33) die Vermutung ausgesprochen hat, daß es möglich sein müßte, in Öfen mit eingetieftem Herd Stahlgranalien zu gewinnen. In der Tat wurden bei polnischen Ausgrabungen in Resten römischer Öfen sowie in Schlackenstücken

nahe der Schmelzstätten kleine, etwa 10 g schwere Eisengranalien gefunden, die Kohlenstoffgehalte bis über 2% aufwiesen und unter denen sich auch über- und untereutektoide Stahlkugeln befanden (34), (35).

Die „naturalis historia“ von Plinius in neuer Übersetzung

Eine der möglicherweise aufschlußreichsten, aber in den bisherigen Übersetzungen auch sehr strittigen Beschreibungen der antiken Eisenherstellung durch einen zeitgenössischen Schriftsteller gibt die „naturalis historia“ von Plinius. Der Anschein eines verworrenen Inhaltes der einschlägigen Stellen war nicht zuletzt die Folge der schwierigen Deutung und Übersetzung der Fachausdrücke, die ihrerseits wiederum mit unzureichenden oder gar unrichtigen Vorstellungen der Übersetzer über die Vorgänge im Rennofen in engem Zusammenhang stehen. H. Vettters erkannte, daß die bei den Untersuchungen der Funde am Magdalensberg und bei den Reduktionsversuchen gewonnenen Ergebnisse die Grundlage für eine Verbesserung darstellen müßten. Mit der von ihm vorgelegten neuen Übersetzung (36) der entsprechenden

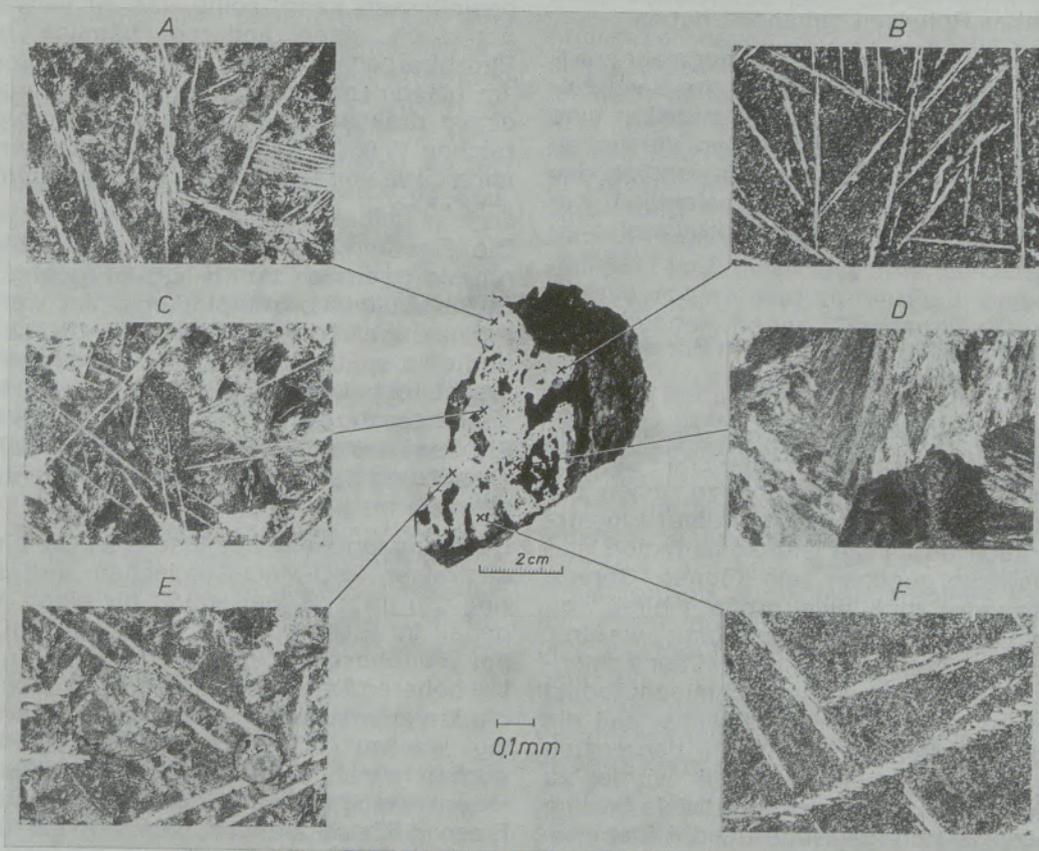


Abb. 18

Gefüge einer norischen Stahlruppe. Fund aus Raum T/J, nahe Ofen 5, der Ausgrabung Magdalensberg

Stellen (37) ist dies auch tatsächlich gelungen. Die noch verbleibende Sprunghaftigkeit der Darstellung ist auf Plinius selbst zurückzuführen, der offenbar mehrere Informationen zusammenfaßte, ohne auf die ursächlichen Zusammenhänge zu achten oder eingehen zu können.

Zwei Stellen der Vettors'schen Übersetzung, nämlich

„... auch bei den Öfen gibt es große Unterschiede; in ihnen wird eine Art Kern des Eisens ausgeschmolzen, der zur Erhärtung der Schneide (oder Spitze) dient. Auf andere Weise verarbeitet, dient er zur (Oberflächen-)Verdichtung der Ambosse und der Pinnen der Hämmer ...“

sowie

„... bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß – sobald beim Verhütten des Rohmaterials das Eisen flüssig wie Wasser wird – es wie ein Schwamm aussieht und bricht ...“

erscheinen hier von besonderem Interesse, beweisen sie doch einerseits, daß der Stahl aus dem Rennofen gewonnen wurde, und andererseits, daß auch die Bildung von flüssigem Eisen bekannt war. Bei diesem kann es sich sowohl nach der Beschreibung als auch wegen der für eine Verflüssigung von kohlenstoffarmem Eisen nicht ausreichenden Temperaturen nur um hochgekohltes Roheisen gehandelt haben.

Die mit der neuen Übersetzung nunmehr weit aus sinnvoller gewordene Plinius'sche Beschreibung der Eisenerzeugung scheint mittelbar eine weitere Bestätigung für die aus den Versuchen gewonnenen Aussagen sowohl hinsichtlich des Verfahrensablaufes als auch hinsichtlich der von den Norikern verwendeten Arbeitsweise zu sein.

Der Einfluß des MnO-Gehaltes im Erz auf das Rennofen-Erzeugnis

Für den Erfolg des Rennofenprozesses und das gewonnene Produkt sind zahlreiche Einflußgrößen als maßgebend in Betracht zu ziehen, die sowohl durch sämtliche verwendete Einsatzstoffe als auch durch die Ofenkonstruktion und die Arbeitsweise gegeben sein können. Gerade der Arbeitsweise muß eine große Vielfalt von Einflußmöglichkeiten zugeschrieben werden. Wenn man den Stahl als das gegenüber kohlenstoffarmem Eisen höherwertige Schmiedeprodukt betrachtet, so muß allein die Tatsache, daß die gezielte Stahlherstellung nur in sehr begrenzten Gebieten beherrscht und betrieben wurde, zu dem Schluß führen, daß es offenbar viele falsche und nur wenige richtige Wege für die Stahlherstellung im Rennofen gibt. Dennoch wurde bisher die hohe Güte des „ferrum noricum“ eher mit den in Kärnten und in der Steiermark vorhandenen und seinerzeit auch schon abgebauten

Erzen in Zusammenhang gebracht als etwa mit der Verfahrenstechnik (38), (39).

Ein wesentlicher Unterschied zu den meisten anderen, im Rennofen verhütteten Erzen besteht darin, daß die Erze des steirisch-kärntnerischen Raumes manganreicher sind. Der MnO-Anteil des Erzes ist aber für dessen Reduzierbarkeit von wesentlichem Einfluß. So wird bei reinen FeO-MnO-Mischkristallen das Reduktionsvermögen der aus CO und CO₂ bestehenden Gasgemische durch Abnahme des CO₂-Anteiles umso größer, je größer der MnO-Gehalt in der Oxidphase ist (40), und es kann auch für die üblichen Erze vorausgesetzt werden, daß ihre Reduzierbarkeit, aber auch die Aufkohlung des bereits reduzierten Eisens durch erhöhte Mangangehalte im Erz grundsätzlich begünstigt werden. Eine genaue Angabe des Ausmaßes dieser Wirkung des Mangans unter den hier zur Diskussion stehenden Verhältnissen ist jedoch schwerlich möglich.

H. Malzacher (41) regte daher an, den Einfluß des Mangangehaltes im Erz auf die Aufkohlung des Eisens im Rennofen dadurch zu klären, daß ein weiterer Versuch unter Verwendung manganarmer Erze, aber unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt würde. Da auch der Phosphorgehalt des Erzes dessen Reduzierbarkeit und die Aufkohlung des Eisens beeinflussen kann, sollte das zu verwendende Erz auch einen anderen, nämlich höheren, Phosphorgehalt haben als bei den Versuchen am Magdalensberg. Ein derartiger Versuch mit einem praktisch manganfreien, aber phosphorreichen (0,68 % P) Erz liegt jedoch bereits vor und wurde von R. Pleiner (42) ausführlich beschrieben.

Die eigenen Beobachtungen und Schlußfolgerungen werden durch die Ergebnisse von Pleiner vollumfänglich bestätigt. Auch hier wurde eine bei niedriger Temperatur erfolgende Aufkohlung und eine spätere Entkohlung festgestellt. Damit erscheint bewiesen, daß ein höherer Mangangehalt des Erzes für die Aufkohlung des aus dem Erz reduzierten Eisens keine notwendige Voraussetzung darstellt, auch wenn er dafür förderlich sein mag.

Die Mangangehalte des Eisens im Gleichgewicht mit reinen FeO-MnO-Gemischen sind sehr gering. So ist z. B. bei 900 °C für einen Mangangehalt im Eisen von nur 0,2 % ein MnO-Gehalt der Oxidphase von 99,5 % erforderlich und auch bei höheren Temperaturen bis etwa 1100 °C kann die Manganreduktion ohne weiteres vernachlässigt werden (11). Auch bei den eigenen Versuchen waren die festgestellten, ohnedies geringen Mangangehalte des Metalls nicht auf im Eisen gelöstes Mangan, sondern auf die zahlreichen Schlackeneinschlüsse zurückzuführen (43), genauso, wie dies bei den untersuchten Funden der Fall war (11), (44). Aus diesen Gründen ist es kaum berechtigt, dem Mangangehalt

des Erzes eine überwiegende Bedeutung für das von den Norikern verwendete Stahlerzeugungsverfahren zuzuschreiben oder Schlußfolgerungen (41) aus den Mangangehalten des bei den eigenen Versuchen angefallenen Eisens zu ziehen.

Da die von Pleiner (42) beschriebenen Versuche in Öfen etwas anderer Größe und Bauart durchgeführt, aber doch die gleichen Ergebnisse wie bei den Reduktionsversuchen am Magdalensberg (20), (21) erzielt wurden und da andererseits der Gebläseofen seinerzeit auch anderwärts bekannt war und in Verwendung stand, die Stahlerzeugung aber nur in örtlich eng begrenzten Gebieten beherrscht wurde, kann wohl geschlossen werden, daß die Kunst der Stahlerzeugung weniger eine Frage der verwendeten Öfen als vielmehr die einer aus langjähriger Beobachtung entwickelten optimalen Arbeitsweise war.

Diskussion der verschiedenen Anschauungen über die metallurgischen Vorgänge in antiken Rennöfen

Die bei den Versuchen am Magdalensberg gewonnenen Ergebnisse gestatteten eine geschlossene und mit den Grundlagen über die Reduktionsvorgänge zwanglos übereinstimmende Darstellung der metallurgischen Vorgänge bei dem von den Norikern wahrscheinlich angewendeten Verfahren zur Stahlherstellung im Rennofen. Wenn es nicht schon früher gelang, den Nachweis der Möglichkeit einer direkten Stahlerzeugung im Rennofen zu erbringen und eine befriedigende Beschreibung des metallurgischen Verfahrensablaufes zu geben, kann dies damit erklärt werden, daß die älteren Reduktionsversuche in Rennöfen antiker Bauart nur weniger aufschlußreiches Material lieferten. Das meist kohlenstofffreie Eisen, das bei diesen Versuchen angefallen war, unterstützte sogar die Auffassung, daß nur derartiges Weicheisen als typisches Produkt des antiken Rennofens anzusehen sei, und beeinflusste damit auch die Ansichten über den Verfahrensablauf. Auch aus Fundstücken waren kaum Hinweise auf eine direkte Stahlerzeugung vorhanden, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß Fundstücke nur das Endprodukt des Verfahrens darstellen und daher nur in beschränktem Ausmaß erlauben, Aussagen über die Vorgänge während des Verfahrensablaufes zu machen.

Eine Diskussion der älteren Ansichten und auch inzwischen vorgestellter neuer Theorien zur Stahlerzeugung im Rennofen erscheint allein schon deshalb angezeigt, weil die an diesen Fragen in erster Linie interessierte Geschichtsforschung von sich aus nur schwerlich zu einer kritischen Wertung der einzelnen Auffassungen gelangen kann und daher der Mithilfe der Metallurgie bedarf.

Die bis vor kurzem noch weitverbreitete Vorstellung, daß in antiken Rennöfen nur praktisch kohlenstofffreies Eisen hergestellt werden könne und die Stahlgewinnung nur durch ein nachträgliches Aufkohlen möglich sei, ist nicht nur durch die eigenen, sondern auch durch die von R. Pleiner (42), H. Hagfeldt (45), R. F. Tylecote und Mitarbeiter (46) und anderen durchgeführten Versuche sowie durch die Funde am Magdalensberg (1) bis (5), (21) und z. B. durch die polnischen Grabungsergebnisse (34), (35) endgültig widerlegt und bedarf wohl keiner weiteren Erörterung.

B. Neumann (47) widmet in seiner Arbeit auch den metallurgischen Vorgängen im Rennofen einen eigenen Abschnitt. Danach habe die Gasphase beim Rennfeuer immer reduzierenden Charakter und das durch die überschüssige Kohle reduzierte Eisen könne daher nicht mehr oxydiert werden. Neumann folgert weiter, daß mit dem Absinken der Beschickung in den Herd die Temperatur steige und der Reduktionsvorgang lebhafter werde, bis sich schließlich aus nichtreduzierten Eisenoxiden, der Gangart und auch den Alkalien der Holzkohlenasche eine Schlacke bilde, die durch den festen Kohlenstoff direkt reduziert werde. Eine Aufkohlung des abgeschiedenen Eisens werde durch die noch vorhandenen Anteile von nicht- oder nur teilweise reduzierten Eisenoxiden verhindert.

Abgesehen davon, daß die Gasphase im Rennofen keineswegs „immer reduzierenden Charakter hat“, halten diese Vorstellungen einer Prüfung nicht stand. Im Gegensatz zur Neumann'schen Ansicht sind gerade in den unteren Schichten durch die Luftzufuhr am ehesten oxydierende Verhältnisse gegeben, wie dies auch die eigenen Versuche sehr anschaulich bestätigen, und diese oxydierende Wirkung der Gasatmosphäre wird durch die in diesem Raum herrschenden hohen Temperaturen noch verstärkt.

Auch die Behauptung (48), daß im Rennofen anfallender „Naturstahl“ immer nur ein Zufallsprodukt gewesen sei, erscheint nach den nunmehrigen Kenntnissen aus den Reduktionsversuchen am Magdalensberg und aus den Funduntersuchungen nicht länger haltbar. Schließlich wird die Aussage, daß sich bessere Stahlqualitäten nur durch manganreiche Erze erzielen lassen, durch die Versuche von Pleiner (42) und die Tatsache widerlegt, daß die Manganreduktion in nur sehr geringem Ausmaß erfolgt und auch bei höheren MnO-Gehalten im Erz nur vernachlässigbar kleine Mangangehalte im Metall vorhanden sind.

In einer jüngeren, recht umfangreichen Veröffentlichung über die antike Metall- und Eisengewinnung beschäftigt sich W. F. Schuster (49) auch mit dem metallurgischen Verfahrensablauf im Rennofen. Die von Schuster vorgelegten Vorstellungen unterscheiden sich

praktisch nur in einem wesentlichen Punkt von den eigenen Anschauungen. Auch nach Schuster entsteht bei der Reduktion zunächst kohlenstoffreies Eisen, das in Form dünner Folien anfällt. Eine anschließende Aufkohlung dieser Eisenteilchen fände jedoch vorerst nicht statt, vielmehr schmelze das reine Eisen und erst nach seiner Verflüssigung erfolge nach Schuster die Aufkohlung. Es entstünde sodann hochkohlenstoffhaltiges, überhitztes Roheisen, das später durch gleichzeitig niedergeschmolzenen Wüstit zu Stahl entkohlt werde.

Die wesentliche Abweichung zu den aus Versuchen abgeleiteten eigenen Folgerungen für den Verfahrensablauf im Rennofen besteht in der Schuster'schen Annahme, daß eine Aufkohlung des Eisens erst im flüssigen Zustand möglich sei. Gerade dieser Punkt kann jedoch nicht unwidersprochen bleiben. Zunächst ist festzuhalten, daß die Versuche am Magdalensberg sehr anschaulich den Nachweis einer Aufkohlung des Eisens im festen Zustand erbracht haben, was auch durchaus im Einklang mit den metallurgischen Grundlagen steht. Diese und die Ergebnisse von Pleiner (42) und aus anderen Reduktionsversuchen, bei denen im festen Zustand aufgekohltes Eisen festgestellt wurde (45), (46), können mit den Vorstellungen von Schuster nicht erklärt werden. Darüber hinaus verlangt die Hypothese von Schuster eine Begründung für die nicht leicht einzusehende Annahme, daß eine Aufkohlung im festen Zustand verhindert werde. Schuster erklärt dies damit, daß die zuerst gebildeten Eisenfolien den Reduktionsablauf unterbrechen und die Durchlaufzeiten für eine Aufkohlung zu gering seien. Der erste Teil dieser Annahme ist – abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit einer wirklich völligen Umschließung sämtlicher Holzkohleteilchen durch Eisenfolien – durch die eigenen und auch andere Reduktionsversuche widerlegt, die deutlich zeigen, wie klein und zusammenhanglos die erstgebildeten Eisenteilchen sind.

Das neben diesen frühzeitig gebildeten Reineisenteilchen z. T. in enger Nachbarschaft nachgewiesene kohlenstoffhaltige Eisen beweist auch, daß eine Aufkohlung im festen Zustand sehr wohl stattfindet. Auch die zweite von Schuster gemachte Voraussetzung ist nicht haltbar, da selbst die von ihm angenommenen kurzen Durchlaufzeiten groß genug sind, um bei der im Temperaturbereich um 1300 °C vorhandenen Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes eine entsprechend weitgehende Aufkohlung der erstgebildeten Kleineisenteilchen zu ermöglichen.

Letzten Endes setzt aber die Ansicht von Schuster voraus, daß die für eine Verflüssigung des Reineisens notwendige Temperatur von mindestens 1539 °C im Rennofen tatsächlich gegeben ist. Schuster behauptet nun, daß derartig hohe Temperaturen tatsächlich auftraten und daß

„die von der Lehrmeinung angenommenen Temperaturen von 1300 bis 1450 °C völlig unrichtig“ seien (50). Nun handelt es sich bei den zuletzt genannten Temperaturen aber keineswegs um Lehrmeinungen, sondern um Meßwerte, wie sie bei allen, den alten Verhältnissen möglichst getreu angepaßten Versuchen sowie auch bei Laboratoriumsversuchen gefunden wurden (12), (17), (19), (20), (21), (42), (45), (46), (51). Des weiteren sind die für das Erreichen einer Temperatur von 1700 °C angebotenen Belege (52) allein schon deshalb nicht beweiskräftig, da sie sich auf nur mit Holzkohle, aber nicht mit Erz beschickte Schachtöfen beziehen. Einer derartig hohen Temperatur, die bevorzugt in unmittelbarer Nähe der Windeintrittstellen auftreten müßte, würden auch die seinerzeit für die Winddüsen verwendeten Werkstoffe keineswegs standgehalten haben. Insgesamt ergibt sich somit, daß die von Schuster angebotene Hypothese auf leicht widerlegbaren Voraussetzungen basiert. Die von ihm erwähnten, eigentlichen Reduktionsversuche können in Ermangelung einer die erforderlichen Daten enthaltenden Beschreibung nicht diskutiert werden.

Neuerdings hat sich B. Osann (53), (54) anhand der verfügbaren Grundlagen über die Reduktion von Eisenerzen und unter Zugrundelegung zahlreicher, bisher bei Reduktionsversuchen in Rennöfen angefallener Ergebnisse nochmals mit den metallurgischen Vorgängen im Rennofen auseinandergesetzt. Ausgehend von bestimmten Annahmen über die Gaszusammensetzung im Ofenschacht wird geschlossen, daß die Entstehung von Roheisen sehr eng begrenzte Verhältnisse zur Voraussetzung hat, daß aber unter bestimmten Bedingungen dennoch Roheisen im Rennofen erschmolzen werden kann. Roheisen sei jedoch ein unbrauchbares Fehlprodukt und keinesfalls ein dem Rennverfahren gemäßes Erzeugnis, und seine Entstehung müsse vermieden werden, da sich sonst Schwierigkeiten hinsichtlich der Bildung einer schmelzfähigen Schlacke ergäben. Osann folgert schließlich, daß es nicht möglich sei, daß der Eisengehalt des Erzes ganz oder auch nur zu einem Großteil in Roheisen umgewandelt und dieses Roheisen durch Wiederkohlung in Eisen oder Stahl zurückverwandelt würde und daß die Aussage, die Stahlerzeugung im Rennfeuer laufe über das Zwischenprodukt Roheisen ab, zu weit ginge.

Die Überlegungen Osanns fußen jedoch auf einigen anfechtbaren Annahmen, zumindest, soweit es die Versuche am Magdalensberg und deren Ergebnisse betrifft. Dazu zählt zunächst

die Beschränkung der Kennzahl $\frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{CO}_2} \cdot 100$ mit einem Maximalwert von 90, die für hohe Holzkohlenanteile in der Beschickung nicht zutreffen dürfte. Osann selbst weist darauf hin, daß bei einem insgesamt hohen Holzkohle : Erz-Ver-

hältnis, wie etwa beim unterbrochenen Betrieb, in dem der Ofen zunächst nur mit Holzkohle gefüllt und aufgeheizt wird, die Reduktionsbedingungen günstiger sind als beim kontinuierlichen Betrieb der Öfen. Obwohl über die Arbeitsweise vor 2000 Jahren keine näheren Anhaltspunkte bestehen, ist ein derartiges unterbrochenes Arbeiten nicht nur nicht auszuschließen, sondern sogar wahrscheinlicher als eine über lange Zeiten ununterbrochene Verfahrensdurchführung. Dementsprechend erfolgte auch die Versuchsführung am Magdalensberg.

Die Ansicht Osanns, daß die ersten, bei der Reduktion aus dem Wüstit entstehenden dünnen Eisenteilchen keinesfalls sofort aufgekohlt werden können, da der Kohlenstoff mit dem Wüstit reagieren würde, widerspricht den tatsächlichen, bei den Versuchen gemachten und belegten Beobachtungen, die gerade eine sehr frühzeitige Aufkohlung, selbst bis zu hohen Kohlenstoffgehalten, nachzuweisen gestatteten. Diese Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Praxis kann zwanglos damit erklärt werden, daß Reduktion und Aufkohlung in diesen kälteren Zonen des Schachtes im festen Zustand erfolgen und daß der für eine Reaktion zwischen Wüstit und kohlenstoffhaltigem Eisen erforderliche direkte Kontakt dieser beiden Reaktionspartner nicht oder nur ungenügend gegeben war.

Auch Osanns Schlußfolgerung, daß die Entstehung von Roheisen zu hochschmelzenden Schlacken führt, die der Rennofen thermisch nicht bewältigen kann, und daß eine Entkohlung vorher entstandenen Roheisens durch Frischwirkung im unteren Teil des Rennofens auszuschließen sei, steht im Gegensatz zu den tatsächlich gemachten Beobachtungen der hier beschriebenen Versuche, die ihrerseits durch einen Laboratoriumsversuch von H. Hagfeldt (45) bestätigt werden. Wie Abb. 19 zeigt, fiel auch bei diesem Versuch Eisen sehr unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten an, wobei aus den festgestellten Kohlenstoffgehalten ebenfalls eine Frischwirkung durch die Gebläseluft deutlich nachweisbar ist. Oxydierende Bedingungen liegen aber nicht nur, wie dies Osann voraussetzt, im Bereich unmittelbar vor der Winddüse vor, vielmehr wirken bei den hohen Temperaturen im unteren Teil des Schachtes auch sehr CO-reiche Gase gegenüber Roheisen oxydierend, so daß in einem viel größeren räumlichen Bereich, als Osann annimmt, die grundsätzliche Möglichkeit für eine Entkohlung vorher gebildeten Roheisens besteht.

Abgesehen von diesen Unstimmigkeiten und, zumindest hinsichtlich ihres Geltungsbereiches, anfechtbaren Annahmen sind manche der gemachten Aussagen in sich selbst widerspruchsvoll. So sind Osanns Ansichten über die Voraussetzungen zur Entstehung von Roheisen nicht ohne weiteres mit den von ihm gegebenen Er-

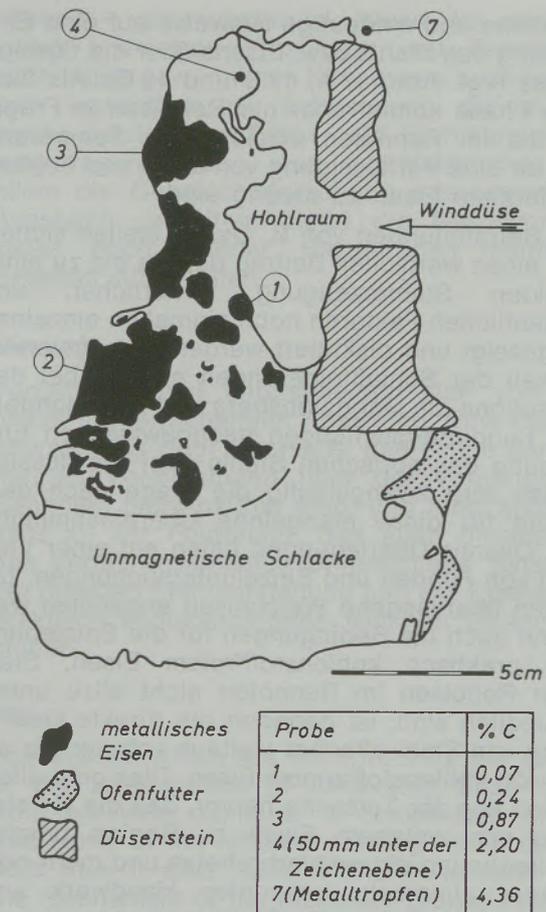


Abb. 19

Querschnitt durch das Reduktionsgut eines Rennofenversuches von H. Hagfeldt

klärungen für die Entstehung einer Fundluppe in Gielde bei Wolfenbüttel in Einklang zu bringen. Diese Luppe enthielt Eisen in allen Kohlungsstufen, vom kohlenstofffreien Weicheisen bis zum Roheisen. Einerseits wird nämlich der Beweis versucht, daß eine Aufkohlung zu Roheisen praktisch nur unter Bedingungen erfolgen kann, wie sie nach längerem Vorheizen beim Anfahren des Rennofens vorliegen, andererseits aber wird für die erwähnte Fundluppe einfach die Annahme getroffen, daß zuerst kohlenstofffreies Eisen entstand und daß sich erst im späteren Verlauf des Prozesses die Bedingungen für Reduktion und Aufkohlung so verbesserten, daß übereutektoider Stahl und schließlich Roheisen entstand, das sich über die Stahlluppe ergoß und dort erstarrte. Hier bietet sich aus den eigenen Versuchen eine weitaus zwanglosere Erklärung an.

Selbst unter Außerachtlassung der Versuche am Magdalensberg sprechen besonders die eigenen und die von O. Schaabner (30) durchgeführten Untersuchungen von Originalfunden gegen eine allgemeine Anwendbarkeit der Osann'schen Schlußfolgerungen. Diese Funde unverarbeiteter norischer Eisenwerkstoffe geben nämlich sehr

deutliche und eindeutige Hinweise auf eine Entstehung des Stahls bzw. Eisens über die flüssige Phase (vgl. Abb. 17 A, 17 B und 18 E). Als flüssige Phase kommt aber nur Roheisen in Frage, da die im Rennofen erreichbaren Temperaturen für eine Verflüssigung von Stahl und kohlenstoffarmem Eisen zu niedrig sind.

Die Betrachtungen von B. Osann stellen sicherlich einen wertvollen Beitrag dar, da die zu einer direkten Stahlerzeugung förderlichen und wesentlichen Faktoren noch einmal im einzelnen aufgezeigt und diskutiert werden. Die Unvereinbarkeit der Schlußfolgerungen mit der bei den Versuchen am Magdalensberg und insbesondere aus Funduntersuchungen nachgewiesenen Entstehung des norischen Stahls über die flüssige Phase wirft zwangsläufig die Frage nach dem Grund für diese mangelnde Übereinstimmung auf. Osanns Überlegungen fußen auf einer Vielzahl von Funden und Einzeluntersuchungen, bei denen überwiegend Weicheisen angefallen war. Wenn auch die Bedingungen für die Entstehung von praktisch kohlenstofffreiem Eisen, Stahl oder Roheisen im Rennofen nicht allzu unterschiedlich sind, ist dennoch die direkte Gewinnung von Stahl offenbar weitaus schwieriger als die von kohlenstoffarmem Eisen. Dies geht allein schon aus der Tatsache hervor, daß die Herstellung von weichem Eisen zu Beginn unserer Zeitrechnung ein weitverbreitetes und mehr oder minder allgemein bekanntes Handwerk war, während dagegen die Stahlerzeugung als nur vereinzelt beherrschte Kunst in wenigen, eng begrenzten Gebieten ausgeübt wurde, von denen das ehemalige Königreich Noricum die wohl wichtigste der heute bekannten Regionen darstellt. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, daß sich die von den Norikern nachweislich gezielt betriebene Stahlerzeugung von der damals anderwärts üblichen Eisenherstellung im Rennofen unterscheiden muß und daß damit auch gewisse Unterschiede im Verfahrensablauf verbunden sind. Dies kann die diesbezüglichen Abweichungen der Folgerungen Osanns von den aus den Versuchen und Originalfunden am Magdalensberg abgeleiteten Aussagen erklären.

Die geographisch weite Verbreitung des Rennofens und seine über viele Jahrhunderte reichende Verwendung haben eine Vielzahl von Bauformen unterschiedlicher Größe hervorgebracht, die ihrerseits von sich zeitlich und örtlich ändernden Arbeitsweisen und Einsatzstoffen begleitet waren. Da all diese Faktoren aber offenbar auch von Einfluß auf den Ablauf des Prozesses und damit das gewonnene Produkt sind, erhebt sich die Frage, ob eine für diese vielen Verfahrensvarianten allgemein gültige Darstellung des metallurgischen Geschehens überhaupt sinnvoll und möglich ist. Die genauere Beschreibung des Verfahrensablaufes wird eher für ganz bestimmte, durch Ofen, Einsatzgut und Arbeitsweise gegebene Verhältnisse Gültigkeit haben. Selbst unter dieser Einengung ist allein

schon die Anwendung der den Endzustand einer Umsetzung bestimmenden Gleichgewichte infolge der – selbst in örtlich eng benachbarten Bereichen – sehr unterschiedlichen Bedingungen im Schacht des Rennofens äußerst schwierig. Für die Beschreibung des Verfahrensablaufes sind die Schwierigkeiten eher noch größer. Die Versuche am Magdalensberg wurden bewußt so geführt, daß eine – soweit beurteilbar – möglichst getreue Nachahmung der seinerzeit im jetzigen steirisch-kärntnerischen Raum verwendeten Arbeitsweise gewährleistet war. Die sich auf diese Bedingungen beziehenden gewonnenen Ergebnisse gestatten den praktischen Nachweis der Möglichkeit einer direkten Stahlherstellung im Rennofen. Darüber hinaus gelang es, die dabei ablaufenden Vorgänge zu beschreiben und zu belegen. Die gewonnenen Aussagen werden durch Originalfunde bestätigt.

Übereinstimmend mit Osann kann angenommen werden, daß durch die gewählten Bedingungen sehr günstige Voraussetzungen für eine weitgehende Aufkohlung des Eisens bis zu Kohlenstoffgehalten, die dem Roheisen entsprechen, geschaffen wurden. Wie viele und welche der möglichen Einflußgrößen, etwa das Verhältnis Holzkohle: Erz in der Beschickung, die Zusammensetzung des Erzes, die Durchsatzzeit oder die eigentlichen Arbeitsbedingungen, dazu beigetragen haben, muß dahingestellt bleiben.

Folgerungen

Der trotz Verfügbarkeit umfangreicher Grundlagenkenntnisse wechselhafte Erfolg bei den zahlreichen, in neuerer Zeit durchgeführten Versuchen zur Nachahmung des antiken Rennofenprozesses weist auf die große Erfahrung hin, deren die alten Hüttenleute für die Beherrschung dieses Verfahrens bedurften. Die bis in die jüngste Vergangenheit vorherrschende Auffassung, daß der Rennofen nur zur Herstellung kohlenstofffreien, weichen Eisens diene, ist widerlegt. Jedenfalls ist durch die Versuche und Originalfunde am Magdalensberg erstmalig der Nachweis erbracht worden, daß die vor etwa 2000 Jahren dort ansässigen Noriker im Rennofen Stahl erzeugten. Damit wurde die vorrangige und primär auf die Art des Stahlherstellungsverfahrens gerichtete Zielsetzung dieser Versuche erreicht. Daß der so hergestellte Stahl kein Zufallsprodukt war oder einen besonderen Mehraufwand gegenüber der Eisenerzeugung erforderte, geht aus seiner Anwendung auch für solche Teile, z. B. für Nägel (3), (44), hervor, die an sich keine große Härte voraussetzen und demnach üblicherweise aus weichem Eisen hergestellt werden. Die darüber hinaus aus den Ergebnissen gewonnenen Aussagen über den Verfahrensablauf bei dieser direkten Stahlerzeugung machen eine Auseinandersetzung mit anderen, zum Teil weit voneinander abweichenden, Vorstellungen über die Vorgänge

im Rennofen erforderlich. Dabei zeigt sich, daß ein Großteil — vor allem der älteren — Anschauungen einer näheren Prüfung nicht standhält. Es zeigt sich aber auch, daß eine einheitliche, allgemein gültige Beschreibung des Verfahrensablaufes schwerlich erwartet werden kann und daß diesbezüglich mit durchaus nennenswerten Unterschieden — die von den verwendeten Öfen, der Beschickung und besonders von der eigentlichen Arbeitsweise abhängen

können — zu rechnen ist. Wenn die aus den vielen bisherigen Versuchen und Funduntersuchungen gewonnenen Kenntnisse auch bereits sehr wesentlich zur Erforschung der in der Antike betriebenen Eisen- und Stahlerstellung beigetragen haben und grundsätzliche, vor allem die Geschichtsforschung interessierende Aussagen gestatten, bleibt die Beantwortung vieler noch offener Einzelfragen künftigen Arbeiten vorbehalten.

Zusammenfassung

Durch Versuche in alten Vorbildern nachgebauten Schachtöfen mit künstlicher Windzufuhr konnte die Möglichkeit einer direkten Stahlherstellung in römerzeitlichen Rennöfen norischer Bauart nachgewiesen werden. Die Untersuchung von Ausgrabungsfunden ergab, daß das „ferrum noricum“ direkt im Rennofen gewonnen wurde. Die aus den Versuchen gewonnenen und durch die Funduntersuchungen bestätigten Aussagen über den metallurgischen

Verfahrensablauf unterscheiden sich von den bisher vorherrschenden Ansichten. Eine Gegenüberstellung zeigt einerseits, daß einige der bisherigen Vorstellungen über die Vorgänge im Rennofen nicht haltbar sind, und führt andererseits zu der Folgerung, daß auch hinsichtlich des Verfahrensablaufes Unterschiede zwischen der direkten Stahlherstellung und der Erzeugung praktisch kohlenstofffreien weichen Eisens bestehen.

Summary

Experiments carried out in ancient type shaft furnaces with an artificial blast proved the possibility of the direct production of steel in the Roman period shaft furnaces of noric design. The investigation of excavated finds showed that the „ferrum noricum“ was produced directly in the shaft furnace. Conclusions regarding the mechanism of the bloomery process could be drawn from the results of the experiments. These

conclusions which are confirmed by the results of the investigation of excavated finds differ from previous opinions. A comparison shows that some of the hitherto existing ideas do not hold true. It also leads to the conclusion that the mechanism of the bloomery process for the direct production of steel differs from that for the production of soft iron having very low carbon contents.

Résumé

Au moyen d'essais effectués dans des bas-foyers à amenée de vent artificielle, construits d'après des modèles anciens, on a pu démontrer la possibilité d'une production directe d'acier dans les bas-foyers de construction norique de l'époque romaine. L'examen de vestiges mis à jour au cours de fouilles a permis de conclure que le «ferrum noricum» était élaboré directement au bas-foyer. Les données sur les mécanismes métallurgiques résultant des essais et confirmées par l'étude des vestiges

découverts par les fouilles, diffèrent des opinions avancées jusqu'à présent. Une comparaison montre, d'une part, que certaines idées que l'on avait jusqu'à présent sur les mécanismes évoluant dans le bas-foyer ne sont pas défendables et conduit, d'autre part, à la conclusion qu'il existe, également du point de vue des mécanismes métallurgiques, des différences entre la production directe de l'acier et l'obtention d'un fer doux pratiquement exempt de carbone.

Literaturverzeichnis

- Mitsche, R.: Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **106** (1961), S. 460–465.
- Naumann, F. K.: Arch. Eisenhüttenwes. **35** (1964), S. 495–502.
- Schaaber, O.: Carinthia I, 153 (1963), H. 1 u. 2, S. 129–279.
- Schaaber, O.: Härtereitechn. Mitt. **18** (1963), S. 257–262.
- Schaaber, O.: Arch. Eisenhüttenwes. **35** (1964), S. 502–506.
- Egger, R.: Die Stadt auf dem Magdalensberg, ein Großhandelsplatz; Denkschriften der Österr. Akad. d. Wissensch., Phil.-hist. Kl., Bd. **79**, Wien (1961).
- Egger, R.: Carinthia I, 153 (1963), H. 1 u. 2, S. 93–111.
- Vetters, H.: Anzeigen der phil.-hist. Kl. d. Österr. Akad. d. Wissensch. (1966), So. 6, S. 167–185.
- Pleiner, R.: Die Eisenverhüttung in der „Germania Magna“ zur römischen Kaiserzeit; 45. Bericht der Römisch-Germanischen Kommission (1964), S. 11–86, Berlin (1965), s. bes. S. 56.
- Wie unter 3., s. bes. S. 148–159.
- Schürmann, E.: Stahl u. Eisen **78** (1958), S. 1297–1308.
- Gilles, J. W.: Stahl u. Eisen **78** (1958), S. 1690–1695.
- Gilles, J. W.: Stahl u. Eisen **80** (1960), S. 943–948.
- Wurmbrandt, Graf, G.: Korrespondenzblatt für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte (1877), S. 150 f.
- Sadzot, J.: Industrie (Rev. Fédér. Ind. belges) **10** (1956), S. 564–571.

16. Rjazancev, A.: *Železar Technična Priloga* **4** (1962), Nr. 2, S. 14–24; **5** (1963), Nr. 2, S. 85–99.
17. Radwan, M., u. R. Pleiner: *Archeologické rozhledy* **15** (1963), Nr. 1, S. 47–71.
18. Koltschin, B. A.: *Sowjetskaja archeologija* (1962), Nr. 4.
19. Wynne, E. J., u. R. F. Tylecote: *J. Iron Steel Inst.* **190** (1958), S. 339–348; vgl. *Stahl u. Eisen* **80** (1960), S. 824–845.
20. Straube, H.: *Arch. Eisenhüttenwes.* **35** (1964), S. 932–940.
21. Straube, H., B. Tarmann u. E. Plöckinger: *Erzreduktionsversuche in Rennöfen norischer Bauart; Kärntner Museumsschriften XXXV* (1964).
22. Schmid, W.: *Norisches Eisen*; in: *Beiträge zur Geschichte des österreichischen Eisenhüttenwesens*, Abt. 1, Heft 2, S. 167–211; Wien–Berlin–Düsseldorf (1932).
23. Dinklage, K.: *Radex-Rdsch.* **7/8** (1954), S. 256–291.
24. Gilles, J. W.: *Arch. Eisenhüttenwes.* **23** (1952), S. 407–415.
25. Gilles, J. W.: *Stahl u. Eisen* **78** (1958), S. 1200–1201.
26. Pleiner, R.: *Stahl u. Eisen* **78** (1958), S. 1748–1754.
27. Weiershausen, P.: *Vorgeschichtliche Eisenhütten Deutschlands*, Mannus-Bücherei, Bd. **65**, Leipzig (1939).
28. Wie unter 9., S. 26.
29. Engell, H. J., H. J. Grabke u. W. Pluschkell: *Die Naturwissenschaften* **59** (1972), S. 263–269.
30. Schaaber, O.: *Persönl. Mitteilung über bisher unveröffentlichte Untersuchungen.*
31. Wie unter 3., S. 148–158.
32. Mitsche, R.: zitiert nach G. Khevenhüller, *Carinthia I*, **151** (1961), S. 173.
33. Pleiner, R.: *Techniques et Civilisations* **5** (1956), S. 113–128.
34. Holewinski, St., M. Radwan u. M. Róžanski: *Archiwum Hutnictwa* **5** (1960), S. 271–280.
35. Piaskowski, J.: *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej* **8** (1960), S. 573–581.
36. Wie unter 8., S. 179–185.
37. Plinius: *naturalis historia XXXIV*, **41**, 142 ff.
38. Wie unter 9., S. 64.
39. Schulz, E. H.: *Über die Ergebnisse neuerer metallkundlicher Untersuchungen alter Eisenfunde und ihre Bedeutung für die Technik und die Archäologie; Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Reihe Naturwissenschaften, Nr. 91*, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen (1961).
40. Körber, F., u. W. Oelsen: *Z. Elektrochem.* **46** (1940), S. 188–194.
41. Malzacher, H.: *Carinthia I*, **160** (1970), S. 611–622.
42. Pleiner, R.: *Kovové Materiály* (1966), S. 208–220; auch: *Steel Times* **196** (1968), S. 312–318.
43. Wie unter 21., S. 26 u. S. 32.
44. Schaaber, O.: *AIF, Jahreshauptversammlung (1965)*, S. 31–52; *Mitteilung aus dem Inst. f. Härterei-Techn.*, Bremen, Abhandlg. 92.
45. Hagfeldt, H.: *Examensarbeit am Institut für Eisenmetallurgie der Königl. Techn. Hochschule in Stockholm, Stockholm (1966).*
46. Tylecote, R. F., J. N. Austin u. A. E. Wraith: *J. Iron Steel Inst.* **209** (1971), S. 342–363.
47. Neumann, B.: *Die ältesten Verfahren der Erzeugung technischen Eisens; Freiburger Forschungshefte D 6* (1954), S. 7–65; s. bes. S. 29.
48. Wie unter 47., S. 55.
49. Schuster, W. F.: *Das alte Metall- und Eisenschmelzen, Technologie und Zusammenhänge; Technikgeschichte in Einzeldarstellungen*, Nr. **12**, VDI-Verlag, Düsseldorf (1969).
50. Wie unter 49., S. 120.
51. Pleiner, R.: *Památky archeologické* **60** (1969), S. 458–487.
52. Wie unter 49., S. 25.
53. Osann, B.: *Direkter Ablauf des Rennverfahrens oder Ablauf über das Zwischenprodukt Roheisen? Vortrag anlässlich des Symposiums des Comité pour la Sidérurgie Ancienne am 11. 11. 1970 in Schaffhausen.*
54. Osann, B.: *Rennverfahren und Anfänge der Roheisenerzeugung; Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Fachauschußbericht 9.001, Düsseldorf (1971).*

DK 620.186 : 539.538 : 666.763.4.018.8 : 666.94.017 : 666.94.046

Feuerfestes Material und Zement

Partner und Kontrahenten *

Von W. Z e d n i c e k, Radenthein

Mineralogische Beobachtungen an feuerfesten basischen Baustoffen und Zement zur Qualitätsbeurteilung und Ermittlung von Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Materialien mit Hinweisen auf die Interpretation einiger Verschleißerscheinungen an Hand ausgewählter Mikrobilder.

Mineralogical investigations on basic refractory materials and cement for quality evaluation and informations on interactions between those two materials with indications on the interpretation of some symptoms of wear on basis of selected micrographs.

Examens minéralogiques de réfractaires basiques et de ciment, effectués dans un but d'évaluation de qualité et pour mettre en évidence les interactions entre ces deux matériaux, en s'appuyant sur l'interprétation de quelques phénomènes de corrosion attestés par des micrographies sélectionnées.

Ein Großteil der Menschen wird heute von der Technik beherrscht, und zahlreiche Produkte, wie Stahl, Glas, Beton, Plastik, Gummi, Baustoffe etc., sind so ausschlaggebende Bestandteile unserer Industriegesellschaft geworden, daß ohne diese Materialien ein Dasein kaum noch denkbar ist. Zwei sehr wesentliche Produkte im Rahmen dieses technischen Mosaiks sind dabei von besonderer Bedeutung, weil sie sozusagen Grundstoffe darstellen, die erst die Erzeugung vieler heute lebensnotwendiger Zwischen- und Fertigwaren erlauben. Dazu gehört einmal das feuerfeste Material, mit dessen Hilfe u. a. die Fertigung von Stahl, Glas und Zement bewerkstelligt wird, und zum anderen Zement, der wiederum das Zwischenprodukt für die gesamte Bauwirtschaft darstellt. Beide Materialien sind in ihrem Aufbau grundlegend unterschiedlich, ihr Chemismus ist fast konträr, und doch müssen sie als Partner zusammenwirken, da Zement bei den heutigen Qualitätsansprüchen ohne feuerfestes Material nicht mehr hergestellt werden kann.

Die Tatsache, daß die beiden erwähnten Materialien eine Art Schlüsselposition für unser Leben darstellen und daher im technischen Wissensschatz nicht fehlen sollten, erlaubt eine zusammenfassende Beschreibung, wobei festgehalten werden muß, daß Zement als Grundstoff meist viel besser bekannt ist, weil man fast überall in irgendeiner Form damit konfrontiert wird, während die Kenntnis feuerfesten Materials meist auf einen relativ kleinen Kreis beschränkt ist, denn wie viele Menschen betreiben schon Ofenaggregate mit überdurchschnittlichen Temperaturen?

Betrachten wir zuerst das feuerfeste Material. Nach der Begriffsbestimmung, die sich aus der Tatsache ableitet, daß solche Stoffe in der Industrie überall dort benötigt werden, wo im Dauerbetrieb Temperaturen von mehr als 1000 °C herrschen, ist ein Baustoff dann als feuerfest zu bezeichnen, wenn der Erweichungspunkt mindestens bei 1520 °C liegt (21), (29). Feuerfeste Produkte müssen raumbeständig sein, unter Belastung sollen möglichst keine Formveränderungen auftreten, die mechanische Temperaturfestigkeit, auch bei schnellem Temperaturwechsel, soll erhalten bleiben und eine entsprechende Widerstandsfähigkeit gegenüber Ofenstaub, flüssiger Schlacke und Beschickungsgut – z. B. Zement – wird gefordert. In besonderen Fällen muß auch eine gute Abriebfestigkeit vorhanden sein, so etwa bei Ausmauerungsmaterial von Zementrotieröfen.

Die Begriffsbestimmung läßt bereits auf hohe Anwendungstemperaturen schließen, was zur Forderung führt, daß feuerfestes Material allgemein gegen Sauerstoff der Luft eine ausreichende Beständigkeit besitzen muß. Dies erklärt die bevorzugte Verwendung von Oxiden mit sehr hohen Schmelzpunkten als Grundstoff. Die Tabelle 1 zeigt einige Oxide mit ihren Schmelzpunkten:

Tabelle 1

Oxide	Schmelzpunkte	
Chromoxid	Cr ₂ O ₃	1990 °C
Magnesiumoxid	MgO	2642 °C
Kalziumoxid	CaO	um 2570 °C
Tonerde	Al ₂ O ₃	2050 °C
Kieselsäure	SiO ₂	1702 ± 10 °C
Zirkonoxid	ZrO ₂	2700 °C

* Auszug aus Vorträgen anlässlich der Zementtagung in Warschau am 23. September 1971 und der Skanska-Zementtagung in Kopenhagen am 10. Mai 1972 sowie am Außeninstitut der Technischen Hochschule in Graz am 17. November 1971.

Wenn die Forderung nach Beständigkeit gegen Luftsauerstoff wegfällt, kann der Anteil an Grundstoffen durch eine Anzahl von Nitriden, Boriden und Karbiden, wie etwa dem Siliziumkarbid, und durch Kohlenstoff erweitert werden. Zwei große Gruppen von feuerfesten Baustoffen sind zur Zeit marktbeherrschend, und zwar:

1. die silikatischen Produkte, zu denen Silika- und Schamottesteine, Sillimanit- und Mullitsteine, zirkonhaltige Steine und Forsteritsteine gehören,
2. die nichtsilikatischen Produkte, wie etwa Magnesiasteine, chromerzhaltige Steine, Chromitsteine, Dolomitsteine, Kalksteine etc.

Diese beiden Gruppen boten sich deshalb an, weil die aufgezählten feuerfesten Baustoffe durchwegs Massenprodukte darstellen, d. h., daß sie kommerziell nur aus Rohmaterial hergestellt werden können, welches in der Natur in möglichst großen Mengen und leicht gewinnbar vorkommt. Zu den häufigsten Elementen der Erdkruste zählen bekanntlich Silizium, Aluminium, Kalzium und Magnesium, weshalb die vier Oxide Kieselsäure, Tonerde, Kalziumoxid und Magnesiumoxid quantitativ die Voraussetzungen für die Herstellung von feuerfesten Baustoffen erfüllen. Diese Oxide sind daher auch die Ausgangsmaterialien für den weitaus überwiegenden Teil der Produktion solcher Baustoffe.

Der teils saure, teils basische oder auch neutrale Charakter der Oxide ist insofern zu berücksichtigen, als er bei Einsatz eines feuerfesten Produktes mit vorgegebenem Chemismus Reaktionen auslösen kann, und zwar dann, wenn die in Kontakt tretenden Fremdstoffe entgegengesetzte chemische Zusammensetzungen aufweisen. Es kommt dabei meist zur Bildung niedrigschmelzender Verbindungen, die den Verschleiß ungünstig beeinflussen können.

Von der Vielzahl feuerfester Baustoffe sind für das ausgewählte Thema nur basische feuerfeste Steine, hergestellt aus Sintermagnesia oder Sintermagnesia plus Chromerz, in die Betrachtung einbezogen worden, da heute sehr viele Brenngregate der Zementindustrie mit derartigen Steinen ausgekleidet werden.

Magnesiaprodukte sind seit annähernd 100 Jahren im Einsatz, die maßgebliche Entwicklung kam aber erst in den letzten Jahrzehnten zum Durchbruch, da die Qualitätsansprüche immer stärker forciert wurden (diesbezügliche Hinweise u. a. (6), (9), (11), (19), (20), (22), (30), (31), (50), (64) u. v. m.). Gerade die Stahlindustrie ist hier ein treibender Faktor, allein deshalb, weil neue Stahlherstellungsverfahren an die Leistungsgrenze feuerfester Baustoffe pochen. Dies zwingt wiederum die Forschungsabteilungen der feuerfesten Industrie, neue Produkte zu entwickeln und auf den Markt zu bringen, was er-

freulicherweise auch in vielen Fällen gelingt. Positiv an dieser Lizitierung durch Forschung und Praxis ist, daß auch andere Industriesparten — wie etwa die Zementindustrie — davon profitieren, da Erfahrungen, welche mit einem neuen Material gesammelt werden, häufig parallele Schlußfolgerungen für mehrere Anwendungsgebiete erlauben.

Wie ist nun ein solches Feuerfestprodukt aufgebaut? Zum besseren Verständnis muß vorerst einmal darauf hingewiesen werden, daß Sintermagnesia, also der Grundstoff für Magnesitsteine, aus Rohmagnesit $MgCO_3$ oder „synthetisch“ aus $Mg(OH)_2$, beispielsweise durch Gewinnung aus Meerwasser, hergestellt wird.

Wird für die Herstellung Rohmagnesit herangezogen, dann muß man weiters wissen, daß dieser mehr oder minder von Fremdsubstanzen durchsetzt sein kann, und zwar teilweise von Dolomit $(Ca, Mg)CO_3$, teilweise von Silikaten, wie etwa Talk (Magnesiumsilikat), oder die Glimmerarten Phlogobit, Biotit, Meroxen und ähnliches. Durch Aufbereitungsmethoden (u. a. (18), (52), (66)) wird der Anteil solcher Fremdsubstanzen in tragbaren Grenzen gehalten und liegt dann zum Teil sogar in wünschenswerten Mengen vor, letzteres um die Sintereigenschaften zu begünstigen.

Ein Teil europäischer Rohmagnesite ist grobkristallin und wird in der Literatur als Typus „alpidisch“ klassifiziert (ausführliche Literaturzusammenstellung in (13)). Dieser Typus weist fast durchwegs einen nicht zu unterschätzenden Anteil an Fe_2O_3 auf, verursacht durch die Ähnlichkeit der Ionenradien von Mg und Fe, die eine diadoche Vertretung im Kristallgitter ermöglicht. Dies läßt eine lückenlose Mischkristallreihe von Magnesit $MgCO_3$ zu Siderit $FeCO_3$ resultieren. Es kann zwar durch Aufbereitungsmaßnahmen, wie etwa Schwereflüssigkeitstrennung oder Flotation, wohl der Anteil an Kalk- und Silikatträgern vermindert werden, für Eisen, welches im Magnesitgitter eingebaut ist, besteht jedoch auf diesem Wege keine Möglichkeit einer Verringerung. Dies führt dazu, daß alpidische Magnesite fast ausschließlich relativ eisenreich sind.

Wird ein entsprechend aufbereitetes Rohmaterial aus alpidischem Rohmagnesit im Rotierofen oder Schachtofen gebrannt, entsteht Sintermagnesia, wobei zuerst die Feuchtigkeit und CO_2 ausgetrieben werden und im letzten Brennabschnitt, der Sinterzone, bilden sich bei Temperaturen über $1750^\circ C$ Periklase von annähernd rundlicher Ausbildung (Abb. 1).

Periklas-MgO kristallisiert kubisch und besitzt die Eigenschaft zur Sammelkristallisation (59), d. h. größere Kristalle wachsen auf Kosten kleinerer. Diese Sammelkristallisation ist um so ausgeprägter, je länger die Temperatureinwirkung oder je höher dieselbe während des Sinter-

14491

240×

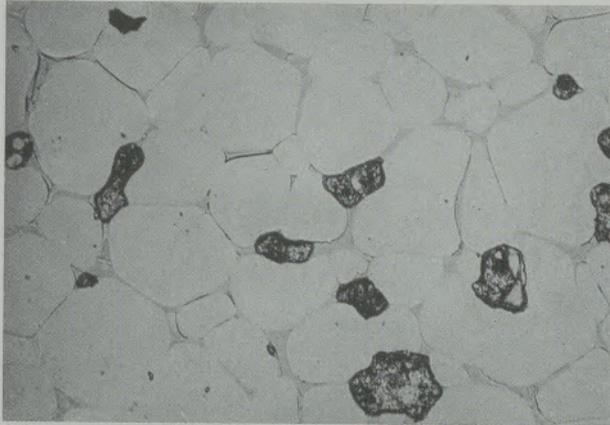


Abb. 1

13915

300×, Öl

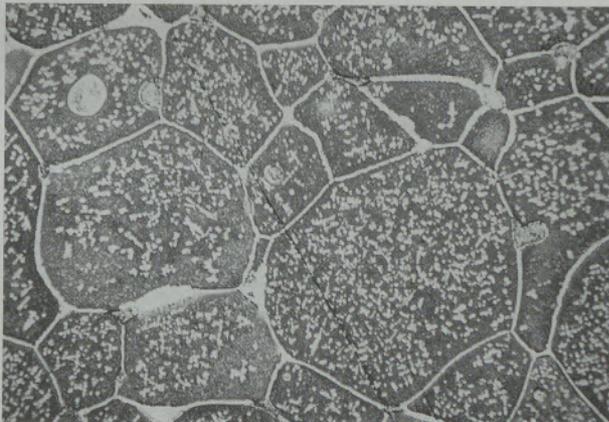


Abb. 2

14489

360×

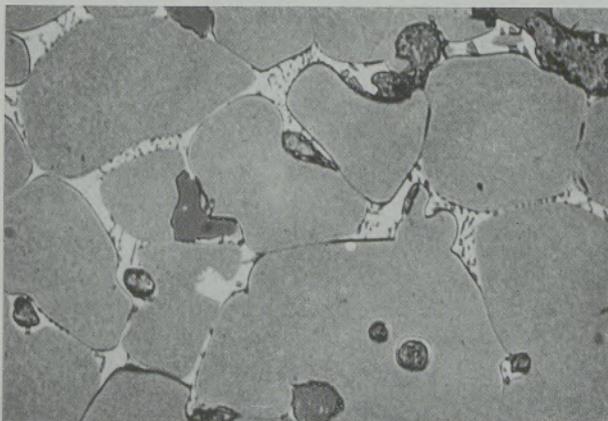


Abb. 3

brandes ist. Außerdem wird die Sinterung von den vorhin aufgezählten Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Kieselsäure, Kalk und Eisen bestehen, beeinflusst. Es bilden sich neue Mineralphasen, die einerseits vom Verhältnis Kalk- zu Kieselsäure bestimmt werden, z. B. führt ein niedriges CaO/SiO_2 -Verhältnis zur Bildung von Forsterit, ein hohes CaO/SiO_2 -Verhält-

nis von Dikalziumsilikat (32), (65). Andererseits reagiert das Eisen mit Magnesium unter Bildung von Magnesiumferrit (63) (Abb. 2) oder es entsteht bei Kalküberschuß Dikalziumferrit (Abb. 3). Diese neuen Verbindungen treten zwickelfüllend zwischen den Periklasen auf und verkitten das Gefüge bzw. es kommt in den Periklasen zu keimförmigen, dendritischen oder lamellenartigen Entmischungen von Magnesiumferrit. Die Bildung solcher Entmischungen wird gerade in alpidischen Magnesiten infolge der diadochen Vertretung des Eisens im Magnesitgitter erleichtert.

Sofern nicht das in der Lagerstätte vorhandene Rohmaterial nur die Gewinnung einer Sinterqualität erlaubt, besteht die Möglichkeit, die verschiedensten Sinter herzustellen, wie etwa eisenreich, eisenarm, Dikalziumsilikat oder Forsterit als Zwickelfüllung usw. Der Vorteil der Variationsmöglichkeit liegt auf der Hand, da das aus dem Grundstoff Sintermagnesia zu produzierende feuerfeste Material für verschiedene Verfahren zum Einsatz kommen soll. Je nach Anwendungsgebiet kann dann ein spezifischer feuerfester Baustoff entwickelt und herangezogen werden, der chemisch dem Beschickungsgut annähernd ähnlich ist. Dadurch werden die stets auftretenden Wechselwirkungen zwischen feuerfestem Material und den herangebrachten Fremdstoffen zumindest gemildert und der Verschleiß kann bei genauer Kenntnis der möglichen Reaktionen gebremst werden.

Neben alpidischem Rohmagnesit wird zur Herstellung des für die feuerfesten Steine notwendigen Grundstoffes Sintermagnesia, auch natürlicher kryptokristalliner Magnesit und – wie schon erwähnt – synthetische Ausgangsprodukte, beispielsweise aus Meerwasser (u. a. (17), (25)) gewonnen, verwendet. Die Bezeichnung kryptokristallin rührt von der lichtmikroskopisch kaum noch auflösbaren Kristallitgröße der MgCO_3 -Kristalle her. Dieser Magnesit ist auf Grund seiner Entstehungsbedingungen durchwegs eisenarm.

Neben der aufgezählten Möglichkeit, verschiedene Ausgangsprodukte zur Herstellung reiner Sintermagnesia heranzuziehen, kann man aber auch unabhängig vom Aufgabematerial das Brennverfahren variieren und so etwa durch Sauerstoffzusatz, abweichend vom klassischen Sinterbrand, erhöhte Sintertemperaturen erzeugen, die zu einer ausgeprägten Sammelkristallisation der Periklase führen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Herstellung von Schmelzmagnesia (37), wobei überdurchschnittlich große Periklase entstehen. Alle beschriebenen Herstellungsmöglichkeiten liefern das für die Steinproduktion notwendige Ausgangsmaterial, sozusagen das Zwischenprodukt.

Die Herstellungsbedingungen solcher Zwischenprodukte lassen sich im Auflicht meist rasch rekonstruieren, wobei nicht nur die Brennbedin-

10596

180×

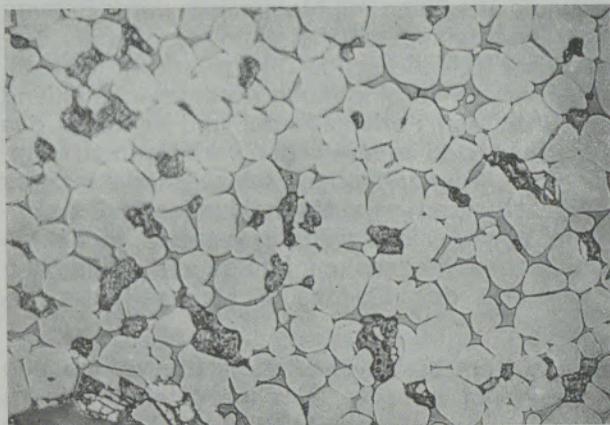


Abb. 4

15266

180×



Abb. 7

13914

180×

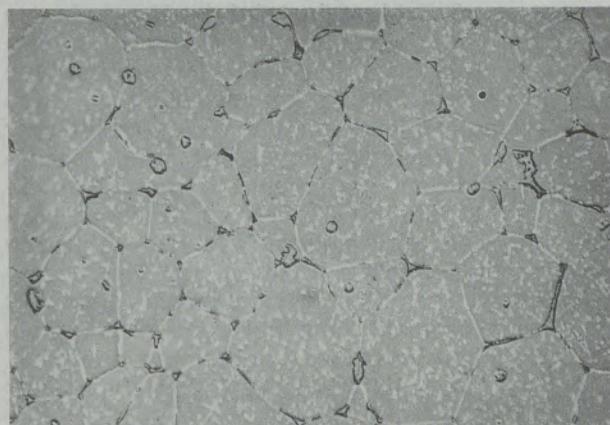


Abb. 5

15432

180×

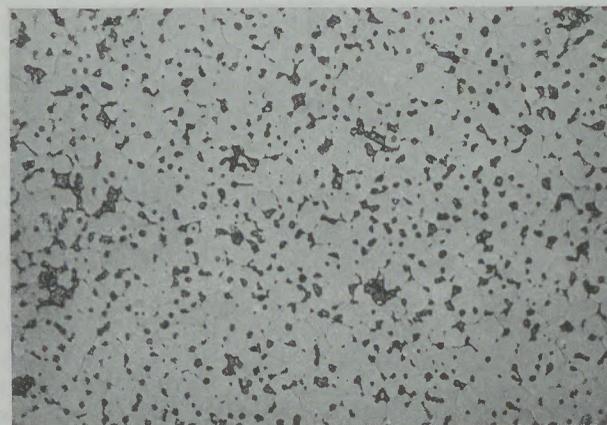


Abb. 8

13131

180×

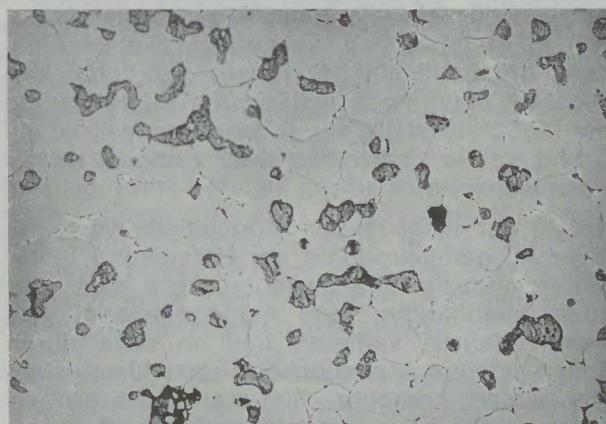


Abb. 6

10063

180×



Abb. 9

gungen ermittelt werden können, sondern auch auf das Rohmaterial und dessen Vorbehandlung rückgeschlossen werden kann.

Sinter aus „alpidischem“ Magnesit (Abb. 4, 5 und 6) unterscheiden sich deutlich von solchen kryptokristallinen Ursprungs (Abb. 7) oder aus Seewassermagnesia (Abb. 8). Der eisenreiche „alpidische“ Sinter zeigt in den Periklasen mehr

oder minder große Mengen an Magnesioferrit-entmischungen, und die Periklase selbst sind bei Ölimmersionsbetrachtung braun, während eisenarme Sinter keine Entmischungen zeigen und relativ viele Innenreflexe bei der Beobachtung erkennen lassen.

So wie die Ausgangsrohstoffe unterschieden werden können, so lassen sich auch die Brenn-

14271

180×

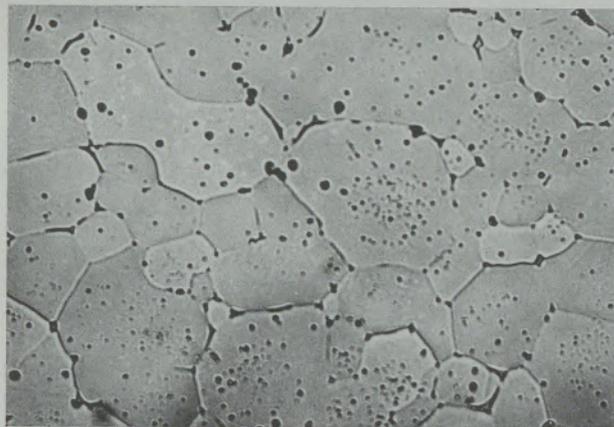


Abb. 10

16249

180×



Abb. 12

12742

180×

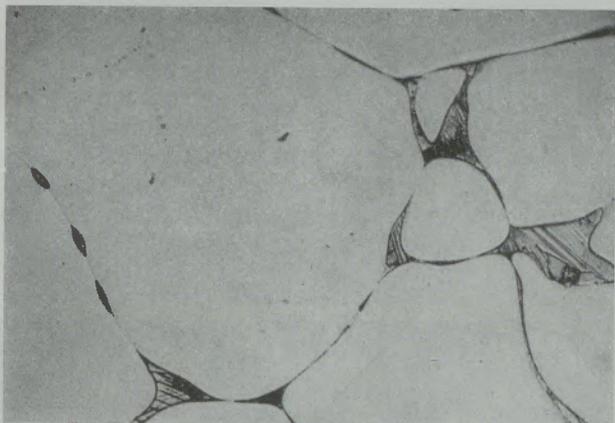


Abb. 11

11223

670×, Öl

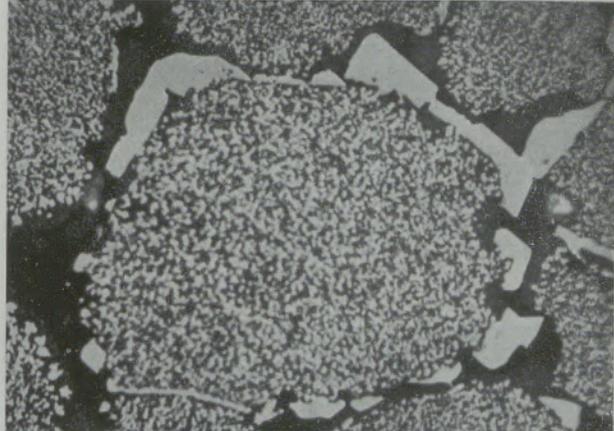


Abb. 13

bedingungen ablesen. Rotierofensinter ist bei Einsatz stückigen Rohgutes dicht, mit unregelmäßig verteilten Poren (Abb. 4), während ein im Schachtofen erbrannter Sinter noch deutlich die ehemalige Karbonatspaltung erkennen läßt (Abb. 9). Wird als Ausgangsrohstoff flotiertes Material herangezogen, dann weist die gleichmäßige Porenverteilung auf das ursprünglich feingemahlene, durch Granulierung oder Brikettierung wieder verfestigte Rohmaterial hin (Abb. 6). Diese Porenverteilung – wenn auch feiner – ist auf Grund ähnlicher Vorbedingungen auch für die Seewassermagnesia signifikant (Abb. 8). Sinter, die bei höheren Temperaturen – etwa unter Sauerstoffzusatz – erbrannt werden, zeigen wesentlich größere Periklase (Abb. 10), wobei besonders die Schmelzmagnesia hervorsteht (Abb. 11). Während aus einem klassischen Sinterbrand Periklasgrößen von 20 bis 60 μ resultieren, werden bei der Schmelzmagnesia Periklasgrößen über 400 μ erzielt.

Neben den aufgezählten „Zwischenprodukten“ auf der Basis reiner Sintermagnesia besteht aber auch die Möglichkeit, Spezialsinter herzustellen, wo bereits ein Gemenge von Sintermagnesia

und Chromerz vorliegt. Ein solcher Sinter ist der Simultansinter (8), (44), (68). Im Mikrogefüge zeigt sich bei diesem Sinter ein inniger Kontakt zwischen Chromerz und umgebenden Periklasen (Abb. 12), und es kommt zur Bildung zahlreicher Sekundärspinelle (Abb. 13), die ebenfalls meist in sehr innigem Kontakt mit den Periklasen stehen (direct-bond-Gefüge).

Je mehr solcher Ausgangsmaterialien nun einem Betrieb zur Verfügung stehen, desto mehr Steinqualitäten können durch Kombinationen und Körnungsmaßnahmen produziert werden, womit dem Feuerfestlieferanten eine entsprechende Flexibilität für unterschiedliche Anwendungsgebiete in die Hand gegeben wird.

Das gekörnte Ausgangsmaterial wird entsprechend den späteren Anforderungen gemischt und zu Formsteinen nach dem Trockenverfahren verpreßt. Vorerst verleiht man dem Stein eine gewisse chemische Bindung, die bis zum Einbau im Verwendungsbereich beibehalten werden kann, oder man brennt den Stein in einem entsprechenden Brennaggregat, wie Tunnelofen, Ringofen, Haubenofen etc., um eine keramische Bindung herbeizuführen. Dies heißt, daß durch Temperatureinwirkung die beim Sin-

15222

100×13226

100×

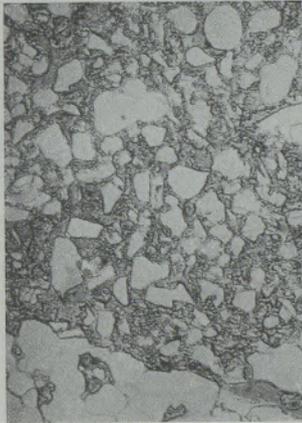


Abb. 14

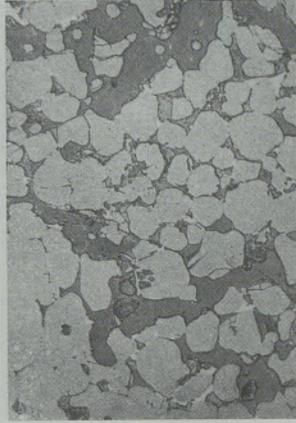


Abb. 15

ter aufgezeigten zwickelfüllenden Phasen soweit mobil gemacht werden, daß eine Bindung von Korn zu Korn aller eingesetzten Fraktionen stattfindet. Diese beiden Steinvarianten, „chemisch gebunden“ und „gebrannt“, sind auflichtmikroskopisch besonders im Bereich der Mehlkomponente sehr deutlich zu unterscheiden, da in einem Falle die Periklase und Periklassplitter ohne gegenseitigen Kontakt vorliegen (Abb. 14), während bei gebrannten Steinen eine brücken-

artige Gerüstbildung, das Fehlen von splittrigen Kornteilchen und eine gewisse Sammelkristallisation die Mehlkomponente kennzeichnen (Abb. 15).

Wie sieht nun das Gefüge eines solchen basischen feuerfesten Steines aus? Es baut sich aus Mehl- und Kornkomponenten auf, die in homogener Verteilung letztlich die physikalischen Eigenschaften des Steines bestimmen, sei es im gebrannten Stein durch die keramische Bindung oder im chemisch gebundenen Stein durch die entsprechende Packungsdichte. Je nach Verwendungszweck werden, wie schon angedeutet, der Kornaufbau und die Zusammensetzung des Steines variiert, und jede Qualität zeigt einen typischen Gefügebau, der signifikant ist. Reine Magnesitsteine (Abb. 16) zeigen nur Kornformen des verwendeten Sinters, in Chrommagnesit- (Abb. 17) oder Magnesitchromsteinen (Abb. 18) liegen entsprechende Anteile an Chromerz im Steinverband vor. Handelt es sich um gebrannte Steine, dann werden insbesondere bei Verwendung verschiedener Komponenten, wie Chromerz und Sintermagnesia, während des Brandes Reaktionen auftreten, die häufig eine gegenseitige Beeinflussung verursachen. Auf Grund mineralogischer Untersuchungen können — ähnlich wie beim Sinter — Rückschlüsse auf

A 140

6×

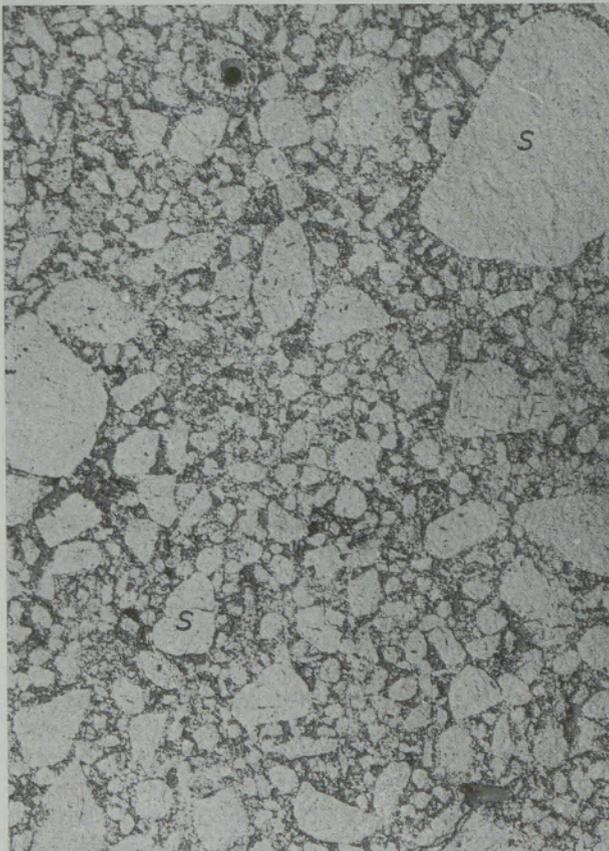


Abb. 16

S = Sintermagnesia

A 204

6×



Abb. 17

S = Sintermagnesia
Cr = Chromerz
P = Pore

A 259

6X

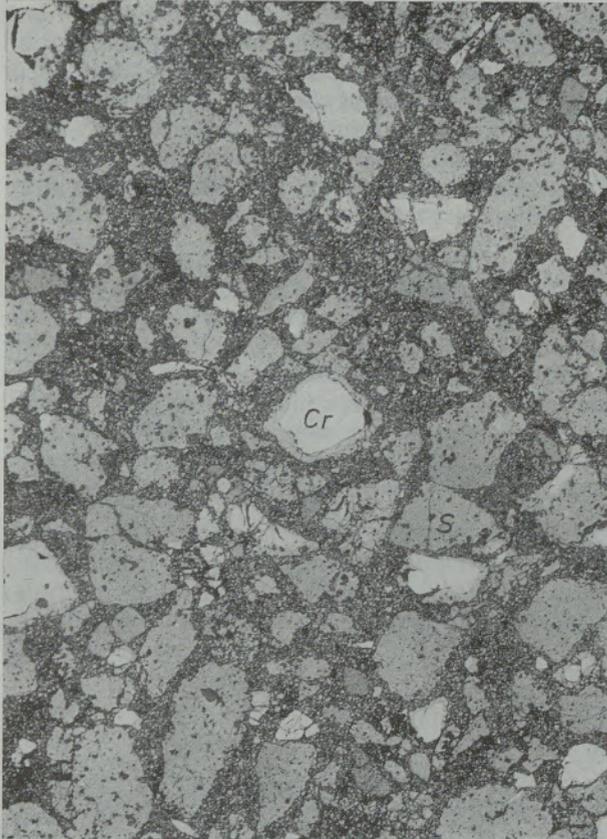


Abb. 18

S = Sintermagnesia
Cr = Chromerz

die Brennbedingungen des Steines gezogen werden. Unter anderem ist der Einfluß der Brennatmosphäre oder die Auswirkung eines high-fired-Brandes mit den vermehrten Merkmalen direkter Bindung zwischen den einzelnen Komponenten nachzuweisen. Jede Steinqualität besitzt spezielle Eigenschaften, die für den geplanten Verwendungszweck in besonderem Maße entwickelt wurden, wie etwa Schlackenbeständigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, ausgezeichneter mechanischer Widerstand etc. Stellt man die Mineralparagenesen eines feuerfesten Materials jenen des Zementes gegenüber, dann unterscheiden sich diese sehr wesentlich. Es liegen im Zement (u. a. (1), (27), (35)) vorwiegend Verbindungen von Kalziumoxid mit Kieselsäure, Aluminiumoxid und Eisenoxid vor, die durch Sintern oder Schmelzen des Rohstoffes entstanden sind. Für unsere Betrachtungen ist das Sintern des Zementes, also die Materialveränderung von Rohstoff zu Zementklinker, wesentlicher als der Aufbau des fertigen Zementes, der nach der Begriffsbestimmung ein hydraulisches Bindemittel, gewonnen durch Feinmahlung des Zementklinkers, ist. Gerade der Reaktionsverlauf während des Herstellungsprozesses wirkt auf die feuerfeste Auskleidung des Zementbrennofens ein, wobei die herrschende Temperatur die Wechselwirkungen entsprechend beeinflusst.

Als Rohstoffe für die Herstellung des Zementes dienen vorwiegend kalk- und tonmineralhaltige Materialien, die nach Feinmahlung (39), (56) homogenisiert werden, um meist bei Temperaturen von 1400 bis 1500 °C gebrannt zu werden (40), (48). Schon die Beurteilung des Rohmaterials liefert wertvolle Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

Die mineralogische Untersuchung der Zementrohstoffe erfolgt sowohl im Auflicht als auch im Durchlicht. Fein- oder grobkristalline Kalke (Abb. 19 und 20), mergeliges Material oder

10292

150X



Abb. 19

10293

150X

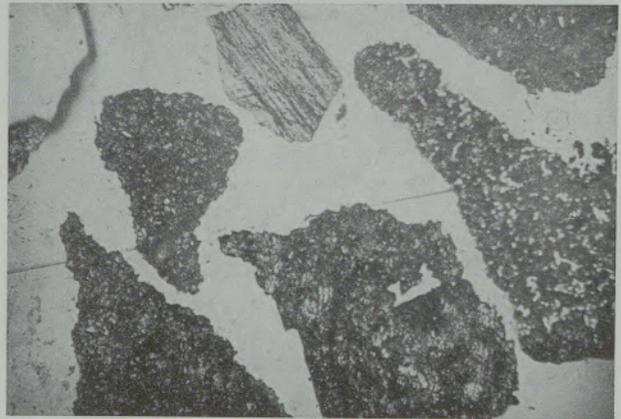


Abb. 20

verd. HCl

11679

180X



Abb. 21

11680

110×

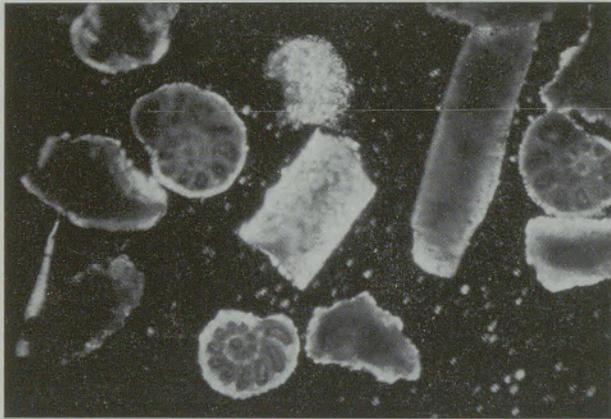


Abb. 22

Fossilführende Materialien (Abb. 21 – Auflicht, Abb. 22 – Durchlicht) gestatten die Zuordnung zu bestimmten Rohstoffen und deren Verhalten beim Zementbrand (38). Korrektionsmittel zur Einstellung der gewünschten Mineralvergesellschaftungen im fertigen Klinker, wie beispielsweise oolithisches Eisenerz (Abb. 23) oder Schlackenglas (Abb. 24), sind relativ leicht unter dem Mikroskop anzusprechen.

Die Kenntnis der in einem Rohmaterial vorliegenden Komponenten ist sowohl für das Fertigprodukt Zement als auch für die feuerfeste Auskleidung von Bedeutung. Grobkristalliner Kalk verhält sich beispielsweise beim Brennen anders als feinkristalliner Kalk (48). Mergeliges Material wird meist günstiger reagieren als Kalk-Quarz-Gemische, und Korrektionsmittel beeinflussen ebenfalls die ablaufenden Reaktionen.

9513

360×

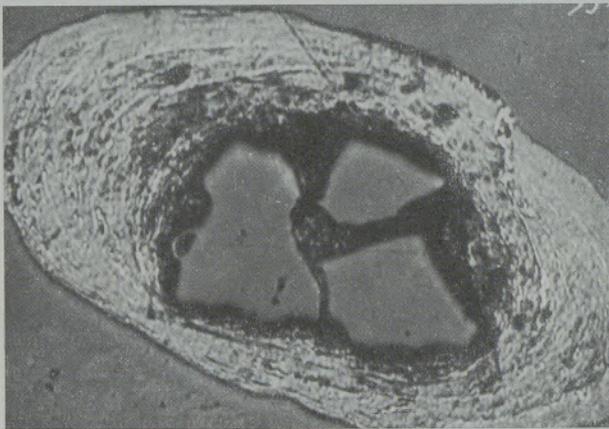


Abb. 23

Der fertige Zementklinker ist meist grau gefärbt und seine Oberfläche ist glatt oder rau. Die Ausbildung des Klinkers ist annähernd globular und weist unterschiedliche Größe auf (Abb. 25 und 26). Sie wird vom Mineralbestand und den

4013

150×

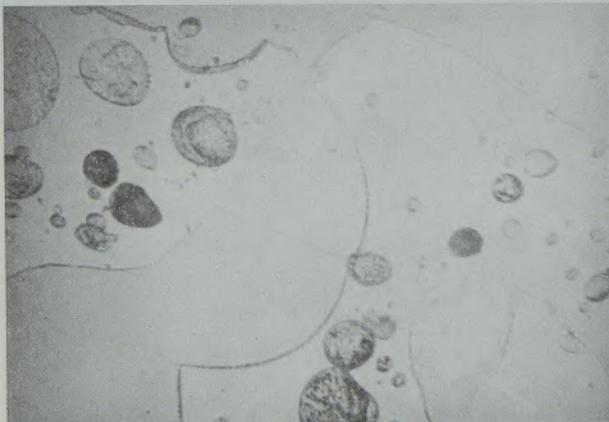


Abb. 24

5635

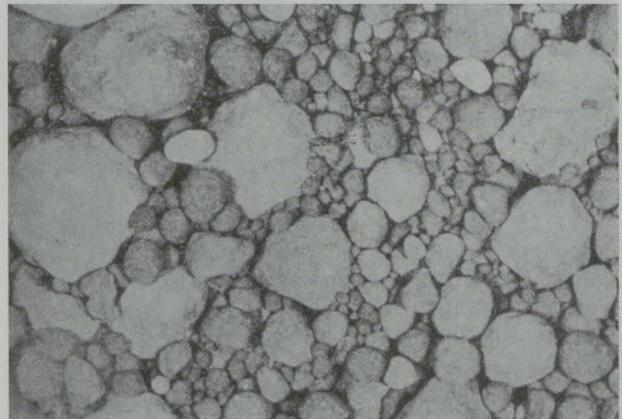


Abb. 25

5109



Abb. 26

Quarz (Abb. 21, Körner mit starkem Relief) lassen sich deutlich unterscheiden, wobei die Ätzeigenschaften des Kalkspates zu Bestimmung und Texturerkennung bei der Auflichtuntersuchung ausgenutzt werden können.

während des Brandes ablaufenden Reaktionen, die von verschiedenen Faktoren, wie etwa der Temperaturhöhe, der Verweilzeit in der Brennzzone usw., abhängig sind, beeinflusst. Die Ausbildung des Klinkers läßt bereits Rückschlüsse auf das Ansatzverhalten (u. a. (3), (42), (43), (46)) am feuerfesten Futter zu, welches für die Haltbarkeit entscheidend sein kann, denn ein guter Ansatz setzt die Wechselwirkung zwischen den beiden „Kontrahenten“ herab.

Im fertigen Zementklinker, der auf Grund unterschiedlicher Zusammensetzung und Brennbedingungen verschiedene Ausbildung aufweisen kann, sind die neu gebildeten Phasen und Mineralparagenesen Zeugen für die Geschehnisse während des Brandes.

Über die Mikroskopie des Zementklinkers gibt es zahlreiche Publikationen (u. a. (4), (5), (10), (12), (15), (24), (33), (34), (51), (58), (61), (62)). Vor allem ist ein Bildatlas des Vereins deutscher Zementwerke (16) zu erwähnen, der ausgezeichnetes und umfangreiches Bildmaterial enthält.

Während die kristallinen Phasen feuerfester basischer Materialien im Auflicht auch nach Ätzung überwiegend nur Weiß-grau-Abstufungen zeigen, sind die des Zementklinkers durchwegs farbenprächtig. Die Hauptkomponenten in

einem Zementklinker sind Trikalziumsilikat (C_3S) und Dikalziumsilikat (C_2S), wovon das erstere beispielsweise durch Ammonsulfid sehr bunt geätzt werden kann (Abb. 27 bis 30), mit vorherrschenden Farbtönen von braun bis blau. Die Kristallgröße der meist gut polygonal ausgebildeten C_3S -Kristalle (Abb. 27 und 28) liefert u. a. Hinweise auf die Brennbedingungen; so sind sehr kleine Kristalle häufig auf zu geringe Brenntemperaturen zurückzuführen. C_2S wird bei dieser Ätzung kaum gefärbt und liegt meist in Form rundlicher Individuen in Nestern oder Schlieren im C_3S -Verband vor (Abb. 29). Die Verteilung von C_2S hängt von den Reaktionen während des Brandes ab, es wird um so homogener verteilt sein, je feiner das Rohmehl war, sofern nicht schon ein Rohstoff mit von Natur aus idealer Verteilung der einzelnen Komponenten eingesetzt wurde. Oft kennzeichnen polysynthetische Verzwilligungen den Aufbau der C_2S -Kristalle.

In den C_3S -Kristallen (Abb. 30) findet man, je nach Wachstumsgeschwindigkeit während des Brandes, mehr oder minder große Einschlüsse, meist von C_2S . Zwickelfüllend zwischen den Hauptkomponenten C_3S und C_2S treten Trikalziumaluminat (C_3A) oder NC_8A_3 und Brownmillerit (C_4AF) auf. Die Ausbildung der Aluminate kann sehr unterschiedlich, von leistenför-

22520

620 ×

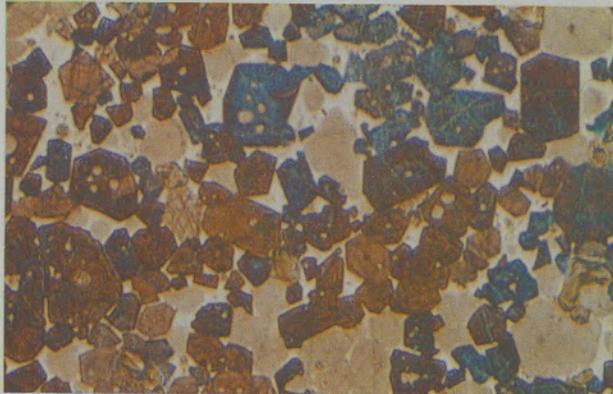


Abb. 27

$(NH_4)_2Sx$

22522

2000 ×

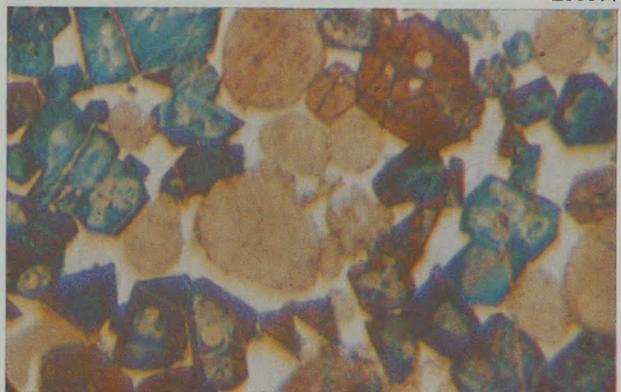


Abb. 29

$(NH_4)_2Sx$

22521

1770 ×



Abb. 28

$(NH_4)_2Sx$

22523

2570 ×

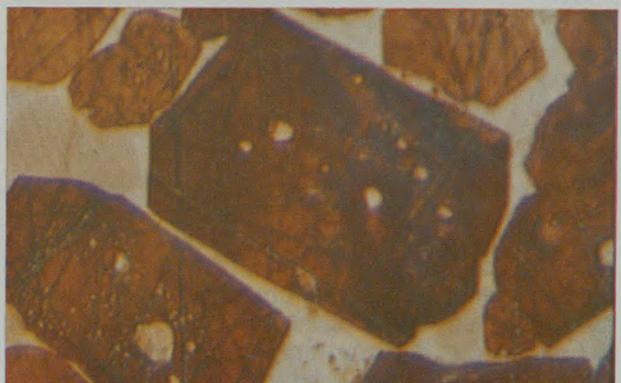


Abb. 30

$(NH_4)_2Sx$

22524

3000×

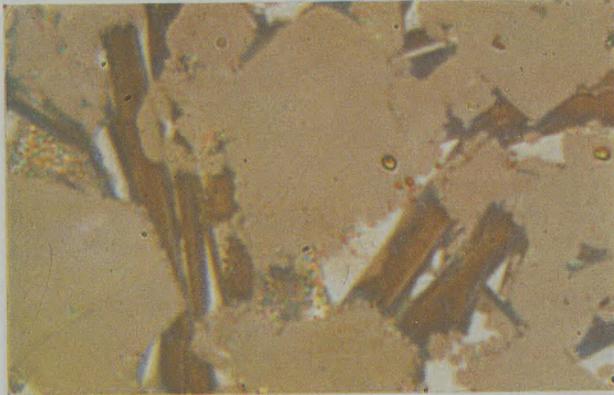


Abb. 31

H₂O

22527

400×

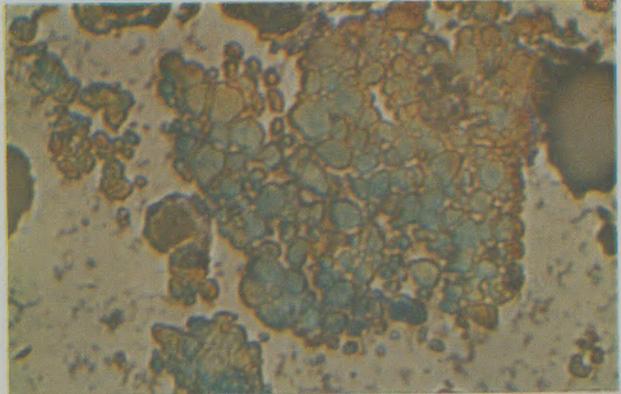


Abb. 34

H₂O

22525

2570×

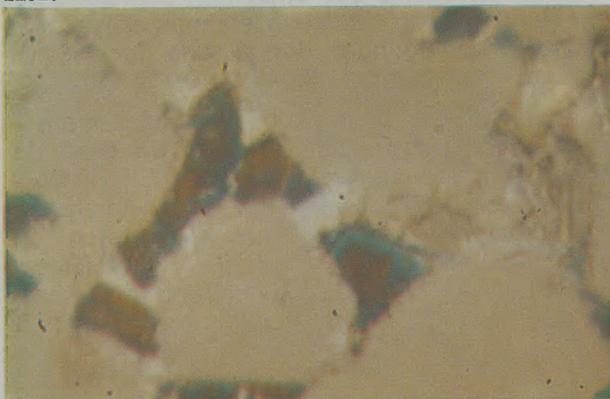


Abb. 32

H₂O

22528

1870×



Abb. 35

22526

1650×

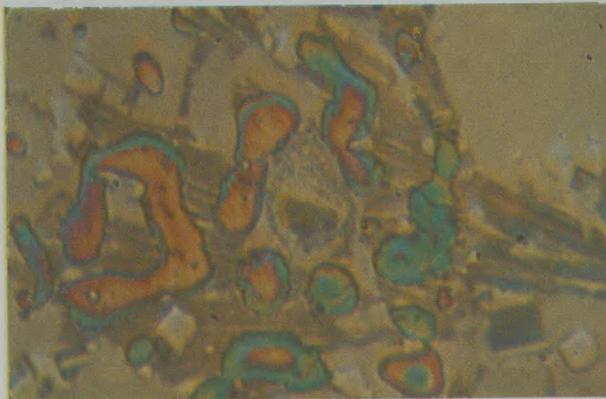


Abb. 33

H₂O

mig (Abb. 31 und 33) über isometrisch (Abb. 32) zu feinst verteilt, sein. Die Kristallformen lassen ebenfalls Rückschlüsse auf die Herstellungsbedingungen zu. C_3A wird durch bloße Wasserätzung blau bis braun gefärbt. C_4AF bleibt weiß. Nester von freiem Kalk (Abb. 33 und 34) werden ebenfalls durch Wasser bunt gefärbt. Sie sollten im Zementklinker eigentlich nicht auftreten und sind meist ein Hinweis zu grober Mahlung oder ungenügender Brenntemperatur und damit Reaktionsträgheit. Im letzteren Fall sind auch die C_3S -Kristalle sehr klein.

Ausscheidungen von Periklas MgO (Abb. 35) sind nicht ätzbar und bilden auf Grund ihrer Polierhärte im Anschliff stets ein Relief. MgO darf im Zement nur in geringer Menge vorliegen. Periklas kann einerseits von dolomitischem Rohmaterial stammen, andererseits auf die Wechselwirkung mit dem feuerfesten basischen Auskleidungsmaterial zurückzuführen sein.

Wenn man von freiem Kalk und Periklas absieht, beeinflussen die vier Komponenten C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF , wovon Trikalziumsilikat bei Portlandzementen die Hauptmenge stellt, später die Eigenschaften des Zementes, insbesondere die Härtung und Hydrationswärme (u. a. (26), (41), (54)).

Der unterschiedliche Aufbau des Zementes gegenüber dem feuerfesten basischen Material führt bei Kontaktnahme und Temperatureinwirkung selbstverständlich zu Reaktionen, die Verschleißvorgänge im Ausmauerungsmaterial eines Zementbrennofens einleiten. Nimmt der Verschleiß ein untragbares Ausmaß an, dann werden mineralogische Untersuchungen zur Klärung unentbehrlich sein, wobei die genaue Kenntnis des Aufbaues der Ausgangsmaterialien eine Bearbeitung wesentlich erleichtert, zumal jede Veränderung des Mineralbestandes eine spezifische Reaktion widerspiegelt.

Aus der Vielzahl der Fälle seien einige Beispiele herausgegriffen, um aufzuzeigen, welche Reaktionen stattfinden können und wie wertvoll mineralogische Untersuchungen gerade bei der Klärung derartiger Verschleißvorgänge mitunter sind. Zahlreiche Autoren (u. a. (2), (7), (14), (23), (28), (55), (57), (60)) haben sich schon mit diesen Problemen beschäftigt. Im Idealfall bildet sich auf dem Futter eines Drehofens ein Ansatz (siehe z. B. (53)), der einen gewissen Schutz des feuerfesten Baustoffes gegenüber dem darüberrollenden Klinker darstellt. Es wird dabei nicht nur der Wärmefluß im Stein günstig beeinflusst, sondern auch die Infiltrationstiefe von aus dem Klinker stammenden Phasen in das Futter wird gebremst. Solche Phasen verändern das ursprüngliche Steingefüge, indem sie sowohl die steinigen Mineralverbindungen umwandeln als auch den stets vorhandenen Porenraum auffüllen und dadurch die feuerseitig gelegene Steinzone weitgehend verdichten. Hand in Hand mit dieser Veränderung vollzieht sich in diesem Bereich auch ein Wechsel der ursprünglichen physikalischen Eigenschaftswerte der Steine. Zwischen den Periklasen des basischen feuerfesten Materials treten zementartige Mineralvergesellschaftungen auf, wobei neben leisten-

10466

360×

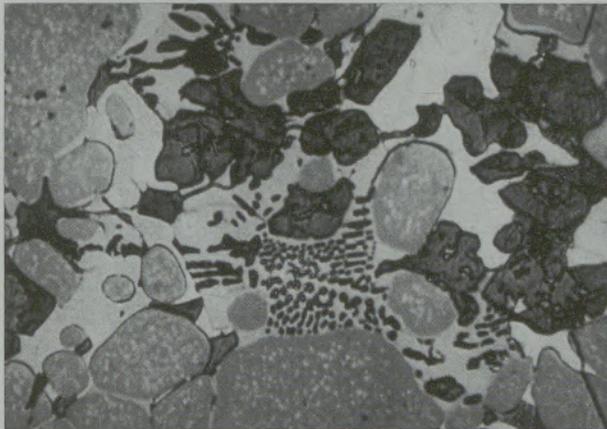


Abb. 36

H₂O

9202

1500×

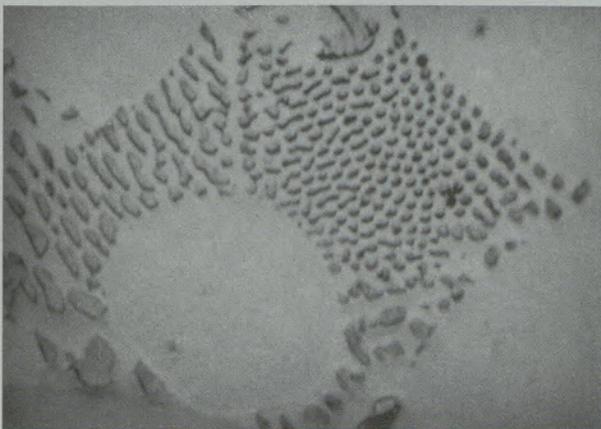


Abb. 37

17889

6×

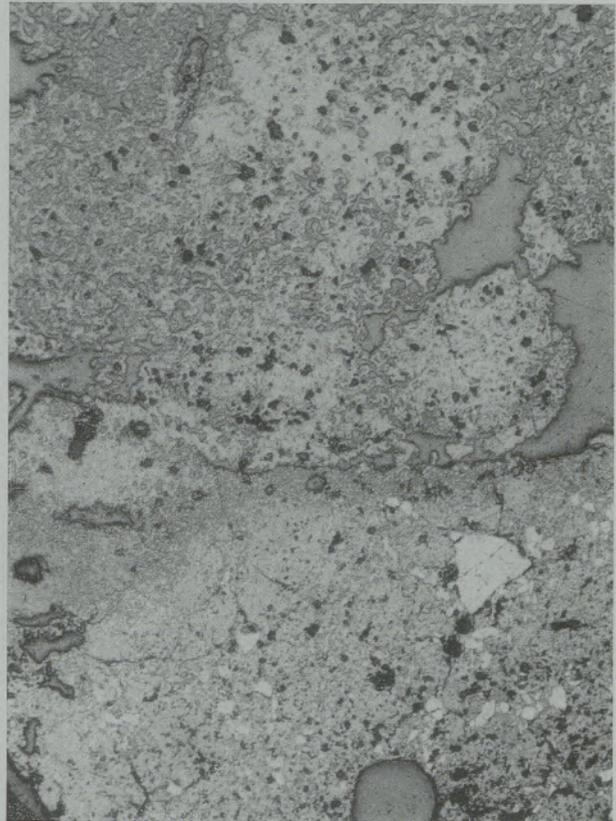


Abb. 38

förmigen bis isometrischen Aluminaausscheidungen häufig schöne eutektische Gefügebilder (Abb. 36 und 37) zu beobachten sind.

Durch das Auftreten dieser meist niedrigschmelzenden Phasen des Zementes im Stein wird natürlich feuerseitig die Feuerfestigkeit vermindert und der Abbau des Steines vorangetrieben. Die Abbaugeschwindigkeit ist dabei um so größer, je höher im jeweilig betrachteten Bereich die einwirkende Temperatur ist.

An der Schnittfläche eines mit Ansatz behafteten Futtersteines läßt sich schon bei relativ schwacher Vergrößerung die gegenseitige Beeinflussung erkennen, wenn auch die Kontaktgrenze noch relativ scharf erscheint (Abb. 38).

Das Mikrogefüge einer solchen Übergangszone zeigt mitunter die allmähliche Auflösung der Periklase in Richtung Ansatz (Abb. 39 bis 41), wobei im Ansatz sekundäre Ausscheidungen von skelettartigen Periklasen (Abb. 42) beobachtet werden können. Überschüssiges MgO innerhalb von C₃S-Kristallen des Ansatzes kristallisiert kristallographisch ausgerichtet und kleinkristallin in den C₃S-Individuen aus (Abb. 43).

Letztere Beobachtung kann vor allem dann gemacht werden, wenn erhöhte Temperatureinwirkung stattfand (47), denn gerade überhitzte Ansatzpartien zeigen auffallend große C₃S-Kristalle mit teilweise bevorzugter Hauptwachsrichtung

17894 17896 17898

140×

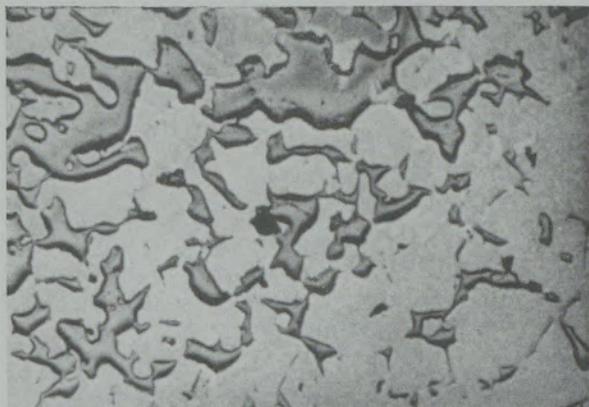
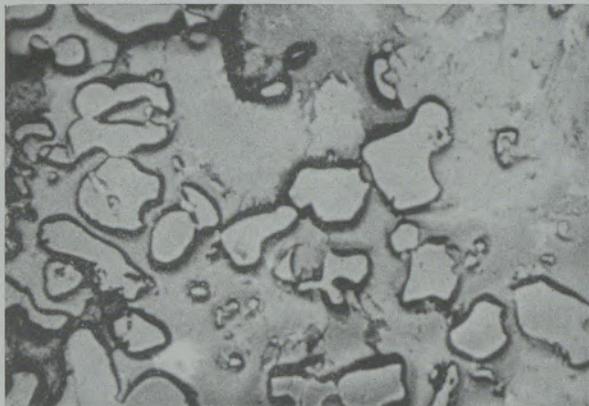
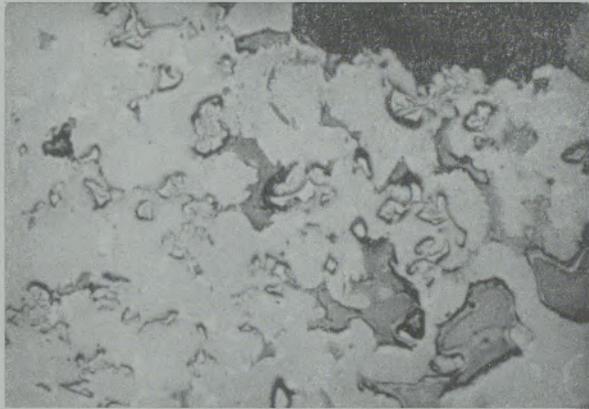


Abb. 39, 40, 41

13508

360×

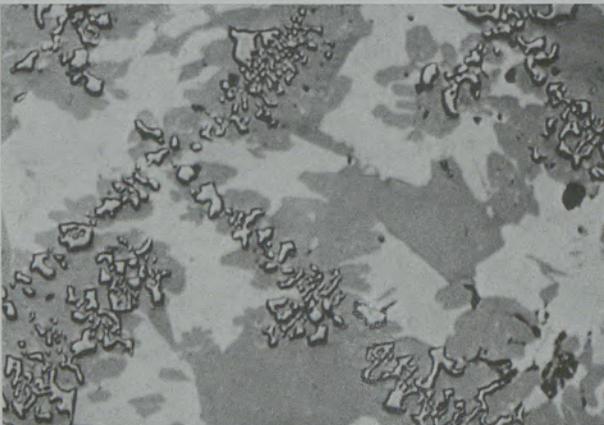


Abb. 42

13510

450×

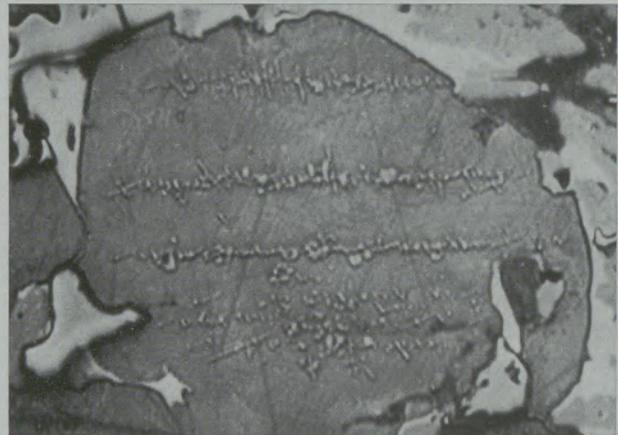


Abb. 43

senkrecht zur Feuerseite des Auskleidungsmaterials (Abb. 44).

Solche grobkristallinen C_3S -Kristalle sind sehr eindrucksvoll (Abb. 45 und 46) und wie von W. Polesnig (47) festgestellt wurde, sind sie stärker polysynthetisch verzwilligt und oberflächlich kommt es zu beginnendem Zerfall in C_2S und CaO . Die zwischen diesen Trikalziumsilikatafeln myrmekitartig ausgeschiedenen Sekundärperiklase lassen zusätzlich den Ein-

15490

6×

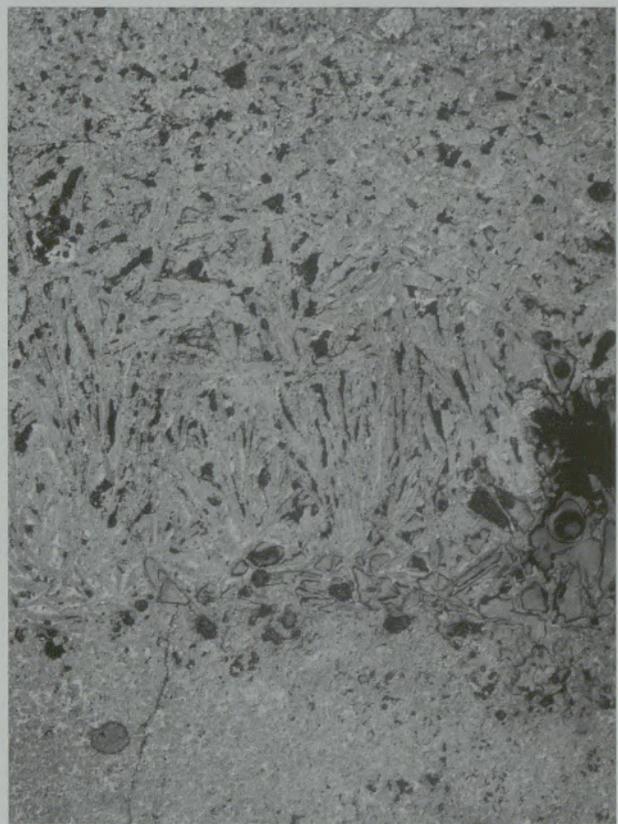


Abb. 44

15700



Abb. 45

13496



Abb. 46

fluß relativ hoher Temperatureinwirkungen ablesen (Abb. 47).

Wird die Temperaturbeeinflussung extrem hoch, dann treten im Ansatz bereits Fluidalstrukturen auf, die schon bei makroskopischer Betrachtung eines Anschnittstückes sehr gut abgelesen werden können (Abb. 48).

Die beschriebenen Extrembedingungen stellen selbstverständlich nur Einzelfälle dar, bei normalen Ofenfahrten sind die Wechselwirkungen gemildert, obzwar auch dabei unerwünscht hohe Verschleißraten auftreten können. Für das feuerfeste Material ist das Fehlen eines Ansatzes un-

180×

15701

290×



Abb. 47

180×

günstig, da durch die rollende Bewegung des Klinkers zusätzlich ein mechanischer Verschleiß wirksam werden kann. Darüber hinaus wird in einem solchen Fall die Wechselwirkung verstärkt. Bei einem blanken Futter ohne Ansatz erscheint die Oberfläche der feuerfesten Steine meist scharf begrenzt, und im Mikrogefüge zeigt sich eine glatte Abtragung der Periklase (Abb. 49). Die direkte Temperatureinwirkung fördert zudem die Sammelkristallisation, und die stark gewachsenen Periklase führen zu einer zusätzlichen Verdichtung des feuerseitigen Steingefüges. Sind in einem solchen Fall die Temperaturen überhöht, kommt es zu Längungstendenzen der Periklase nach (100) parallel dem Temperaturgefälle (67), wobei diese Thermoaxien mitunter sehr ausgeprägt sein können (Abb. 50).

Derartige Gefügeänderungen müssen gerade in Rotieröfen als ungünstig angesehen werden, da durch die Materialbewegung stets ein mehr oder minder starker Temperaturwechsel wirksam

15489



Abb. 48

10487

360×

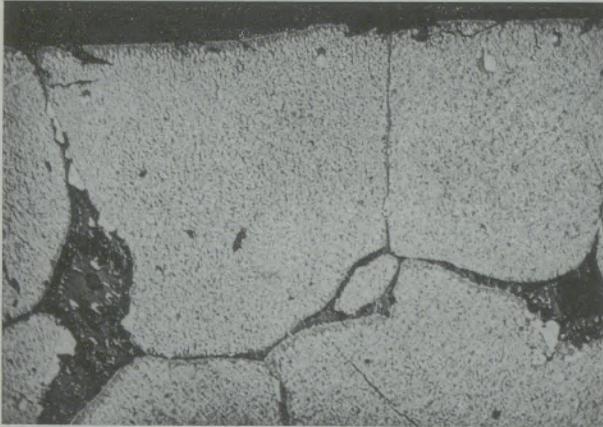


Abb. 49

10484

180×



Abb. 50

wird und dieser ein verdichtetes Gefüge durch Sprungbildungen und Abplatzungen haltbarkeitsvermindernd beeinflusst.

Natürlich sind solche verschleißfördernde Faktoren nicht nur im Bereich der Feuerseite wirksam, sondern auch im Steininneren können auf Grund von einwirkenden Fremdphasen zerstörende Reaktionen auftreten. In diesem Zusammenhang sind besonders die Alkalisulfate, die beispielsweise durch Alkalien in Rohmehl und Schwefel im Brennstoff in erhöhtem Ausmaß in den Ofen eingebracht werden können, anzuführen. Die Porigkeit der Steine gestattet ein relativ tiefes Eindringen in das Steingefüge und führt in Bereichen geringerer Temperatur zur Bildung von Kaliumeisensulfiden der Zusammensetzung $KFeS_2$ oder komplexer. Diese Verbindung setzt sich entlang von Sprüngen oder in Porenräumen ab (Abb. 51) und bewirkt Auflockerungen des Steingefüges. Auch steineigene Mineralphasen werden dabei gern in Mitleidenschaft gezogen, so ist beispielsweise bei chromerzhaltigen Steinen das Chromitkorn gefährdet, da je nach Einwirkungsgrad von der Kornoberfläche ein Abbau erfolgt, der eine Zunahme an

Porosität, vor allem durch Zerlegung in würfelige Einzelteilchen, herbeiführt (Abb. 52 und 53).

Die Voraussetzung für die Bildung von Sulfiden ist das Vorherrschen einer reduzierenden Atmosphäre, die bei schärferen Brennbedingungen fast immer gegeben ist. Da zwischenzeitlich jedoch stets oxidierende Verhältnisse herrschen, so etwa bei Ofenstillständen, wird die Gelegenheit zu einem Schwefelabbrand geboten, wodurch es zu Treiberscheinungen und damit verbundenen starken Rißbildungen (60) im Stein kommen kann (Abb. 54). Beim Abbrand bildet sich Kaliumsulfat, welches teilweise mit den Silikatphasen des Steines unter Bildung von Kalium-Kalzium-Silikaten reagiert. Das dabei freiwerdende SO_3 tritt mit den Periklasen in Wechselwirkung (36), (45), (49), wobei $MgSO_4$ entsteht (Abb. 55). All diese Reaktionen geben Anlaß zu weiteren Gefügelockerungen und damit zu rascherem Verschleiß.

Mit diesen Beispielen sind einige mögliche Wechselbeziehungen zwischen feuerfesten Baustoffen und dem Zement aufgezeigt worden. Keinesfalls sind damit alle Verschleißmöglichkeiten erfaßt, doch dürfte diese Auswahl gezeigt haben, daß die beiden in die Betrachtungen einbezogenen Materialien einander wie Partner brauchen, indem die Herstellung des Zementes unter den derzeit gegebenen Bedingungen nur durch Einsatz von basischem feuerfestem Material möglich ist, daß aber andererseits bei den herrschenden Betriebsbedingungen Reaktionen auftreten, die zu gegenseitigen, oft stark verschleißfördernden Einflüssen führen und so die Partner zu Kontrahenten werden.

Abschließend sei noch festgehalten, daß die in der Arbeit angeführten Literaturhinweise keinesfalls Anspruch auf Vollständigkeit haben. Es wurden jedoch vorwiegend Hinweise auf solche Arbeiten gegeben, die selbst wiederum zahlreiche Literaturzitate vermitteln.

9038

360×



Abb. 51

10885

280 ×

6274

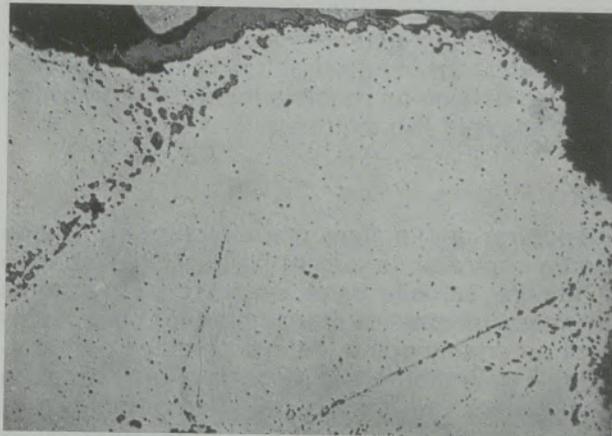


Abb. 52

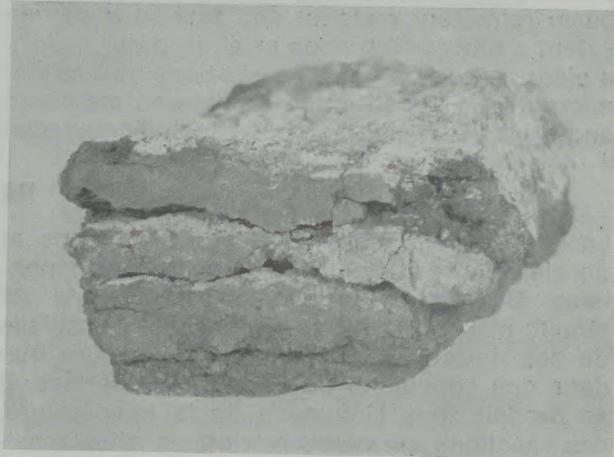


Abb. 54

10886

760 ×

10882

180 ×

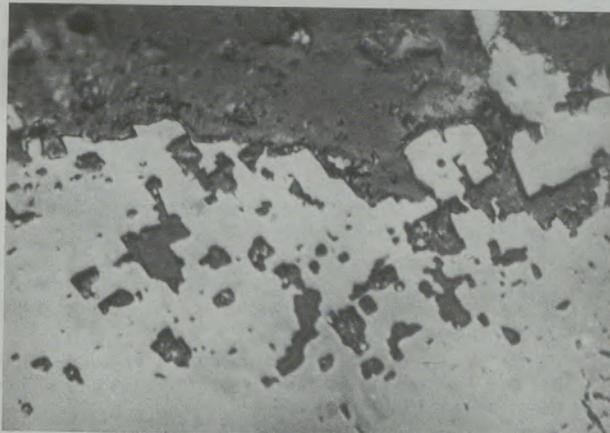


Abb. 53

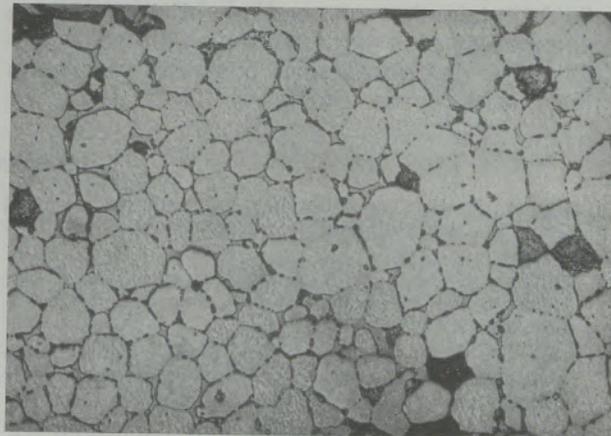


Abb. 55

Zusammenfassung

Basisches feuerfestes Material und Zement weisen in ihrem Mikrogefüge grundlegende Unterschiede auf. Die Gegenüberstellung der Gefügearten und der einzelnen kristallinen Phasen in diesen beiden Materialien läßt ableiten, daß bei entsprechendem Kontakt Reaktionen unter Temperatureinfluß wirksam werden, die wesentlichen Einfluß auf den Verschleiß des feuerfesten Materials nehmen können. Auf Grund der in der Zementindustrie vorliegenden Tendenz, die Brennaggregate immer forciert zu betreiben, werden an das feuerfeste Material zunehmend größere Anforderungen gestellt, weshalb der Einsatz von basischen feuerfesten Baustoffen immer mehr an Interesse gewinnt. Es wurde ver-

sucht aufzuzeigen, daß trotz des weitgehend konträren Aufbaues der Zement derzeit nicht ohne basisches Feuerfestmaterial erzeugt werden kann und gewissermaßen eine Partnerschaft vorliegt. Um diese Zusammenhänge herauszuarbeiten, wurde anhand von Mikrobildern der Aufbau von Sintermagnesia und daraus hergestellter Steine unter Einbeziehung von Spezialsteinen mit Chromerzeinsatz vorgeführt und diesem der Aufbau von Zementrohmehl und Zement gegenübergestellt. Darüber hinaus sollten einige Untersuchungsergebnisse an in Einsatz gestandenen feuerfesten Baustoffen Hinweise auf mögliche Wechselwirkungen zwischen den beiden besprochenen Materialien geben.

Summary

Basic refractory material and cement have basic differences in their micro structures. A comparison between the types of structure and the various crystalline phases of those two materials leads to the assumption that by certain contacting and affect of temperature reactions occur which can essentially influence

the wear of the refractory material. Due to the tendency in the cement industry to firing at higher temperatures the requirements for basic refractory materials increase constantly which makes the use of basic refractory materials of growing interest. It was tried to prove that inspite of the obviously contrary compound it is not

possible actually to produce cement without basic refractory material and that to a certain extent a partnership does exist. In order to give a clear picture on those co-relations on basis of micrographs the structure of sintered magnesia and brick produced thereof by including special

brick with chrome ore was demonstrated and a comparison was made to the microstructure of cement raw mix and cement. Furthermore a few test results on used refractory materials should give indications on possible interactions between the discussed two materials.

Résumé

La microstructure des réfractaires basiques et du ciment présente des différences fondamentales. D'après la comparaison des types de structure et des différentes phases cristallines de ces deux matériaux, on peut conclure que dans des conditions de contact appropriées, il se produit sous l'influence de la température, des réactions qui peuvent avoir un effet considérable sur l'usure du réfractaire. En raison de la tendance de l'industrie de la cimenterie de forcer de plus en plus la marche de ses appareils de calcination, on pose aux réfractaires des exigences de plus en plus élevées, de sorte que l'utilisation des réfractaires basiques suscite un intérêt sans cesse croissant. On a tenté de

démontrer que, malgré une structure en grande partie contraire, le ciment ne peut être fabriqué à l'heure actuelle sans emploi de réfractaires basiques, et que ces deux matériaux se comportent à certains points de vue comme des partenaires. Pour mettre ces rapports en évidence, on a présenté, au moyen de micrographies, les structures de magnésie frittée et de réfractaires obtenus à partir de celle-ci, en se servant de réfractaires spéciaux contenant de la chromite, et on les a comparées à la structure du ciment avant et après calcination. De plus, certains résultats d'examens de briques après service ont donné des indications sur les interactions possibles entre les deux matériaux étudiés.

Literaturverzeichnis

1. Bogue, R. H.: The Chemistry of Portland Cement; Book Division Reinhold Publishing Corp., New York (1955).
2. Brisbane, S. M., u. R. R. Segnit: The attack on refractories in the rotary cement kiln; Trans. Brit. Ceram. Soc. **56** (1957), S. 237–252.
3. Buist, D. S., u. J. R. Gelsthorpe: Solid-liquid reactions and brick/clinker adhesion in rotary cement kilns; Brit. Ceram. Soc. (1968), Vol. 4, S. 255–273.
4. Calleja, J., u. F. Paris: Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung der Klinkerstruktur des Portlandzementes; Rev. de Cienc. Apl. **20** (1967), H. 5, S. 405–413.
5. Chromy, St.: Petrographie der Portlandzementklinker; Silikaty Praha **9** (1965), S. 279–293.
6. Debenham, W. S.: Entwicklung auf dem Gebiet basischer Steine in den USA; Tonind. Ztg. **91** (1967), Nr. 7, S. 300–306.
7. Derie, R.: Änderungen an einem Chrom-Magnesitstein nach 60 Tagen Drehofenbetrieb; Zement - Kalk - Gips **22** (1969), Nr. 6, S. 265–270.
8. D. P. 1 257 655 vom 21. April 1965 (28. Dezember 1967): „Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Magnesit-chrom- und Chrommagnesitsteinen.“
9. Dreser, M. L. van: An epoch in basic refractories; Blast furnace and steelplant, April 1964, S. 3–7.
10. Ellson, D. B., u. J. H. Weymouth: The etching of portland cement clinker; Chemical research laboratories technical paper No. 5; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Australia, Melbourne (1968).
11. Eusner, G. R.: Stand der basischen feuerbeständigen Technologie; Journ. Metals **14** (1962), S. 218–224.
12. Freund, H.: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band IV, Teil 3; Umschau-Verlag, Frankfurt am Main (1965), S. 337–389. (F. Trojer: Zur Mikroskopie des Portlandzementklinkers und seiner Rohstoffe.)
13. Friedrich, F.: Beiträge über das Gefüge von Spatlagerstätten, IV. Teil; Radex-Rundschau, H. 3 (1969), S. 561–562.
14. Forest, J.: Beitrag zur Kenntnis der Kontaktreaktionen in Zementdrehöfen zwischen den Zementklinkern und der Ofenauskleidung; Silicates Ind. **21** (1961), S. 581–586.
15. Gille, F.: Zur Mikroskopie des Zementes; Zement - Kalk - Gips **18** (1955), S. 128–138.
16. Gille, F., J. Dreizler, K. Grade, H. Krämer u. E. Woermann: Mikroskopie des Zementklinkers; Bildatlas, Verein deutscher Zementwerke e. V., Betonverlag GmbH, Düsseldorf (1965).
17. Gilpin, W. C., u. N. Heasman: Neuere Entwicklungen bei der Herstellung von Seewassermagnesia; Refractories Journ. **6** (1963), S. 214.
18. Gründer, W.: Aufbereitungskunde; Bd. 1, 2. Auflage; Hübener-Verlag, Goslar (1965).
19. Gugel, E.: Die feuerfesten Baustoffe; Keram. Ztschr. **16** (1964), Nr. 12, S. 773–778.
20. Halm, L.: Feuerfeste Stoffe der Zukunft in der Eisenhüttenindustrie; Bull. Soc. Franc. Ceram., Nr. **64** (1964), S. 3–11.
21. Harders, F., u. S. Kienow: Feuerfestkunde – Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe; Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg (1960).
22. Hicks, J. H.: Recent and future developments in basic refractories; Vol. 19, Electric Furnace Proceedings, AIME (1961).
23. Hums, D., K. J. Leers u. K. Niesel: Zur Zerstörung von Magnesiachromsteinen in der Sinterzone von Zementdrehöfen; Tonind. Ztg. **92** (1968), H. 6, S. 212–216.
24. Insley, H., u. D. von Frechette: Microscopy of Ceramics and Cement; Academic Press, New York (1955).
25. Ionescu, T. D., u. A. Braniski: Gewinnung von Magnesiumoxid aus dem Meerwasser; Studii Cercetari Metalurgie **7** (1962), S. 457–463.
26. Keil, F.: Gedanken zur Theorie der hydraulischen Erhärtung; Zement - Kalk - Gips **20** (1967), S. 201–213.
27. Keil, F.: Zement-Herstellung und Eigenschaften; Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York (1971).
28. Kienow, S., u. M. Seeger: Die Zerstörung basischer Steine in der Sinterzone in Zementdrehöfen durch Alkalien, Sulfate und Vanadinverbindungen; Zement - Kalk - Gips **19** (1966), S. 555–560.
29. Konopicky, K.: Feuerfeste Baustoffe – Herstellung und Verwendung; Verlag Stahleisen G.m.b.H., Düsseldorf (1957).

30. Konopicky, K.: Entwicklungstendenzen bei feuerfesten Baustoffen; *Keram. Zeitschr.* **18** (1966), Nr. 11, S. 801–805, u. Nr. 12, S. 877–879.
31. Konopicky, K.: Feuerfeste Erzeugnisse – gestern, heute und morgen; *Gas-Wärme International* **19** (1970), Nr. 4, S. 137–144.
32. Konopicky, K., u. F. Trojer: Der chemische und mineralogische Aufbau der feuerfesten Magnesitmassen; *Radex-Rundschau*, H. 1/2 (1947), S. 3–15.
33. Krämer, H.: Klinkerungleichgewichte und ihre Ursachen; *Zement - Kalk - Gips* **10** (1957), H. 8, S. 305–314.
34. Krämer, H.: Optische quantitative Phasenbestimmung in Klinkern und Zementen; *Zement - Kalk - Gips* **14** (1961), H. 5, S. 207–212.
35. Kühl, H.: *Zement-Chemie*, 3 Bände; VEB-Verlag Technik, Berlin (1958).
36. Kuropka, H.: Korrosionswirkung schwefeloxidhaltiger Gase auf mineralische Baustoffe bei 380–500 °C; *Brennstoff - Wärme - Kraft* **17** (1965), Nr. 5, S. 246–248.
37. Lanser, P.: Schmelzmagnesia; *Radex-Rundschau*, H. 5/6 (1948), S. 96–97.
38. Lehmann, W., J. Wührer u. W. Lahl: Das Brennverhalten von Kalksteinen aus verschiedenen geologischen Formationen; *Tonind. Ztg.* **82** (1958), S. 434–440, 486–489 u. 542–546.
39. Lehmann, H., F. W. Locher u. P. Thormann: Der Einfluß der Kalksteingröße auf die Klinkermineralbildung im Temperaturbereich von 850 °C bis 1450 °C; *Tonind. Ztg.* **88** (1964), H. 21/22, S. 489–498, u. H. 23/24, S. 537–547.
40. Ludwig, R.: Der Einfluß mineralogischer und physikalischer Rohmehleigenschaften auf das Brennverhalten im Drehofenbetrieb; *Tonind. Ztg.* **90** (1966), Nr. 10, S. 466–471.
41. Ludwig, U.: Über das Erstarren und Erhärten von Zementen; *Tonind. Ztg.* **96** (1972), Nr. 4, S. 85–92.
42. Majdič, A., u. H. E. Schwiete: Über die Ansatzbildung im Drehofen; *Zement - Kalk - Gips*, H. 3 (1959), S. 89–101.
43. Majdič, A., u. H. E. Schwiete: Haftfestigkeit des Zementklinkeransatzes auf basischen feuerfesten Steinen; *Zement - Kalk - Gips*, H. 2 (1962), S. 45–51.
44. Mörtl, G., N. Skalla, A. Weidner u. W. Zednicek: Chromerzhaltige Steine mit hoher mechanischer Festigkeit und Simultansinter; *Radex-Rundschau*, H. 4 (1965), S. 559–576.
45. Mörtl, G., u. W. Zednicek: Über den Verschleiß von basischen Steinen in Regeneratorgitterungen von Glaswannen und SM-Öfen; *Radex-Rundschau*, H. 1 (1965), S. 406–417.
46. Musgnug, G.: Ansatzbildung im Zementdrehofen und Futterhaltbarkeit; *Zement - Kalk - Gips*, H. 3 (1948), S. 41–46.
47. Polesnig, W.: Mikroskopische Untersuchungen von lokal stark überhitzten Portlandzement-Klinkeransatzproben aus Zementgroßdrehöfen; *Radex-Rundschau*, H. 4/5 (1968), S. 342–348.
48. Quittkat, W.: Die Phasenunbildungsvorgänge beim Zementklinkerbrennen aus Rohmehlen mit Branntkalk-, Kalkhydrat- und Kalksteinkomponente und ihre Bedeutung für den technischen Brennprozeß; *Tonind. Ztg.* **89** (1965), Nr. 15/16, S. 351–365.
49. Rasch, R.: Beitrag zum Sulfatangriff auf feuerfeste Baustoffe; *Glas-Email-Keramo-Technik* **21** (1970), H. 3, S. 81–85.
50. Rigby, G. R.: Basische feuerfeste Steine – eine Übersicht; *Ceram. Bull.* **41** (1962), H. 7, S. 456–459.
51. Schreiter, P., u. P. Greuling: Über Portlandzementklinkerparagenesen und ihre Anwendbarkeit zur Qualitätsüberwachung im Zementwerk; *Silikattechnik* **16** (1965), H. 5, S. 143–146.
52. Siebel, J.: Beitrag zur Flotation des Magnesits; *Zeitschr. f. Erzbergbau und Metallhüttenwesen* **15** (1962), S. 570–577.
53. Spangenberg, K.: Physikalisch-chemische Vorgänge im Magnesitfutter der Sinterzone von Drehöfen; *Zement - Kalk - Gips* **4** (1951), S. 317–322.
54. Strassen, H. zur: Die chemischen Reaktionen bei der Zementerhärtung; *Tagungsberichte der Zementindustrie*, H. 17 (1958); *Vorträge auf der Arbeitstagung am 28./29. Oktober 1957 in Düsseldorf*, S. 7–26.
55. Sundius, N.: Reaktionen und Veränderungen an der Grenzfläche zwischen Klinker und Futter in Zementdrehöfen; *Zement - Kalk - Gips* **6** (1953), H. 1, S. 1–8.
56. Thormann, P.: Über die Bedeutung der getrennten Vermahlung von Kalkmergel und Sand für die Klinkermineralbildung beim Zementbrennen; *Tonind. Ztg.* **92** (1968), Nr. 1, S. 7–11.
57. Treffner, W.: Discussion notes to: Deterioration of cement rotary kiln linings by alkali sulfides and sulfates; *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **47** (1968), Nr. 7, S. 634–636.
58. Trojer, F.: Schlüsse aus mikroskopischen Untersuchungen von Klinkern; *Zement - Kalk - Gips* **6** (1953), S. 312–316.
59. Trojer, F.: Zur Sammelkristallisation des Periklases; *Radex-Rundschau*, H. 6 (1956), S. 286–293.
60. Trojer, F.: Futterzerstörungen durch Alkalisulfid- und Sulfatphasen im Zement-Rotierofen; *Radex-Rundschau*, H. 2 (1961), S. 546–552.
61. Trojer, F.: Zur Mikroskopie des Portlandzementklinkers und seiner Rohstoffe (siehe Lit. 12); *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Umschau-Verlag, Frankfurt am Main (1965), S. 337–389.
62. Trojer, F.: Der gegenwärtige Stand des Phasenaufbaues der Portlandzementklinker; *Zement - Kalk - Gips*, H. 5 (1966), S. 207–215.
63. Trojer, F., u. K. Konopicky: Die Kristallisationsformen von Magnesiumferrit bei Ausscheidung im festen Zustand; *Radex-Rundschau*, H. 7/8 (1948), S. 149–153.
64. White, J.: Recent research in refractories at University of Sheffield; *Refractories Journ.* **36** (1960), S. 60–73.
65. White, J., u. C. Richmond: Neueste Entwicklungen in der Forschung auf dem basischen Feuerfestgebiet; *Refract. Journ.* **46** (1970), Nr. 9, S. 6–18, Nr. 10, S. 6–8, 11–13 u. 16–18.
66. Weiss, V.: Besonderheiten der Magnesitaufbereitung und die Entwicklung in Radenthein; *Radex-Rundschau*, H. 4 (1966), S. 258–266.
67. Zednicek, W.: Orientierte Periklaslängungen in gebrauchten feuerfesten basischen Steinen; *Radex-Rundschau*, H. 2 (1956), S. 80–86.
68. Zednicek, W.: Die Qualitätsbeurteilung von Simultansintern; *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Suppl. I* (1967), S. 29–46.

(Die Abbildungen 38–47 Foto W. Polesnig, Abbildung 54 Foto F. Trojer)

DK 621.365.2 : 669.182.2

DEC K 261

Der Zusammenhang zwischen den elektrotechnischen und wärmetechnischen Grundlagen bei Hochleistungs-Elektrolichtbogenöfen*

Von H. Ottmar, A. Oerter und D. Ameling, Bous.

Beschreibung der elektrotechnischen Grundlagen anhand des Kreisdiagrammes; Strahlungsgröße RE als Kennzeichnung für den Zusammenhang zwischen wärmetechnischen und elektrotechnischen Bedingungen; Versuche zur Überprüfung des Strahlungsfaktors RE; Überlegungen zur Auslegung von Elektrolichtbogenöfen.

Description of the electrotechnical principles on basis of the circle diagram; radiation value RE as indicator for the relation between thermotechnical and electrotechnical conditions; tests for investigations on the radiation factor RE; comments on the construction of electric arc furnaces.

Description des paramètres électrotechniques d'après des diagrammes circulaires; facteur de rayonnement RE en tant que caractéristique de la relation entre les conditions thermotechniques et électrotechniques; essais de vérification du facteur de rayonnement RE; considérations sur le tracé des fours à arc.

In den letzten Jahren hat sich der Elektrolichtbogenofen einen festen Platz auch auf dem Gebiet der Massenstahlerzeugung erobert. Mini- und Midistahlwerke haben den dem Lichtbogenofen anhaftenden „Makel“ einer Unwirtschaftlichkeit, die insbesondere durch hohe Energiekosten verursacht würde, inzwischen weitgehend getilgt. Der sogenannte Hochleistungs-Elektrolichtbogenofen wird seinen eben begonnenen Aufstieg als „Schrotteinschmelzmaschine“ weiterführen. Er könnte sogar eines Tages im Verbund mit einer neuen Verfahrenstechnik – der Direktreduktion von Eisenerzen und dem Einsatz dieses Materials – die Erzeugungsrouten Hochofen–Sauerstoffblaskonverter ablösen. Die neue Erzeugungsrouten Direktreduktion–Elektrolichtbogenofen scheint heute schon selbst mit relativ kleinen Erzeugungseinheiten wirtschaftlicher als die zuerst genannte Route zu sein. Bei der Route Hochofen–LD vermag kaum jemand eine wirkliche Grenze in der Größe der Erzeugungseinheiten anzugeben. Von Hochofen mit Gestelldurchmessern von 14 m und von LD-Konvertern mit 400 t Fassungsvermögen wagte man vor zehn Jahren kaum zu träumen. Heute kann niemand mit Sicherheit ausschließen, daß eine ähnliche Entwicklung nicht auch die neue Erzeugungslinie durchlaufen wird, die auf dem Teilgebiet der Direktreduktion erst am Anfang ist und auf dem Teilgebiet des Hochleistungssofens doch schon das Anfangsstadium überwunden hat.

Die Grenzen des Hochleistungs-Elektrolichtbogenofens sind zur Zeit zumindest noch durch die örtlich vorhandenen Netze, durch die Belastbarkeit der lieferbaren Elektroden und durch die Eigenschaften der verfügbaren feuerfesten Baustoffe gegeben.

Wenn der Elektrolichtbogenofen seinen begonnenen Weg konsequent weitergehen soll, dann bleibt es dem ihn betreibenden Metallurgen nicht erspart, sich mit Rücksicht auf den Verschleiß der feuerfesten Zustellung eingehend mit den elektrotechnischen und wärmetechnischen Problemen auseinanderzusetzen. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher versucht werden, diese Zusammenhänge, die bereits an anderer Stelle (1) dargestellt wurden, noch einmal aufzuzeigen.

Elektrotechnische Grundlagen

Die gemeinsame Abstimmung der elektrischen Kennwerte eines Lichtbogenofens ist von wesentlicher Bedeutung. Seine optimale Funktion kann der Lichtbogenofen nur bei genauer Einstellung jeweils richtiger Werte während des Schmelzverlaufs erreichen.

Die nun folgende Darstellung der maßgebenden Größen soll hier auf das notwendigste Maß beschränkt werden. Außerdem ist in den zugrunde gelegten Ableitungen eine Reihe von Vereinfachungen vorgenommen worden, um den Zusammenhang klar und übersichtlich aufzeigen zu können.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen.

Das Kreisdiagramm als Ortskurve des Stromvektors enthält Abb. 1 a. Die Kreisform entsteht durch den im Wechselstromkreis vorhandenen konstanten Blindwiderstand „ X_{ges} “ und den veränderlichen Ohm'schen Widerstand des Lichtbogens „ R_{Li} “. Der Lichtbogenwiderstand kann Werte von $R_{Li} = \infty$ annehmen, wenn der Lichtbogen noch nicht gezündet hat, und $R_{Li} = 0$, wenn die Elektroden beim Kurzschluß in das Bad tauchen.

* Vorgetragen auf einer Tagung von Elektrostahlwerkern aus Deutschland, Holland, Österreich und der Schweiz vom 25. bis 28. Oktober 1972 in Zürich.

Tabelle 1

Zusammenstellung der verwendeten und abgeleiteten Gleichungen

Beziehung	Gleichung	Bedeutung
[1]	$P_s = \sqrt{3} U I$	Scheinleistung
[2]	$P_W = \sqrt{3} U I \cos \varphi$	Wirkleistung
[3]	$P_B = \sqrt{3} U I \sin \varphi$	Blindleistung
[4]	$P_{W \max} = \frac{U^2}{2 X_{ges}}$	maximale Wirkleistung
[5]	$P_{B \max} = \frac{U^2}{X_{ges}}$	maximale Blindleistung
[6]	$P_{s (0,866 \cos \varphi)} = P_{W \max} = \frac{U^2}{2 X_{ges}}$	Betrag Scheinleistung = Betrag maximale Wirkleistung
[7]	$U = \sqrt{P_s \cdot 2 X_{ges}}$	Sekundärspannung
[8]	$I = \frac{P_s}{\sqrt{3} U}$	Sekundärstromstärke
[9]	$I_{(0,866 \cos \varphi)} = \frac{U}{2 X_{ges} \sqrt{3}}$	Sekundärstromstärke bei $\cos \varphi = 0,866$
[10]	$I_{(0,866 \cos \varphi)} = \sqrt{\frac{P_s}{6 X_{ges}}}$	Sekundärstromstärke bei $\cos \varphi = 0,866$
[11]	$I_{\max} = 1,25 I_{(0,866 \cos \varphi)}$	maximale Sekundärstromstärke
[12]	„RE“ = $P_{Li} \cdot U_{Li}$	Strahlungsgröße „RE“
[13]	$P_{Li} = c U^2$	Lichtbogenleistung
[14]	„RE“ = $c U^3$	Strahlungsgröße „RE“
[15]	$\frac{\text{spez. Einschmelzstromverbrauch}}{\text{spez. Trafoleistung} \cdot \phi \varphi_{\text{Einschmelzen}}} =$	Einschmelzzeit
[16]	„RE“ _{Wand} = $c \cdot \frac{U^3}{a^2}$	Strahlungsgröße „RE“ _{Wand}
[17]	$a = \frac{D}{2} - \frac{d}{2} - W$	Abstand vom Elektrodenteilkreis bis zur Ausmauerung
[18]	$D = 2 \left(\sqrt{\frac{c}{RE_W} \cdot U^3 + \frac{d}{2} + W} \right) = f(U^{1,5})$	Kesseldurchmesser

Zeichenerklärung

Zeichen	Bedeutung
U	Verkettete Spannung in Volt (V)
U _o	Nullpunktspannung in Volt (V)
U _{Li}	Lichtbogenleistung in Volt (V)
I	Strom in Ampere (A)
I _W	Wirkstrom in Ampere (A)
I _B	Blindstrom in Ampere (A)
P _s	Scheinleistung in Voltampere (VA)
P _B	Blindleistung in Voltampere reactance (Var)
P _W	Wirkleistung in Watt (W)
P _{Li}	Lichtbogenleistung in Watt (W)
X _{ges}	Gesamtinduktiver Widerstand in Ohm
RE	Strahlungsgröße des Lichtbogens
RE _W	An der Ofenwand wirksame Strahlung = Wärmebelastung der Wandzustellung
D	Lichter Kesseldurchmesser in m
d	Elektroden-Teilkreisdurchmesser
W	Ausmauerungs-Wandstärke
a	Abstand vom Elektrodenteilkreis bis zur Ausmauerung

Abb. 1 b zeigt das vereinfachte Ersatzschaltbild dieses Stromkreises. Im Blindwiderstand X_{ges} sind alle Einzelreaktanzen der Anlage — die Reaktanz des Transformators, der Hochstromleitungen einschließlich der Elektroden, die Betriebsreaktanz und die vom Netz übertragene Reaktanz — zusammengefaßt. Der Ohm'sche Widerstand R_A umfaßt alle Einzelwiderstände der Anlage, nämlich die des Transformators und der Hochstromleitungen einschließlich der Elektroden, jedoch nicht die des Lichtbogens.

Im Teilbild 1 a hat irgendein beliebiger Strom I, der durch die Größe des Lichtbogenwiderstandes bei gegebener Spannung festgelegt ist, die Wirkkomponente I_W = I · cos φ und die Blindkomponente I_B = I · sin φ.

Diese an sich recht einfachen Grundlagen stoßen beim Nichtelektrotechniker immer wieder auf Verständnisschwierigkeiten. Unterzieht man sich allerdings einmal der Mühe, einen Kreis-

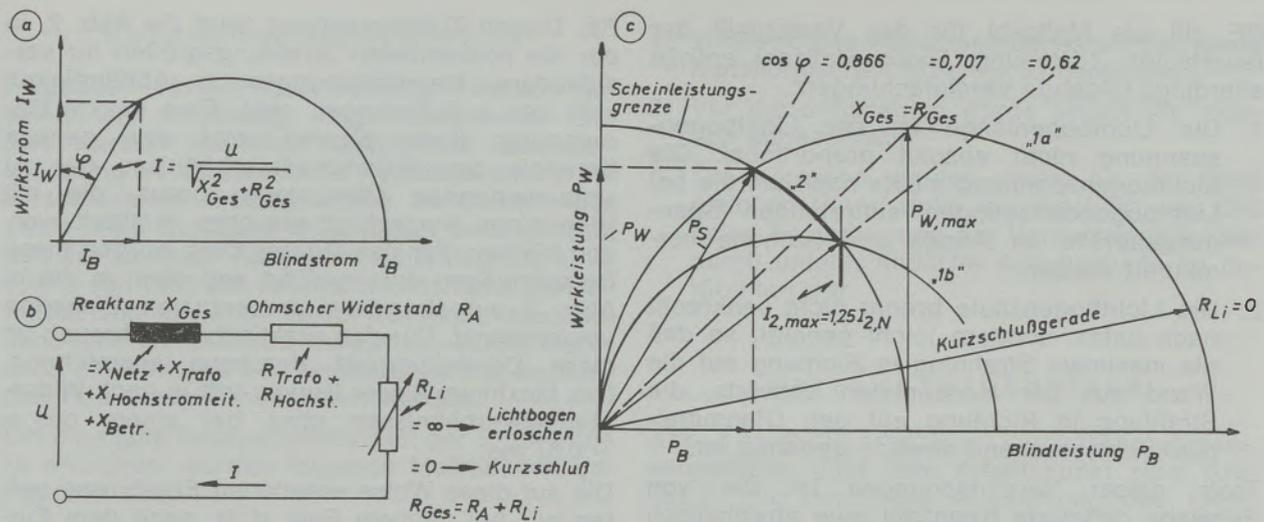


Abb. 1

Kreisdiagramm des Stromes (a), vereinfachtes Ersatzschaltbild (b) und Kreisdiagramm der Leistung (c) von Lichtbogenöfen (schematisch)

bogen als Ortskurve für den Strom I mit beliebigen Werten zwischen $R = 0$ und $R = \infty$ bei konstanter Reaktanz und konstanter Spannung durchzurechnen, dann werden die Zusammenhänge, die von E. Kluss (2) ausführlich beschrieben wurden, sofort deutlich: Es handelt sich um eine spezielle Form der vektoriellen Kreisgleichung.

Durch Multiplikation der Stromwerte mit dem Spannungswert U erhält man die Leistungswerte: die Scheinleistung P_S , die Wirkleistung P_W und die Blindleistung P_B . Diese Zusammenhänge können unter Verwendung der verketteten Spannung und des Faktors $1/3$ auch auf den Drehstromkreis übertragen werden. Das führt zu den Gleichungen [1], [2] und [3] in Tabelle 1.

Im Teilbild 1c stellt der Kreisbogen „1a“ den Ortsvektor der Scheinleistung für beliebige Arbeitspunkte bei einer vorgegebenen Spannung dar. Setzt man voraus, daß der Transformator seine höchste Wirkleistung bei einem $\cos \varphi = 0,866$, der etwa die Grenze des stabilen Lichtbogens bildet, abgeben soll, so entspricht dieser Arbeitspunkt auf der höchsten Sekundärspannung gerade der maximalen Scheinleistung des Ofentransformators. Der Kreisbogen „2“ um den Koordinatenursprung ergibt dann die Scheinleistungsgrenze des Ofentransformators für alle niedrigeren Spannungsstufen, bis diejenige Spannungsstufe erreicht ist, für die der Kreisbogen „1b“ gilt. Bei konstanter Scheinleistung muß der zugehörige Sekundärstrom auf das 1,25fache des Nennsekundärstroms erhöht werden, um diesen Arbeitspunkt erreichen zu können.

Aus der Gleichung [2] für die Wirkleistung lassen sich die Gleichungen [4] und [5] für die maximale Wirkleistung und die maximale Blindleistung dieses Kreisbogens ableiten. Die maxi-

male theoretische Wirkleistung eines Kreisbogens ist erreicht, wenn Gesamt-Reaktanz und Gesamt-Ohm'scher Widerstand gleich groß sind. Die maximale theoretische Blindleistung ist gegeben, wenn R_{ges} gleich Null ist. Wegen der getroffenen Festlegung, daß die maximale Scheinleistung gerade der maximalen Wirkleistung entsprechen soll, ist der Arbeitspunkt mit der maximalen Wirkleistung im Betrieb allerdings nicht realisierbar. Die Gleichung [4] gestattet jedoch bei einer gegebenen Gesamt-Reaktanz der Anlage die Ermittlung der zugehörigen Sekundärspannung; während die Gleichung [5] die theoretische Kurzschluß-Blindleistung als Durchmesser des Kreisbogens angibt. Die tatsächliche Kurzschlußleistung, entsprechend der in Abb. 1c eingezeichneten Kurzschlußgeraden, wird jedoch durch den verbleibenden Ohm'schen Widerstand der Anlage bestimmt. Die Gleichung [6] gestattet eine Kontrolle von vorhandenen Ofenanlagen, während die Gleichung [7] für die Auslegung von neuen Anlagen verwendet werden kann, wie noch gezeigt werden wird. In beiden Fällen ist jedoch eine möglichst genaue Kenntnis der vorhandenen bzw. der zu erwartenden Reaktanzen unumgänglich.

Zusammenhang zwischen wärmetechnischen und elektrotechnischen Bedingungen

Der Zusammenhang zwischen den wärmetechnischen und elektrotechnischen Bedingungen soll hier anhand der von W. E. Schwabe definierten Strahlungsgröße „RE“ behandelt werden (3). Die vom Lichtbogen ausgehende Strahlung ist der im Lichtbogen umgesetzten Wirkleistung P_{Li} und der Lichtbogenlänge direkt proportional. Ein Maß für die Lichtbogenlänge ist die Lichtbogenlänge; damit ist

$$RE = P_{Li} \cdot U_{Li} \quad [12]$$

RE gilt als Maßzahl für den Verschleiß der feuerfesten Zustellung. Diese Maßzahl enthält allerdings folgende Vereinfachungen:

1. Die Lichtbogenlänge ist der Lichtbogen-spannung nicht absolut proportional. Die Lichtbogenspannung müßte noch um die bei Lichtbogenentladungen auftretenden Spannungsabfälle an Anode und Kathode vermindert werden.
2. Die Lichtbogensäule brennt nicht senkrecht nach unten, sondern leicht geneigt, so daß die maximale Strahlung in Richtung auf die Wand aus der Horizontalen aufwärts, die Strahlung in Richtung auf den Ofenmittelpunkt entsprechend abwärts gerichtet ist.

Trotz dieser Vereinfachungen ist die von Schwabe definierte Kennzahl eine physikalisch vernünftige Größe, wie im folgenden noch zu beschreibende eigene Untersuchungen bestätigt haben.

Durch rechnerische Umformung von P_{Li} und U_{Li} läßt sich zeigen, daß die Lichtbogenleistung dem Quadrat (Gleichung [13]) und der Strahlungsfaktor „RE“ der dritten Potenz der verketteten Spannung proportional ist. Es gilt:

$$RE = c \cdot U^3 \quad [14]$$

Bei konstanter Stufen-Nennspannung ändert sich die Strahlungsgröße RE mit der Lichtbogen-spannung in Abhängigkeit vom $\cos \varphi$. Mit abnehmendem $\cos \varphi$ nimmt die Lichtbogenspannung ab, gleichzeitig fällt die Strahlungsgröße

RE. Diesen Zusammenhang zeigt die Abb. 2, in der die prozentualen Strahlungsgrößen für verschiedene Nennspannungen in Abhängigkeit vom $\cos \varphi$ aufgetragen sind. Eine exakte Berechnung dieser Kurven setzt eine genaue Kenntnis der Widerstandsverhältnisse der zu untersuchenden Ofenanlage voraus, die mit Hilfe eines Kurzschlußversuches ermittelt werden können. Für den Bouser Ofen wurden diese Berechnungen durchgeführt und dann in die in Abb. 2 aufgetragenen prozentualen Einheiten umgerechnet. Für den praktischen Gebrauch ist diese Darstellungsart durchaus ausreichend. Das Maximum dieser Kurven tritt je nach Widerstandsverhältnissen etwa bei einem $\cos \varphi = 0,87$ auf.

Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse gelten nur bei flachem Bad, d. h. nach dem Einschmelzen, weil die Betriebsreaktanz, die je nach Einsatzverhältnissen bis zu 20 % der Gesamtreaktanz betragen kann, mit dem Kurzschlußversuch nicht erfaßt wird.

Der Abb. 2 ist zu entnehmen, daß bei Verminderung der Sekundärspannung auf rund 80 % der höchsten Sekundärspannung oder des $\cos \varphi$ von 0,866 auf 0,6 die auftretenden Strahlungsgrößen des Lichtbogens auf jeweils 50 % des Maximalwertes zurückgehen.

Versuche zur Überprüfung des Strahlungsfaktors „RE“

Um die Berechtigung der Definition des Strahlungsfaktors zu untersuchen, wurden schon 1966 die im folgenden beschriebenen Versuche am Bouser Lichtbogenofen durchgeführt (4). Am geeignetsten erschien dabei die Wahl einer Schmelzperiode, bei welcher der Schrott bereits vollständig eingeschmolzen ist und bei der demzufolge die seitliche Abstrahlung des Lichtbogens zu fast 100 % auf die Ofenwand trifft und damit kaum zu einer Temperaturerhöhung der Schmelze beiträgt, sondern als Wärmeverlust zu betrachten ist. Wenn diese Versuche zwar noch mit dem inzwischen durch einen leistungsstärkeren ersetzten ersten Ofentransformator durchgeführt wurden, so beeinträchtigt diese Tatsache die Aussagekraft der Versuchsergebnisse in keiner Weise.

Diese Versuche sollten Aufschluß darüber geben, ob bei einer Verschiebung des Arbeitspunktes von einem hohen zu einem niedrigen $\cos \varphi$ die Abstrahlung des Lichtbogens vermindert und damit bei flachem Bad die Wärmeverluste des Ofens verändert werden. Wenn bei niedrigen Arbeitspunkten, wie in Abb. 2 gezeigt, der Strahlungsfaktor „RE“ zu tieferen Werten hin verläuft, die Abstrahlung des Lichtbogens abnimmt, dann müssen zwangsläufig die Wärmeverluste, die durch die Abstrahlung hervorgerufen werden, geringer werden, und dieser Anteil muß der Schmelze zugute kommen.

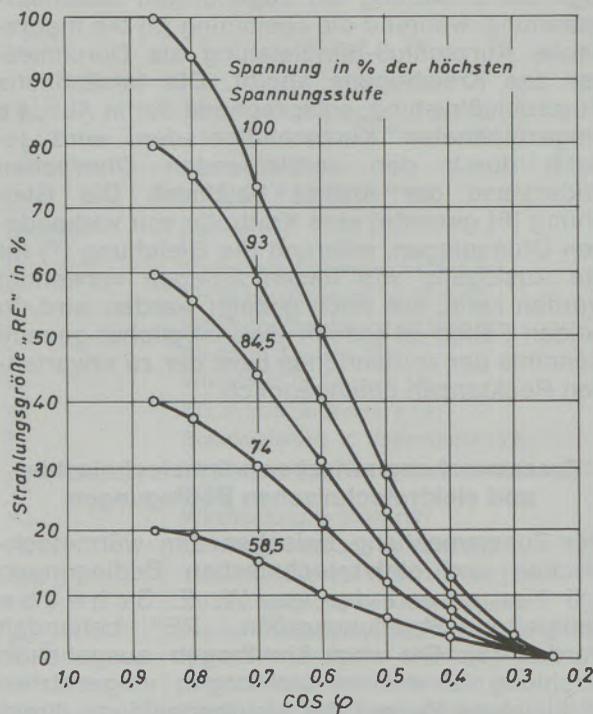


Abb. 2

Strahlungsgröße in Abhängigkeit von $\cos \varphi$ und der Sekundärspannung

Versuchsdurchführung

Folgende Versuchsdurchführung wurde gewählt: Bei vollständig eingeschmolzenem Einsatz wurden bei einer bestimmten Sekundärspannung 14 verschiedene Aufheizversuche bei verschiedenen Arbeitspunkten im Bereich des $\cos \varphi = 0,8$ bis $\cos \varphi = 0,6$ derart durchgeführt, daß die zu einer Temperaturerhöhung um zirka 100°C von 1550 auf 1650°C erforderliche Zeit ermittelt und für jeden dieser Versuche anschließend eine Wärmebilanz aufgestellt wurde, in der auch die während der Versuchszeit frei werdenden Reaktionswärmen erfaßt wurden.

Um eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erreichen, wurden folgende Maßnahmen getroffen:

1. Während des Aufheizversuches wurden keine metallurgischen Arbeiten vorgenommen.
2. Vor Versuchsbeginn wurde soweit wie möglich abgeschlackt.
3. Die Versuche wurden immer bei der etwa gleichen Wandstärke durchgeführt, so daß keine Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch unterschiedliche Wandverluste zu befürchten war.

Versuchsergebnisse

Abb. 3 zeigt die erhaltenen Versuchsergebnisse, aufgetragen über dem Arbeitspunkt $\sin \varphi$ bzw. $\cos \varphi$. Die durch die Abstrahlung des Licht-

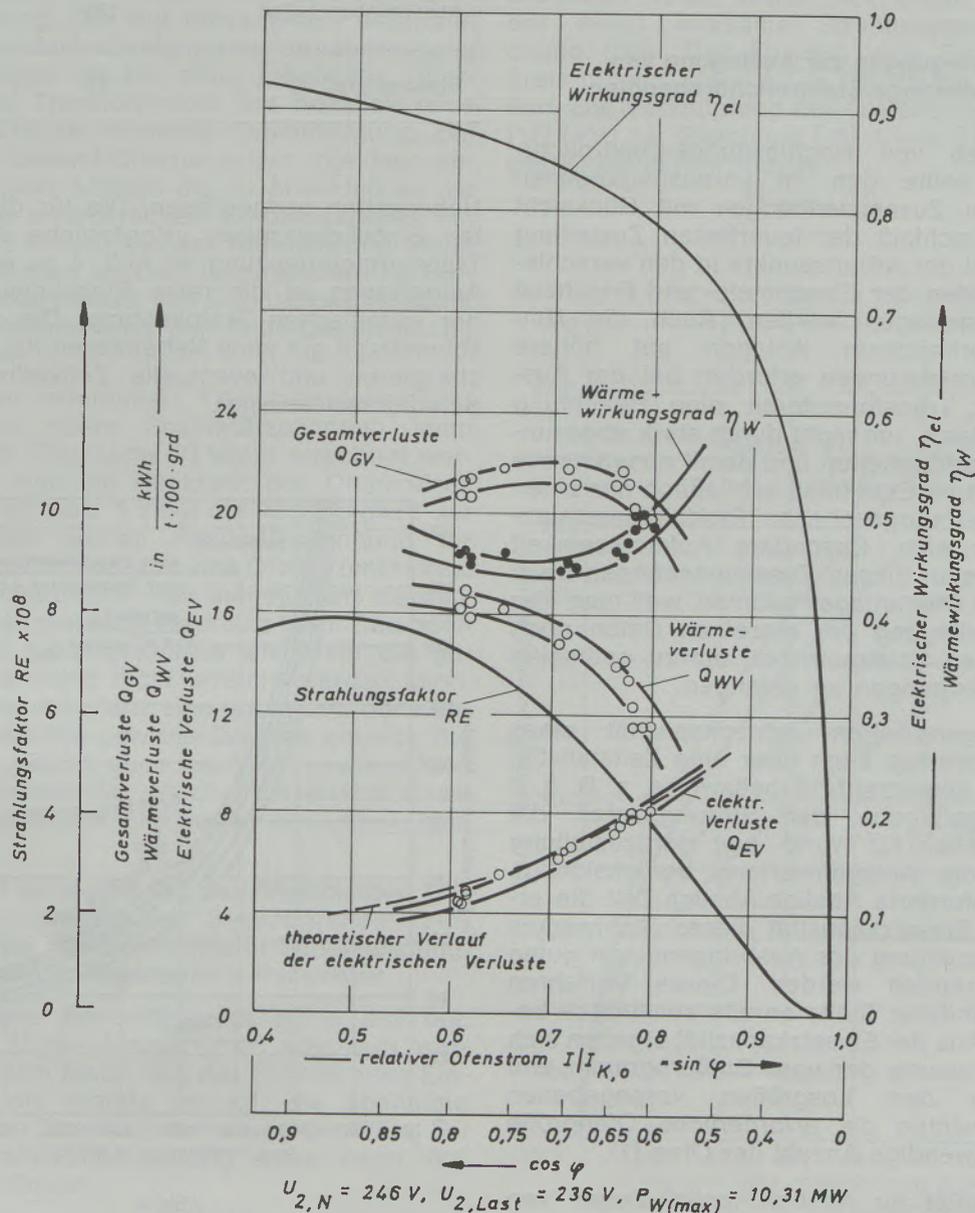


Abb. 3

Versuchsergebnisse zum Strahlungsfaktor „RE“

bogens hervorgerufenen Wärmeverluste Q_{WV} zeigen den gleichen Verlauf wie der Strahlungsfaktor „RE“ mit abnehmendem $\cos \varphi$. Dementsprechend steigt der Wärmewirkungsgrad an, während die Gesamtwärmeverluste etwa bei $\cos \varphi = 0,7$ ein nur schwach ausgeprägtes Maximum durchlaufen. Die Ursache hierfür liegt in den mit abnehmendem $\cos \varphi$ ansteigenden elektrischen Verlusten.

Sicher reicht die Anzahl der durchgeführten Versuche nicht aus, um die Berechtigung der Definition des Strahlungsfaktors mit wissenschaftlicher Genauigkeit zu beweisen. Festzuhalten bleibt jedoch, daß sich mit einer Änderung des Arbeitspunktes auch in der Praxis über die Veränderung der Lichtbogenlänge die Abstrahlung des Lichtbogens verändert.

Überlegungen zur Auslegung von Hochleistungs-Elektrolichtbogenöfen

Beim Betrieb von Hochleistungs-Elektrolichtbogenöfen sollte den im vorausgegangenen untersuchten Zusammenhängen mit Rücksicht auf den Verschleiß der feuerfesten Zustellung bei der Wahl der Arbeitspunkte in den verschiedenen Perioden der Einschmelz- und Frischzeit Rechnung getragen werden. Auch die Umrüstung vorhandener Anlagen auf höhere Transformatorleistungen erfordert bei der Auslegung der Transformatoren eine Beachtung dieser Probleme, um nicht durch stark abgesunkene Wandhaltbarkeiten und damit abnehmende Produktivität im Extremfall schließlich nur einen Bruchteil der vorgesehenen Produktionssteigerung zu erzielen. Besondere Aufmerksamkeit aber sollte man diesen Zusammenhängen beim Neubau von Ofenanlagen widmen, weil man hier bei der Festlegung der einzelnen Daten noch den weitesten Spielraum hat, um zu optimalen Betriebsbedingungen zu gelangen.

Aus der geforderten Jahreskapazität eines Elektrostahlwerkes kann über eine Zeitstatistik, welche die angestrebte Arbeitsweise, z. B. 5, 6 und 7 Tage/Woche, den Störungsanteil, die Stillstandszeiten für Wand- und Herdzustellung sowie für die Anlagenwartung berücksichtigt, über die geforderte Abstich/Abstich-Zeit die erforderliche Einsatzkapazität dieses Stahlwerkes unter Einbeziehung des Ausbringens von guten Blöcken ermittelt werden. Dieses Verfahren wurde an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben. Aus der Einsatzkapazität ergeben sich nach Abstimmung der vom Gießprogramm und damit von den Losgrößen vorgegebenen Schmelzgewichte die erforderliche Ofengröße und die notwendige Anzahl der Öfen (1).

Das Zeitgerüst für Abstich/Abstich-Zeiten von 2 Stunden und 2,5 Stunden enthält die Tabelle 2. Für eine Abstich/Abstich-Zeit von 2 Stunden sind darin 60 Minuten als reine Einschmelzzeit ohne

Tabelle 2
Zeitgerüst (ohne Störungen)

	2-h-Ofen Zeit in min	2,5-h-Ofen Zeit in min
Abstichdauer	5	5
Chargier- und Flickzeit	10	10
Chargierzeit, 2./3. Korb	8	8
Elektroden-Bedienungszeit	3	3
elektrische Verlustzeit (Schalterauslösungen, Anlaufzeit der Elektroden)	4	4
Einschmelzzeit	60	90
Frischzeit	30	30
Abstich/Abstich-Zeit	120	150
Einschaltgrad, %	75	80

Nebenzeiten ausgewiesen. Die für die genannten Einschmelzzeiten erforderliche spezifische Transformatorleistung ist Abb. 4 zu entnehmen. Aufgetragen ist die reine Einschmelzzeit über der spezifischen Trafoleistung. Die reine Einschmelzzeit gilt ohne Nebenzeiten für das Nachchargieren und eventuelle Zeitverluste durch Schalterauslösungen.

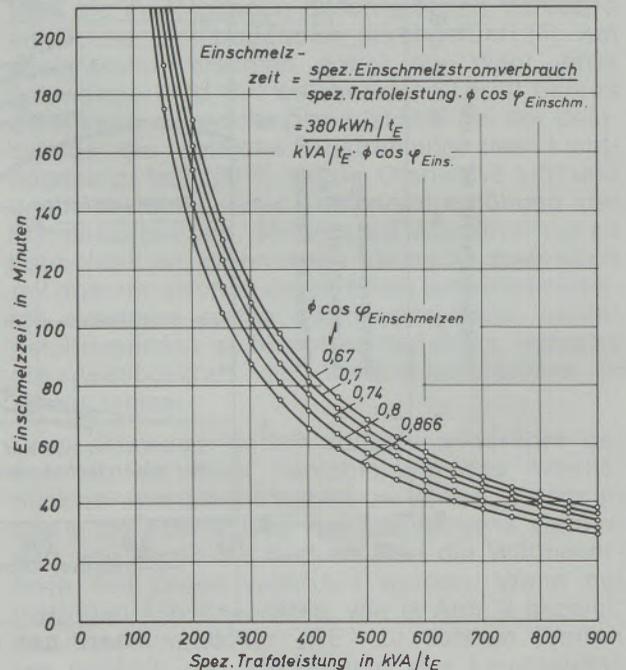


Abb. 4

Einschmelzzeit in Abhängigkeit von der installierten spezifischen Transformatorleistung (Einschmelzzeit ohne Nebenzeiten für Nachchargieren)

Über die Gleichung

$$\text{Einschmelzzeit} = \frac{\text{spez. Einschmelzstromverbrauch}}{\text{spez. Trafoleistung} \cdot \cos \varphi_{\text{Einschmelzen}}} \quad [15]$$

läßt sich dieser Zusammenhang leicht errechnen. Als Parameter ist der während des Einschmelzens angestrebte durchschnittliche $\cos \varphi$ aufgenommen, der wegen der Strahlungsbelastung der Wand bei hohen spezifischen Trafoleistungen in Richtung auf niedrige und bei niedrigen spezifischen Trafoleistungen in Richtung auf die höheren Werte eingestellt werden sollte.

Die Multiplikation der gewählten spezifischen Transformatorleistung mit dem erforderlichen Einsatzgewicht führt dann zur Transformator-Scheinleistung. Der auf diese Weise ermittelte Wert sollte jedoch die Nenntransformatorleistung sein und nicht die bei einer möglichen Überlastung des Transformators um beispielsweise 20 % erreichbare maximale Scheinleistung. Bei so kurzen Gesamt-Chargenzeiten, die hier angeführt wurden, können die im Anschluß an die Überlastung erforderlichen Erholungszeiten mit geringerer Leistung als der Nennleistung kaum noch eingehalten werden. Insbesondere im Hinblick auf einen Einsatz von Eisenschwamm sollte die Trafo-Nennleistung der Trafo-Dauerleistung entsprechen.

Die bei der ermittelten Transformatorleistung erforderliche obere Sekundärspannung kann mit Hilfe der Gleichung [7] leicht errechnet werden, wenn man die Reaktanz des Ofenstromkreises festgelegt hat. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der erforderlichen oberen Sekundärspannung für verschiedene Reaktanzen des Ofenstromkreises. Der Ofenkonstrukteur muß aufgefordert werden, die einmal angestrebte Reaktanz beim Bau auch einzuhalten, da anderenfalls wiederum die gewünschte Leistung nicht erreicht werden kann. Der Wahl der Reaktanz sind auf Grund der Konstruktion natürlich gewisse Grenzen gesetzt. Sie richtet sich jedoch auch nach der gewünschten Sekundärstromstärke, welche die Belastbarkeit der einzusetzenden Elektroden berücksichtigen muß.

Abb. 6 zeigt entsprechend den Gleichungen [10] und [11] den maximalen Sekundärstrom, aufgetragen über der Transformator-Scheinleistung, wiederum mit der Reaktanz als Parameter.

Der maximale Sekundärstrom sollte auf den 1,25fachen Nennsekundärstrom ausgelegt werden, um in dem Maße, wie der Schrott beim Einschmelzen die Wände freilegt, die Spannung und damit die Strahlungsbelastung der Wand bei gleicher Trafo-Scheinleistung ausreichend verringern zu können.

Hohe Reaktanzen lassen die angestrebte Leistung zwar schon bei relativ niedrigen Sekundärströmen erreichen, haben aber zur Folge, wie

Abb. 5 zu entnehmen ist, daß entsprechend hohe Sekundärspannungen angewendet werden müssen, die wiederum hohe Strahlungsbelastungen der Wand mit sich bringen.

Dieser Tatsache kann beim Neubau von Öfen jedoch Rechnung getragen werden, wenn man sich entschließt – im Gegensatz zur bisher üblichen Ofenauslegung –, den Kesseldurchmesser nicht nach dem Einsatzgewicht, sondern nach der oberen Sekundärspannung, die sich aus der erforderlichen Trafoleistung und der gewählten Reaktanz ergibt, auszulegen.

Im vorausgegangenen war gezeigt worden (Gleichung [14]), daß der Strahlungsfaktor „RE“ der dritten Potenz der Sekundärspannung proportional ist. Bezieht man nun den Strahlungsfaktor auf das Quadrat des Abstandes von der Elektrode bis zur Wand, dann erhält man die an der Wand wirksame Strahlungsgröße (Gleichung [16]). Der Abstand vom Elektrodenkreis bis zur Wand ist in Gleichung [17] formuliert. Die Verknüpfung der Gleichungen [16] und [17] führt zur Gleichung [18]. Diese Abhängigkeit des Kesseldurchmessers

$$D = f(U^{1,5})$$

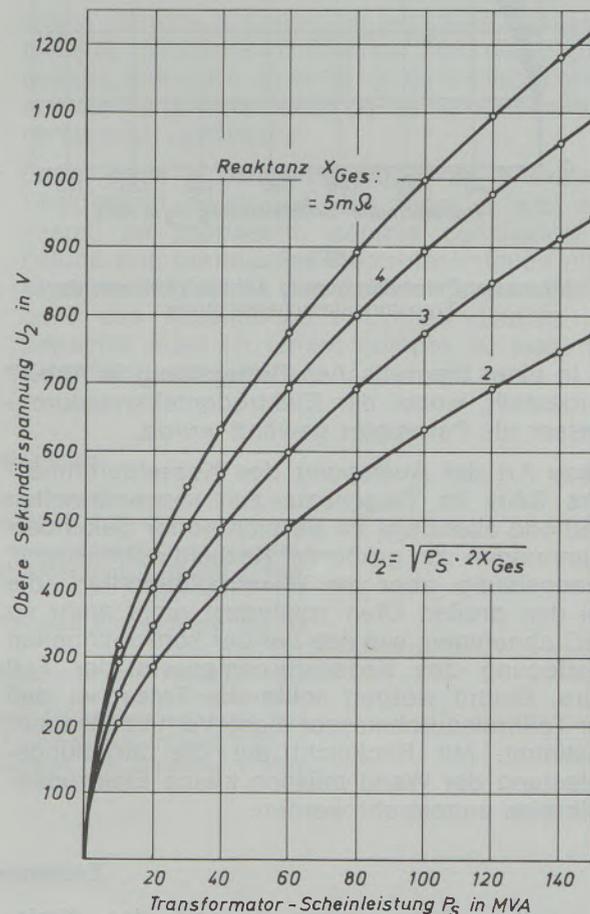


Abb. 5

Obere Sekundärspannung in Abhängigkeit von der Transformatorscheinleistung

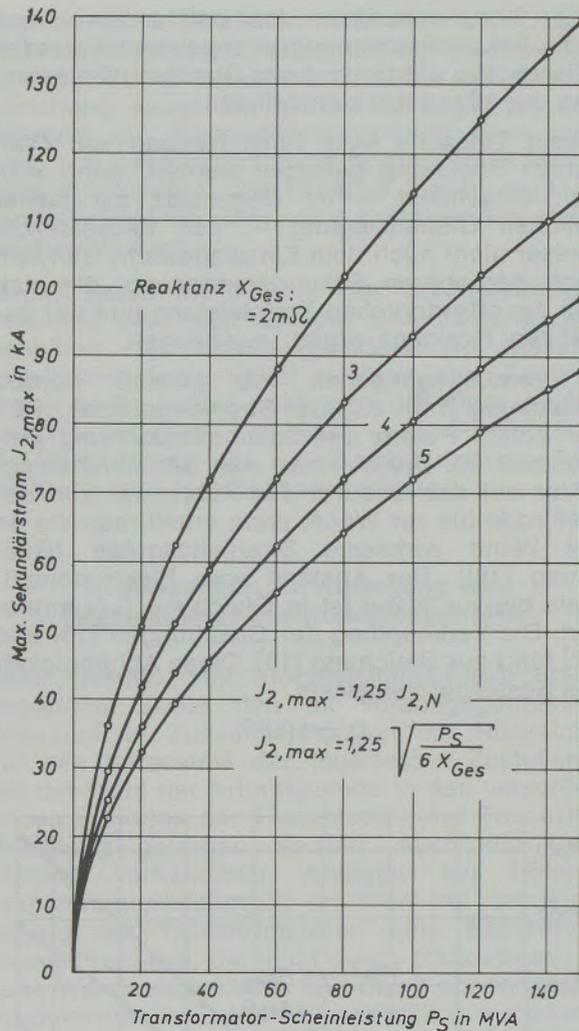


Abb. 6

Maximaler Sekundärstrom in Abhängigkeit von der Transformatorscheinleistung

ist in einer theoretischen Betrachtung in Abb. 7 dargestellt, wobei der Elektrodenteilkreisdurchmesser als Parameter gewählt wurde.

Diese Art der Auslegung des Kesseldurchmessers führt im Gegensatz zur konventionellen Methode allerdings im Bereich hoher Sekundärspannungen zu größeren Kesseldurchmessern, zwangsläufig aber zu Wandhaltbarkeiten, die bei den großen Öfen zumindest nicht mehr so kraß abnehmen, wie das bei der konventionellen Festlegung des Kesseldurchmessers der Fall wäre. Betont werden sollte die Tatsache, daß der Teilkreisdurchmesser diese Verhältnisse mitbestimmt. Mit Rücksicht auf die Strahlungsbelastung der Wand müssen kleine Elektrodenteilkreise angestrebt werden.

Ein Ofen mit einem Einsatzgewicht von 100 t wird heute konventionell mit einem Kesseldurchmesser von 6000 bis 6200 mm ausgerüstet, unabhängig davon, ob er nun z. B. mit einem 50- oder 60-MVA-Transformator ausgerüstet wird, und unabhängig davon, welche Reaktanz der Ofenkonstrukteur im Ofenkreis verwirklicht. Bei einer Reaktanz von z. B. 4 mΩ müßte der 50-MVA-Trafo ca. 630 V und der 60-MVA-Trafo ca. 690 V als obere Sekundärspannung erhalten. Im ersten Fall wäre nach dem in Abb. 7 gezeigten Zusammenhang bei einem Teilkreisdurchmesser von 1400 mm ein Kesseldurchmesser von ca. 7200 mm und im zweiten Fall ein solcher von ca. 7900 mm zu wählen, um zu vergleichbaren Strahlungsverhältnissen an der Wand zu gelangen. Dieses Beispiel ist natürlich bewußt überspitzt worden, um die Extreme aufzeigen zu können; es zeigt aber deutlich, daß die konventionelle Auslegungsart bisher zu wenig auf die Strahlungsverhältnisse und die dadurch hervorgerufenen wärmetechnischen Bedingungen Rücksicht nimmt.

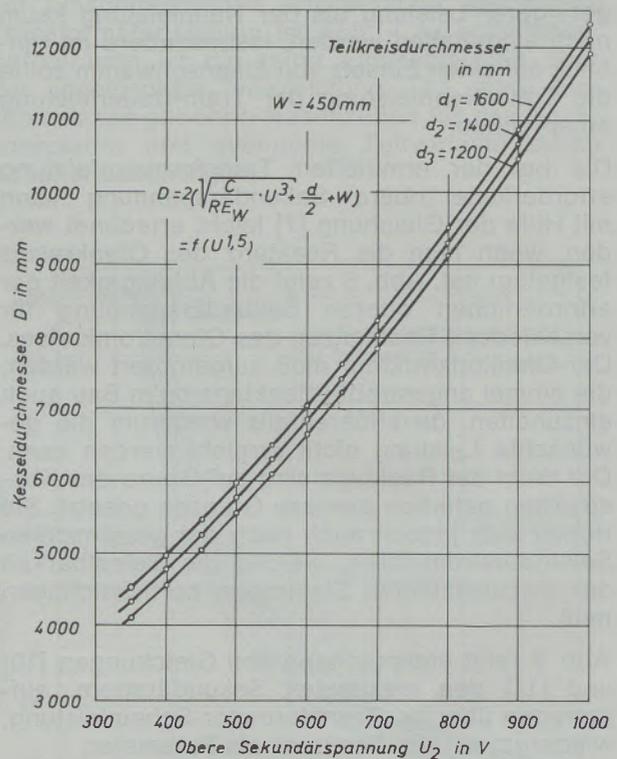


Abb. 7

Theoretische Betrachtung der Abhängigkeit des Kesseldurchmessers von der oberen Sekundärspannung

Zusammenfassung

Im ersten Teil wurden anhand des Kreisdiagrammes die elektrotechnischen Grundlagen erläutert, die für den Betrieb eines Lichtbogenofens wichtig sind. Gleichungen, die eine Kon-

trolle vorhandener Öfen, aber auch die Auslegung neuer Ofenanlagen erlauben, wurden abgeleitet. Wichtig ist dabei die Kenntnis der im Ofenstromkreis vorhandenen Reaktanzen.

Die durch den Lichtbogen hervorgerufenen wärmetechnischen Bedingungen wurden im zweiten Abschnitt mit Hilfe des Strahlungsfaktors RE beschrieben. Versuche, welche die Berechtigung der Definition des Strahlungsfaktors prüfen sollten, haben die eindeutige Tendenz gezeigt, daß mit abnehmendem $\cos \varphi$ die Abstrahlung des Lichtbogens und damit die Strahlungsbelastung der feuerfesten Zustellung abnimmt.

Der dritte Teil schließlich befaßte sich mit der elektrischen Auslegung von neuen Ofenanlagen, wobei als Schlußfolgerung aus der gemeinsamen Betrachtung von Elektrotechnik und Strahlungsverhältnissen vorgeschlagen wird, bei der Neuauslegung von Ofenanlagen den Kessel-durchmesser nicht nach dem Fassungsvermögen festzulegen, sondern unter Berücksichtigung der oberen Sekundärspannung.

Summary

In the first part the electrotechnical principles based on the circular diagram were explained which are important for the operation of an electric arc furnace. Equations were made which allow the control of existing furnaces as well as the construction of new furnaces. For this purpose it is important to be informed on the reactances existing in the circuit of the furnace. The thermotechnical conditions created by the arc furnace were described in the second part by means of the radiation factor RE. Tests on the correctness of the definition of the radiation factor clearly showed the tendency that with

decreasing $\cos \varphi$ the radiation of the arc decreases and in connection with it a decreased wear of the refractory lining by the radiation occurs.

The third part dealt with the electric construction of new furnaces whereby as final conclusion drawn from common considerations made on the electrotechnique and influence of radiation it can be proposed that for the construction of new furnaces the diameter of the vessel should not be determined on basis of capacity but by taking into consideration the top secondary voltage.

Résumé

Dans la première partie, on a examiné, d'après un diagramme circulaire, les principes électrotechniques indispensables à l'exploitation, d'un four à arc. Des équations permettant d'effectuer le réglage des fours existants et de calculer des fours nouveaux, ont été établies. Dans cet ordre d'idées, il est important de connaître les réactances existant dans le circuit électrique du four.

Les conditions thermotechniques se présentant dans le four à arc ont été étudiées dans la deuxième partie, en faisant appel au facteur de rayonnement RE. Des essais de vérification de la définition du facteur de rayonnement ont montré,

d'une manière univoque, la tendance d'abaissement du rayonnement émis par l'arc électrique à mesure que $\cos \varphi$ diminue, et de ce fait d'abaissement de la sollicitation par le rayonnement du revêtement réfractaire.

Enfin, dans la troisième partie, on a examiné l'équipement électrique des fours à arc nouveaux, en proposant, comme conclusion de l'étude des paramètres électrotechniques et du rayonnement, de ne pas calculer le diamètre de cuve des installations nouvelles d'après leur capacité, mais en tenant compte du maximum de tension secondaire.

Literaturverzeichnis

1. Ottmar, H., A. Oerter, R. Assenmacher und P. Goldstein: Stahl und Eisen 89 (1969), Nr. 9, S. 466-471.
2. Kluss, E.: „Die Probleme des elektrischen Lichtbogen- und Widerstandsofens“; Springer-Verlag, Berlin (1951), S. 2-11.
3. Schwabe, W. E.: Electric Furnace Proceedings, Vol. 20 (1962), S. 195-206.
4. Ameling, D.: Über den Zusammenhang zwischen den elektrischen Bedingungen und den Strahlungsverhältnissen des Lichtbogens am Elektrolichtbogenofen bei Einstellung verschiedener Arbeitspunkte im elektrischen Leistungsschaubild; Diplomarbeit, TH Clausthal (1966).

DK 669.187.2.012.7

Leistungssteigerung im Elektro-Ofen durch organisatorische und schmelztechnische Maßnahmen*

Von O. D. Schoenmaker und J. Ph. Guldenmundt, Alblasterdam/Niederlande

Beschreibung des Stahlwerkbetriebes; Entwicklung der Produktion in den Jahren 1965 bis 1972; Maßnahmen zur Erhöhung der Stundenproduktion; Einsatz von Sauerstoff zur Steigerung der Produktion.

Description of the steel plant; development of production from 1965 to 1972; measures to increase production per hour; application of oxygen to increase production.

Description de la marche d'une aciérie; développement de la production entre 1965 et 1972; mesures prises pour augmenter la production horaire; emploi de l'oxygène pour accroître la production.

1. Einführung

NKF STAAL B. V. in Alblasterdam, Niederlande, stellt seit Ende 1949 Elektrostahl her. Man konnte zu Beginn nur auf eine elfjährige Erfahrung mit SM-Öfen zurückblicken. Mit dem Elektro-Ofen zu arbeiten, war keine einfache Sache. Nur ein Schmelzmeister und einige Schmelzer hatten bereits anderweitig praktische Erfahrungen mit diesem Ofentyp gemacht. Seither wird Elektrostahl in einem 4-Ofen-Betrieb hergestellt, und es wurden ca. 3,5 Millionen t Elektrostahl erzeugt (Abb. 1). Es würde zu weit führen, in diesem Rahmen die vollständige Entwicklung des Elektrostahlbetriebes zu besprechen. Diese Arbeit beschränkt sich daher auf die Periode 1965 bis heute und zeigt aus dieser Periode einige spezifische Punkte auf, welche in der Produktivitätssteigerung von wesentlicher Bedeutung gewesen sind.

2. Beschreibung des Stahlbetriebes

Abb. 2 stellt eine vereinfachte Übersicht über den Stahlbetrieb dar. Schrott, der fast völlig auf dem Wasserwege zugeführt wird, bildet die Rohstoffbasis (Abb. 3). Zur Aufkohlung wird Anthrazit verwendet. An der Elektro-Ofenseite befinden sich zwei 35-t-Chargierkräne, ausgestattet mit Hilfshebevorrichtungen mit einer Kapazität von 7,5 bzw. 6 t.

In der Gießerei befinden sich vier 50-t-Gießkräne, alle mit einer Hilfshebevorrichtung ausgestattet. Die Hilfshebevorrichtungen haben eine Kapazität von je 15 t. Die Elektro-Öfen werden mit Lamellenkörben chargiert (Abb. 4). Seit 1965 werden von jeder Charge acht Blöcke von je 4,1 t auf zwei Platten steigend in normal-konischen Kokillen vergossen. Das Vergießen erfolgt auf Gießwagen, welche nach dem Vergießen nach der Stripperhalle abgeführt werden (Abb. 5).

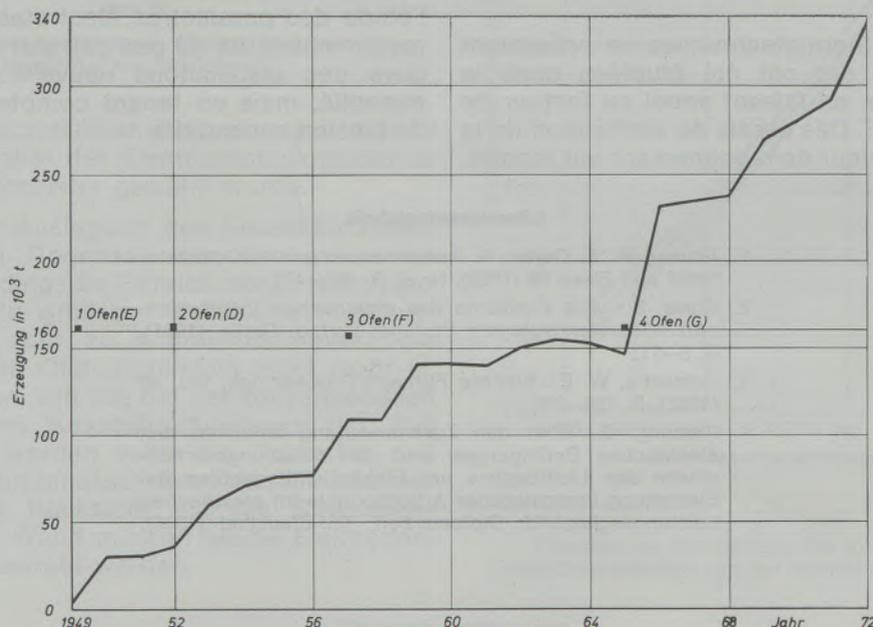


Abb. 1

Die Entwicklung der jährlichen Rohblockerzeugung der Elektro-Öfen von 1949 bis 1972

* Vorgetragen auf einer Tagung von Elektrostahlwerkern aus Deutschland, Holland, Österreich und der Schweiz vom 25. bis 28. Oktober 1972 in Zürich.

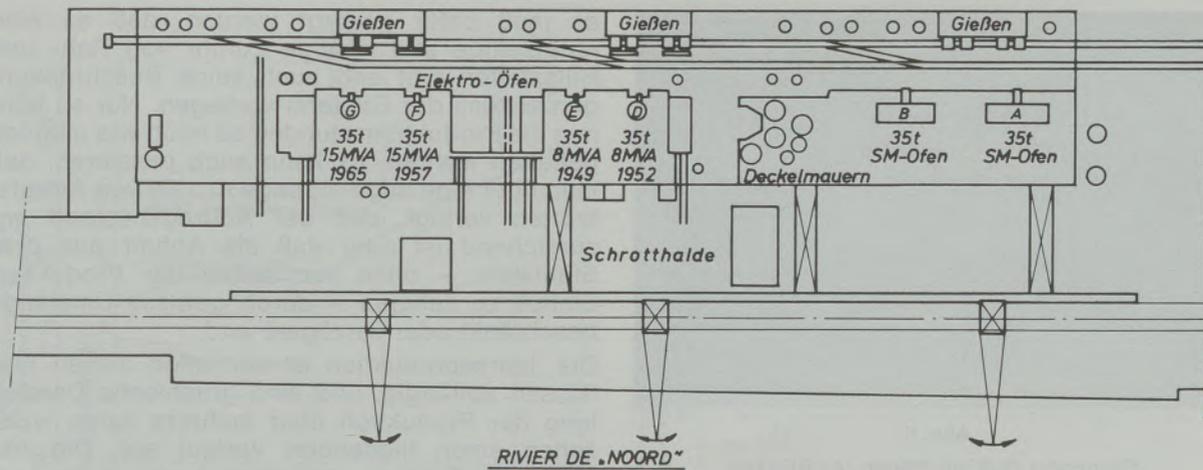


Abb. 2

Lageübersicht des Stahlwerkes

Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

3. Der Produktionsablauf der einzelnen Elektro-Öfen in den Jahren 1965 bis 1972

Die Produktion eines Ofens wird bestimmt durch: Stundenproduktion \times Anzahl der Produktionsstunden. Unter Stundenproduktion wird hier verstanden:

$$\frac{\text{Stahlmenge pro Charge (im vorliegenden Fall Blöcke)}}{\text{Stundenzeit von Abstich zu Abstich (ohne Aufenthalt)}}$$

Unter Anzahl der Produktionsstunden versteht man die Anzahl der Stunden pro Jahr, ausschließlich der Störungen und anderer Verlustzeiten, in welchen der Ofen ohne Beschränkungen produzieren kann.

Im allgemeinen wird die Stundenproduktion besonders beachtet. Erhöhung des Chargengewichtes und Kürzung der Chargenzeit, z. B. mittels Anwendung großer Transformatorleistungen, können den Faktor Stundenproduktion

bedeutend verbessern. In einer gegebenen Situation kann man weder das Chargengewicht erhöhen noch auf einfache Weise einen Trafo mit höherer Leistung aufstellen.

Um eine höhere Stundenproduktion zu erreichen, bleibt dann nichts anderes übrig, als auf



Abb. 3
Das Stahlwerk



Abb. 4
Nach dem Chargieren eines der Elektro-Öfen

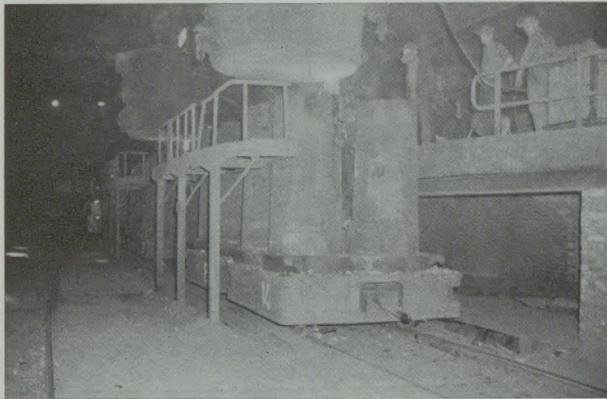


Abb. 5
Steigender Guß auf Wagen (4-t-Blöcke)

andere Weise die Chargenzeit zu kürzen, z. B. mittels Überlastung des vorhandenen Transformators, Kürzung der Zwischenzeiten, Erschließung von Extra-Wärmequellen sowie Kürzung der Frischperiode.

Nicht weniger wichtig ist die Anzahl der Produktionsstunden. Pro Jahr verfügt man über 8760 Stunden. In den meisten Elektrostahlbetrieben ist es nicht üblich, an Sonntagen zu produzieren, in einigen Betrieben wird sogar an Samstagen sowie auch während der Ferien nicht mehr gearbeitet. Stromeinschränkungen während der Wintermonate setzen die Anzahl der Produktionsstunden weiter herab. Insgesamt verliert man dadurch eine beträchtliche Anzahl Stunden, so daß es von größter Wichtigkeit ist, daß der Ofen in der übrigen Zeit ungestört produzieren kann. Es dürfen also wenig mechanische und elektrische Störungen auftreten und

es muß dafür gesorgt werden, daß es eine rechtzeitige und richtige Zufuhr von Roh- und Hilfsstoffen gibt und auch keine Beschränkungen seitens der Gießerei vorliegen. Nur so können die Produktionsstunden so hoch wie möglich gehalten werden. Es kann auch passieren, daß man über eine ungenügende Anzahl von Arbeitskräften verfügt, daß der Auftragsbestand unzureichend ist oder daß die Abfuhr aus dem Stahlwerk – ohne von seiten der Produktion Einfluß zu nehmen – durch gewisse Umstände beschränkt oder verzögert wird.

Die Jahresproduktion ist von allen diesen Einflüssen abhängig, und eine graphische Darstellung der Produktion über mehrere Jahre weist selten einen fließenden Verlauf auf. Die Abbildungen 6 bis einschließlich 9 stellen die Jahresproduktionen, die Stundenproduktionen und die Produktionsstunden der einzelnen Öfen dar. Bei NKF STAAL wird im allgemeinen in 18 Schichten produziert, jedoch nicht an Sonn- und Feiertagen, und es gibt auch wegen der Betriebsferien einen Betriebsstillstand von 15 Tagen.

4. Maßnahmen, welche zur Erhöhung der Stundenproduktion beigetragen haben

In den vergangenen Jahren haben folgende Verbesserungen der Arbeitsmethoden und Ergänzungsmaßnahmen zur Kürzung der Chargenzeiten beigetragen:

4.1. Erhöhung der Transformatorleistung bei den Öfen F und G

Beide Öfen haben einen Transformator mit einer Nennscheinleistung von 15 MVA und einer zu-

Tabelle 1
Kennwerte der Elektro-Öfen (Oktober 1972)

Ofenbezeichnung	D	E	F	G
Abstichgewicht t Fl.	34	34	34	34
Teilkreisdurchmesser in mm	1530	1530	1400	1400
Elektrodendurchmesser in mm	400	400	450	450
Eingestellte Belastung beim Einschmelzen in MW ¹⁾	6,6	6,6	14,7	14,7
cos φ	0,81	0,81	0,81	0,81
Spezifische Leistung in kW/t Fl.	194	194	432	432
Schrottvorwärmanlage	ja	nein	nein	nein
Sauerstoff	ja	ja	ja	ja
Ofeninhalt innerhalb der Ausmauerung in m ³	22 bis 23	22 bis 23	27	27
Kesseldurchmesser – lichte Weite mm	4650	4650	4800	4800

$$1) \text{ Für Öfen D und E } \frac{1,732 \times 234 \times 20 \times 0,81}{1000} = 6,6 \text{ MW (bei primär 12,5 kV)}$$

$$\text{Für Öfen F und G } \frac{1,732 \times 350 \times 30 \times 0,81}{1000} = 14,7 \text{ MW (bei primär 50 kV)}$$

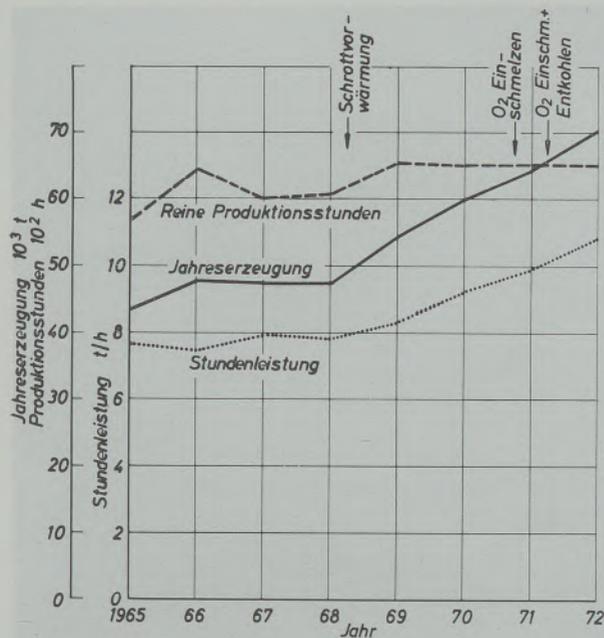


Abb. 6
Elektro-Ofen D 35 t - 8 MVA

lässigen Überlastbarkeit nach VDE 0532/1 (Tabelle 19), Kühlung WU. Die Wirkleistung (Nennwert) bei $\cos\phi = 0,8$ beträgt 12 MW bei einer Strombelastung pro Phase von 24,8 kA und einer Primärspannung von 50 KV.

Ab April 1969 ist der Sekundärstrom Schritt für Schritt erhöht worden und augenblicklich wird bei 30 kA gearbeitet. Dies entspricht einer Wirkleistung von 14,7 MW. Auf Grund von Wirkleistung und Tonnage kann man beide Öfen in die Kategorie Höchstleistungsöfen einreihen.

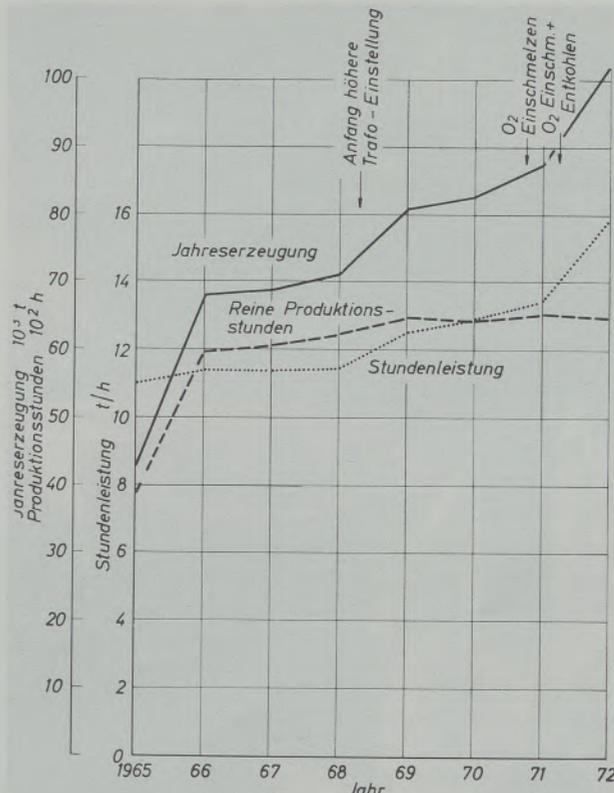


Abb. 8
Elektro-Ofen F 35 t - 15 MVA

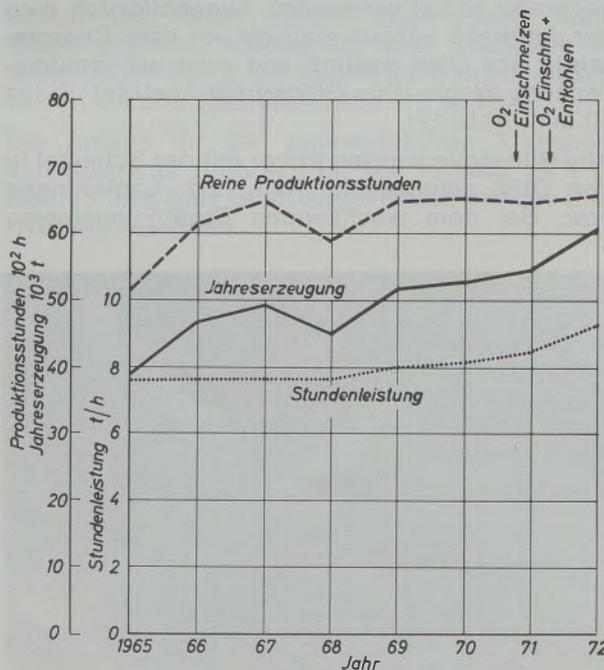


Abb. 7
Elektro-Ofen E 35 t - 8 MVA

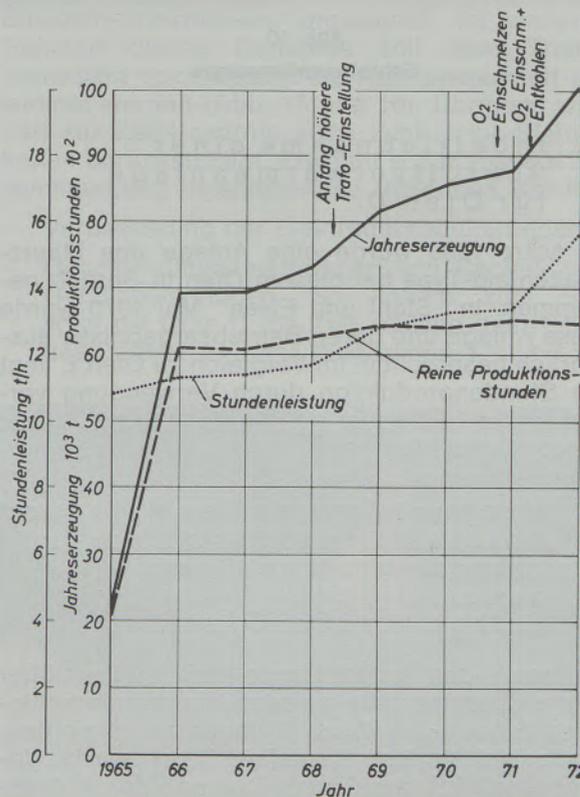


Abb. 9
Elektro-Ofen G 35 t - 15 MVA



Abb. 10
Schrottvorwärmanlage

4.2. Inbetriebnahme einer Schrottvorwärmanlage für Ofen D

Im März 1969 wurde eine Anlage des Maerz-Breitenfeld-Typs bei diesem Ofen in Betrieb genommen. In „Stahl und Eisen“ Mai 1970 wurde diese Anlage und deren Betriebsergebnisse ausführlich besprochen. Im Vergleich zu Ofen E liegt die Stundenproduktion durch Verwendung vorgewärmten Schrotts um 1 bis 1,5 t/h höher (Abb. 10 und 11).

4.3. Mechanisierung des Kalk- und Anthrazittransportes durch Inbetriebnahme einer pneumatischen Transportanlage für alle Öfen

Anthrazit, das Aufkohlungsmittel, wurde früher in die Chargierkörbe geladen. Es gab verschiedene Gründe, auf diese Methode zu verzichten, wie zuviel Verlust (Lamellenkörbe) sowie Unzuverlässigkeit der Quantitäten und des Kohlenstoffeinlaufes.

Bei zunehmenden Mengen härterer Stahl-

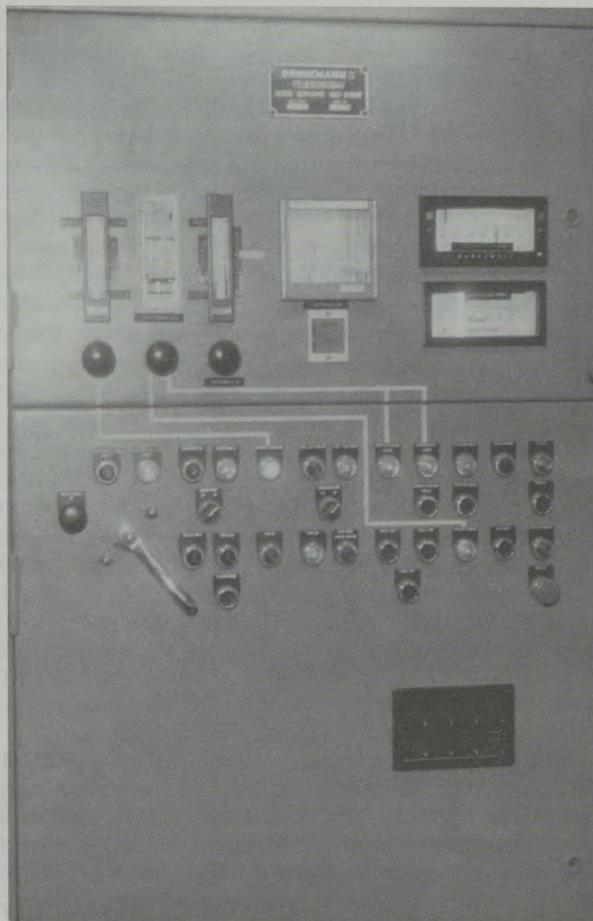


Abb. 11
Regel- und Meßschrank der Schrottvorwärmanlage

sorten wurde zum Chargieren des Ofens ein separater Kübel verwendet. Augenblicklich wird der Anthrazit vollautomatisch vor dem Chargieren in den Ofen geführt, und zwar auf pneumatischem Wege. Die Stückgröße beträgt 5 bis 10 mm (Abb. 12).

Alle Hilfsstoffe wurden früher mit der Schaufel in den Ofen eingebracht. Kalk, Erz, Legierungen usw. Bei dem wachsenden Produktionstempo



Abb. 12
Anthrazitlanze in der Ruheposition



Abb. 13

Einer der Kalkförderer unter Vorratsbehälter

wirkte sich dies verzögernd auf den Chargenablauf aus, daher wurden auch hierfür neue Wege gesucht. Momentan wird Stückkalk in einer Größe von 2 bis 10 mm auch pneumatisch in den Ofen eingeblasen (Abb. 13 und 14).

Die Anlage für den pneumatischen Transport von Kalk und Anthrazit ist seit Anfang 1971 in Betrieb und man ist im allgemeinen mit der Einrichtung zufrieden.



Abb. 14

Kalklanze in Blasstellung

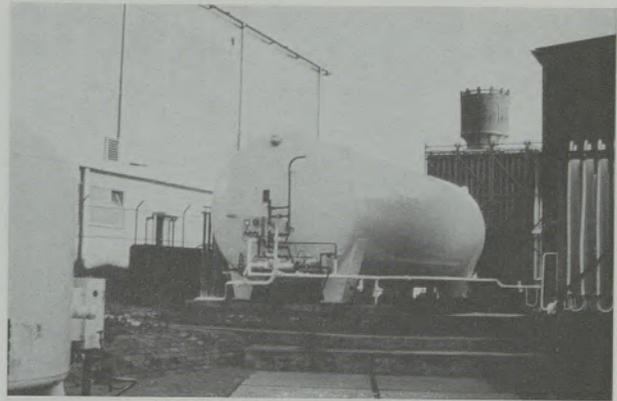


Abb. 15

Tank für 50.000 Liter flüssigen Sauerstoff

4.4. Anwendung gasförmigen Sauerstoffs zur Kürzung der Einschmelzzeit und Entkohlung aller Öfen während der Frischperiode

Daß verhältnismäßig erst spät mit der Anwendung von gasförmigem Sauerstoff angefangen wurde, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß die Lieferung von Sauerstoff zu akzeptablen Preisen bis vor kurzem nicht möglich war. Augenblicklich verfügt man über einen Tank mit einer Kapazität von 50.000 Liter und einer Verdampfungskapazität von 4000 Nm³/h. Auf Grund guter Ergebnisse in anderen Betrieben wurde von Anfang an auch Sauerstoff zur Beschleunigung des Einschmelzverfahrens angewandt. Im weiteren Rahmen dieses Berichtes soll dem Thema Sauerstoff noch besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden (Abb. 15 und 16). Übrigens wurden zur Zeitersparnis noch zahlreiche Kleinigkeiten berücksichtigt. Erwähnt soll in diesem Zusammenhang beispielsweise folgendes werden:

- Verbesserung der Elektrodenregulierungen.
- Geschwindigkeitserhöhung von Deckel- und Gefäßbewegungen. So konnte zum Beispiel bei Ofen G die Zeit, welche das Heben des Deckels und das Wegdrehen, hin und zu-



Abb. 16

Sauerstoffblasen während des Einschmelzens



Abb. 17
Gießen der Erstarrungsprobe für die Kohlenstoffbestimmung

rück, in Anspruch nimmt, von 310 Sekunden bis auf 190 Sekunden herabgesetzt werden, das ist eine Ersparnis von 2×120 Sekunden = 4 Minuten pro Charge.

- Einführung einer Schnellermittlung für Kohlenstoff (Abb. 17).
- Verbesserung der Schlackenabfuhrmöglichkeiten.

In diesen Jahren nahm der Prozentsatz des beruhigten und niedriglegierten Stahles im Produktionspaket bedeutend zu und der Prozentsatz des unberuhigten Stahles nahm dementsprechend ab. Dies brachte eine Erhöhung der durchschnittlichen Chargenzeit mit sich. Trotzdem war das Resultat aller Maßnahmen deutlich positiv, besonders in den letzten Jahren.

5. Maßnahmen, welche zur Erhöhung der Produktionsstunden beigetragen haben

Ein Jahr hat 8760 Stunden. Im allgemeinen kann man bei unseren Verhältnissen mit etwa den in Tabelle 2 angeführten nichtproduktiven Stunden rechnen.

Tabelle 2
Gesamt- und reine Produktionszeit

Ferien		310 Std.
Sonn- und Feiertage		1.410 Std.
Verlustzeiten am Ende der Produktionswoche		140 Std.
Großreparatur		120 Std.
Energieeinschränkung		140 Std.
	Gesamt	2.120 Std.
Gesamtstunden pro Jahr	365×24	8.760 Std.
Nicht produktive Stunden		2.120 Std.
Produktionszeit		6.640 Std.
Reine Produktionszeit		~ 6.500 Std.
Zeitausbringen		~ 98 %

Für die Produktion bleiben dann theoretisch $8760 - 2120 = 6640$ Stunden übrig. Variable Einflußfaktoren, wie z. B. Personalmangel, Auftragsbeschränkung, Kalamitäten und weitere außergewöhnliche Verhältnisse, schränken von Jahr zu Jahr mehr oder weniger die mögliche Produktionszeit ein. Es ist von größter Wichtigkeit, in der verbleibenden Zeit mit möglichst wenig Störungen zu produzieren.

Es ist gelungen, durch präventive Instandhaltung, Anschaffung genügender Ersatzteile und durch viele andere Maßnahmen die Stillstände so weit einzuschränken, daß man in den letzten Jahren tatsächlich imstande war, rund 6500 Stunden zu produzieren, d. h. mit einem Zeitausbringen von nahezu 98 % (Abb. 6 bis 9).

6. Sauerstoff als Hilfsmittel zur Steigerung der Stundenproduktion

Beim Schmelzen von Schrott verflüchtigen sich brennbare Bestandteile. Wegen der vorhandenen Luft oder Reaktionen mit vorhandenen Oxiden zersetzen sie sich und verbrennen teilweise.

Dasselbe erfolgt mit einem Teil der Aufkohlungsmittel und mit den Graphitelektroden. Dies hat zur Folge, daß die Gase aus dem Elektro-Ofen bedeutende Mengen brennbarer Bestandteile enthalten, denn bei einem normalen Schmelzverfahren ist meistens ungenügend Sauerstoff für völlige Verbrennung vorhanden, da die Anwesenheit von Eisen bei höheren Temperaturen eine stöchiometrische Verbrennung unmöglich macht.

Abhängig von der Temperatur wird sich ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten CO , CO_2 , H_2 , H_2O , Fe und Fe -Oxiden einstellen. Das klassische Diagramm von Prof. Chaudron zeigt eine bildliche Darstellung der Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen zwischen Eisen und seinen Oxiden mit den Gasen CO , CO_2 , H_2 und H_2O (Abb. 18).

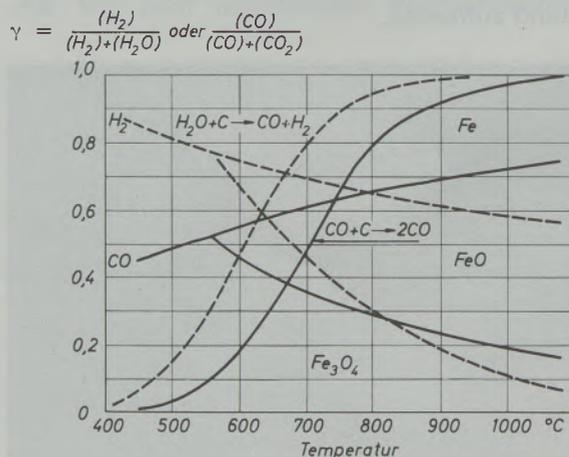


Abb. 18
Das Gleichgewicht nach Chaudron von Fe-Oxyden/Fe

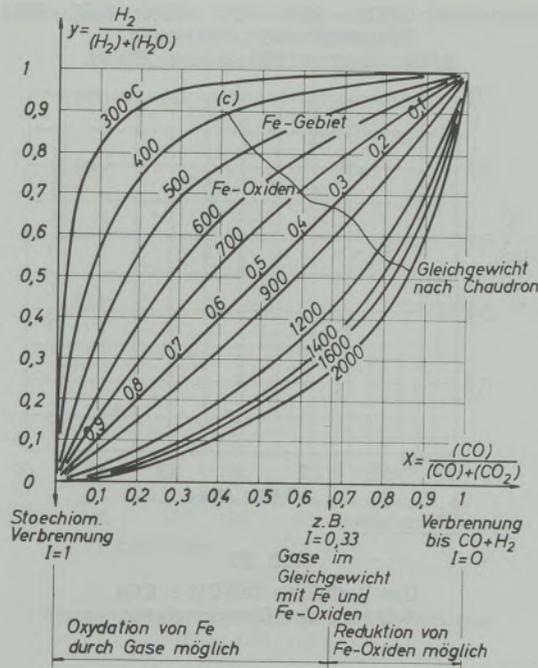


Abb. 19 Fe-Oxyden/Fe-Gleichgewicht, kombiniert mit dem Wassergasgleichgewicht

Beide Gassysteme, C–O₂ und H₂–O₂, sind in der sogenannten Wassergasreaktion $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ vereinbar. Es ist nun möglich, im Wassergasgleichgewicht die Scheidung des Eisengebietes mit dem Eisenoxidgebiet anzugeben (Abb. 19). Die Abszisse des Diagrammes gibt das Verhältnis zwischen CO und CO + CO₂ an. Der Wert 0 = 100% CO₂ und der Wert 1 = 100% CO. Auf der Ordinate ist in gleicher Weise das Verhältnis H₂ zu H₂ + H₂O angegeben.

Die Isothermen sind die Gleichgewichtslinien für das Wassergasgewicht bei einer bestimmten Temperatur. Die Diagonale ist unterteilt, die Zahlen geben den sogenannten Oxydationsindex der Gasmischung an, im Verhältnis

$$\frac{CO_2 + H_2O}{CO + CO_2 + H_2 + H_2O}$$

Dieser Index variiert von 0 bis 1 und kann größer als 1 sein, wenn sich freier Sauerstoff in den

Gasen befinden sollte. Bei der Zu- oder Abfuhr von Sauerstoff aus dem System, bei konstanter Temperatur, bewegt sich die Zusammensetzung der Gase längs der Isothermen. Ohne Zu- und Abfuhr von Sauerstoff verläuft die Zusammensetzung der Gase längs einer Geraden, von der die Neigung abhängig von der Zusammensetzung des Brennstoffes ist. Für den Fall, daß nur Anthrazit im Ofen verbrannt wird, z. B. mit 90% C und 4% H (auf Reinkohle bezogen), ist das Atomverhältnis C/H = 7,5 : 4. Das Pseudomolekül CH_{2n} ist in diesem Falle CH_{0,533}. Hieraus läßt sich berechnen, daß die Summe kohlenstoffhaltiger Volumenteile zu der Summe wasserstoffhaltiger Volumenteile immer 3,75 : 1 beträgt. Aus Abb. 19 kann man schließen, daß die Gase oxydierend auf den Schrott wirken, sobald bestimmte X- und Y-Werte, d. h. bestimmte Werte des CO-Anteils an den kohlenstoffhaltigen Gasen und des Wasserstoffanteils an den wasserstoffhaltigen Gasen, bei bestimmten Temperaturen überschritten werden (Tabelle 3).

Bei den herrschenden Ofentemperaturen erscheint es vernünftig, die Sauerstoffzufuhr nicht weiter fortzusetzen, als notwendig ist, um den vorhandenen Kohlenstoff im Einsatz zu einer CO/CO₂-Gasmischung zu verbrennen, welche der Gleichgewichtszusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur entspricht, damit die Oxydation des Eisens aus dem Einsatz vermieden wird.

In der Praxis ist dies schwierig oder nicht zu verwirklichen und erfahrungsgemäß wird man feststellen müssen, wie weit man mit dem Sauerstoffzusatz gehen kann. Selbstverständlich ist es möglich, das Sauerstoffangebot dermaßen zu steigern, daß möglichst viel CO₂ und möglichst wenig CO entsteht. In diesem Fall muß man jedoch der Oxydation des Schrottes Rechnung tragen. Diese Oxydation ist abhängig von der spezifischen Oberfläche des Schrottes und von der Geschwindigkeit, mit der – während des kurzen Aufenthaltes der oxydierenden Gase – die Reaktion Sauerstoff–Eisen wird erfolgen können.

Eine mäßige Oxydation des Eisens ist nicht so schlimm. Das FeO, das entsteht, wird in einem

Tabelle 3

Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung auf die Oxydationsfähigkeit des Eisens

Temp. °C	Gase wirken oxydierend als CO (Vol.-%)	Ebenfalls als H ₂ (Vol.-%)
400	< 41	< 90
500	< 47	< 82
600	< 54	< 76
700	< 60	< 71
900	< 71	< 64
1200	< 78	< 57
1400	< 81	< 54

$$\% CO = \frac{CO}{CO + CO_2} \times 100$$

$$\% H_2 = \frac{H_2}{H_2 + H_2O} \times 100$$

späteren Stadium des Schmelzverfahrens mit Kohlenstoff wieder zu Eisen reduziert, wobei CO mit einer Temperatur von 1550 bis 1600 °C statt mit niedrigerer Temperatur während des Einschmelzens aus dem Ofen entweicht. Es entsteht dann etwas Extra-Verlust an fühlbarer Wärme.

Wenn nur die entweichenden Ofengase kein Übermaß an Sauerstoff enthalten, darf man voraussetzen, daß der Kohlenstoff, welcher durch Sauerstoffinfiltration verbrannt wird, den Ofen wenigstens als CO und durchschnittlich höchstens als eine CO/CO₂-Mischung im Verhältnis 1:1 verläßt. Was dies an Extra-Schmelzkapazität erbringt, läßt sich errechnen.

An erster Stelle werden die Ergebnisse einer Anzahl von Messungen hinsichtlich der Gasanalyse bei Ofen D gezeigt. Die Muster wurden dem vierten Loch des Deckels entnommen, also beim Verlassen des Ofens. Die Messungen wurden in der ersten Einschmelzperiode vorgenommen, während gewöhnlich ²/₃ der Schrottmenge erschmolzen werden. Es ist deutlich wahrnehmbar, daß im Anfang CO überherrscht, während später der CO-Anteil an den kohlenstoffhaltigen Gasen abnimmt und der CO₂-Anteil steigt (Abb. 20 und 21). Versuche sind auch angestellt worden, um während der ersten 30 Minuten die Sauerstoffzufuhr stark zu steigern. In dieser Periode ist das Gasangebot am größten, die Oxydationsmöglichkeit des Schrottes am geringsten und der Wärmeeffekt am größten, wenn man möglichst viel CO₂ zu erlangen weiß.

Es wäre vorteilhaft, die Sauerstoffzufuhr anhand

Schmelzen: D 7096 - 7089 - 7067 - 7060 - 7052 - 7014
Sauerstoffzufuhr: 350 Nm³/h
Anthrazitmenge: 600 kg bzw. 700 kg

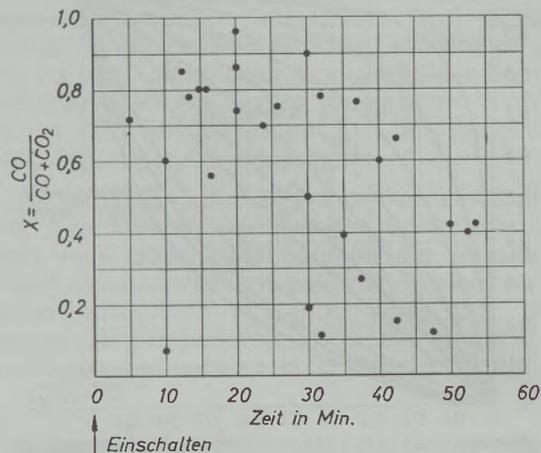


Abb. 20

Das Verhältnis CO/CO + CO₂
während des Einschmelzens

schneller Gasanalysen zu lenken, z. B. mittels eines speziellen Gaschromatographen. Um die Schmelzverfahren zu vervollkommen, wurde vor kurzem ein Gaschromatograph aufgestellt, um die Arbeit zu erleichtern. Bisher wurde wegen der beschränkten Möglichkeiten nur eine geringe Anzahl Gasanalysen ermittelt. Inzwischen sind die ersten Resultate der Messungen mit Hilfe des Gaschromatographen ausgewertet worden. (Siehe die Ergänzung zu diesem Bericht.)

Bei der Errechnung der möglichen Stromersparnis soll von folgenden Annahmen ausgegangen werden:

Chargengewicht	34 t flüssiger Stahl
Rauchgastemperatur der Gase	durchschnittlich 1000 °C
Reaktionswärme $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	1232 kcal/Nm ³ CO
Reaktionswärme $C + O_2 \rightarrow CO_2$	4255 kcal/Nm ³ CO ₂
Fühlbare Wärme CO bei 1000 °C	337 kcal/Nm ³ CO
Fühlbare Wärme CO ₂ bei 1000 °C	529 kcal/Nm ³ CO ₂
1 kWh	860 kcal
Verbrannte Menge Kohlenstoff pro Charge	(A) kg
Primärer Sauerstoffbedarf für Bildung von CO	$A \times 0,933 \text{ Nm}^3 O_2 = (B)$
Sämtlicher Sauerstoffverbrauch in Nm ³	(C)
Übermaß an Sauerstoff, woraus noch CO ₂ gebildet werden kann	(C - B)
Anzahl kg C, welcher zu CO ₂ verbrennt, beträgt $(C - B)/0,933$ (pro kg CO zu CO ₂ zu verbrennen, ist 0,933 Nm ³ O ₂ erforderlich)	(D)
Anzahl kg Kohlenstoff, welcher zu CO verbrennt	(A - D)
Menge des gebildeten CO = $(A - D) \times 1,867 \text{ Nm}^3$	(E)
Menge des gebildeten CO ₂ = $D \times 1,867 \text{ Nm}^3$	(F)
Pro Nm ³ CO kommt an Wärme frei	$1232 - 337 = 985 \text{ kcal}$
Pro Nm ³ CO ₂ kommt an Wärme frei	$4255 - 529 = 3726 \text{ kcal}$
Pro Tonne flüssiger Stahl enthält	$E \times 895 + F \times 3726$
	$\frac{860 \times 34}{860 \times 34}$
	= X kWh/t flüssiger Stahl

Schmelzen: D 7096 - 7089 - 7067 - 7060 - 7052 - 7014
 Sauerstoffzufuhr: 350 Nm³/h
 Anthrazitmenge: 600 kg bzw. 700 kg

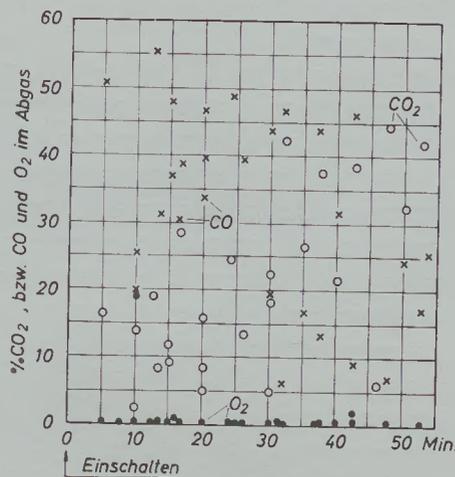


Abb. 21

Abgasanalysen während des Einschmelzens (CO₂, CO und O₂)

Durch Substitution kann man feststellen, daß $0,1937 \times \text{Anzahl Nm}^3 \text{ Sauerstoff} - 0,1235 \times \text{Anzahl kg verbrannter Kohlenstoff}$ der Stromersparnis in kWh/t flüssiger Stahl gleichkommt. Ersparnis = $(0,1937 C - 0,1235 A)$ kWh/t flüssiger Stahl.

Grenzen für die Verwendung der Formel sind:

- 100 % CO
- 100 % CO₂

Die Gültigkeit ist abhängig von dem Verhältnis A/C, und zwar max. 1,0718 und min. 0,5356, durchschnittlich 0,8037 bei CO/CO₂ = 1 : 1.

Abb. 22 stellt die Ergebnisse der Berechnungen für eine Anzahl Werte graphisch dar.

Die Wärmezufuhr am Einsatz über der Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion ist mit der Wärmezufuhr aus elektrischer Energie vergleichbar. Eine tatsächliche Ersparnis aus der chemischen Reaktion kann auf ein sogenanntes scheinbares Transformator-Äquivalent umgerechnet werden. Dieses scheinbare Trafo-Äquivalent kann man wie folgt berechnen. Während des Schmelzens ist die Umwandlung elektrischer Energie in Nutzwärme mit einem Ausbringen von ca. 0,8 verbunden, d. h., daß für jede Kilowattstunde, welche der Trafo abgibt, 0,8 kW/h im Ofen nützlich verwendet werden. Dividiert man diese Energiemenge durch die Zeit, so erhält man die Leistung, die der Trafo besitzen muß, um dies zu ermöglichen. Wenn man dann noch $\cos \varphi$ berücksichtigt, so kann man die scheinbare Trafoleistung berechnen.

Setzt man voraus, daß man ein Reinersparnis von z. B. 40 kWh/t flüssigen Stahl aus der Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion auf diese Weise mit einem selben Energieertrag aus einem Trans-

formator vergleicht, so erhält man pro Charge eine Ersparnis von $40 \times 34 = 1360$ kWh. Wenn man diese Ersparnis in einer Stunde erreichen wollte, wäre folgende elektrische Energiequelle erforderlich:

$$\frac{1360}{1000 \times 0,8 \times 0,8} = 2,12 \text{ MVA}$$

für die Zeitdauer von: $\frac{1}{2}$ Stunde = 4,25 MVA
 1 Stunde = 2,12 MVA
 2 Stunden = 1,06 MVA

So kann man in gleicher Weise für verschiedene Ersparnisse, abhängig von der Zeitdauer, während der das Ersparnis erlangt wurde (= Einschmelzzeit), das scheinbare Trafo-Äquivalent berechnen (Tabelle 4 und Abb. 23).

Die Berechnung der Einschmelzzeit, abhängig von der Trafoleistung, ohne und mit Wärme aus der Sauerstoff-Kohlenstoff-Reaktion zeigt für die Öfen D/E und F/G folgende Bilder (Abb. 24 und 25). Für Ofen D ist hierbei vorgewärmter Schrott noch nicht berücksichtigt.

Sauerstoff, der während des Einschmelzens als Wärmeträger verwendet wird, wird ab dem Frühjahr 1972 auch zur Entkohlung benutzt. Über dieses Thema ist bereits so oft geschrieben worden und die Praxis ist bei vielen Unternehmen so allbekannt, daß es keiner weiteren Erläuterung bedarf (Abb. 26).

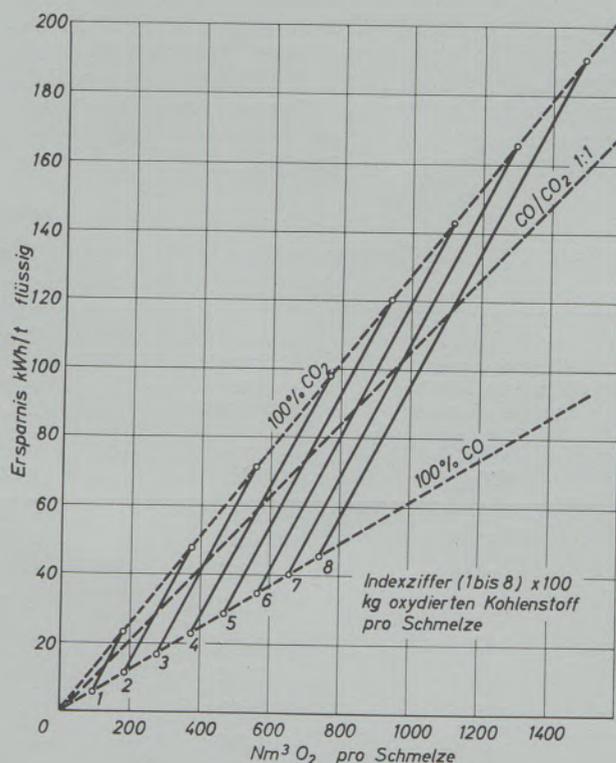


Abb. 22

Der Zusammenhang zwischen Nm³ Sauerstoff pro Schmelze oxydierten Kohlenstoffs (kg) und Wärmeersparnis bei einer Abgastemperatur von 1000 °C

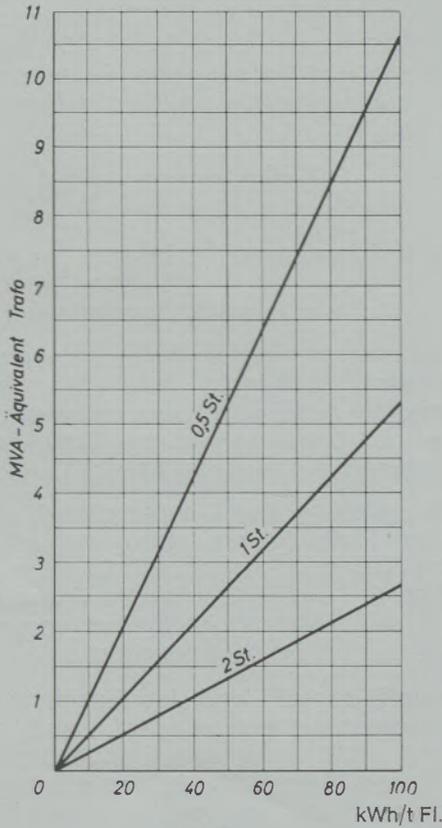


Abb. 23

Ersparnis kWh/t flüssigen Stahls mit O₂-Zusatz

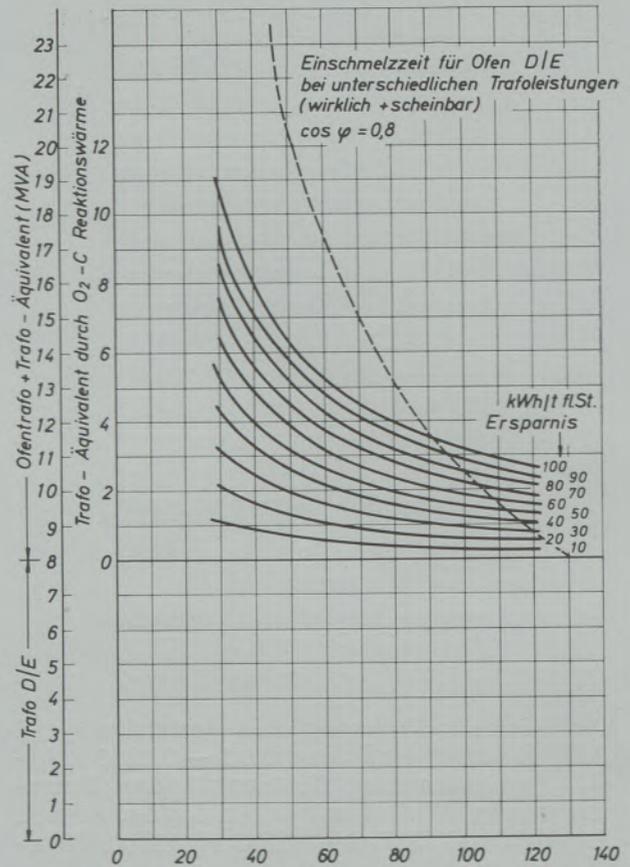


Abb. 24

O₂-Einblasdauer bzw. Einschmelzzeit in Minuten

Jedoch erscheint ein Aspekt erwähnenswert. Im Augenblick, wo die Entkohlung anfangen kann, will man in der Regel den Kohlenstoffgehalt wissen, um die Zeit des Einblasens und die Entkohlung feststellen zu können. Nach der Entkohlung verlangt man ebenfalls möglichst schnell eine Kontrolle. Die Zeit, welche zwischen

dem Ausgießen einer Probe und dem Erscheinen der Analyse auf dem Fernschreiber vergeht, beträgt 7 bis 8 Minuten. Da man nun die Schnellmethode zur Ermittlung des Kohlenstoffgehalts via Erstarrungstemperaturmessung benutzt, er-

Tabelle 4

Stromersparnis durch Sauerstoffeinblasen und das Trafoäquivalent bei unterschiedlichen Einschmelz- bzw. Einblaszeiten

Ersparnis pro t flüssigen Stahls durch O ₂ -Zusatz	Ersparnis pro Schmelze	Übereinstimmende Scheinleistung eines Trafos bei einem Wärmeausbringen = 0,8 und cos φ = 0,8 bei Gebrauch elektrischer Energie		
		Einschmelz- und Einblasdauer		
kWh	kWh	0,5 Std.	1 Std.	2 Std.
10	340	1,06	0,53	0,27
20	680	2,13	1,06	0,53
30	1.020	3,19	1,59	0,80
40	1.360	4,25	2,12	1,06
50	1.700	5,31	2,66	1,33
60	2.040	6,38	3,19	1,59
70	2.380	7,44	3,72	1,86
80	2.720	8,50	4,25	2,12
90	3.060	9,56	4,77	2,39
100	3.400	10,60	5,31	2,66

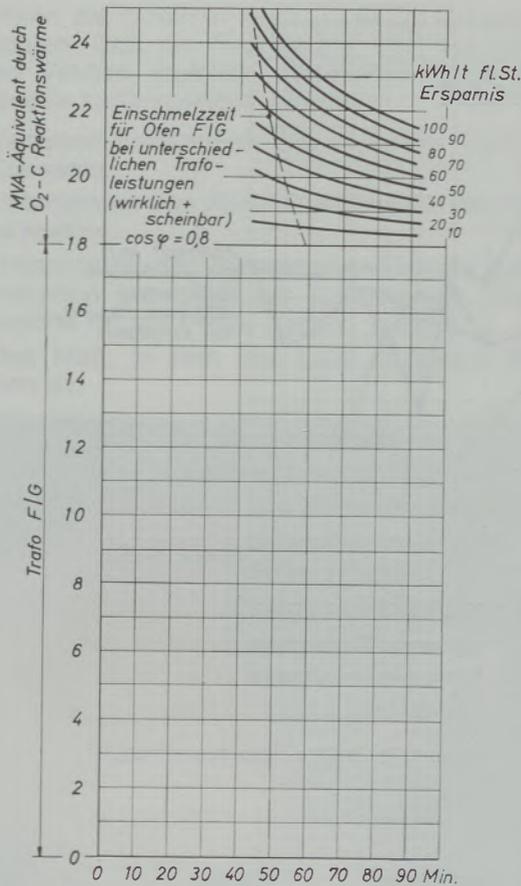


Abb. 25
O₂-Einblasdauer bzw. Einschmelzzeit



Abb. 26
Entkohlen mit der Sauerstofflanze. Gleichzeitig wird Kalk eingeblasen

hält man innerhalb 30 Sekunden einen Kohlenstoffwert, der genau genug ist, um das Entkohlungsverfahren mit Hilfe der Sauerstofflanze richtig verlaufen zu lassen. Pro Charge kann dies einen Zeitgewinn von ca. 15 Minuten, einschließlich des Nachblasens bisweilen 23 Minuten, erbringen.

Abb. 27 stellt den Zusammenhang zwischen der Erstarrungstemperatur reiner Fe-C-Legierungen und einer Anzahl Betriebswerte von Ofenproben dar.

In der Praxis wird mit der Oberlinie des Streuungsgebietes, welches ca. 82% aller Werte umfaßt, gearbeitet. Gewöhnlich ist der wirkliche C-Wert der Probe niedriger als der Wert des Erstarrungsversuches. Es ist leichter und weniger zeitraubend, um einige Punkte auf-

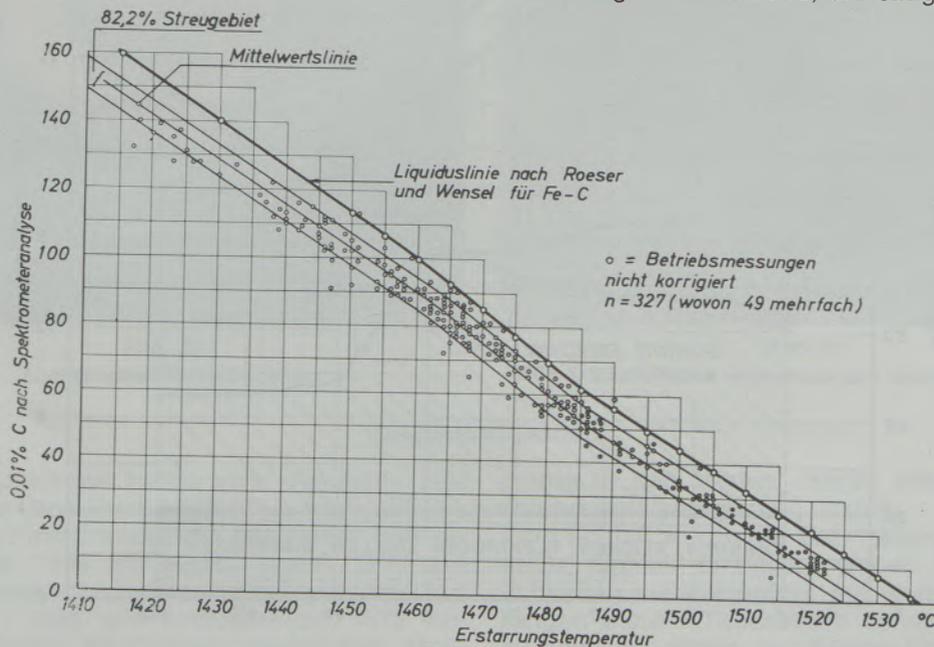


Abb. 27
Kohlenstoffbestimmung nach der Erstarrungsmethode
Streubreite: $\pm 0,0475\%$ C = 82,2% der Meßwerte
Überschreitung: 8,6%; Unterschreitung: 9,2%

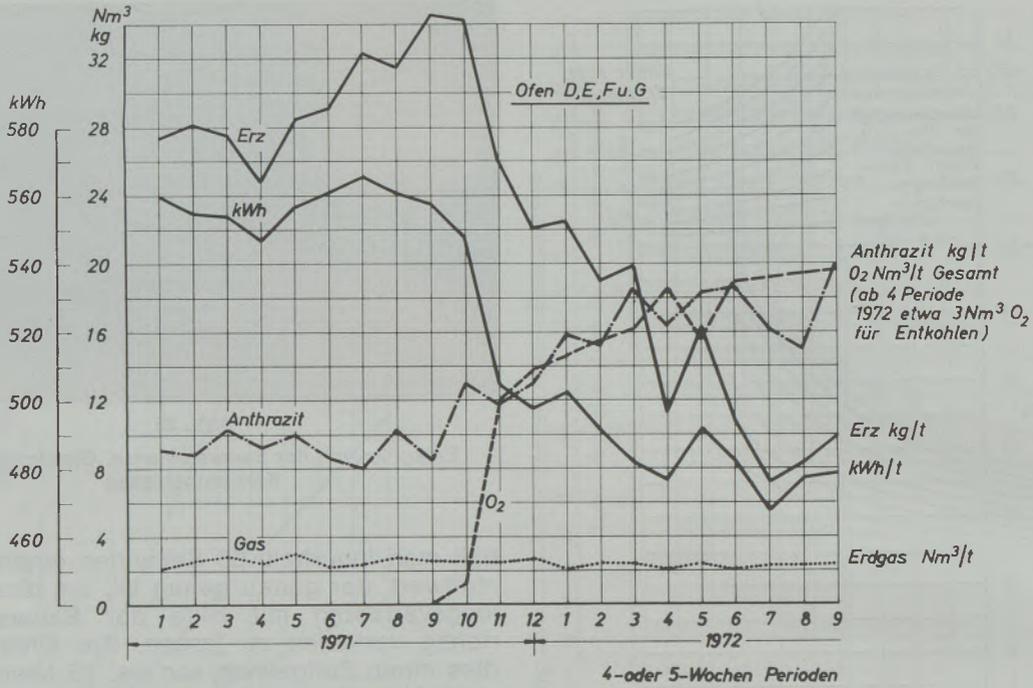


Abb. 28

Energiewerte pro t Rohblock – Erzverbrauchswerte idem (alle Elektro-Öfen zusammen)

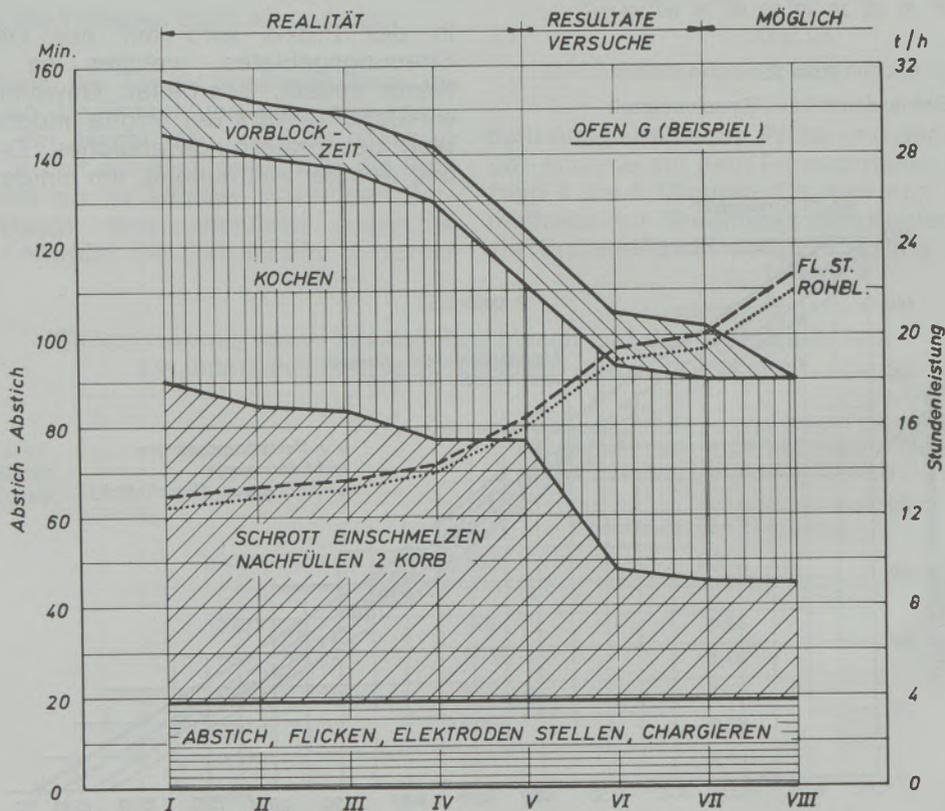


Abb. 29

I Konventionelle Methode, Trafo nicht überlastet, Erz für Entkohlung; II idem, aber Trafoleistung erhöht; III Einfluß kleine Verbesserungen; IV Einschmelzen mit Hilfe O₂; V auch O₂ für Entkohlung; VI 50% Eisenschwamm; VII als VI, aber Schrott vorgewärmt; VIII nicht Vorblocken, Schmelze in Gießerei beendigen (Analyse, Desoxydation)

zukohlen, als hinterher noch um einige Punkte zu entkohlen. Daß die Praxiswerte von den wirklichen Werten ziemlich abweichen, kann auf folgendes zurückgeführt werden:

- Variation hinsichtlich des Gehaltes anderer Elemente.
- Unterschied des Aluminiumgehaltes bei Desoxydation.
- Unterschied der Kühlgeschwindigkeit durch Variation bezüglich der Qualität der Töpfe, welche für die Probe benutzt werden.
- Das Maß, in dem der Stahl überhitzt worden ist.

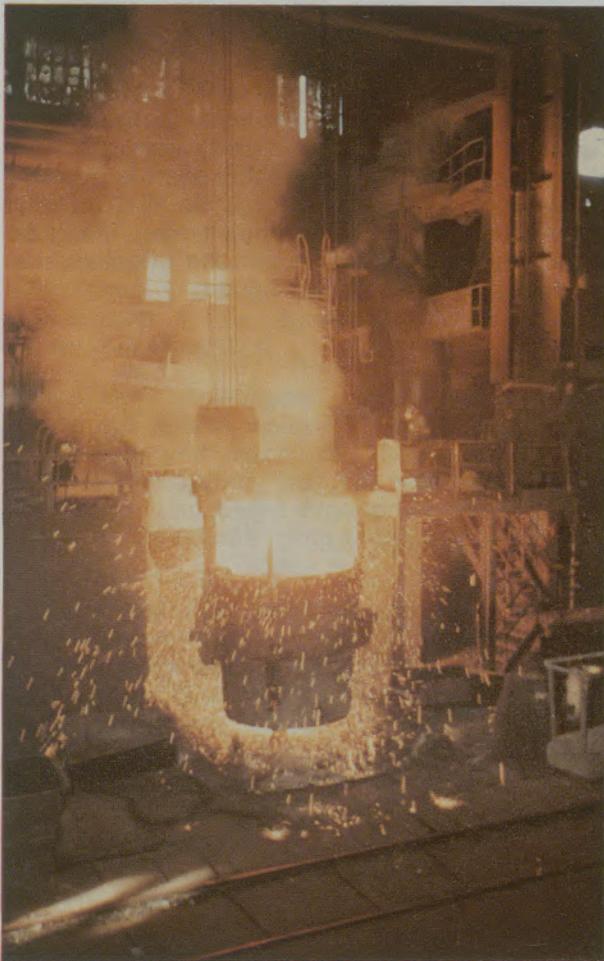


Abb. 30
Abstich eines Elektro-Ofens

- Wärmeübertragung auf das Thermokoppel kann zu wünschen übriglassen, z. B. durch Lunkerbildung.
- Fehler beim Ablesen der Temperatur.
- Fehler am Instrument.

Man findet eine starke Unterstützung mittels dieser Schnellmethode zur Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes und es wird dadurch ein wichtiger Beitrag zur Produktionssteigerung geleistet.

Zum Schluß dieser Arbeit zeigt Abb. 28 die Energie- und Erzverbräuche aller E-Öfen der letzten zwei Jahre. Die Produktionswerte wurden bereits in Abb. 1 angeführt.

7. Realisierte Produktivitätssteigerung und weitere theoretische Möglichkeiten

Betrachtet man die Stadien der Produktivitätsentwicklung, erweitert mit einigen Werten aus den Versuchen und ergänzt mit einigen Vorstellungen, welche durchaus realisierbar erscheinen, so kommt man z. B. für Ofen G zu der Feststellung, daß die ursprüngliche Stundenproduktion von 12,6 t pro Stunde bis auf 22,0 t pro Stunde steigen kann, d. h., daß ein Ofen mit einer Kapazität von 35 t, bei einer Anzahl Produktionsstunden von 6500 pro Jahr, eine Produktionskapazität von 143.000 t Blöcke ergeben kann.

Abb. 29 stellt diese Stadien graphisch dar.

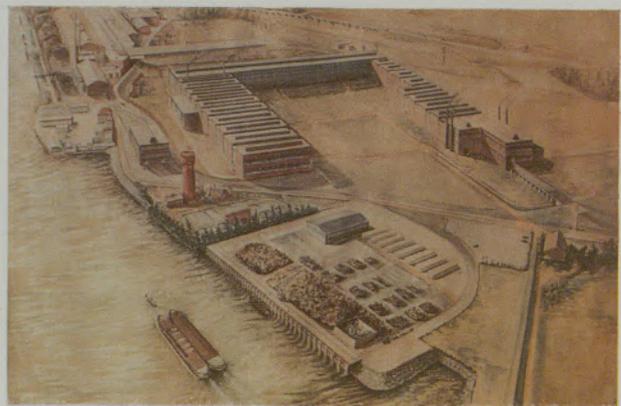


Abb. 31
Künstlerische Impression des Gesamtwerkes

Zusammenfassung

In groben Umrissen wurde eine Übersicht über die Elektro-Ofen-Produktion bei NKF STAAL B. V. seit der Inbetriebnahme des ersten Elektro-Ofens Ende 1949 bis einschließlich 1972 gegeben. Insbesondere wurden die Ergebnisse aus den Jahren 1965 bis einschließlich 1972 beleuchtet. Durch Einführung zahlreicher Maßnahmen, jede für sich eine Verbesserung, sowie neben einigen grundsätzlichen Änderungen, wie z. B. Vorwärmen von Schrott, Erhöhung des Trafovermögens und Einblasen von Sauerstoff,

wurde in den letzten Jahren eine bedeutende Produktivitätssteigerung erzielt.

Zum Schluß wurde die Entwicklung eines Ofens noch einmal erläutert, wobei latente Möglichkeiten noch Aussicht auf weitere Verbesserungen bieten. Theoretisch scheint es möglich zu sein, mit einem 35-t-Elektro-Ofen mit einem Trafo von 15 MVA (Nennscheinleistung) in 6500 Produktionsstunden 143.000 t pro Jahr zu erzeugen.

Summary

A short summary was given on the production of the electric furnace with Messrs. NKF STAAL B. V. off the date where the first electric furnace was taken into operation end of 1949 up to 1972 inclusively. Special attention was paid to the results from the years 1965 to 1972 inclusively. By the introduction of various measures, each for itself an improvement, together with a few basic alterations like for instance preheating of scrap, increased capacity of the transformer and

injection of oxigen, a very essential increase in productivity could be reached in the last years. Finally the development of a furnace was explained once more whereby potential possibilities offer the chance for further ameliorations. It seems to be possible theoretically to produce 143.000 tons per year in 6.500 production hours with an electric furnace of 35 tons and a transformer of 15 MVA.

Résumé

On a donné un aperçu rapide de la production des fours à arc de la NKF STAAL B. V., depuis la mise en exploitation du premier four à la fin de l'année 1949, jusqu'à et y compris l'année 1972. Les résultats obtenus depuis 1965 jusqu'à la fin de l'année 1972 ont surtout été commentés. Grâce à la mise en application de nombreuses mesures, dont chacune constitue une amélioration, à diverses modifications fondamentales, comme par exemple le préchauffage des riblons, l'augmentation de la puissance des transformateurs et l'insufflation d'oxygène, on a

pu obtenir au cours des dernières années un accroissement de production considérable. A la fin de l'article, on a de nouveau décrit la réalisation d'un four, en précisant que certaines possibilités non encore exploitées offrent pour l'avenir des perspectives d'amélioration encore plus poussée. Théoriquement, il semble possible d'obtenir, avec des fours à arc de 35 t, à transformateur de 15 MVA (puissance nominale apparente), en 6.500 h de marche effective, une production annuelle de 143.000 t.

DK 669.187.2.012.7

Ergänzung zum Bericht „Leistungssteigerung im Elektro-Ofen durch organisatorische und schmelztechnische Maßnahmen“*

Von O. D. Schoenmaker und G. C. H. Leendertse, Alblasterdam, Niederlande

Messungen über die Gaszusammensetzung während der verschiedenen Phasen der Produktion; Einsatz eines Gaschromatographen; Gasmengenmessung; Gastemperaturen; Rückschlüsse über den Gashaushalt.

Measuring on composition of gas during the various phases of production; use of a gas chromatograph; measuring the quantity of gas; gas temperatures; conclusions on the gas variations.

Mesures de détermination de la composition des fumées au cours des différentes phases de la production; emploi d'un chromatographe de gaz; mesure des volumes gazeux; température des fumées; conclusions sur l'économie des fumées.

Um ein richtigeres Bild der Gaszusammensetzung im Ofen während verschiedener Phasen des Schmelz- und Frischverfahrens zu erlangen, ist es notwendig, über eine schnell arbeitende Gasanalysenapparatur zu verfügen. Die Gaszusammensetzung im Ofen ändert sich in der Regel in kurzer Zeit erheblich.

Die ersten Messungen wurden mittels Gasmuster ausgeführt, welche in Gasmusterflaschen gesammelt und nach der bekannten Orsat-Methode analysiert wurden. Die Anzahl der Messungen und deren Frequenz mußte bei dieser Arbeitsmethode notgedrungen beschränkt bleiben.

Im Dezember 1972 stand ein Gaschromatograph zur Verfügung, welcher uns gefälligkeitshalber leihweise von der Firma L'Air Liquide überlassen wurde. Der Gaschromatograph war mit einem Integrator, einem Drucker und einem Schreiber ausgestattet. Es konnten damit im trockenen Gas die Komponenten $\text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{CO} - \text{N}_2$ und Kohlenwasserstoffe (wie CH_4) festgestellt und in der Praxis pro vier Minuten ein vollständiges Gasmuster analysiert werden.

Das Absaugen des Musters erfolgte gleich neben dem Loch für die Rauchgasabfuhr, und zwar über den Deckel mittels eines $\frac{3}{4}$ "-Musterrohrs mit Glaswollfilter. Über ein 8-mm-Kupferrohr wurde das Mustergas nach der Analysenapparatur geführt, wo das Gas mittels eines Papierfilters und eines Trockenapparates weitergereinigt wurde. Die Gase werden mit Hilfe einer kleinen Vakuumpumpe angesogen. Aus diesem System wurde mit Hilfe einer separaten Pumpe ununterbrochen ein Muster für den Gaschromatographen gezogen. Zur Regulierung dieses Apparates standen drei Eichmuster verschiedener Zusammensetzung zur Verfügung.

* Vorgetragen auf einer Tagung von Elektrostahlwerkern aus Deutschland, Holland, Österreich und der Schweiz vom 25. bis 28. Oktober 1972 in Zürich.

Nach einer Anzahl von Anlaufschwierigkeiten, welche hauptsächlich bei der Musterentnahme lagen, infolge Verstopfungen und Undichtheiten, konnten bei vielen Chargen die Ofengase analysiert werden.

Nachdem die ermittelten Analysen einer näheren Betrachtung unterzogen wurden, konnte infolge verschiedener Situationen und Handlungen ein richtiges Bild des Geschehnisses in der Ofenatmosphäre erlangt werden. Von vier repräsentativen Chargen wurden die Daten zu den nachfolgenden Darstellungen und zur quantitativen Näherung ausgearbeitet.

Abb. 1 stellt die Gasanalysen über die ganze Chargenzeit, ab Einschalten bis Abstich, dar. Überdies zeigt diese Graphik die Gastemperatur bei Austritt aus dem Ofen an.

Tabelle 1
Zeiten

Abstich – Einschalten	15 Min.
Einschalten – Ende Einschmelzen 1. Korb	36 Min.
Nachfüllen 2. Korb	7 Min.
Einschalten – Ende Einschmelzen 2. Korb	16 Min.
Kochen – Blocken	37 Min.
Blocken – Abstich (ausschalten)	9 Min.
Abstich – Abstich	120 Min.

Tabelle 2
Schrotteinsatz

Stahlschrott	31.350 kg
Gußeisenbruch	4.880 kg
Insgesamt	36.230 kg

Tabelle 3
Kohlenstoffträger und Kohlenstoffbilanz

Stoff	Menge	% C	kg C
Anthrazit	350 kg	90,00	315
Gußeisenbruch	4.880 kg	3,00	146
Stahlschrott	31.350 kg	0,15	47
Insgesamt			508
Flüssiger Stahl	35.400 kg	0,94	333
Verbrannt			275
Graphitelektroden (während des Einschmelzens)	± 100 kg	100,00	± 100
Insgesamt während des Einschmelzens verbrannt			375 kg
Flüssiger Stahl	35.400 kg	0,94–0,60	120
Graphitelektroden während des Kochens usw.	± 35 kg	100,00	35
Insgesamt während des Kochens usw. verbrannt			155 kg
Gesamte Kohlenstoffverbrennung			530 kg

Tabelle 4
Gasmengen

Probe Nr.	Zeit nach Einschalten Min.	Gas-temperatur °C (Austritt)	Max. Gas-menge Nm ³ /h	Max. Gas-menge Bm ³ /h	Max. Gas-menge nach Verbrennung $\lambda=1$	Gas-temperatur °C nach Verbrennung (adiab.)
1	2	740	± 2.500–4.000 *	± 9.250–14.800 *	± 9.250–14.800 *	740
2	6	740	3.160	11.725	18.380	1.420
3	10	750	2.690	10.195	25.460	1.740
4	14	780	1.825	7.030	27.500	1.670
5	18	800	1.725	6.780	31.360	2.260
6	22	820	1.850	7.410	28.420	2.150
7	26	900	2.245	9.650	27.800	1.980
8	30	1.000	1.995	9.300	11.590	1.320
9	34	1.200	2.265	12.225	21.160	1.910
11	46	860	4.360	18.085	28.200	1.600
12	50	1.000	1.635	7.625	17.600	2.010
13	54	1.150	1.865	9.715	18.790	1.930
14	58	1.280	2.065	11.740	17.310	2.170
17	70	1.350	1.745	10.370	33.510	2.600
18	74	1.350	1.670	9.935	35.800	2.730

* Bei dieser Probe nicht genau zu berechnen, Grenze angegeben

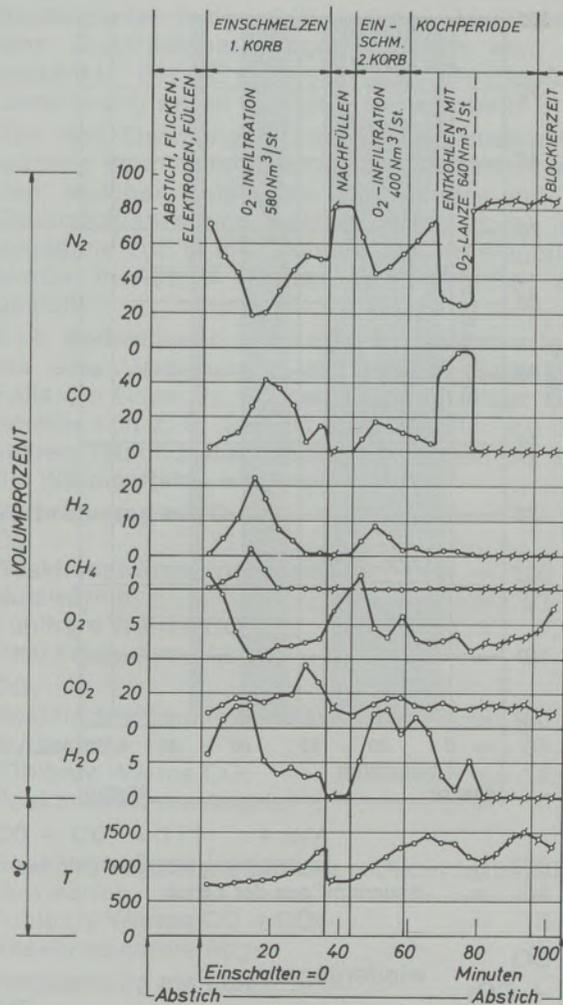


Abb. 1

Gaszusammensetzung und Gastemperatur feuchter Gase (ϕ = siehe Text)

Die gemessene trockene Gaszusammensetzung ist mit dem H₂O-Gehalt ergänzt worden, der über das Wassergleichgewicht bei der herrschenden Temperatur berechnet wurde, insofern dies anhand der trockenen Gasanalysen möglich war. Bei den mit ϕ bezeichneten Mustern war dies nicht möglich. Von diesen Mustern sind notgedrungen die trockenen Werte erwähnt worden. Mit Hilfe des Stickstoffprozentsatzes sowie der Gesamtsauerstoffbelastung der Gase und der eingeblasenen Menge gasförmigen Sauerstoffes pro Zeiteinheit wurde zu berechnen versucht, wie groß zu jedem Zeitpunkt die Gasmenge war, umgerechnet in Nm³/h bzw. Bm³/h. Da nicht bekannt ist, wieviel Sauerstoff in Form fester oder flüssiger Oxide durch Oxydation von Fe, Mn, Si und P im Bad zurückbleibt, sind die Ergebnisse als Maximalwerte zu betrachten.

Eine nähere Analyse der Menge Sauerstoff, welche im Bad verschwindet, könnte noch günstigere Zahlen ergeben.

Selbstverständlich konnten bei den Mustern, bei denen kein gasförmiger Sauerstoff in den Ofen

oder in das Bad eingeblasen wurde, auf diese Weise keine Mengen berechnet werden.

Tabelle 4 zeigt die Gasmengen, bei denen eine Berechnung möglich war. Insgesamt wurden von 25 Mustern bei 15 Serien Werte erzielt.

Aus der Gaszusammensetzung, den Gasmengen und der Rauchgastemperatur konnte unter Abzug der fühlbaren Wärme der Rauchgase berechnet werden, wie groß die Wärmeabgabe im Ofen war. Es konnte auch festgestellt werden, daß eine Ersparnis von 50 KWh/t durch Verbrennung bis auf die Gasphase erzielt wurde, was mit Praxiswerten über sehr lange Perioden (während der Einschmelzperiode) übereinstimmt. Eine Kontrolle der Kohlenstoffmenge, welche verbrannt wurde, ergab folgendes Resultat:

Während des Einschmelzens belief sich die Durchschnittsmenge kohlenstoffhaltiger Gase auf 790 Nm³/h (CO + CO₂ + CH₄). Da 22,4 Nm³ kohlenstoffhaltiger Gase, bei dieser Art Gase, 12 kg C entspricht, wurden also pro Stunde $790/22,4 \times 12$ kg C = 423 kg C verbrannt. Die Einschmelzzeit betrug jedoch 52 Minuten, so daß in dieser Zeit $52/60 \times 423$ kg C = 367 kg C verbrannt wurden. In Tabelle 3 wurden 375 kg berechnet, was in Anbetracht der Analysen- und der Berechnungsgenauigkeit richtig ist.

Während des Entkohlens mit der O₂-Lanze, während 11 Minuten, betrug der Prozentsatz CO + CO₂ in den Rauchgasen durchschnittlich 67. Das Volumen kohlenstoffhaltiger Gase belief sich auf $11/60 \times 0,67 \times 1708$ Nm³ = 210 Nm³, was einer Kohlenstoffabfuhr von $210/22,4 \times 12$ kg = 112,5 Kilogramm C entspricht. Der Gesamtkohlenstoffverlust während der Kochperiode wurde auf 120 kg berechnet (siehe Tabelle 3). Da noch eine geringe Menge Erz verwendet wurde, darf auch hier gesagt werden, daß die erzielten Ergebnisse

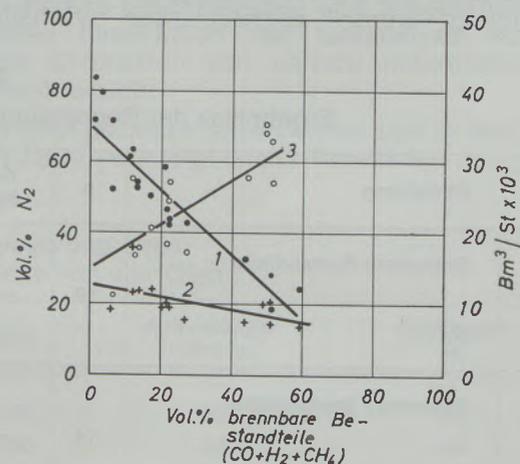


Abb. 2

- 1 = Brennbare Bestandteile in Volumprozent gegenüber Volumprozent N₂ (●)
- 2 = Brennbare Bestandteile in Volumprozent gegenüber Bm³/h vor Verbrennung (+)
- 3 = Brennbare Bestandteile in Volumprozent gegenüber Bm³/h nach Verbrennung (○)

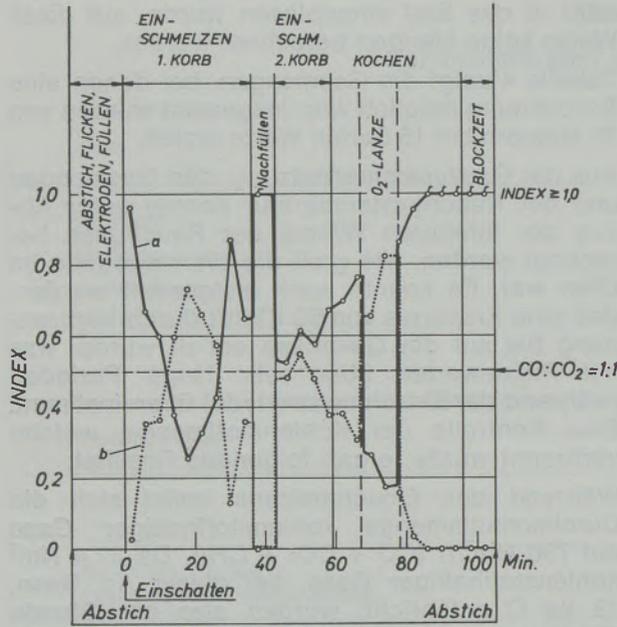


Abb. 3

Verlauf des Oxydationsindex und des Verhältnisses $CO/(C + CO_2)$ während der ganzen Charge

a) Oxydationsindex $a = \frac{CO_2 + H_2O}{CO + CO_2 + H_2 + H_2O}$

b) CO/CO_2 -Gleichgewicht $b = \frac{CO}{CO + CO_2}$

ziemlich gut miteinander übereinstimmen. Aus dem niedrigen Oxydationsindex während der Periode des Einblasens darf gefolgert werden, daß der Elektrodenverbrauch während dieser Zeit minimal gewesen ist.

Der Oxydationsindex, d. h. das Verhältnis $\frac{CO_2 + H_2O}{CO + CO_2 + H_2 + H_2O}$, verlief während der ganzen Charge wie in Abb. 3 dargestellt. In dieser Abbildung wurde zugleich das Verhältnis

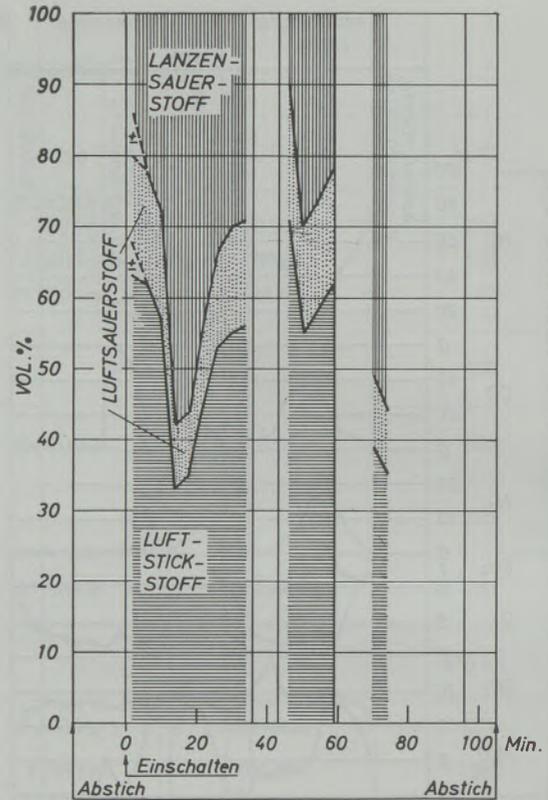


Abb. 4

Gasmengenverteilung zwischen eingesaugter Luft und Sauerstoff aus der Lanze

$\frac{CO}{CO + CO_2}$ wiedergegeben.

In Abb. 2 wurde die Beziehung dargestellt, die zwischen dem Stickstoffprozentsatz, dem Prozentsatz brennbarer Bestandteile und den Gasmengen vor und nach stoechiometrischer adiabatischer Verbrennung (Bm^3/h) besteht. Wir haben uns hier auf die Analysen, von denen einerseits ein gewisser Prozentsatz brennbarer

Tabelle 5

Ergebnisse der Regressionsberechnung der Werte aus Abb. 2

Beziehung	n	Korrelationskoeffizient	Sign.	Formel Regressionslinie
x Brennbare Bestandteile y1 N2	19	- 0,9318	$\ll \frac{1}{2} \%$	$y_1 = - 0,9082 \cdot X + 70,3044$
x Brennbare Bestandteile y2 Gasmenge vor Verbrennung	14	- 0,5546	$\langle 2\frac{1}{2} \%$	$y_2 = - 0,8448 \cdot X + 126,1480$
x Brennbare Bestandteile y3 Gasmenge nach Verbrennung	14	+ 0,8166	$\ll \frac{1}{2} \%$	$y_3 = + 3,1417 \cdot X + 150,8833$

Bestandteile festgestellt wurde, andererseits eine Quantitätsberechnung möglich war, beschränkt. Die Ergebnisse der Regressionsberechnung waren wie folgt (siehe Tabelle 5):

Aus den Gasmengen und der Gaszusammensetzung konnte bei Gasmustern berechnet werden, welcher Anteil des Sauerstoffes mit der Sauerstofflanze und welcher Anteil durch eingesogene Luft in die Ofenatmosphäre eingeführt wurde. In Abb. 4 wurden die Ergebnisse dargestellt.

Eine Verbrennung mit Luft ist weniger effektiv als eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff. Falls die Gase als CO den Ofen mit einer Temperatur von z. B. 1000 °C bzw. als CO₂ mit derselben Rauchgastemperatur verlassen, so sind die Wärmeeffekte wie folgt:

Verbrennung mit O₂

CO

Reaktionswärme insgesamt	= 100 %
Nutzwärme	= 21 %
Fühlbare Wärme CO	= 7,9 %
Reaktionswärme Abgas	= 71,1 %

CO₂

Reaktionswärme insgesamt	= 100 %
Nutzwärme	= 87,5 %
Fühlbare Wärme CO ₂	= 12,5 %
Reaktionswärme Abgas	= 0 %

CO + CO₂ = 1:1

Reaktionswärme insgesamt	= 100 %
Nutzwärme	= 54,3 %
Fühlbare Wärme CO + CO ₂	= 10,2 %
Reaktionswärme Abgas	= 35,5 %

Verbrennung mit Luft

CO

Reaktionswärme insgesamt	= 100 %
Nutzwärme	= 6,3 %
Fühlbare Wärme CO + N ₂	= 22,6 %
Reaktionswärme Abgas	= 71,1 %

CO₂

Reaktionswärme insgesamt	= 100 %
Nutzwärme	= 58 %
Fühlbare Wärme CO ₂ + N ₂	= 42 %
Reaktionswärme Abgas	= 0 %

CO + CO₂ = 1:1

Reaktionswärme insgesamt	= 100 %
--------------------------	---------

Nutzwärme	= 32,2%
Fühlbare Wärme CO + CO ₂ + N ₂	= 32,3%
Reaktionswärme Abgas	= 35,5%

Luftzutritt ist im Zusammenhang mit dem Wärmenutzeffekt sehr unvorteilhaft. In Abb. 4 ist in einer Anzahl von Proben die Verteilung zwischen Luft- und Sauerstoffzutritt graphisch dargestellt. Bei einer Türöffnung von netto 0,55 qm variiert die Luftgeschwindigkeit in der Tür zwischen 0,2 und 1,8 m/sec.

Eine Berechnung der Sauerstoffmenge, welche vom Schrott bzw. vom flüssigen Bad, ausschließlich der Menge Sauerstoff, welche direkt in der Schlacke gebunden ist, aufgenommen werden kann, ergibt folgende Werte:

O ₂ -Bindung durch:	1% Schrott oxydiert	2% Schrott oxydiert
Fe (1 bzw. 2%)	71 Nm ³	141 Nm ³
Mn (0,1%)	7 Nm ³	7 Nm ³
Si (0,1%)	28 Nm ³	28 Nm ³
P (0,03%)	10 Nm ³	10 Nm ³
Insgesamt	116 Nm ³	186 Nm ³

Die Reaktionswärme bei den Elementen P und Si kommt sofort dem Bad zugute, die Reaktionswärme bei Fe und Mn bildet einen vorläufigen Vorteil. Ein Teil des gebildeten FeO und MnO wird später wieder reduziert. Insofern die Reduktion über Kohlenstoff verläuft, hat man auf jeden Fall die Reaktionswärme des gebildeten CO unter Abzug der fühlbaren Wärme des Gases. Wenn wir voraussetzen dürfen, daß die durch Schrott und Bad gebundene Sauerstoffmenge während des Einschmelzens in der Größenordnung von 100 bis 200 Nm³ liegt, so werden etwa 12 bis 24 % des durch Luft und Lanze eingeführten Sauerstoffes an den metallischen Einsatz gebunden.

Die bereits beschriebenen und ausgearbeiteten Zahlen hinsichtlich der Gasanalyse wurden beim Schmelzen von nahezu naturtrockenem Schrott erzielt.

Die Energiezahlen entwickelten sich in den letzten Jahren wie folgt (siehe Tabelle 6):

Tabelle 6

Entwicklung des Energieverbrauches
Mittelwerte pro Tonne Blöcke von vier Öfen

Jahr	Erdgas Nm ³ *	Sauerstoff kg	kWh	Aufkohlungsmittel kg	Elektroden kg
1967	0	0	599	8,5	4,5
1968	0	0	590	8,8	4,4
1969	1,1	0	575	8,7	4,6
1970	1,9	0	569	8,2	4,6
1971	2,6	3,3	546	10,3	4,2
1972	2,4	24,1	483	17,0	4,4

* Verbrauch eines Ofens, berechnet auf Gesamtproduktion mit 4 Öfen

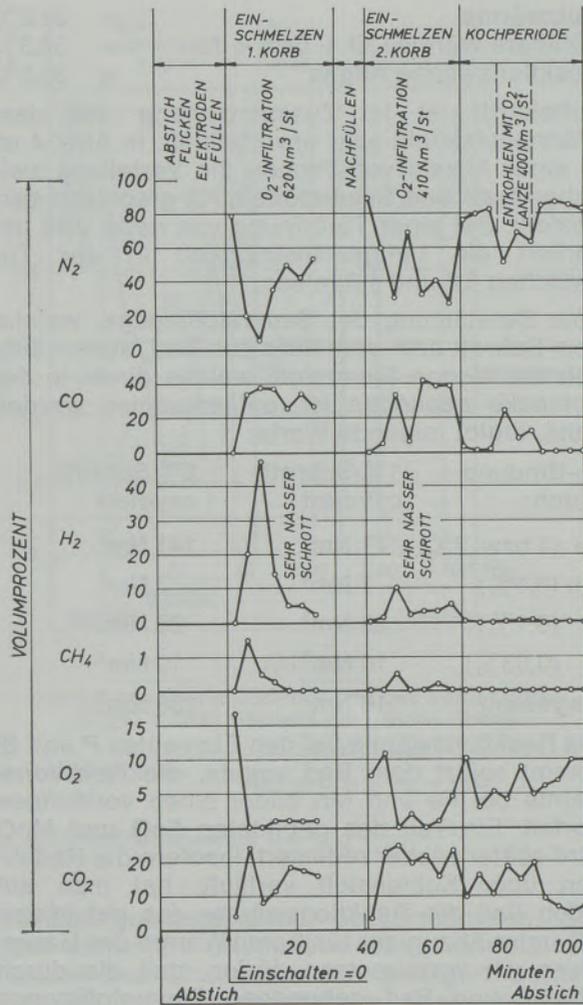


Abb. 5

Gasanalysen trockener Gase beim Einsatz von sehr nassem Schrott

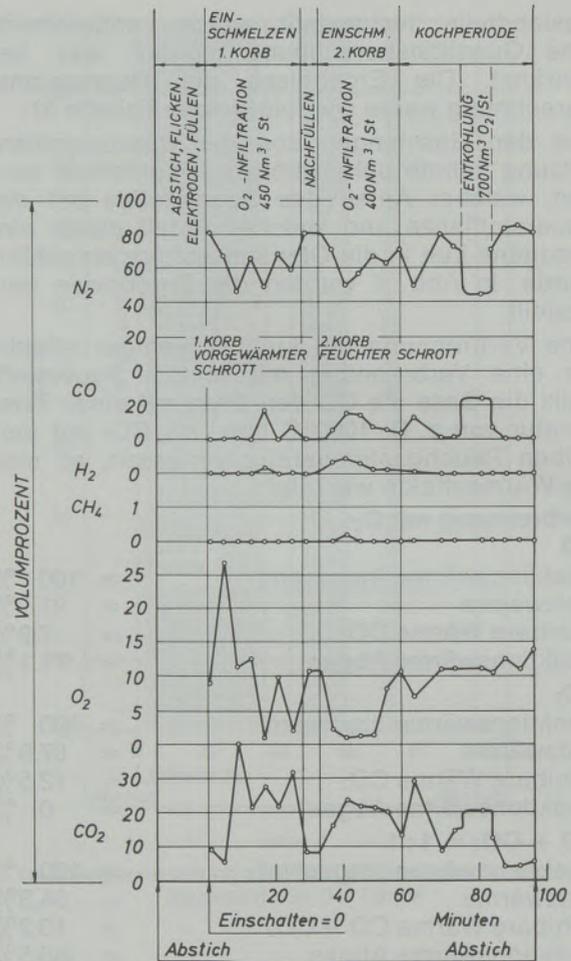


Abb. 6

Gasanalysen trockener Gase beim Einsatz von vorgewärmtem Schrott im 1. Korb und normal feuchtem Schrott im 2. Korb

Schließlich sind noch Beispiele des Verlaufs der Gasanalyse während der Erzeugung einer Charge aus nassem Schrott bzw. vorgewärmtem Schrott angegeben. Es ist bemerkenswert, daß die Prozentsätze brennbarer Bestandteile, besonders H₂ und CO, während bestimmter Perioden sehr hoch bzw. sehr niedrig sind (Abb. 5 und 6).

Die Messungen sind noch nicht beendet worden, aber die ersten Ergebnisse geben doch ein richtiges Bild des Gashaushaltes. Weitere Erwägungen können zur Folge haben, daß durch Anpassung des Verfahrens noch bessere Resultate erzielt werden können.

Folgende Fragen haben sich jetzt schon ergeben:

Soll mit offener oder geschlossener Arbeitstür geschmolzen werden?

Was macht man im Falle einer Gaseruption bei geschlossener Tür (Sicherheit)?

Ist die Sauerstoffmenge pro Zeiteinheit der Gasatmosphäre anzupassen? Ist eine ununterbrochene Messung derselben in der Praxis möglich?

Hat der hohe Stickstoffprozentatz in der Ofenatmosphäre Einfluß auf den Stickstoffprozentatz des Stahles?

Ist die Absaugkapazität hinreichend und optimal?

Wie kann der Oxydationsindex erhöht werden, ohne den Einsatz zu stark zu oxydieren, bzw. während welcher Perioden?

Zusammenfassung

Durch Einsatz eines Gaschromatographen war es möglich, die Zusammensetzung der Ofengase kontinuierlich und rasch zu messen. Hinweise über die Probenentnahme sowie die Zusammen-

setzung der Ofengase während der einzelnen Phasen der Stahlerstellung werden beschrieben. Aus der Gaszusammensetzung und den Gasmengen sowie der Temperatur konnten An-

gaben über Wärmenutzeffekt, Herkunft des Sauerstoffes, ob durch Lanze oder eingesogene Luft, sowie des Verlaufes der Gaszusammen-

setzung während der Phasen der Stahlherstellung gemacht werden.

Summary

By the use of a gaschromatograph it was possible to measure the composition of the furnace gas in a continuous and quick way. Indications are given on the sample taking as well as on the composition of the furnace gas during the particular steps of the steel production. On basic

of the composition of gas and gas quantities as well as temperatures it was possible to make indications on utilization effect of heat, origine of oxigen either by the lance or absorbed air as well as on the run of the gas composition during the phases of the steel production.

Résumé

Il a été possible, grâce à l'emploi d'un chromatographe de gaz, de déterminer rapidement et en continu la composition des fumées de fours à arc. Des indications ont été données sur le prélèvement d'échantillons et sur la composition des fumées au cours des différentes phases de l'élaboration de l'acier. D'après la composition,

le volume et la température des fumées, on a pu établir des données sur l'utilisation de chaleur, l'origine de l'oxygène (provenant de la lance ou des entrées d'air) et sur l'évolution de la composition des fumées au cours de chaque phase de l'élaboration de l'acier.

DK 669.187.012.7 : 669.187.2 : 669.15 - 194

DEC K 261

Der UHP-Ofen in der Edeltahlerzeugung*

Von G. Z i n g e l, Krefeld

Gründe für das stetige Wachstum der Elektrostahlerzeugung; Definition des Hochleistungs-ofens durch W. Schwabe; Anpassung der Erschmelzung von Edeltählen an die Hochleistungsfahrweise; Einfluß der Ofengeometrie auf die Metallurgie und ihre Bedeutung für die Hochleistungsfahrweise; resultierende Zustellungsfragen.

Reasons for the constant increase of electric steel production; definition of the heavy duty electric arc furnace by W. Schwabe; adaption of the melting of high grade steel to the high duty processing method; influence of the furnace geometry on the metallurgy and its significance for the high duty method; lining questions resulting thereof.

Causes de la croissance constante de la production d'acier électrique; définition du four à haute production par W. Schwabe; adaptation de l'élaboration d'aciers fins à l'exploitation poussée; influence de la géométrie du four sur les mécanismes métallurgiques et importance de celle-ci pour l'exploitation poussée; problèmes de revêtement qui en découlent.

Wirtschaftliche Gründe verschiedener Art haben den Elektroofen in den vergangenen 20 Jahren mehr und mehr in den Brennpunkt der Stahlerzeugung gezogen.

War er zunächst nur attraktiv, weil er die Möglichkeit bot, in reduzierender Atmosphäre zu schmelzen, als Umschmelzaggregat oder zum Aufbau hochlegierter Güten herangezogen zu werden, so kamen sehr bald zwei weitere wesentliche Vorteile hinzu, die ihn in den Mittelpunkt des Interesses zogen.

1. Die Intensivierung der elektrischen Energieverteilung erlaubte seine fast ortsunabhängige Installation.
2. Dem Wunsche der Verbraucher nach niedrig legierten Stählen größtmöglicher Reinheit — bedingt durch das Wachstum der Automobilindustrie — mußte entsprochen werden.
3. Das Schrottpreisgefälle zwischen den Gebieten hohen Entfalls und den Gebieten der konventionellen Stahlerzeugung, meistens an Hochofenwerke und Kohlevorkommen gebunden, ließ den noch relativ teuer arbeitenden Elektroofen durch seine Ortsungebundenheit für die Verarbeitung von Schrott in Gebieten größeren Aufkommens interessant werden.
4. Weiterhin ist der Elektroofen in der Lage, Schrott in weitgehend unzerkleinerter Form einzusetzen.

Unter Ausschöpfung aller technischen Möglichkeiten wurde angestrebt, die Konkurrenzfähigkeit des Elektrostahls mit dem zur Zeit im Vordringen begriffenen LD-Stahl zu beweisen.

Wie bekannt, ist durch die Arbeiten an verschiedenen Stellen der Elektrostahlindustrie dieser Gedanke verfolgt worden, fixiert wurde er u. a. von W. Schwabe unter den Bedingungen, die er als Voraussetzung für den Hochleistungsbetrieb des Elektroofens stellt.

* Vorgetragen auf einer Tagung von Elektrostahlwerkern aus Deutschland, Holland, Österreich und der Schweiz vom 25. bis 28. Oktober 1972 in Zürich.

Demnach sind für einen Betrieb, der die Optimierung der Wirtschaftlichkeit anstrebt, folgende Kriterien zu erfüllen:

1. Es muß so schnell wie möglich eingeschmolzen werden.
2. Über die Chargendauer ist die größtmögliche Energie zuzuführen.
3. Die Abschaltzeiten oder Zwischenzeiten ohne Energiezufuhr sollen so gering wie möglich sein (Abb. 1).

Punkt 1 berührt die Höhe der elektrischen Installation, die im wesentlichen durch die Leistungsfähigkeit der Elektroden begrenzt ist und festlegt, daß Hochleistungsöfen mindestens nachstehende installierte Wirkleistung haben sollen:

bis 40 t	450 — 550 kW/t	
40 bis 100 t	400 — 500 kW/t	C ₁
über 100 t	300 — 400 kW/t	

Punkt 2 beschreibt das Verhältnis der Istenergiezufuhr über die Chargendauer zur theoretisch höchsten Energiezufuhr über den gleichen Zeitabschnitt, ausgedrückt durch die Formel:

$$\frac{P_1 \cdot t_1 + P_2 \cdot t_2 + \dots + P_n \cdot t_n}{P_{\max} (t_1 + t_2 + \dots + t_n)} = C_2 = 0,7,$$

wobei $P_1 - P_n$ die durchschnittliche Höhe der Wirkleistungen während der verschiedenen Schmelzabschnitte $t_1 - t_n$ und P_{\max} die höchste Dauerwirkleistung während des Einschmelzens darstellt.

Dabei soll für einen Hochleistungs-ofen $C_2 \geq 0,7$ sein.

Punkt 3 spricht die zeitliche Ausnutzung, d. h. die Summe der Einschaltzeiten im Verhältnis zur Gesamtchargetzeit, an, gerechnet Abstich/Abstich, und soll höher als 0,7 liegen.

$$\frac{t_1 + t_2 + \dots + t_n}{T_1 - T_n} = C_3 \geq 0,7$$

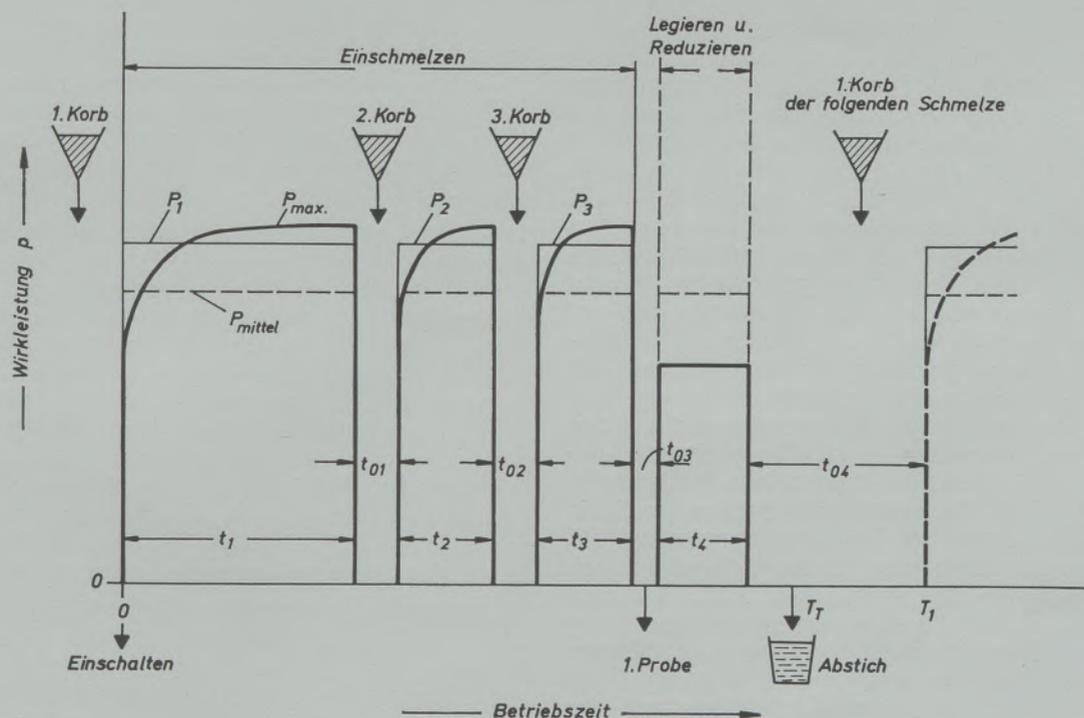


Abb. 1

Energiebedarf einer Elektro-Ofen-Schmelze
(nach W. Schwabe, Stahl und Eisen 89, S. 927-937)

Wird einer der Faktoren C_2 oder C_3 nicht erreicht, so soll das Produkt aus C_2 und C_3 jedoch über 0,5 liegen.

Ist somit der Bereich des HochleistungsOfens definiert, wobei Bedingungen der elektrischen Installation, der Fahrweise und der zeitlichen Ausnutzung erfüllt sein müssen, so gilt es im weiteren, die Verfahrensweise des Edeltahlabetriebes mit den Bedingungen des Hochleistungsbetriebes in Einklang zu bringen. Kann man über den Begriff Edeltahl oder Nichtedeltahl geteilter Meinung sein, so soll auch hier an dieser Stelle nicht darüber gestritten werden. Die Grenzen sind verwaschen. Persönlich bin ich der Ansicht, daß ein ohne die typischen Legierungselemente versehener weicher Kohlenstoffstahl, der die komplizierten Verformungsvorgänge bis zum dünnwandigen, nahtlosen Rohr ertragen muß, ebenso als Edeltahl angesprochen werden kann wie der mit typischen Legierungselementen versehene, höher C-haltige Stahl zur Verwendung als Bau- oder einfacher Werkzeugstahl. Der gravierende Unterschied tritt im Edeltahlabetrieb durch die Notwendigkeit eines dritten Schmelzabschnittes, der bekannten Feinungsperiode, auf, die als typische Reduktionsperiode in Erscheinung tritt und ursprünglich das Charakteristikum des Elektrostahlbetriebes gewesen ist, da alle anderen Ofentypen nicht geeignet waren, eine genügend stark reduzierende Ofenatmosphäre bei gleichzeitiger Wärmelieferung an die Schmelze einzustellen.

Man muß sich diese Chronologie vor Augen

führen, um erkennen zu können, durch welchen Umstand der klassische Elektroofenbetrieb zur Erzeugung von Edeltählen nicht alle Bedingungen des Hochleistungsbetriebes erfüllen kann und wo die Überlegungen beginnen müssen, um einen klassischen Elektrostahlbetrieb zu einem Hochleistungsbetrieb zu machen.

Betrachten wir zunächst die Einschmelzperiode. In diesem Zeitabschnitt der Schmelze tritt die Bedingung 1 der Schwabe'schen Festlegungen in den Vordergrund: Das Einschmelzen unlegierten oder legierten Schrottes kann und soll unter einem Minimum an Zeitaufwand erfolgen. Betrachtete man in der Vergangenheit die Einschmelzperiode nur als eine reine Verflüssigungsperiode, um den Einsatz physikalisch auf die später vorzunehmenden chemischen Reaktionen vorzubereiten, so stellt heute auch die Einschmelzperiode durch Vorverlegung von Entkohlungs- und Entphosphorungsreaktionen unter gleichzeitiger Zugabe von Schlackenbildnern und Oxydationsmitteln einen metallurgisch wirksamen Teil des gesamten Schmelzvorganges dar. Der sich an die Einschmelzperiode ohne signifikante Begrenzung anschließende Frischvorgang, je nach zu erschmelzender Qualität eine mehr oder minder ausgeprägte Oxydationsperiode, vollzieht sich bei unlegiertem wie bei höher legiertem Einsatz unter vergleichbaren Bedingungen, so daß bis zum Ende der Oxydationsperiode eine ausreichende Vergleichbarkeit des Edeltahl- und des Nichtedeltahlabetriebes alter Bezeichnung gegeben ist.

Erst zu Ende der Oxydationsperiode trennen sich die Wege. Einfachste Stähle sind zu diesem Zeitpunkt durch Steuerung der Oxydationsperiode in bezug auf Entkohlungseffekte wie auf Temperaturführung abstichreif, niedrig legierte Güten sind es nach Abzug der Oxydations-schlacke und Zugabe von Legierungen ebenfalls, wobei Feinkorrekturen der gewünschten Zusammensetzung durch Pfannenzusätze erfolgen. Der größte Teil derjenigen Stähle jedoch, die mit hochwertigen Legierungselementen auf enge Analysengrenzen eingestellt werden müssen, erfordert eine spezielle Reduktions- und Legierungsperiode, die zeitaufwendig ist und wegen des geringeren Wärmeverbrauches des Ofens, der nunmehr nur noch in geringem Umfang Schmelzarbeit zu leisten hat, im wesentlichen jedoch Wärmeverluste decken muß, in ein Stadium niedriger Energieaufnahme eintritt, wodurch die Bedingung 2 der Schwabe'schen Festlegungen nicht mehr erfüllt wird. In dieser Periode werden die Öfen auf Niederspannung gefahren, Überhitzungen der Schlacke müssen vermieden werden, und im klassischen Edeltstahlbetrieb bestimmt der Reduktionsgrad der Schlacke und die Erzielung gewünschter Analysengehalte die Dauer der Reduktionsperiode. Nur mit einem Satz, um die geschichtliche Entwicklung voll zu umreißen, sei daran erinnert, daß der Reduktionsschlacke in bezug auf die Qualität imaginäre Kräfte zugeordnet wurden, wie sie im Begriff der „Feinungsschlacke“ ihren Niederschlag gefunden haben.

Die moderne Metallurgie erkennt die Reduktionsperiode als ein Werkzeug an, das den Verlust von kostspieligen Legierungselementen weitestmöglich zu vermeiden hat und in der Lage ist, schon im Ofen oder sowohl im Ofen wie auch während des Abstichs niedrigste Schwefelgehalte des Stahles einzustellen.

Will man also auch die Bedingung 2 der Schwabe'schen Festlegungen im Edeltstahlbetrieb erfüllen, so ist es erforderlich, sich über die Notwendigkeit einer speziellen Reduktionsphase sowie deren Umfang im Ofen Rechenschaft abzulegen und – wenn möglich – diese Schwachlastzeit ganz zu vermeiden. Hier liegt die Geburtsstunde der Pfannenmetallurgie oder ganz allgemein der Zweistufenmetallurgie, die in der Lage ist, den Ofen von der Schwachlastzeit zu befreien und ihn sobald wie möglich seiner eigentlichen Aufgabe, nämlich dem Verflüssigen des Einsatzes der Grobmetallurgie, zuzuführen.

An dieser Stelle erscheinen einige Gedanken zur Ofengeometrie angebracht, die im Edeltstahlbetrieb des Hochleistungs-ofens besonders zu beachten sind, von metallurgischer Bedeutung jedoch auch für jede Art von Produktion im Elektroofen sind. Ein großer Teil der stofflichen Umsetzungen vollzieht sich auf dem Wege der Metall-Schlacken-Reaktionen, und es lohnt sich, hier einige Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Betrachtet man die Grenzfläche Stahl/Schlacke (Abb. 2) als verantwortlich für den Stoffaustausch und damit für die Reaktionsgeschwindigkeit

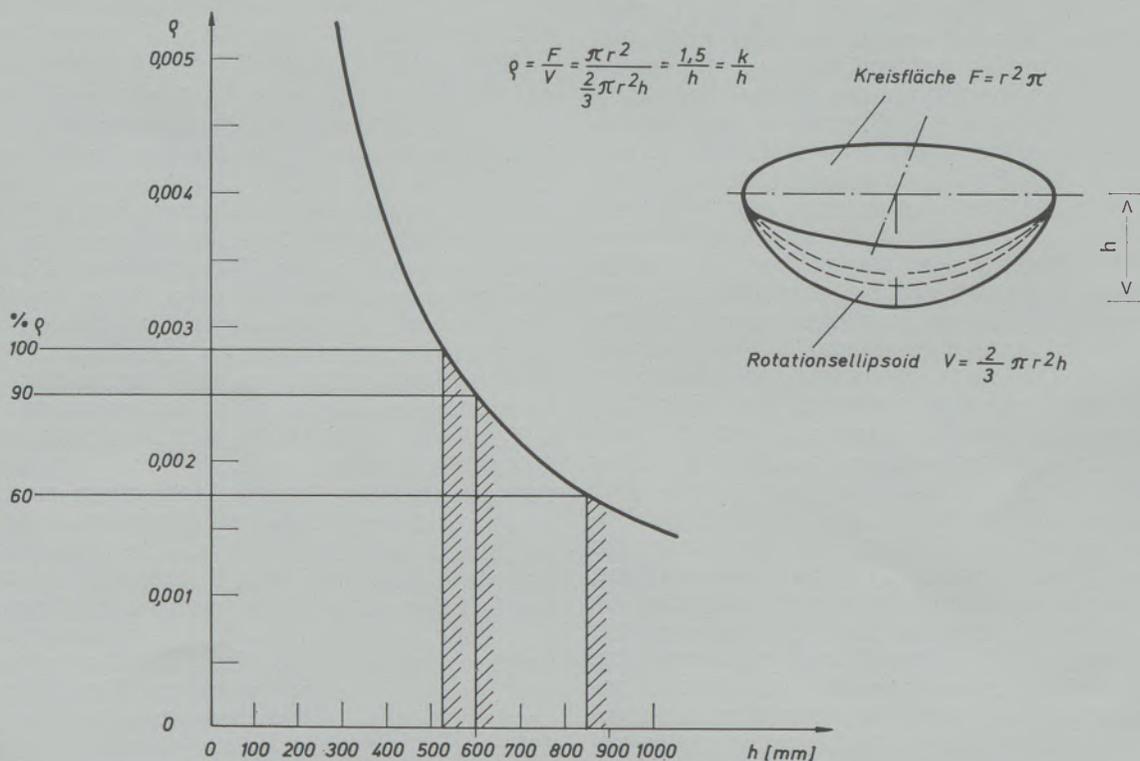


Abb. 2

Abhängigkeit der spezifischen Reaktionsfläche von der Badhöhe des Elektro-Ofens

keit und setzt man voraus, daß diese Fläche F durch die Gleichung $F = r^2\pi$ zu beschreiben ist, so beträgt das Volumen einer unter dieser Reaktionsfläche befindlichen Schmelze $V = \frac{2}{3}\pi r^2h$, wenn $2r$ die große Achse und h die kleine Achse eines Rotationseleipsoids darstellt, der um die Höhe h rotiert. Das Verhältnis $\rho = \frac{F}{V}$ gibt die spezifische Reaktionsfläche an und die Ausrechnung zeigt überraschenderweise, daß diese nicht vom Ofendurchmesser, sondern allein von der Badhöhe abhängt. Die Abhängigkeit stellt sich entsprechend der allgemeinen Formel $\rho = k/h$ als Hyperbelfunktion dar, in deren graphischer Darstellung die Kenndaten der bei den DEW vorhandenen unterschiedlichen Öfen eingetragen sind. Es ist ersichtlich, daß die spezifische Reaktionsfläche mit steigender Herdtiefe abnimmt. Setzt man die spezifische Reaktionsfläche der 15-t-Öfen = 100 %, so hat der 35-t-Ofen nur noch 90 %, der Großraumofen von 80 t Inhalt nur noch 60 % des Betrages der kleinen Öfen.

Da, wenn man von UHP-Öfen spricht, Schmelzaggregate moderner kostengünstiger Produktionslinien mittleren und höheren Fassungsvermögens gemeint sind, werden sie immer den kleineren Öfen gegenüber den Nachteil der geringeren spezifischen Reaktionsfläche haben.

Die nachfolgende thermodynamische Betrachtung unterstreicht die Verhältnisse und führt den Beweis, daß tiefe Herde zwangsläufig höhere Sauerstoffgehalte bedingen.

Abb. 3 zeigt die wohlbekanntete Gleichgewichtslinie von Vacher-Hamilton, diesmal unter dem Gesichtspunkt einer genau definierten Kohlenstoffkonzentration, die berechtigt, diese im System als konstant anzusehen. Daraus ergibt sich die mit (1) bezeichnete Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes vom Partialdruck des CO, die bei allen Desoxydationsfragen in Erscheinung tritt und Anlaß zu weiteren Maßnahmen wie Argonspülen, Fällungsdesoxydation und Entgasungsbehandlungen gibt.

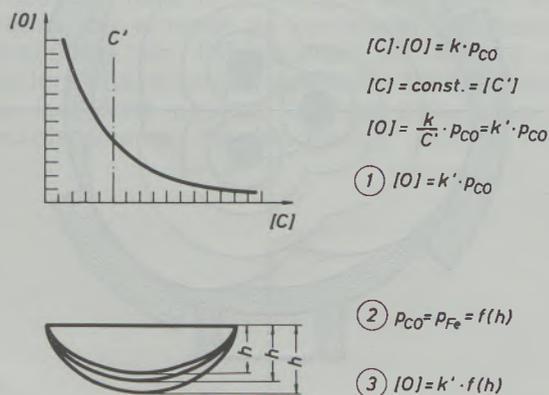


Abb. 3

Darstellung des in der Schmelze gelösten Sauerstoffgehaltes als Funktion von der Badhöhe bei konstantem Kohlenstoffgehalt

Mit (2) ist das ferrostatische Gleichgewicht zwischen Gas und Metallphase angesprochen; und substituiert man p_{CO} durch $f(h)$, so erhält man mit (3) die Aussage, daß Sauerstoffgehalt der Schmelze und Badtiefe in funktionellem Zusammenhang stehen.

Für den Metallurgen folgt aus den beiden vorangegangenen Ableitungen die Forderung, Fragen der Desoxydation, Temperaturführung und Legierungstechnik auf die veränderten Voraussetzungen einzustellen. Sie führen gradlinig zur Verlegung metallurgischer Operationen aus dem Ofenraum hinaus zur Metallurgie der zweiten Stufe, wobei hiermit das gesamte Gebiet, angefangen vom Perin-Verfahren bis zur Vakuumentkohlung, verstanden sein soll, denn hier kann sich der Elektrostahlwerker, der einen Großraumlichtbogenofen betreibt, um so leichter dem Hochleistungsgedanken anschließen, als er erkennen muß, daß seine Ofenreaktionen infolge verringerter spezifischer Reaktionsfläche immer langsamer und unvollständiger werden und er ohnehin die Kinetik seiner Reaktion verbessern muß. Eine Anwendung der Zweistufenmetallurgie aus Gründen der Ofengeometrie geht also mit dem Gedanken des Einsatzes von Hochleistungsöfen in Elektrostahlwerken konform, da einerseits die Chargenzeit selbst, andererseits der Schwachlastanteil der Chargenzeit verringert wird.

Für den Kollegen der Feuerfestseite tritt die überragende Bedeutung stabiler Herdverhältnisse in den Vordergrund, deren Sicherstellung bis heute noch nicht als gelöst betrachtet werden kann.

Abb. 4 untersucht die Geometrie der Wandfläche in bezug auf Haltbarkeitsverhältnisse und weist nach, daß die spezifische Wandfläche ebenfalls mit der Herdtiefe entsprechend Öfen größeren Fassungsvermögens in funktionalem Zusammenhang steht.

War durch die spezifische Reaktionsfläche und Badtiefe in erster Linie die Metallurgie des Ofens angesprochen, so wirkt die Untersuchung der spezifischen Wandfläche alle Fragen der Energiezufuhr und der daraus resultierenden Wandhaltbarkeiten auf. Da die Energiezufuhr in den Öfen mit der Einsatzmenge nahezu proportional zunimmt, die spezifische Wandfläche jedoch mit steigender Ofengröße, d. h. steigender Einsatzmenge abnimmt, ergibt sich eine relativ höhere Energiebeaufschlagung der Wand, wie es Abb. 5 darstellt. Läßt sich aus Abb. 4 nachweisen, daß sich die spezifischen Wandflächen bei den betrachteten 15-, 35- und 80-t-Öfen wie 100 zu 90 zu 60 verhalten, so ergibt der spezifische Energieverbrauch, bezogen auf die spezifische Wandfläche, die spezifische Energiebelastung, die, wenn man sie für den 15-t-Ofen auf 100 setzt, für den 35-t-Ofen 103 bis 110 und für den 80-t-Ofen 142 beträgt, d. h., daß die Belastung der Wand eines 80-t-Ofens rund 40 % höher als die eines 15-t-Ofens ist.

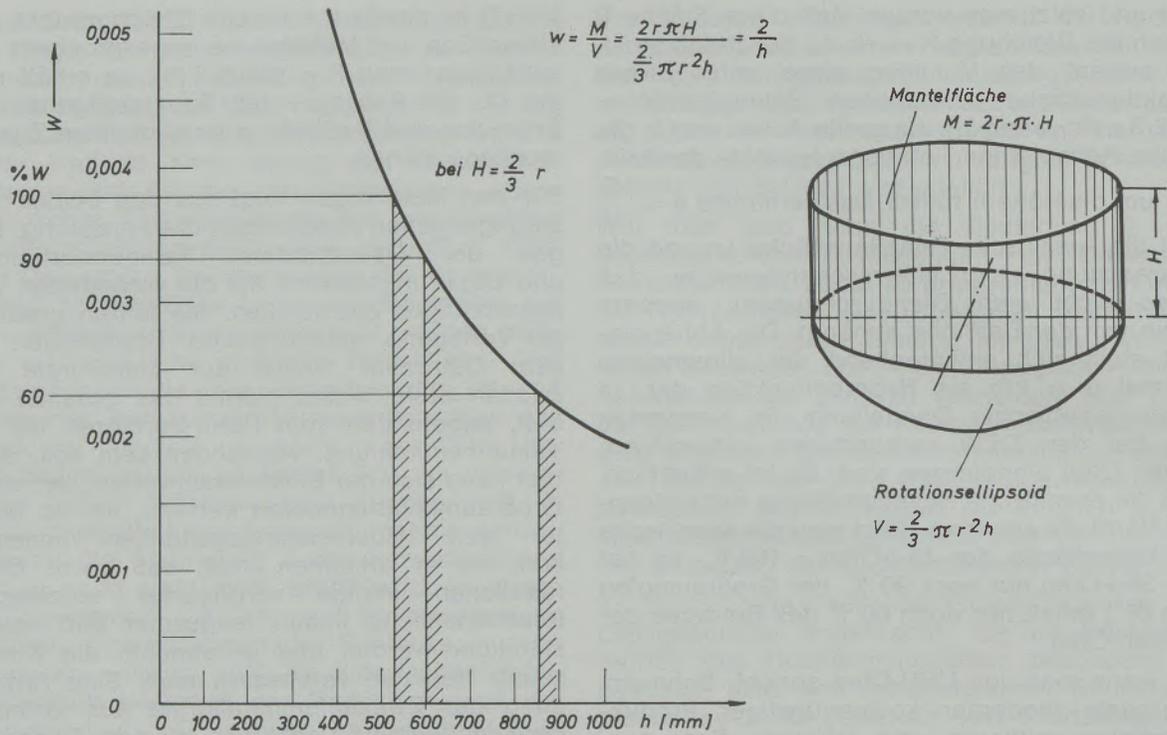


Abb. 4

Abhängigkeit der spezifischen Wandfläche von der Badhöhe eines Elektro-Ofens

Dies gilt, konstruktiv gesehen, bei idealer punktförmiger Energiezufuhr der Elektroden und, elektrisch gesehen, bei idealer Symmetrierung aller Phasen.

Unterstellt man die Möglichkeit idealer Symmetrierung, so bleibt immer noch die Aufgabe der Minimierung des Teilkreises, der nicht Null werden kann, und demzufolge wird immer der im allgemeinen rund zugestellte Ofen einen voreilenden Verschleiß gegenüber den Elektroden haben, da, geometrisch gesehen, ein in der Lichtbogenebene zum Dreieck verzerrtes Energiefeld eine kreisförmige Ausmauerung trifft. Wie dem mauerungstechnisch begegnet werden

kann, zeigt Abb. 6. Unterstützt wird diese Konstruktion durch eine Fahrweise, die sich zum Ziel macht, die für jede Ofenstufe mögliche Energie mit dem jeweils kürzesten Lichtbogen zuzuführen, wobei entsprechend dem unter-

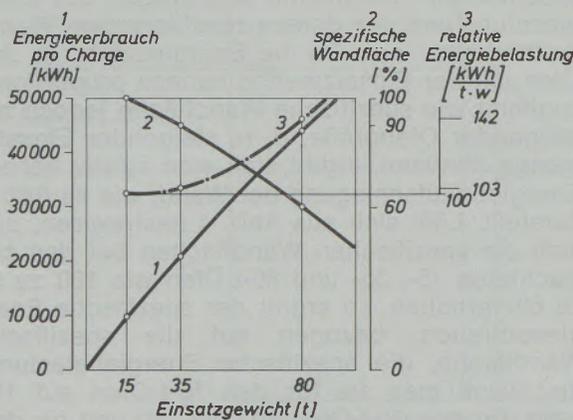


Abb. 5

Abhängigkeit der relativen Energiebelastung der Ofenwand von der Ofengröße

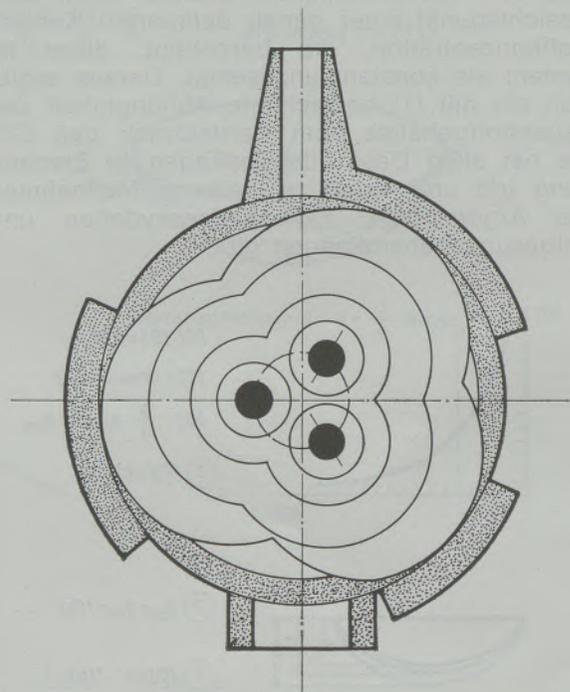


Abb. 6

Äquithermie Ofenkesselgestaltung und individuelle Zustellung zur Verhinderung voreilenden Verschleißes

schiedlichen voreilenden Verschleiß unterschiedliche Energien pro Phase eingestellt werden sollen. Eine solche Fahrweise symmetriert nicht nur, sondern optimiert die Energiezufuhr in den Ofen, so daß trotz hoher installierter Energierate zufriedenstellende Haltbarkeiten erreicht werden können.

Noch nicht behandelt wurde die Ausführung des Hochleistungsgedankens auf die Deckelhaltbarkeit. Gesteuerte Fahrweise mit kürzestem Lichtbogen, kurze Reduktionszeiten mit möglichst nicht spiegelnden Schlacken, Einsatz von hochtonerdehaltigen Steinen in konzentrischer Vermauerung lassen die Deckelhaltbarkeit tragbar erscheinen. Zur Optimierung jedoch ge-

hört die Minimierung von Deckelwechselzeiten, d. h. Steigerung der Deckelhaltbarkeit. Dies ist für die Zukunft besonders wichtig, da der Deckelwechsel infolge der zusätzlichen Aufbauten, bedingt durch die Anbringung von Entstaubungseinrichtungen, zeitaufwendiger wird. Der Einsatz von Chrommagnesitdeckeln hat sich vielerorts als nur deshalb nicht einführbar erwiesen, weil die Schwenkdeckelkonstruktion eine Erhöhung des Deckelgewichtes nicht mehr zuließ. Es sollte bei Neuanlagen zukünftig jedoch ausreichende Reserve in der Statik der Konstruktion vorgesehen werden, um die Einführung von Chrommagnesitdeckeln in Hängekonstruktion zu ermöglichen.

Zusammenfassung

Ausgehend von einem Rationalisierungsschema, das zeigt, wie durch Installation der Anlage und durch deren elektrische und metallurgische Fahrweise Leistungssteigerungen in der Herstellung von Elektro Stahl erzeugt werden können, wurde versucht, die speziellen Belange der Elektroedelstahlerzeugung mit den Grundforderungen abzustimmen. Dabei zeigte sich, daß die Leistungssteigerungen im Edeltahl-

bereich ebenso wie im Massenstahlbereich durch Anwendung der Grundprinzipien erreicht werden können, wobei es gilt, die von Schwabe gegebenen Richtziffern anzustreben. Auch bei nur teilweiser Annäherung kann die Edeltahmetallurgie Rationalisierungen und Kostensenkungen erreichen, ohne qualitative Einbußen zu erleiden.

Summary

Based on a rationalisation model showing how to increase the capacity in production of electro steel by installation of the plant and by special electric and metallurgical operations it was tried to adapt the special needs of the electro high grade steel production to the basic requirements. In this relation it has been experienced that it is possible to achieve an increase of capacity in

the fields of high grade steel as well as of mass steel by applying basic principles under observations of values as they are indicated by W. Schwabe. If those values are only fulfilled partly it is possible for the high grade steel metallurgy to reach rationalisation and cost decrease without loss in quality.

Résumé

En se basant sur un schéma de rationalisation, montrant comment on peut, par aménagement de l'installation et au moyen d'un mode d'exploitation tirant parti des possibilités électriques et métallurgiques, obtenir des augmentations de production dans la fabrication des aciers électriques, on a tenté de confronter les besoins particuliers de l'élaboration au four à arc d'aciers fins, avec les exigences fondamentales qui leur sont posées. Il s'est avéré que les accroissements de production peuvent être

obtenus dans le domaine des aciers électriques fins, aussi bien que dans celui des aciers produits en masse, en appliquant des principes fondamentaux, tout en s'efforçant d'atteindre les chiffres indicatifs donnés par Schwabe. Même en ne réalisant qu'une approximation partielle, la métallurgie des aciers fins peut arriver à une rationalisation et à des diminutions de prix, sans que la qualité des aciers en pâtisse.

Umweltprobleme moderner Hochleistungs-Lichtbogenöfen*

Kurzbericht:

Von O. E t t e r i c h, Witten

Die weltweite und die deutsche Entwicklung der Rohstahlerzeugung mit dem Umbruch in den Stahlherstellungsverfahren in den letzten 20 Jahren und die Konsequenzen für die Umwelt wurden mit dem Wachstum anderer Industriezweige und ihrem Einfluß auf die Umwelt verglichen.

Von 1950 bis 1970 ist die Weltrohstahlerzeugung von 200 auf 600 Mio. Jato, die der BRD von 14 auf 45 Mio. Jato angestiegen. In der BRD war im letzten Jahrzehnt die Produktionssteigerung von 34,9 im Jahre 1960 auf 40,3 Mio. Jato im Jahre 1971 relativ gering; für den Rückgang der Umweltbelastung entscheidend war in dieser Zeit der enorme technologische Umbruch in den Stahlherstellungsverfahren. Die weitgehende Ablösung des Thomas-Verfahrens und der Rückgang der SM-Erzeugung zugunsten der Sauerstoffaufblas-Stahlherstellungsverfahren und die Zunahme der Elektrostahlerschmelzung, beide mit Entstaubungsanlagen, welche die Abgase unter 150 mg/Nm^3 Abgas reinigen, ließen die Feststellung zu, daß trotz 16prozentiger Erzeugungssteigerung die Staubimmission von 1960 bis 1971 auf ca. 25 % des Wertes von 1960 zurückgegangen ist.

Die modernen Stahlherstellungsverfahren mit jetzt 71,5 % Anteil an der Rohstahlerzeugung waren am Gesamtstaubaufkommen 1971 nur noch mit 28 % beteiligt. Diese Zahlen beweisen die gezielt durchgeführten Umweltschutzmaßnahmen der deutschen Stahlhersteller. Die äußerst positive Entwicklung in der BRD und ihre noch laufenden Verbesserungen dürfen aber nicht durch neue maßlose Forderungen zu weiteren Wettbewerbsverzerrungen und dem Abwandern der deutschen Stahlindustrie zu kostengünstigeren Standorten führen. Es ist an der Zeit, aus der gewogenen Ermittlung der Verursacher der Umweltverschmutzung in der BRD und ebenso weltweit sachlich vorzugehen und entsprechende Maßnahmen zu ergreifen.

Beim Hochleistungs-Lichtbogenofen wurden zwei Schwerpunkte im Hinblick auf Umweltschutz behandelt, und zwar das Emissions- und das Lärmproblem.

Beim Emissionsproblem stand in der Betrachtung das Prinzip der Mindestgasmengen im Vordergrund. Bei allen Filteraggregaten gilt, daß die x-fache Abgasverdünnung praktisch eine x-fache Staubmenge nach dem Filter zur Folge hat. Die Wägung aller Einflußgrößen ergab deshalb, daß bei der Massenstahlherstellung aus dem Hochleistungs-Lichtbogenofen die Abgase ausschließlich über das vierte Loch im Deckel erfaßt und der Reinigung zugeführt, bei der Edelmetallherstellung entsprechend den anderen Verfahrensforderungen eine Kombination der Gasabfuhr über das vierte Loch im Deckel und eine Side-draft-Installation mit minimaler Falschlufmenge angewandt werden sollten.

Die Hallenentstaubung kann im Hinblick auf die anzustrebenden niedrigen Immissionswerte nicht als Alternative gesehen werden, obwohl sie bei alten Anlagen — also im Sonderfall — die einzig mögliche Lösung sein kann.

Dem CO und dem Fluor im Abgas muß besondere Beachtung geschenkt werden. Eine gesicherte Nachverbrennung des CO und der Ersatz des Flußspates durch andere Flußmittel (z. B. Tonerde oder Colemanit) könnten die Möglichkeit geben, diese Probleme zu lösen.

Das schwierigste Umweltschutz- und gleichzeitig Ergonomieproblem beim Betrieb der Hochleistungs-Lichtbogenöfen scheinen Lärm und Vibration zu sein, wie sich beim Betrieb moderner großer Hochleistungsöfen herausstellte.

Bauliche Maßnahmen in Stahlwerkshallen, verstärkte Hallenkonstruktionen mit schalldämmenden Mauern und Decken, Schalldämpfer für Zu- und Abluft, schallsichere Kabinen für das Personal sind, ebenso wie die gute Abdichtung des Ofenraumes der Lichtbogenöfen, Dämmmaßnahmen, die gewisse Erfolge bringen, aber das primäre Geschehen nicht beeinflussen.

Alle Überlegungen sollten die Minderung der Lärmentwicklung zum Ziel haben. Über Maßnahmen zur Stabilisierung des Lichtbogens im Elektrolichtbogenofen zum Stahlschmelzen wurde ausführlich Stellung genommen. Die Stabilisierung des Lichtbogens kann durch Verstärkung der Ionisation bewirkt werden. Bekannt sind die Steigerung der Stromstärke im Lichtbogen, die eine höhere Bogentemperatur und

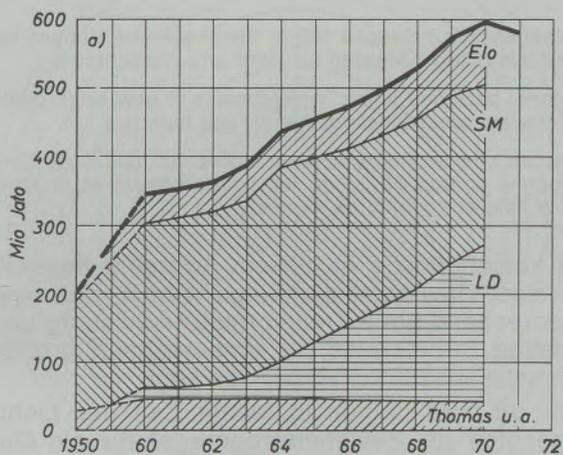
* Vorgetragen auf einer Tagung von Elektrostahlwerkern aus Deutschland, Holland, Österreich und der Schweiz vom 25. bis 28. Oktober 1972 in Zürich.

längeres Verweilen der Ladungsträger in der Lichtbogenstrecke bringt, ebenso die Verwendung der Hohlelektrode mit einem stromstarken, relativ kurzen Lichtbogen, der aus der Bohrung der Elektrode herausbrennt.

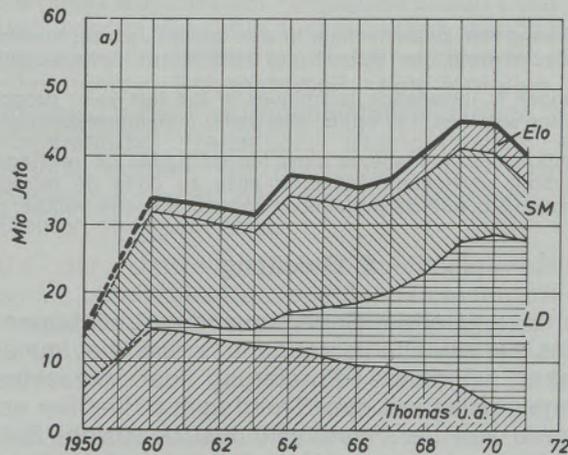
Weiters zeigte sich ein Stabilisierungseffekt durch Zufuhr von Gas durch die Hohlelektrode; eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Elektronenaustrittsarbeit an den Elektroden- spitzen mit Hilfe von Zusätzen in den Elektroden

zu vermindern. Hier wurden durch Titanverbindungen beachtliche Erfolge erzielt.

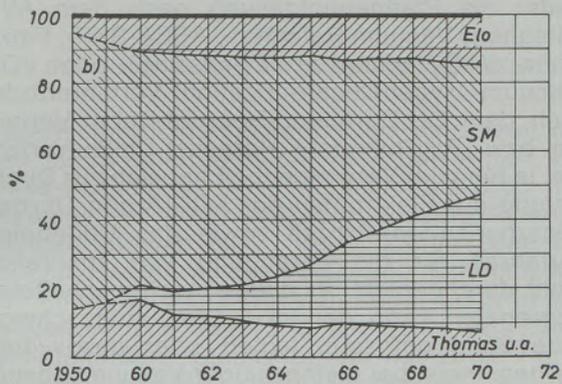
Der Vortrag schloß mit der Aufforderung, die erfolgreichen Wege weiter zu gehen, denn der bisherige Fortschritt, den uns die modernen Stahlherstellungsverfahren und die Lichtbogenofenschmelzpraxis gegenüber den auslaufenden Stahlherstellungsverfahren brachten, sind für den aktiven Umweltschutz nicht mehr wegzudenken.



a) Gesamt und getrennt nach Verfahren in Mio. Jato



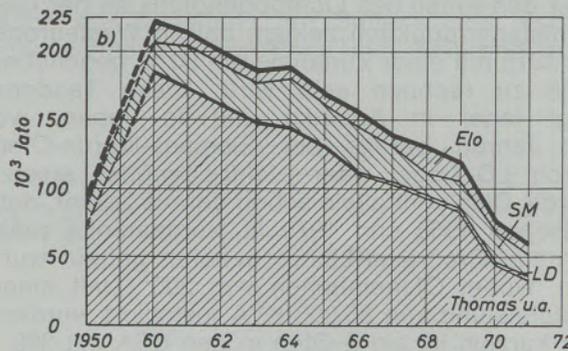
a) Getrennt nach Verfahren und Gesamt in Mio. Jato



b) Anteil der Verfahren

Abb. 1

Weltrohstahlerzeugung 1950 bis 1970 (ohne VR China)



b) Berechnete Staubmission in 10^3 Jato getrennt nach Stahlherstellungsverfahren und Gesamt

Abb. 2

Rohstahlerzeugung der BRD 1950 bis 1971

DK 669.187.2.036.53 : 669.187.241 : 666.763.5 : 666.763.42 : 666.767

DEC E 131. E 141 / K 261

Einsatz hochwertiger Feuerfestbaustoffe in modernen Hochleistungs-Elektroöfen*

Von G. Mörtl, G. Reiner, Radenthein, und Ch. Weidemüller, Brohltal

Änderung der Zustelltechnik in den letzten Jahren; konstruktive Maßnahmen; balanced lining; Steinneuentwicklungen für Schlackenzone, „hot spots“ und Seitenwand; Spritztechnik; Deckelkonstruktion; Massen für Herd und Abstichrinnen.

Changes in installation techniques in the last year; proposed designs; balanced lining; development of new brick qualities for slag line, hot spots, sidewalls; gunning maintenance; roof design; specialities for hearth and launders.

Modifications intervenues dans les méthodes de revêtement au cours des dernières années; nouveaux modes de construction; revêtement équilibré; mise au point de réfractaires pour le cordon de laitier, les points chauds et la paroi latérale; procédé de projection; construction des voûtes; pisés pour sole et goulotte de coulée.

1. Einleitung

Die zunehmende Bedeutung des Lichtbogenofens für die Stahlerzeugung sowie die immer stärker werdende Forcierung der einzelnen Ofeneinheiten mit dem Trend zum UHP-Ofen erfordern von der Feuerfestindustrie sowohl Entwicklungsarbeiten auf zustellungstechnischem als auch auf qualitativem Gebiet.

Die Schätzungen verschiedener Institutionen über den Anteil des Lichtbogenofens an der Gesamtstahlproduktion zeigen, daß in Westeuropa bis 1975 mit einer Zunahme um 50 % gegenüber 1968 zu rechnen sein wird. Diese Tendenz folgt jener in Amerika und in Japan, wo vor Jahren bereits der Siemens-Martin-Ofen durch LD-Tiegel oder Lichtbogenöfen ersetzt wurde. Dies geht allein schon daraus hervor, daß zwischen 1960 und 1970 in Nordamerika rund 80 neue Großraum-Lichtbogenöfen gebaut wurden, wobei Ofeneinheiten von 200 t mit einer Trafoleistung von 85.000 KVA installiert wurden. Vor kurzem ist ein E-Ofen in den USA mit 360 t Schmelzgewicht (Kesseldurchmesser 9,8 m) bei einer Trafoleistung von 162.000 KVA in Betrieb gegangen.

Nicht nur, daß sich die Anzahl der Lichtbogenöfen wesentlich erhöht hat, wurde auch bei den bestehenden Öfen eine zweieinhalbfach stärkere Auslegung der Transformatoren ausgeführt, wodurch eine mehr als dreifache Steigerung der Erzeugungsleistung erzielt werden konnte. Zur Zeit werden in den USA über 20 Lichtbogenöfen von 150 und mehr Tonnen Schmelzgewicht betrieben, wobei der Anschlußwert zwischen 55.000 und 150.000 KVA schwankt. Dieser Trend zeigt ganz eindeutig, daß man zur Kenntnis gekommen ist, im Lichtbogenofen nicht nur hochlegierte Stähle erschmelzen zu können, sondern daß auch Massenstähle durch-

aus kostengünstig in diesem Aggregat herstellbar sind. Dies setzt allerdings voraus, daß eine entsprechend hohe Transformatorenleistung und günstige Strompreise bei entsprechend großen Schmelzkapazitäten vorhanden sind.

Sehr oft wird jedoch in letzter Zeit der Lichtbogenofen als Einschmelzaggregat für ein Duplex-Verfahren in die Gesamtkonzeption eines Stahlwerkes übernommen. Sehr bewährt hat sich dabei die Kombination mit Vakuumanlagen entweder als Pfannenentgasung nach dem AVR (Allegheny Vacuum Refining)-, ASEA-SKF-, Finkl-Mohr-, VAD(Vacuum Arc Degassing)- oder VOD (Vacuum Oxygen Decarburization)-Verfahren oder nach dem DH(Dortmund-Hoerde)-Heber-Verfahren bzw. RH(Ruhrstahl Heraeus)-Umlaufverfahren. In jüngster Vergangenheit hat sich zur Duplizierung der Elektroöfen der AOD(Argon Oxygen Decarburization)-Prozeß sowie das Uddeholm-Verfahren für die Erzeugung von rostfreiem Stahl durchgesetzt. In diesen nachgeschalteten Aggregaten kann der im E-Ofen aufgeschmolzene Stahl gefrischt, legiert oder desoxydiert werden, meist bei gleichzeitiger Vakuumbehandlung. Der UHP-Ofen erbringt dazu die an ein solches Schmelzaggregat gestellten Forderungen, nämlich die einer kurzen Einschmelzzeit und kurzer Stillstandzeiten.

Es ist daher für die Hersteller feuerfester Erzeugnisse notwendig, die Verschleißmechanismen in den verschiedenen Teilen der Elektroöfen genau zu kennen, um, je nachdem, welcher der vier Hauptverschleißmechanismen — Schlackenangriff, Temperaturbeaufschlagung, mechanische Zerstörung oder Temperaturwechsel — überwiegt, für die einzelnen Teile des Ofens, das sind Herd, Seitenwände mit Schlackenzone und „hot spots“ sowie Deckel, die geeignetsten Steinqualitäten vorschlagen zu können.

2. Zustelltechnik

2.1. Deckel

Noch vor wenigen Jahren wurden ganz andere

* Vorgetragen auf einer Tagung von Elektrostahlwerkern aus Deutschland, Holland, Österreich und der Schweiz vom 25. bis 28. Oktober 1972 in Zürich.

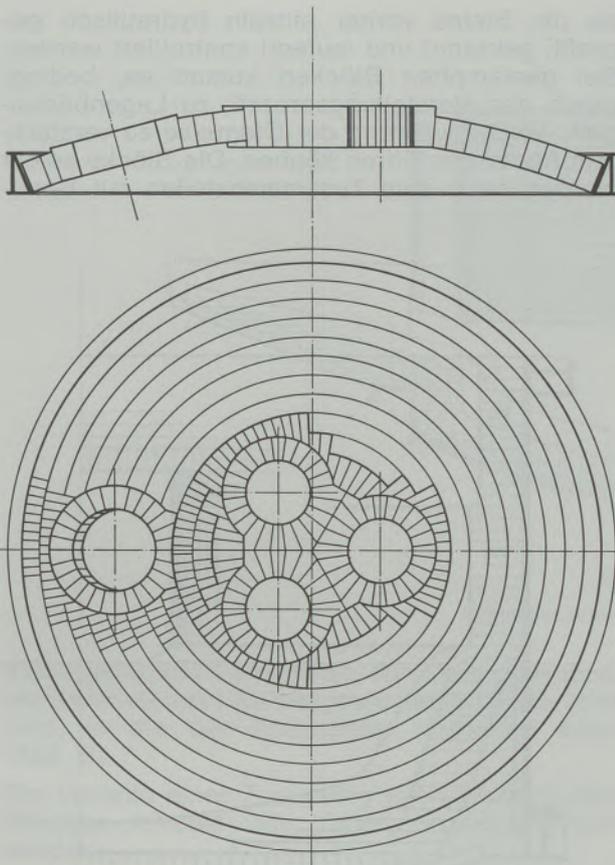


Abb. 1

Deckelausmauerung mit gemauertem Herzstück

Feuerfestprodukte verwendet, als es derzeit der Fall ist. So betrug noch 1967 der Anteil von Silika-Deckeln in Öfen mit mehr als 5000 mm Durchmesser 40 % und der an hochtonerdehaltigen Steinen 60 %. Bei mittleren Öfen mit Durchmessern zwischen 3000 und 4000 mm war der Anteil an Silika-Deckeln sogar noch in der Größenordnung von 75 % und jener der hochtonerdehaltigen Steine lag bei nur 25 %. Heute hat sich das Bild z. B. in diesem Teil des E-Ofens vollkommen verschoben und es werden im Falle größerer Öfen die Deckel zu 90 % mit hochtonerdehaltigen Steinqualitäten und bei kleineren Öfen auch schon zu 80 % zugestellt. Auch von der Konstruktionsseite her wurde ein wesentlicher Beitrag zur Verbesserung der Haltbarkeiten sowie zur Verkürzung der Zustellzeit und zur Vereinfachung der Zustellung geleistet. Heute kann im allgemeinen bei der Elektroofendeckelkonstruktion zwischen drei Zustellungsarten unterschieden werden:

- a) die Zustellung mit Formsteinen,
- b) die Brückenvermauerung,
- c) die Ringkonstruktion.

Die Zustellung mit Formsteinen hat den Vorteil einer sehr kurzen Zustellzeit, wenn die einzelnen Steine genau zueinander passen (Abb. 1). Als entscheidender Nachteil muß aber angeführt

werden, daß fast ausschließlich handgeformte Steine, die hinsichtlich der technologischen Daten und der Verschleißbeständigkeit maschinengepreßten Steinen unterlegen sind, auch an Stellen mit hoher Beanspruchung zum Einsatz kommen. Bei der Brückenvermauerung mit normalisierten Formaten tritt dieser Nachteil nicht auf. Die Zustellung erfordert aber sehr viel Zeit, da die Steine am Deckelring angepaßt werden müssen und somit eine Verteuerung durch die Schneidarbeit anfällt. Die meisten Vorteile erzielt man wohl mit der Ringkonstruktion (Abb. 2). Hier werden ebenfalls ausschließlich maschinengepreßte normalisierte Steine verwendet. Die lohnintensive Schneidarbeit kann fortfallen, da im Bereich der Elektrodeneinfassungsringe, dem sogenannten Herzstück, Stampfmassen eingesetzt werden, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und des Betriebsverhaltens den Steinen angepaßt sind.

Mit der Umstellung auf hochtonerdehaltige Steine ist ein nicht unbedeutendes Mehrgewicht für die Deckelkonstruktion und die Hubvorrichtung verbunden. Für die Deckelkonstruktion selbst empfiehlt es sich, das Stichmaß so groß zu wählen, wie es die Elektrodenhalterung zuläßt. Hierbei sollten 10 % Stich als untere Grenze angesehen werden.

2.2. Seitenwände

Auch die Zustellung der Seitenwände machte eine schnelle Entwicklung mit. Während noch

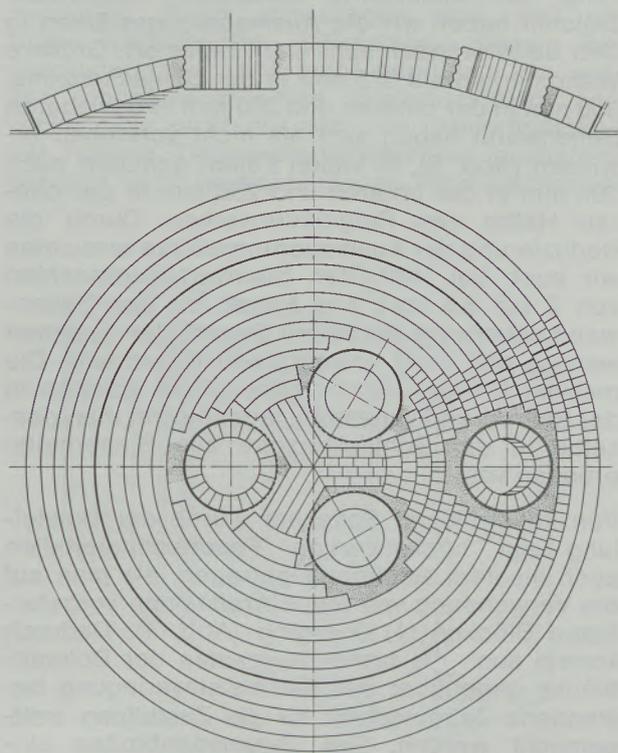


Abb. 2

Deckelzustellung in Ringkonstruktion

vor fünf Jahren der Anteil an Dolomitsteinen überwog und in der Größenordnung von 70 bis 80 % die Seitenwände aus Dolomit bestanden, ist der Anteil der mit Dolomitsteinen zugestellten Seitenwände seitdem stark zurückgegangen. Die Entwicklung ging zugunsten von gebrannten und chemisch gebundenen Magnesitchrom- und Chrommagnesitsteinen. Auch bei den Böden zeichnet sich eine Entwicklung vom Dolomitherd zum Magnesitherd ganz deutlich ab. Genaue Prozentzahlen liegen leider nicht vor. Dies zeigt, daß es trotz größerer Preisunterschiede zwischen Dolomitsteinen und Magnesitchrom- und Chrommagnesitsteinen in den einzelnen Ländern gelungen ist, in sehr vielen E-Öfen – vor allem Öfen mittlerer und größerer Durchmesser – wirtschaftliche Resultate mit dem höherwertigen Auskleidungsmaterial zu erzielen. Die Entwicklung zu größeren Trafoleistungen fördert den Trend zu höherwertigem Steinmaterial, da die Elektro Stahlwerke durch die auftretenden voreilenden Verschleißstellen zum Übergang auf diese Qualitäten gezwungen wurden. Die Voraussetzung für ein wirtschaftliches Ergebnis ist jedoch der Vorschlag eines „balanced lining“.

Dieses „balanced lining“ ist nicht nur als Zustellmethode mehrerer verschiedener Steinqualitäten zu verstehen, sondern beinhaltet zugleich auch noch das Abstimmen der einzelnen Steinsterken. So ist zum Beispiel mit dem Übergang auf höherwertige Qualitäten speziell im unteren und oberen Seitenwandbereich eine Reduzierung der Steinstärke vorteilhaft. Gegenüber Dolomit haben wir die Ausmauerungssterken in den Seitenwänden sehr stark reduziert. Größere Wandsterken als 375 mm in der Schlackenzone, 350 mm in der unteren und 300 mm in der oberen Seitenwand haben sich als nicht vorteilhaft erwiesen (Abb. 3). In vielen Fällen genügen auch 300 mm in der unteren und 250 mm in der oberen Hälfte des Ringmauerwerkes. Durch die Reduzierung der Ausmauerungsstärke erreichten wir auch bei UHP-Öfen Steinverbrauchszahlen von 2 bis 3,5 kg/t. Die Frage, ob das Seitenwandmauerwerk mit einem Dauerfutter versehen werden soll, wird unterschiedlich beurteilt. Die meisten E-Öfen werden ohne einem solchen in der Seitenwand zugestellt, jedoch sieht man dasselbe in der Schlackenzone aus Sicherheitsgründen vor.

Von konstruktiver Seite her wurde der Umstellung auf höchstwertige Feuerfestmaterialien auch insofern Rechnung getragen, als man auf die Verwendung von aus Einzelsteinen vorgefertigten Blöcken (1) überging (Abb. 4). Dadurch konnte auch die bisher zugunsten der Dolomitblöcke gegenüber der Einzelsteinverlegung bestandene Zeitgutschrift für die Zustellung wettgemacht werden. Das Zusammenbinden einzelner basischer Steine zu Blöcken hat den Vorteil, daß über den gesamten Block eine vollständige Homogenität der Qualität gewährleistet ist,

da die Steine vorher einzeln hydraulisch gepreßt, gebrannt und laufend kontrolliert werden. Bei gestampften Blöcken kommt es, bedingt durch den Herstellungsprozeß, zu Lagenbildungen, welche während der Ofenreise zu verstärktem Abplatzen führen können. Die Blöcke selbst werden nach dem Zusammenstellen mit Band-

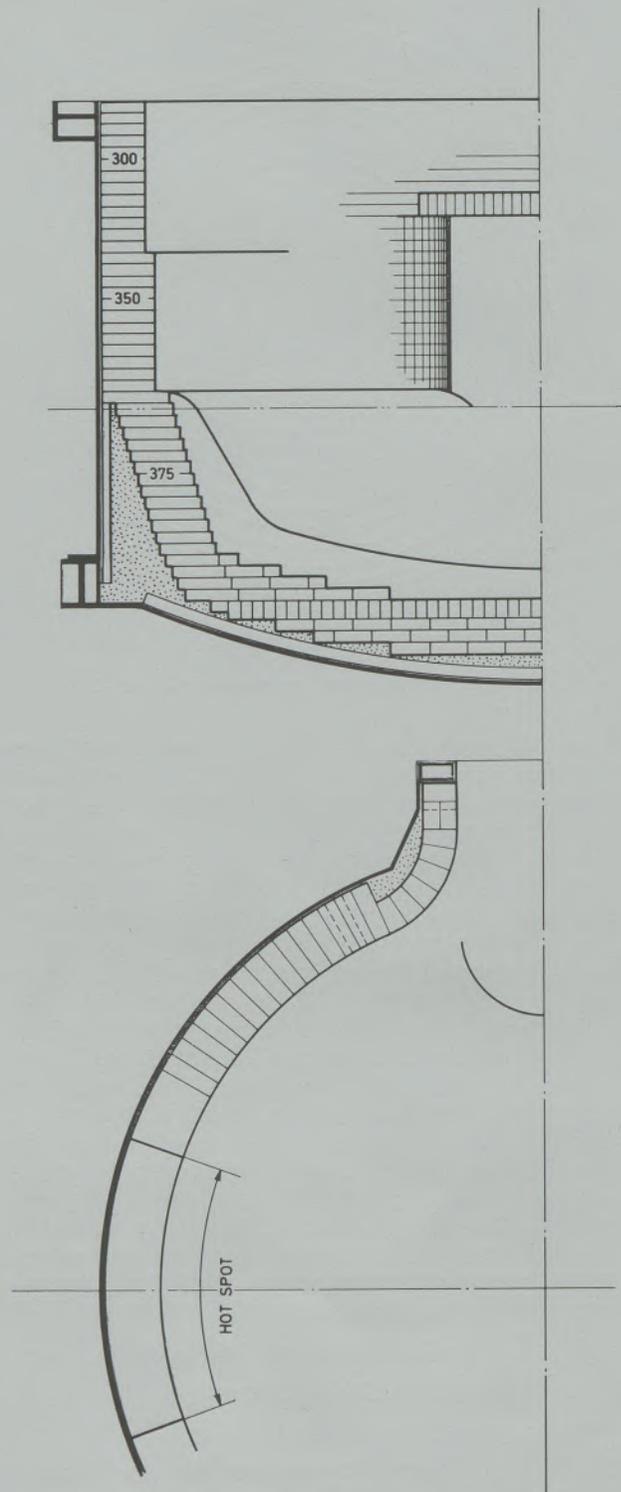


Abb. 3

Seitenwandzustellung mit Einzelsteinen

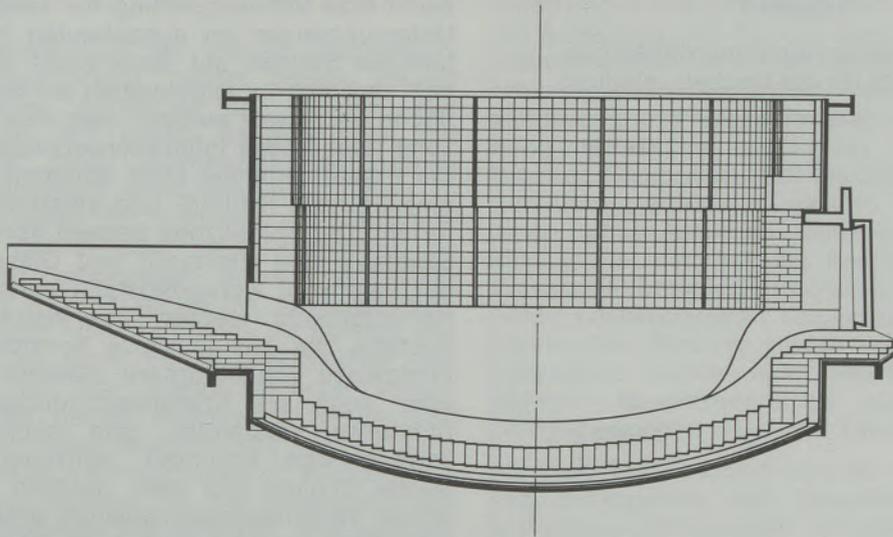


Abb. 4

Seitenwandzustellung mit Blöcken

eisen gebunden, wobei an der Oberseite über ein Kantholz zwei Aufhängeelemente angebracht sind, in die der Kranhaken eingreifen kann (Abb. 5).

Die Vorteile einer Zustellung mit vorfabrizierten Blöcken können wie folgt zusammengefaßt werden:

2.2.1. Verschiedene Steinqualitäten können in ein und demselben Block ohne Schwierigkeiten eingebaut werden.

2.2.2. Die Blocksteinstärken können dem Verschleiß angepaßt werden, um ein optimales Ausfahren des Futters zu erreichen.

2.2.3. Kürzeste Zustellzeiten werden erreicht.

3. Steinentwicklungen

Die folgenden Ausführungen sollen die neu entwickelten Steine näher beschreiben, die den spezifischen Verschleißarten in den einzelnen Teilen der Elektroöfen besonders Rechnung tragen.

3.1. Deckel

Die feuerfeste Zustellung der Elektroofendeckel ist in erster Linie folgenden Beanspruchungen ausgesetzt:

Temperaturbelastung,
Temperaturwechsel,
Druck,
chemischem Angriff durch Schlackenspritzer sowie Ofenstäuben.

Hiernach sind die Belastungen thermischer, mechanischer und chemischer Art und stehen je nach Betriebsbedingungen in einer Wechselwirkung miteinander. Beeinflußt werden die Be-

triebsbedingungen durch Ofengröße, elektrische Anschlußleistung, Teilkreisdurchmesser, Abstand von Badoberfläche zum Deckel und nicht zuletzt durch die Arbeitstaktfolge, d. h. die Zeit von Abstich zu Abstich, die heute bei den UHP-Verfahren schon bereits bei zwei Stunden, mit einer Einschmelzdauer unter schwarzer Schlacke von 1,1 Stunden, liegt.

Es wurde bereits erwähnt, daß durch Steigerung der Leistung bei den Elektroöfen auch die oben angeführten Belastungen auf die Deckelmauerung derart angestiegen sind, daß die früher verwendeten Silikasteine diesen Beanspruchungen nicht mehr genügten. So wurden hochtonerhaltige Steinqualitäten entwickelt, die nicht nur von ihrer Feuerfestigkeit her höhere Temperaturbelastungen aushalten, sondern auch hinsichtlich des Verschlackungs-

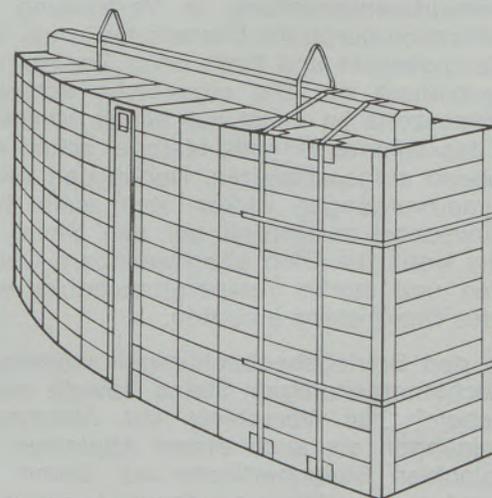


Abb. 5

Vorfabriziertes Segment für den Einbau in der Seitenwand

Tabelle 1

Prüfdaten einer hochtonerdehaltigen Steinqualität für die Deckelzustellung

RG, g/cm ³	2,75–2,80
Ps, %	19–21
KDF, kp/cm ²	600
DFB	
ta	1500
tB	>1700
Chemische Analyse, %	
Al ₂ O ₃	80
TiO ₂	2,5–3,0
Fe ₂ O ₃	1,6
CaO + MgO	<1,0
K ₂ O	0,2
Na ₂ O	<0,1

widerstandes Silikasteinen überlegen sind (Tabelle 1).

Nach Betriebserfahrungen muß mit einem Staubanfall von etwa 1 % der Beschickung während des Einschmelzens und Frischens gerechnet werden. Wie schon erwähnt, treten bei den Hochleistungsöfen diese Staubbelastungen in sehr kurzen Zeiträumen auf. Die Ofenstäube bestehen im allgemeinen aus FeO bzw. Fe₂O₃, CaO, MgO, Al₂O₃ und SiO₂. Wegen des oft sehr unterschiedlichen Schrottanfalles treten jedoch noch andere auf feuerfeste Materialien aggressiv wirkende Verbindungen auf.

Kurz zusammengefaßt, lassen sich folgende unterschiedliche Verschleißbilder bei den Silikasteinen und hochtonerdehaltigen Steinen erkennen:

Das Gefüge der Silikasteine gerät unter der Temperaturbeanspruchung in Verbindung mit der Infiltration durch die Ofenstäube in ein labiles Gleichgewicht und fließt unter Zapfen- und Tropfenbildung ab. Die eigentliche schwarze Infiltrationszone ist meist nur einige Millimeter stark, das dahinterliegende Material schon weitestgehend aufgeschmolzen. Neben den reinen Abschmelzvorgängen wirken aber auch Temperaturwechsel zerstörend auf den Stein, besonders wenn die Öfen abschwinkbare Deckel besitzen und starke Temperaturschocks während des Chargierens auftreten.

Neben den Betriebsbeobachtungen unterliegen die hochtonerdehaltigen Steine sowohl einem rein chemischen Verschleiß mit Abschmelzerscheinungen als auch einem Abplatzen der verschlackten Steinoberfläche auf Grund von Temperaturwechselbeanspruchung. Anzustreben ist der rein chemische Abschmelzverschleiß, da vom Mineralaufbau her die Steinkomponenten gegenüber den Ofenstäuben stabiler sind und

somit eine Schmelzbildung nur langsam erfolgt. Untersuchungen an ausgebauten hochtonerdehaltigen Steinen auf Bauxitbasis ließen erkennen, daß sich im allgemeinen auf der Steinoberfläche ein Ansatz aufbaut, dem eine Infiltrationszone folgt. Diese Infiltrationsschicht, in welcher der Fremdoxidanteil stark abnimmt, ist meist in eine Spinell-, Korund- und glasreiche Zone unterteilt. Die Spinellzone besteht vorwiegend aus Eisenspinellen (Herzynit) und Glasschmelze, in der vereinzelt Korundkristalle auftreten. In der Korundschicht werden überwiegend Korundkristalle, die aus teilweise korrodierten, grobkristallinen Bauxitkörnern stammen, vereinzelt aber auch als Kristallneubildungen aus der Schmelze entstanden sein könnten (kleine, scharfkantige Korunde), auftreten. Die glasreiche Schicht läßt sehr deutlich den eigentlichen Verschleißmechanismus erkennen. Feinkristalliner Bauxit wird von der Schmelze stark gelöst, während der grobkristalline Bauxit teilweise nur leichte, randliche Auflösungen erkennen läßt. Die in der Glasmatrix auftretenden großen Mullitkristalle sind während der Abkühlung aus der Schmelze ausgeschieden.

Die Verschleißerscheinungen der hochtonerdehaltigen Stampfmassen sind mit denen der Steine vergleichbar. Die Stärke der Infiltration und der Verschleißgeschwindigkeit hängt aber nicht zuletzt von einer sorgfältigen und gleichmäßigen Verdichtung der Massen ab. Fehler während des Einbringens können zu vorzeitigem Ausfall des gesamten Elektroofendeckels führen.

Als Stampfmassen werden im allgemeinen gebrauchsfertige, keramisch abbindende Massen bereitgestellt. Unter besonderen Betriebsbedingungen haben sich Massen mit Phosphatzusatz als vorteilhaft erwiesen.

Durch den Erfolg der hochtonerdehaltigen Steine in Elektroofendeckeln sind Versuche mit anderen feuerfesten Materialien nur in kleinerem Umfang durchgeführt worden. Relativ oft – das ist dann allerdings nicht mehr als Versuch zu bezeichnen – werden die äußersten Ringe des Deckels, die im Bereich der Seitenwand zu liegen kommen, mit konventionellen, chemisch gebundenen oder gebrannten Magnesitchromsteinen zugestellt. Darüber hinaus wurden jedoch auch noch einige Versuche mit verbesserten basischen Steinen in den Deckeln durchgeführt, und zwar in den hauptbeanspruchten Teilen wie Elektrodeneinfassungen und im Bereich der Rauchgasabzugsöffnung. Außerdem wurden im Herzstück verschiedene Massen erprobt. Dabei handelt es sich um die in Tabelle 5 angegebene magnesitische Masse des Typs III oder um Massen auf Simultansinter- oder Schmelzmagnesitchrombasis. In allen Fällen hat sich für das Herzstück der Einsatz von chromatgebundenen Massen dem Einsatz von wasser- oder bittersalzlösungsgebundenen Massen überlegen gezeigt.

3.2. Ringmauerwerk

In der Seitenwand ist mit starker Temperaturwechselbeanspruchung neben einem Angriff durch flüssige Schlacke im Bereich der Schlackenlinie und knapp darüber auch mit einem Angriff durch steinfremde Bestandteile aus dem Flugstaub enthaltenden Abgasen in höheren Bereichen der Seitenwand zu rechnen. Auch führt das Kippen beim Abstechen zu mechanischen Spannungen, denen das Seitenwandmaterial zu widerstehen hat. In Elektrodennähe schließlich kommt es auch im Bereich der „hot spots“ zu einer hohen thermischen Belastung, so daß hier Steine höchster Widerstandsfähigkeit gegen thermische Beaufschlagung und Fremdphaseneinwirkung bei höchsten Temperaturen zum Einsatz kommen müssen. Aus diesem Grund werden für die Zustellung des Seitenwandmauerwerkes folgende Steinqualitäten vorgeschlagen:

3.2.1. **Seitenwand:** Von den uns zur Verfügung stehenden Steinqualitäten haben sich für die Zustellung des Seitenwandbereiches – ausgenommen die „hot spots“ – am besten blechummantelte, chemisch gebundene Steine mit

Innenstegen aus Simultansinter® bewährt. Durch die Aufteilung des Steines durch Innenbleche in kleinere Zellen wird eine Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit erreicht. Die Verzunderung des Blechmantels führt zur Ausbildung eines monolithischen verschleißfesten Blockes. Das bei ca. 2000 bis 2100 °C hergestellte Simultansintermaterial besitzt darüber hinaus einen hohen Anteil an „direct-bond“ und damit eine große mechanische Festigkeit auch beim Einsatz in chemisch gebundenen Steinen, da schon bei niedrigeren Temperaturen eine starke keramische Bindung erzielt wird, die sich von gebrannten Steinen nicht unterscheidet. Die erwähnten Zusammenhänge hinsichtlich Heißfestigkeit werden durch die Tabelle 2 belegt.

Als Weiterentwicklung wird für die Seitenwände von Elektroöfen ein Simultansinterstein mit niedrigem Silikatgehalt empfohlen, da diese Qualität dem Angriff in der Seitenwand in erhöhtem Maße widersteht. Diese Steine können auch gebrannt, nachträglich blechummantelt, geliefert werden.

3.2.2. **„hot spot“-Bereich:** Im „hot spot“-Bereich empfiehlt es sich, auf ein noch

Tabelle 2

Simultansintersteine für Seitenwandzustellungen über Schlackenzone und Schmelzmagnesitsteine für „hot spots“

Type	I Chemisch gebunden	II mit niedrigem SiO ₂ -Gehalt	III hochgebrannt	IV gebrannt
hergestellt aus	Simultansinter	mit niedrigem SiO ₂ -Gehalt	Schmelzmagnesitchrom- material	
RG, g/cm ³	3,10	3,10	3,19	3,23
Ps, %	14,7	14,8	14,8	13,0
KDF, kp/cm ²	835	870	410	580
HBF, kp/cm ²				
1260 °C	n. b.	n. b.	134	130
1480 °C	28	36	40	38
1600 °C	12	30	14	4
1750 °C	10	27	5	3
DFB				
tB	>1700	>1700	>1700	>1700
abges.	0,7	0,6	0,3	1,0
Chemische Analyse, %				
SiO ₂	2,5	1,8	1,7	1,4
Fe ₂ O ₃	9,6	8,8	4,4	6,2
Al ₂ O ₃	6,0	4,7	4,5	2,8
Mn ₃ O ₄	0,2	0,2	0,1	0,4
Cr ₂ O ₃	21,9	21,7	18,1	12,4
CaO	1,1	1,0	0,8	2,1
MgO	58,7	61,8	70,4	74,7
C/S	0,4	0,5	0,4	1,5

Tabelle 3
Steine für die Schlackenzone

Typ	V hochgebrannt	VI gebrannt	VII hochgebrannt
hergestellt aus	eisenarmem Sintermagnetit	eisenhaltigem Sintermagnetit	Simultansinter mit niedrigem SiO ₂ -Gehalt
RG, g/cm ³	2,96	2,92	3,21
Ps, %	16,2	16,8	16,0
KDF, kp/cm ²	510	910	815
HBF, kp/cm ²			
1260 °C	115	132	173
1480 °C	110	64	35
1600 °C	71	8	32
1750 °C	40	5	25
DFB			
tB	>1700	>1700	>1700
abges.	0	0	0,8
Chemische Analyse, %			
SiO ₂	1,6	1,1	1,8
Fe ₂ O ₃	0,6	4,2	9,2
Al ₂ O ₃	0,1	0,3	5,2
Mn ₃ O ₄	—	0,6	0,2
Cr ₂ O ₃	0,1	0,2	23,5
CaO	3,4	2,2	0,9
MgO	94,2	91,4	59,2
C/S	2,1	1,9	0,5

höherwertiges Steinmaterial überzugehen. Lediglich bei wenig beanspruchten Elektroöfen kann mit gebrannten Simultansintersteinen das Auslangen gefunden werden. Speziell bei UHP-Öfen ist jedoch der Übergang auf Schmelzmagnetit-chromqualitäten mit ca. 11 oder 18 % Cr₂O₃ zu empfehlen. Das praktisch keine Poren enthaltende Schmelzmagnetitkorn, das mit Korngrößen bis 12 mm eingesetzt werden kann, verleiht dem Stein eine hohe thermische und chemische Widerstandskraft. Zusätzlich trägt der gewählte Kornaufbau zur Erzielung einer guten Temperaturwechselbeständigkeit bei. Die höchstwertigen Steinqualitäten für diesen Ofenbereich sind schmelzgegossene Magnetit-chromsteine, die vielfach an Stelle der aus Schmelzmagnetitkorn und keramischem Brand bei hohen Temperaturen hergestellten — eben diskutierten — Steine zum Einsatz kommen. Auch bei diesen Steinen ist es jedoch vielfach notwendig, die „hot spot“-Bereiche mit den in der Folge erwähnten Spritzmassen zu reparieren.

3.2.3. Schlackenzone: Die Schlackenzone gehört zu den Stellen des Elektroofens, die dem größten Verschleiß ausgesetzt sind. Auf Grund unterschiedlicher Schlackenpraxis müs-

sen verschiedene Qualitäten zum Einsatz kommen, wobei entweder reine Magnetitsteine vorgeschlagen werden können oder, im Falle von rostfreien Stahlqualitäten, Chrommagnetitsteine auf Simultansinter®-Basis mit niedrigsten Gehalten an Silikaten. So wird entweder ein Magnetitstein mit ca. 4 % Fe₂O₃ oder ein eisenarmer Stein mit einem Fe₂O₃-Gehalt von < 0,5 % vorgeschlagen, wenn in den Elektroöfen Kohlenstoffstähle erschmolzen werden.

Die hervorstechendsten Merkmale, die die Steine für diese Beanspruchungsart besitzen müssen, sind, wie aus der Tabelle 3 zu entnehmen ist, eine niedrige Porosität, eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Erosion bei den Betriebstemperaturen sowie hohe chemische Widerstandsfähigkeit gegen die eindringenden Schlacken. Ein Tränken der Steine mit Teer hat sich dabei in vielen Fällen als vorteilhaft erwiesen, da das sich bildende C-Gerüst im Stein die Schlackeninfiltration stark herabsetzt.

Sehr oft ist es jedoch trotz Einsatzes der verschlackungsbeständigsten und heißfestesten Steine, zu denen die drei zitierten Steine gehören, nicht möglich, ohne zusätzlichen Reparaturaufwand einen gleichmäßigen Verschleiß der

Schlackenlinie zu erreichen. Um also eine optimale Ausnützung des Feuerfestmaterials zu erzielen, ist es notwendig, basische Spezialmassen einzusetzen, um die Haltbarkeit besonders der Schlackenzone und der „hot spots“ zu verlängern. Dies ist nach drei Methoden denkbar. Heute unterscheiden wir — entsprechend der verwendeten Spritzmaschinen — das

- a) Schlämmespritzverfahren,
- b) Torkretverfahren,
- c) Spritzen mit einer Rotationsschleuder.

Beim Schlämmespritzverfahren werden die mehlfine feuerfesten Materialien entweder außerhalb oder in der Spritzmaschine selbst mit einem relativ großen Wasseranteil vermischt. Die Slurry wird nun durch Preßluft aus der Maschine gedrückt und auf die zu reparierenden Stellen gespritzt. Dieses Verfahren ist ausschließlich für Heißreparaturen geeignet, wobei nur dünne Schichten aufgetragen werden können. Beim Torkretverfahren wird die trockene Spritzmasse mittels Preßluft aus der Spritzmaschine in die Spritzlanze gefördert, wo das Material über eine Mischdüse mit Wasser versetzt wird (Abb. 6). Der Zusatz an Wasser kann dabei sehr gut dosiert werden. Um effektiv spritzen zu können, müssen Luftdruck, Wassermenge und Lanzenentfernung aufeinander abgestimmt werden, damit der Materialrückprall so niedrig wie möglich gehalten werden kann. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß bei der beschriebenen Spritztechnik eine wassergekühlte Lanze nicht notwendig ist, so daß relativ einfache Rohre, welche auswechselbar sind, verwendet werden können.

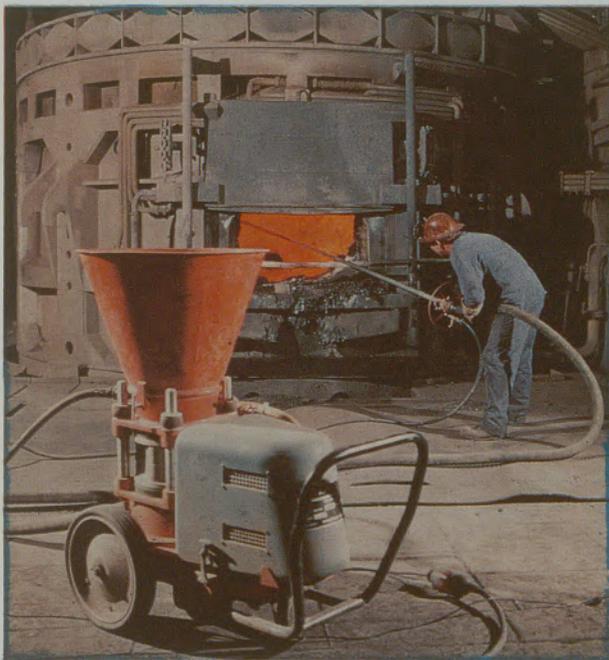


Abb. 6

Torkretmaschine Aliva 400 F Pergun im Einsatz
(Foto: Aliva A.G., Baden/Schweiz)



Abb. 7

Perrot-Schleudermaschine

Die beiden obigen Verfahren eignen sich besonders für das Spritzen einzelner lokaler Wandbereiche. Werden jedoch Reparaturen in der Schlackenzone oder im Herd erforderlich, so eignet sich am besten eine Rotationsschleuder, durch welche über den gesamten Gefäßumfang sehr schnell und effektiv das Material aufgebracht werden kann (Abb. 7). Das Material kann naß oder trocken innerhalb von ein bis zwei



Abb. 8

Teilansicht einer Spritzreparatur mit der Perrot-Maschine

Minuten verschleudert werden. Für das Naßschleudern ist im Bereich der Transportschnecke, welche sich oberhalb des Schleudertellers befindet, eine Wassereinspritzung vorgesehen. In die Rotationsschleuder gelangen Massen, bei trockener Verarbeitung mit einem Zusatz von 1 % Öl oder bei nasser Verarbeitung solche, welche einen geringen Anteil an Bindemittel haben. Diese Zusätze erhöhen die Haftfähigkeit, so daß das Anfristen des Spritzmaterials beim senkrecht aufragenden Ringmauerwerk in der Schlackenzone und knapp darüber gefördert wird (Abb. 8).

Folgende Ansprüche werden an eine basische Masse für das Spritzen der Schlackenzone gestellt:

- Das Material muß auf der senkrechten Seitenwand ohne Schwierigkeiten aufzubringen sein und eine gute Heißfestigkeit besitzen.
- Der Anteil an niedrigschmelzenden Phasen darf nur so hoch sein, daß zwar eine rasche Versinterung des Materials erfolgt, daß aber bei den nachfolgenden Chargen auf Grund mangelnder Feuerfestigkeit keine zu rasche Abtragung des Materials eintritt.
- Die aufgebrachte Spritzmasse soll mit dem angrenzenden Steinmaterial möglichst keine solchen Reaktionen eingehen, welche die Widerstandsfähigkeit des Steinmaterials gegen den Verschleiß herabsetzen.

Es haben sich in diesem Zusammenhang vor allem magnesitische Massen bewährt, die durch einen bestimmten Anteil an Dicalciumferrit zu einer raschen Anfristung an das Mauerwerk neigen. Spezielle Zusätze führen bei Fortdauer der Temperatureinwirkung zu einer Umsetzung des C_2F in Dicalciumsilikat und Magnesiumferrit und damit zu einer Erhöhung der Feuerfestigkeit, so

Tabelle 4
Chemische Analyse von Spritzmassen

Type	I	II
SiO ₂	4,0	3,0
Fe ₂ O ₃	5,0	5,0
Al ₂ O ₃	1,0	1,0
CaO	5,0	6,0
MgO	84,0	84,0
Glv.	1,0	1,0

daß die unter Punkt a) und b) genannten Forderungen damit voll erfüllt sind. Durch die Bildung von C_2S und MF werden weiters nur hochfeuerfeste Verbindungen gebildet, die auch das reparierte Steinmaterial nicht negativ beeinflussen, so daß auch die dritte Forderung an anzuwendende Spritzmassen voll erfüllbar ist. Die beiden folgenden, in der Tabelle 4 angeführten Massen, die mit Torkretiermaschinen oder Rotationsschleudern verspritzt werden können, werden hauptsächlich für diesen Zweck verwendet.

3.3. Herd und Abstichrinnen:

Für den Herd und die Abstichrinnen haben sich folgende magnesitische Massen bewährt, deren Prüfdaten aus der Tabelle 5 zu entnehmen sind. Beim Herd kommt es darauf an, daß die zum Einsatz kommende Masse hinsichtlich Kornaufbau so zusammengesetzt sein soll, daß eine gute Verdichtung beim Einstampfen möglich ist. Weiters muß der Herd bei der Betriebstemperatur eine starke keramische Bindung erhalten, die

Tabelle 5
Herd- und Abstichmassen

Type	I	II	III
RG, g/cm ³	2,78	2,75	2,72
Ps, %	20–21	19–21	18–20
KDF, kp/cm ²	360	200	350
Schwindung, % (1550 °C)	–0,8	–0,8	–0,6
Chemische Analyse, %			
SiO ₂	1,0	5,1	3,7
Fe ₂ O ₃	5,0	4,2	0,2
Al ₂ O ₃	0,9	1,0	0,1
Cr ₂ O ₃	–	0,4	1,5
CaO	11,5	2,4	1,5
MgO	82,6	86,9	91,5
Glv.	2,0	1,0	2,0

der Erosionsbeanspruchung sowie den mechanischen Erschütterungen beim Chargieren genügend Widerstand entgegengesetzt. Beim Einbrennen des Herdes sollen weiters keine Risse entstehen, die ein tiefes Eindringen des Stahls zur Folge hätten, was bedeutet, daß die Brennschwindigkeit der Masse niedrig sein muß.

Die Massen des Typs I und II — besonders jedoch die Masse des Typs I, die aus einem hochkalkhaltigen Sinter besteht und die durch Zugabe von wenig Dieselöl stampffähig gemacht

wurde — eignen sich für die Zustellung der Herde.

Hohe Erosionsbeanspruchung herrscht im Abstichbereich sowie in den Abstichrinnen. Weiters treten hier große Temperaturwechsel auf, so daß hier eine Masse zum Einsatz kommen muß, die diesen hohen Beanspruchungen widersteht. Eine aus eisenarmem Sinter aufgebaute chromatgebundene Masse hat sich für diese Teile des Elektroofens besonders bewährt (Masse III).

Zusammenfassung

Einleitend wird die Änderung der Zustelltechnik von Hochleistungs-Elektroöfen beschrieben. Auf den Übergang von Silika- zu hochtonerdehaltigen Steinen für die Deckel und von Dolomit-Seitenwandzustellungen zu Magnesitzustellungen wird näher eingegangen. Konstruktive Details werden beschrieben und die verschiede-

nen in Frage kommenden basischen Qualitäten für Schlackenzone, „hot spot“-Bereich sowie den übrigen Seitenwandbereich näher angeführt. Der Verschleiß hochtonerdehaltiger Deckelsteine wird diskutiert. Die Anforderungen, die an Herd- und Abstichmasse gestellt werden, erfordern spezielle Neuentwicklungen.

Summary

As introduction the change of the installation of ultra high power electric arc furnaces is described. The change from silica brick to high alumina brick for roofs and from dolomite blocks to different basic bricks to achieve balanced linings is discussed. Details of the designs are given. The properties of the different magnesite

and magnesite chrome brick for the slag line, the hot spot area and the side walls are listed. The wear of high alumina brick in roofs is described. The knowledge of the attack of the specialties for hearths and launders led to new developments in this field too.

Résumé

On décrit d'abord les modifications des méthodes de revêtement de fours à arc pour haute production. La transition entre les réfractaires de silice et les réfractaires à haute teneur en alumine pour les voûtes, ainsi qu'entre les parois latérales revêtues de dolomie et celles revêtues de magnésie, est ensuite examinée plus en détail. Certains éléments de construction sont décrits et les différentes qualités de magnésie

convenant au cordon de laitier, aux points chauds et à la paroi latérale en général, sont indiquées. L'usure des réfractaires de voûte à haute teneur en alumine, est discutée. Enfin, on précise que les exigences posées aux pisés de sole et de goulotte de coulée entraînent la nécessité de mettre au point des produits nouveaux.

Literaturnachweis

1. Rödl, W.: „Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der basischen Zustellung von Elektrolichtbogenöfen; Vergleich der Zustellpraxis zwischen den USA und Europa“; Radex-Rdsch. 5 (1969), S. 729–739.

DK 666.763.46.018.8 : 666.92 : 546.284 – 325 : 620.187 : 621.385.833.28

Einfluß des Kalk-Kieselsäure-Verhältnisses auf die physikalischen Eigenschaften von Magnesia-Chromerz-Mischungen

Von R. Staut*, Philadelphia

Herstellung von Magnesiachromerzmischungen mit verschiedenen C/S-Verhältnissen; abnehmendes C/S-Verhältnis bewirkt HBF-Zunahme; Überprüfung der Bruchoberflächen mittels eines Rasterelektronenmikroskops; Korrelation zwischen Bruchflächenmikrostruktur und Heißbiegefestigkeitswerten bei 1480 °C.

Producing of magnesia chrome ore mixes with different lime to silica ratios; decreasing lime to silica ratio results in increasing hot modulus of rupture; examination of fractured surface by means of a scanning electron microscope; correlation between micro structure of fractured surface and hot modulus of rupture at 1480 °C.

Préparation de mélanges de magnésie-chromite à différents rapports CaO/SiO₂; un rapport CaO/SiO₂ décroissant entraîne une augmentation de la résistance à la flexion à chaud; examen des surfaces de fracture au microscope électronique à grille; corrélation entre la microstructure des surfaces de fracture et la résistance à la flexion à chaud à 1480 °C.

Einführung

Als sich der Schwerpunkt bei den ff. Produkten im Magnesit-Chrom-System von den silikatgebundenen Magnesit-Chrom-Steinen zu den direkt gebundenen Steinen verschob, übersahen viele Forscher die Wichtigkeit der Bedeutung der Silikatphasen in direkt gebundenen Systemen. Die Untersuchung von direkt gebundenen Steinen zeigt bei schwachen Vergrößerungen gewöhnlich ein größeres Ausmaß von Direktbindung zwischen den Periklasen und dem Chromerzprimärkorn, den Periklasen und den Sekundärspinellen und schließlich direkte Bindung von Periklas/Periklas. Bei starker Vergrößerung wird jedoch oft enthüllt, daß die direkte Bindung zwischen Periklas und Primärchromerz bzw. zwischen Periklas und Sekundärspinell häufig durch Silikatfilme unterbrochen ist.

Jackson und Mitarbeiter (1) berichteten über das Benetzungsverhalten von 85 % MgO, 15 % Monticellit-Mischungen mit variierenden Zugaben von Cr₂O₃ und Fe₂O₃. Bei 1550 °C wird durch eine Chromoxidzugabe der Benetzungswinkel vergrößert, wohingegen Fe₂O₃-Zugaben diesen verminderten. Jackson und Ford (2) berichteten später, daß bei höherer Brenntemperatur (1725 °C) der Effekt einer Cr₂O₃-Zugabe nicht so ausgeprägt ist. Bei 1550 °C sollen das Al₂O₃, TiO₂ und Fe₂O₃ den Benetzungswinkel vermindern und damit auch den Grad der Fest-Fest-Bindung in diesem System. Diese Autoren fanden auch, daß das Ausmaß der Fest-Fest-Bindung in einem Periklassystem zunahm, wenn das C/S-Verhältnis über 0,5 anstieg, und daß der Effekt der Cr₂O₃-Zugabe verstärkt wurde, wenn das C/S-Verhältnis sich dem Wert 2 näherte.

Ein ausgezeichnete Übersichtsartikel, geschrie-

ben von White (3), illustriert die strukturellen Aspekte des Wechsels der Zusammensetzung in basischen Systemen. White zeigte, daß die gesamte Fest-Fest-Kontaktfläche im MgO-MgCr₂O₄-CaMgSiO₄-System rasch zunimmt, wenn es zu Spinellbildung kommt und einem Maximum ungefähr in der Mitte des Dreiphasenbereiches zustrebt. Es wurde auch festgestellt, daß MgCr₂O₄ die größte Wachstumstendenz um die Periklaskörner zeigte. Im speziellen zeigten Al₂O₃-enthaltende Spinelle einen ausgeprägten Unterschied im Verhalten beim Vergleich zu MgCr₂O₄-Spinell, der darauf hinweist, daß die Spinell-Periklas-Kontaktenergie (interfacial energy) wahrscheinlich höher ist und diejenige zwischen Spinell und flüssiger Phase niedriger als die von MgCr₂O₄. Die Arbeit von Stevens (4) an der Mikroelektronensonde an Magnesit-Chromerz-Systemen zeigte bei höheren Temperaturen eine umfangreiche Diffusion von Eisen in die benachbarten Periklase und eine Gegendiffusion von Magnesium der benachbarten Periklase in die Peripherie der Chromite. Chrom und Aluminium diffundieren in einem geringeren Ausmaß von den Chromiten in die benachbarten Periklase. Mikrosondenanalysen der Chromitperipherien bei hohen Temperaturen zeigten, daß der direkt gebundene Spinell ungefähr 60 Mol-% MgAl₂O₄ enthielt. Diese Ergebnisse und die Daten von White, betreffend die wahrscheinliche Spinell-Schmelze und Spinell-Periklas-Kontaktenergien, könnten die oft beobachtete Ansammlung von Silikaten in der Nachbarschaft von Chromitkörnern erklären.

Pickering und Ford (5) fügten zu einer 70 % Chromerz-/30 % Magnesia-Steinmischung Kalk hinzu und maßen die Zeit bis zum Bruch unter Zugbelastung bei verschiedenen Temperaturen. Sie fanden, daß die Zeit bis zum Bruch verringert wurde, wenn sich das C/S-Verhältnis dem Wert 1 näherte, und dann wieder mit dem Steigen des C/S-Verhältnisses anstieg. Die Prüftemperatur betrug hierbei 1400 °C oder weniger. Bei

* Vorgetragen auf der Herbsttagung der American Ceramic Society (2-R-71F), Bedford Springs, am 8. Oktober 1971.

Temperaturen über 1400 °C verminderte sich die Zeit bis zum Bruch merklich, wenn Kalk hinzugefügt wurde. Tatsächlich wurde die Festigkeit auf 3 lbs/in² (0,02 N/mm²) für direkt gebundene Steine reduziert.

Herron (6) berichtete über verminderte offene Porositätswerte mit steigendem Silikatgehalt in Magnesia-Chromerz-Feinkornmischungen. Er wies ebenfalls auf die Notwendigkeit eines niedrigen C/S-Verhältnisses in Magnesia-Chrom-Mischungen hin, um die Bildung von niedrigschmelzenden Chrom- und Calciumverbindungen zu verhindern. Ein erhöhter Kalkgehalt kann auch zu niedrigschmelzenden Calciumferriten und Calcium-Aluminat-Verbindungen im Magnesia-Chrom-System führen.

Die obige Literaturübersicht demonstriert die Wichtigkeit der Art und des Absolutgehaltes der Silikatphasen im Magnesia-Chromerz-System. Es ist wünschenswert, in der Folge den Einfluß der Silikatphasen in 60 % Magnesia-/40 % Chromerzmischungen, hergestellt aus relativ reinen, im Handel zur Verfügung stehenden Materialien, zu verfolgen. Die folgenden Daten sind in diesem Zusammenhang von Interesse:

1. Einfluß des C/S-Verhältnisses und des Silikatgehaltes auf die Festigkeit.
2. Einfluß des C/S-Verhältnisses und des Silikatgehaltes auf das Raumgewicht und die offene Porosität.
3. Vergleich von Mischungen mit philippinischem und mit Transvaal-Chromerz.
4. Beziehung zwischen den Heißeigenschaften und der Mikrostruktur von direkt gebundenen Steinen.

Experimentelle Durchführung

Die Basis für diese Studien war eine 60 % Magnesia-/40 % Chromerzmischung mit einem MgO-Gehalt von etwa 65 %. Die Magnesia war eine 98 % MgO-Brine-Magnesia mit einem C/S-Verhältnis von 1.

Zwei Typen von Chromerz wurden verwendet. Die chemische Analyse des Ausgangsmaterials ist in der Tabelle 1 angeführt.

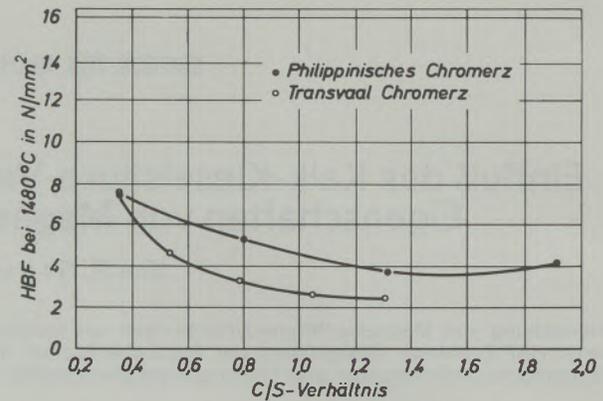


Abb. 1

Beziehung zwischen der 1480 °C-HBF und dem C/S-Verhältnis bei 1,5 % SiO₂

Vier Serien von Mischungen wurden hergestellt. Zwei Serien enthielten Magnesia mit 98 % MgO und philippinisches Chromerz, die übrigen beiden Magnesia mit 98 % MgO und Transvaal-Chromerz. Alle Materialien wurden in einer Feinheit von 70 % – 325 mesh (<45 μ) eingesetzt.

Die zwei Versuchsreihen mit philippinischem und mit Transvaal-Chromerz wurden jeweils mit 1,5 und 2,0 % SiO₂ hergestellt. Innerhalb der einzelnen Serien wurde bei beiden SiO₂-Gehalten das C/S-Verhältnis variiert. Die Korrekturen erfolgten mit p. a. CaCO₃ und SiO₂. Die korrigierten Mischungen wurden mit 4 % Polyvinylalkohol (7 : 1) als Bindemittel versetzt und mit 140 N/mm² isostatisch verpreßt. Die Proben wurden bei einer Maximaltemperatur von 1760 °C und einer Haltedauer von 8 Stunden gebrannt. Die gebrannten Probekörper wurden bezüglich ihres Raumgewichtes, ihrer Porosität und ihrer Heißbiegefestigkeit bei 1480 °C geprüft. Gebrannte Proben und Proben von abgeschreckten Bruchflächen des 1480 °C-HBF-Versuches wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 und in den Abb. 1 bis 4 festgehalten. Die Auswertung der Abb. 1 und 2 zeigt für beide Serien eine

Tabelle 1

Chemische Analyse des Ausgangsmaterials in Gew.-%

	Glv.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Magnesia	0,12	0,52	0,30	0,29	0,61	98,03	0,13	–
Philipp. Chromerz Feinkonzentrat – 65 mesh (<0,2 mm)	0,11	2,50	14,60	29,70	0,35	13,80	–	36,0
Transvaal-Chromerz- Konzentrat	1,61	0,90	26,00	16,50	0,20	10,00	–	46,5

Tabelle 2
Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften für
60 % MgO / 40 % Chromerz-Mischungen

Probe Nr.	Zusammensetzung	SiO ₂ %	C/S Ratio	Porosität %	Raumgewicht g/cm ³	HBF 1480 °C	
						psi	N/mm ²
10	MgO-Philippine	1,5	0,40	18,6	3,07	1070	7,4
11	MgO-Philippine	1,5	0,64	16,8	3,12	840	5,8
12	MgO-Philippine	1,5	0,90	17,1	3,11	885	6,1
13	MgO-Philippine	1,5	1,15	15,9	3,14	675	4,7
14	MgO-Philippine	1,5	1,41	11,5	3,30	515	3,6
15	MgO-Philippine	1,5	1,66	13,3	3,23	545	3,8
16	MgO-Philippine	1,5	1,92	14,3	3,20	615	4,2
17	MgO-Philippine	2,0	0,29	17,3	3,10	2330	16,1
18	MgO-Philippine	2,0	0,41	17,3	3,09	1260	8,7
19	MgO-Philippine	2,0	0,67	18,6	3,06	533	3,7
20	MgO-Philippine	2,0	0,92	17,1	3,08	425	2,9
21	MgO-Philippine	2,0	1,17	15,8	3,15	416	2,9
22	MgO-Philippine	2,0	1,42	9,3	3,35	424	2,9
23	MgO-Philippine	2,0	1,67	13,9	3,22	338	2,3
24	MgO-Philippine	2,0	1,91	10,1	3,28	313	2,2
25	MgO-Transvaal	1,5	0,36	22,7	3,00	1103	7,6
26	MgO-Transvaal	1,5	0,54	22,5	2,98	692	4,8
27	MgO-Transvaal	1,5	0,79	22,2	2,98	493	3,4
28	MgO-Transvaal	1,5	1,05	20,2	3,05	385	2,7
29	MgO-Transvaal	1,5	1,31	16,7	3,17	374	2,6
30	MgO-Transvaal	1,5	1,57	17,2	3,16	—	—
31	MgO-Transvaal	2,0	0,27	18,5	3,10	1415	9,8
32	MgO-Transvaal	2,0	0,53	17,4	3,14	733	5,1
33	MgO-Transvaal	2,0	0,78	16,2	3,18	530	3,7

definitive Abhängigkeit der Heißbiegefestigkeit vom C/S-Verhältnis, und zwar eine Zunahme der Heißbiegefestigkeit bei 1480 °C mit abnehmendem C/S-Verhältnis. Die Abb. 2 zeigt die ausgezeichnete Heißfestigkeit der Mischungen mit dem C/S-Verhältnis 0,3. Ein 1480 °C-HBF-Wert von mehr als 15 N/mm² ergibt sich bei der 60%/-40%-Mischung Magnesia/philippinisches Chromerz mit einem C/S-Verhältnis von 0,29 und einem SiO₂-Gehalt von 2 %.

Man könnte argumentieren, daß es die Zunahme der Silikatmenge ist, die zu einem höheren Anteil an flüssiger Phase und damit zu einer niedrigeren Festigkeit führt, da das C/S-Verhältnis innerhalb der in Abb. 1 und 2 gezeigten Serien ansteigt. Jedoch ergibt die Überprüfung des CaO-MgO-SiO₂-Phasendiagrammes (7), daß zwischen den C/S-Verhältnissen von 0 bis 1 Forsterit (M₂S) und Monticellit (CMS) zwischen 1,5 und 2 Merwinit und Dicalciumsilikat (C₂S) die beständigen Phasen sind. Dies zeigt, daß es das C/S-Verhältnis ist und nicht einfach die Menge des anwesenden CaO, welche die vorherrschenden Silikate bestimmt. Die Berechnung für das relative Volumen der an-

wesenden Silikatphasen für die Zusammensetzungen 17, 18, 19 und 20 ergibt: 1,51, 1,53, 1,57 und 1,62 cm³. Ein einprozentiger Anstieg im Silikatvolumen in der Mischung 18 im Vergleich zur Mischung 17 vermindert die 1480 °C-HBF von 16,1 N/mm² auf 8,7 N/mm², also um den Fak-

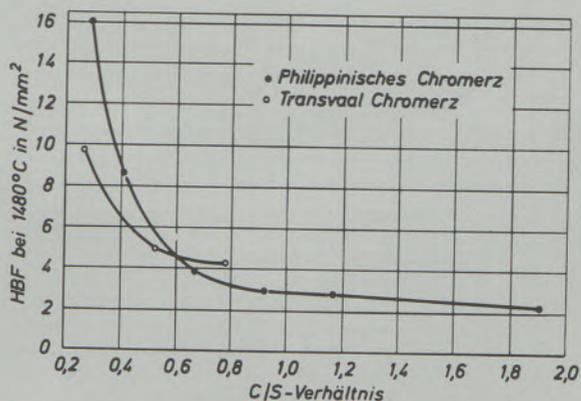


Abb. 2

Beziehung zwischen der 1480 °C-HBF und dem C/S-Verhältnis bei 2 % SiO₂

tor 2. Es ist eine zweiprozentige Zunahme des Silikatvolumens der Mischung 19 über die Mischung 18 gegeben, während die 1480 °C-HBF von 9,0 auf 3,7 N/mm² zurückgeht. Die Zunahme des Silikatvolumens von etwa 3 %, basierend auf der Mischung 19, im Vergleich zum Volumen der Silikate der Mischung 19, zeigt eine HBF der Mischung 19 von 3,7 N/mm² und eine HBF der Mischung 20 von 2,9 N/mm². Es erscheint nicht wahrscheinlich, daß die große Abnahme der 1480 °C-HBF zwischen den Mischungen 17, 18 und 19 durch diese geringe Zunahme des Silikatvolumens verursacht wird. Die Abnahme muß durch die relative Änderung der Mengen an Forsterit (Schmelzpunkt 1900 °C) und Monticellit (Schmelzpunkt 1485 °C) bedingt sein. Bei C/S-Verhältnissen < 0,5 ist Forsterit die dominierende Phase, während bei höheren C/S-Verhältnissen zwischen 0,5 und 1 Monticellit dominiert. Diese wechselnden Silikatphasen ändern nicht nur die Mengen an flüssigen Phasen, welche sich bei einer bestimmten Temperatur bilden, sondern beeinflussen auch die Benetzungseigenschaften der flüssigen Phasen.

Die Abb. 3 zeigt, daß die Porosität bei einem gegebenen SiO₂-Gehalt mit höheren C/S-Verhältnissen abnimmt. Dieser Effekt mag durch die vermehrte flüssige Phase bedingt sein. Aber die Dichte erscheint bei C/S-Verhältnissen um 1,5 am höchsten und die Porosität am niedrigsten. Unglücklicherweise stimmen die C/S-Verhältnisse für die hohe Heißfestigkeit und für den höchsten Grad an Verdichtung nicht überein.

Die Abb. 3 zeigt an, daß niedrige Porositäten und dadurch bedingte höhere Raumgewichte aus Transvaalerzmischungen mit dem höheren Silikatgehalt resultieren und daß bei den Mischungen mit philippinischem Chromerz höhere Dichten und niedrigere Porositäten bei einem niedrigeren Silikatgehalt erhalten werden als bei den entsprechenden Transvaalmischungen unter den gegebenen Brennbedingungen. Die Mischungen mit philippinischem Chromerz haben ähnliche Porositäten bei 1,5 bis 2 % SiO₂.

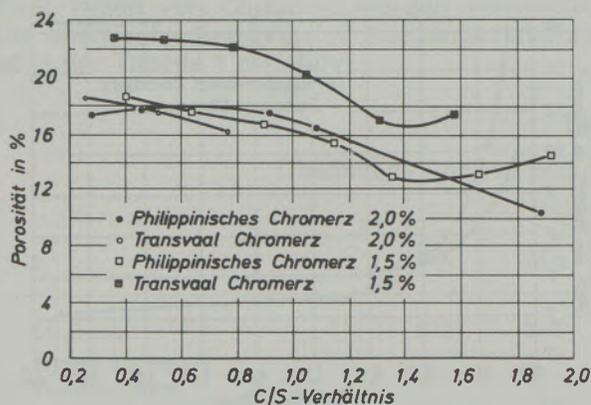


Abb. 3

Beziehung zwischen der Porosität und dem C/S-Verhältnis bei 1,5 und 2,0 % SiO₂

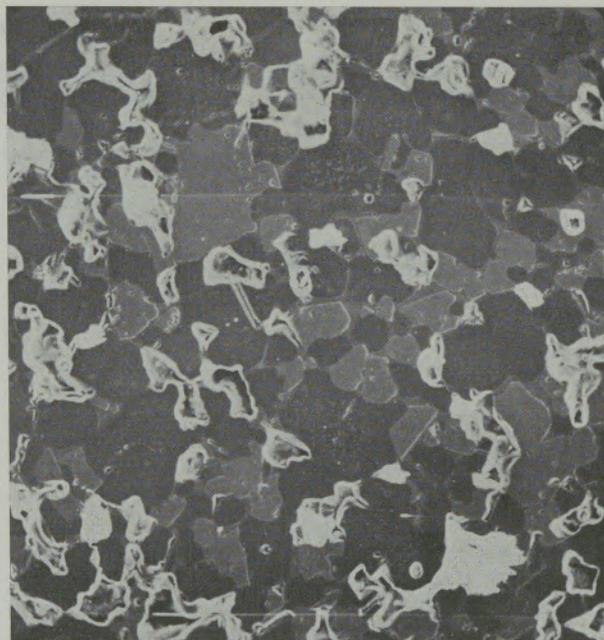


Abb. 4 V = 120 ×
Mischung 21

Die Abb. 4 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Anschliffes der Mischung 21 und demonstriert eine Übersicht der Struktur der untersuchten Probe. Das Korn zeigt gute Bindung mit einer günstigen Porenverteilung über den Bereich der Probe. Die Poren sind in der Mikroaufnahme heller dargestellt, weil der Detektor des Rasterelektronenmikroskops zur Probe geneigt eingestellt war. Diese hochgebrannte feinkörnige Mischung sollte eine substantielle Menge an Chromerz in den Periklassen gelöst haben. Das Aussehen der Sekundärspinnelle und das relativ geringe Ausmaß an Primärchromerzkorn demonstrierten diese Lösungstendenz. Die Spinnelle (Magnesiumferrit und Magnesiumchromit) zeigen ein höheres Reflexionsvermögen, während die Periklase eine geringere Reflexion zeigen und globulare Entmischungen enthalten. Es sind dies Spinellphasen, welche sich beim Kühlvorgang innerhalb der Periklase bilden.

Abb. 5 ist eine stärkere Vergrößerung eines Anschliffes der Zusammensetzung 17. Dieses Bild zeigt die hellen Spinellkörner, Periklase mit Entmischungen und die Silikatphase, welche das Spinellkorn auf der linken Seite begrenzt. Die Abb. 6 und 7 zeigen die abgeschreckte Bruchfläche der Mischung 17 mit einem C/S-Verhältnis von 0,29 nach einem 1480 °C-HBF-Versuch. Man beachte das Fortschreiten des Bruches durch das Korn (A) und die rundliche Ausbildung der nicht benetzenden Silikatphase in verschiedenen Bereichen der Aufnahme (S).

Diese Charakteristiken sind direkt für die sehr gute Heißfestigkeit der Mischung 17 verantwortlich. Die Abb. 7 zeigt auch das Vorhandensein von idiomorphen Spinellkristallen, welche eben-

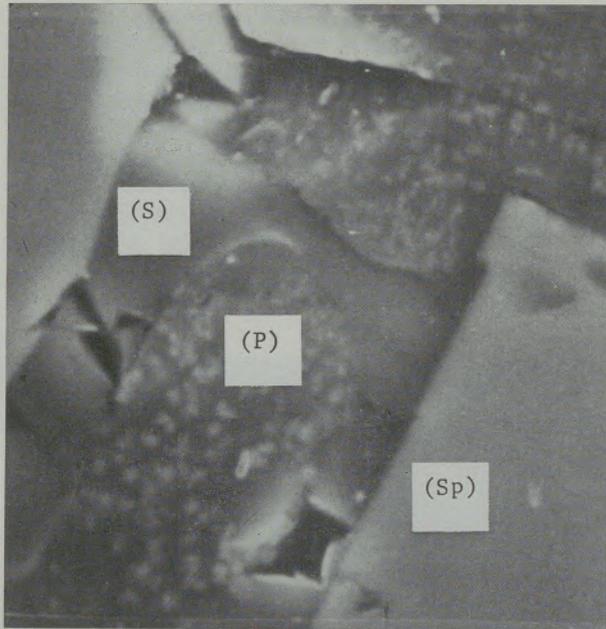


Abb. 5 $V = 3000\times$
Mischung 17 (P) Periklas, (Sp) Spinell, (S) Silikat

eine HBF von $3,7 \text{ N/mm}^2$, verglichen zur HBF von $16,1 \text{ N/mm}^2$ der Mischung 17. Das C/S-Verhältnis dieser Mischung war 0,67. Die Volumina der Silikatphasen der Proben 17 und 18 sind sehr ähnlich.

Die Abb. 9 zeigt die Bruchoberfläche der abgeschreckten Probe der Mischung 21. Durch das Korn verlaufende Brüche und isolierte Silikate sind hier nicht vorhanden. Die Silikatphase scheint das ganze Korn gleichmäßig zu be-

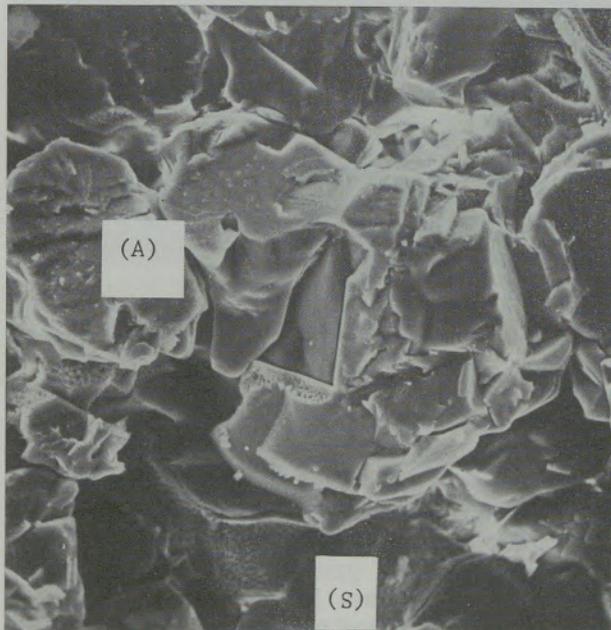


Abb. 6 $V = 500\times$
1480 °C. Oberfläche nach Heißbruchversuch der Mischung 17 C/S = 0,29 (A) Bruch durch das Korn (S) Silikat



Abb. 7 $V = 1000\times$
1480 °C. Oberfläche nach Heißbruchversuch der Mischung 17 C/S = 0,29 (Sp) Spinell (S) Silikat

falls in der von 1480 °C abgeschreckten Bruchfläche vorhanden sind.

Abb. 8 zeigt die Bruchoberfläche der abgeschreckten Probe der Mischung 19. Man beachte die Abwesenheit von isolierten Silikatphasen, von Brüchen durch das Korn und von Sekundärspinellen. Die Bruchfläche scheint von einer Silikatphase überzogen zu sein, welche bei der Prüftemperatur flüssig war. Diese Probe hatte

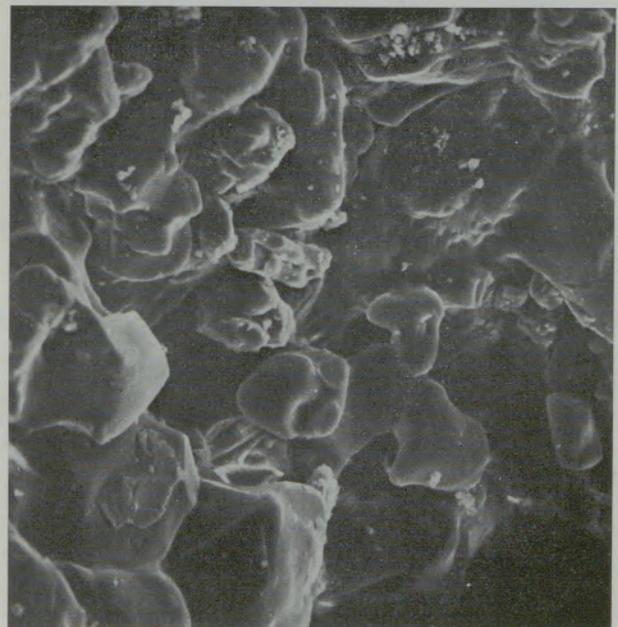


Abb. 8 $V = 500\times$
1480 °C. Oberfläche nach Heißbruchversuch der Mischung 19 C/S = 0,66

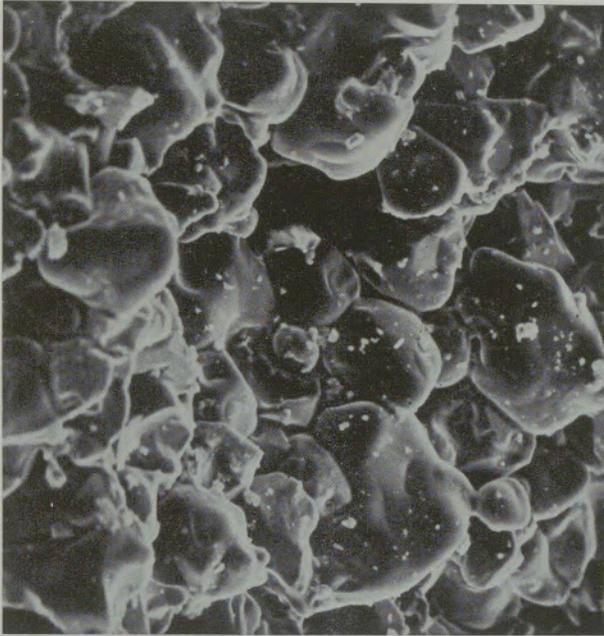


Abb. 9 V = 200×
1480 °C. Oberfläche nach Heißbruchversuch der
Mischung 21 C/S = 1,17

decken, wodurch die Hochtemperaturfestigkeit reduziert wird. Diese Mischung hatte ein C/S-Verhältnis von 1,17.

Die Abb. 10 zeigt die Bruchoberfläche der abgeschreckten Probe der Mischung 23. Man beachte die zerbrochene Silikatmatrix zwischen den Körnern. Auch die sehr glatte runde Ausbildung des Kornes ist ein Indikator für die Anwesenheit einer benetzenden Flüssigkeit. Diese

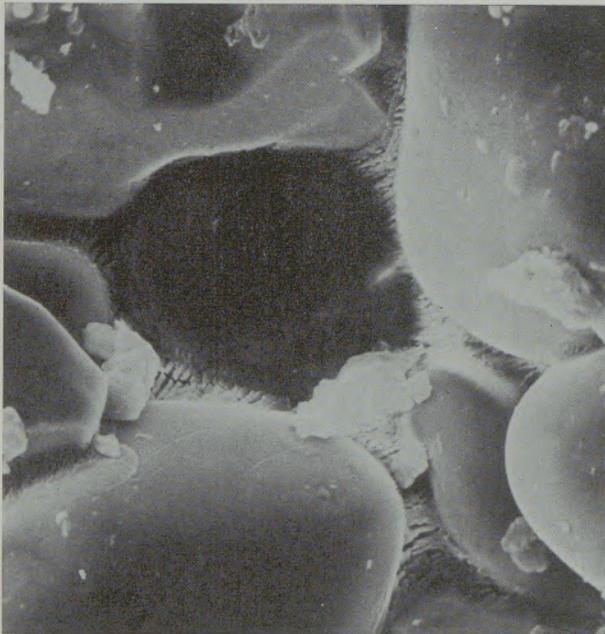


Abb. 10 V = 1000×
1480 °C. Oberfläche nach Heißbruchversuch der
Mischung 23, die den Bruch durch die Silikatphase zeigt.

Probe hatte ein C/S-Verhältnis von 1,67, und man würde auf Grund dieser Bruchflächen eine eher niedrigere Heißfestigkeit annehmen. Die Abb. 11 zeigt das Aussehen der Bruchoberfläche der Mischung 24 mit einem C/S-Verhältnis von 1,91, hier sind Hinweise für etwas mehr isolierte Silikate als in vielen vorangegangenen Beispielen (19, 21, 23) vorhanden, aber der Bruch bei 1480 °C erfolgte noch immer unter Umgehung des Kornes. Es gibt wenig Hinweise für die Anwesenheit von Sekundärspinellen.

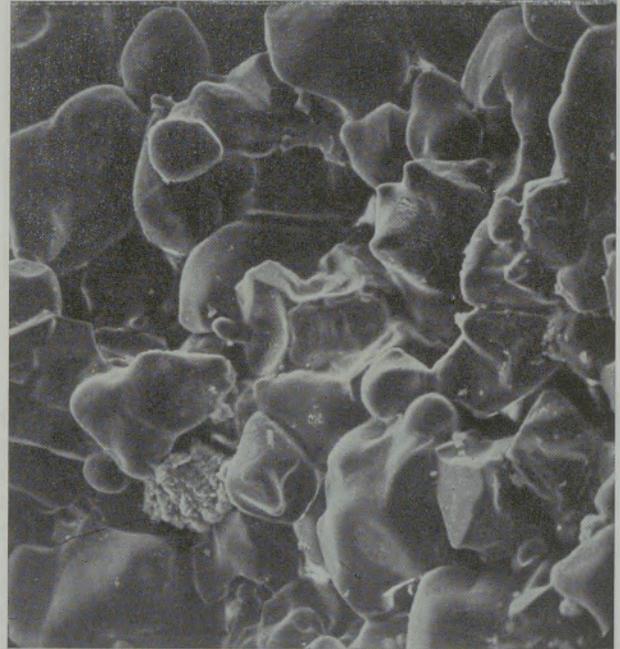


Abb. 11 V = 200×
1480 °C. Oberfläche nach Heißbruchversuch der
Mischung 24

Schlußfolgerung

1. Ein vorläufiger Vergleich von Versuchsmischungen unter Verwendung von philippinischem und Transvaal-Chromerz, hergestellt unter den oben geschilderten Bedingungen, zeigt, daß höhere Heißfestigkeiten, höhere Raumgewichte und niedrigere Porositäten bei den Mischungen mit philippinischem Chromerz zu erhalten sind.
2. Je höher der Silikatgehalt wird, desto niedriger sind im allgemeinen die Heißeigenschaften bei einem C/S-Verhältnis von $> 0,4$.
3. Das C/S-Verhältnis erscheint sehr wichtig im Hinblick auf die Ausbildung von wünschenswerten Eigenschaften. Das niedrige C/S-Verhältnis ($< 0,4$) bedingt eine dominierende forsteritische Silikatphase und sehr gute Heißfestigkeiten. Die höheren C/S-Verhältnisse (zwischen 1 und 2) bedingen Monticellit und Merwinit als Silikatphase, bei C/S-Verhältnissen von über 1,5 bilden Merwinit und Dikalziumsilikat die Silikatphase, wobei sich hohe

Raumgewichte und niedrige Werte der scheinbaren Porosität ergeben. Die 1480 °C-Heißfestigkeit steigt in Mischungen mit C/S-Verhältnissen, aus denen eine Dikalzium-silikatphase resultiert, nicht an.

4. Die Hochtemperatur(1480 °C)-Mikrostruktur der Bruchflächen nach einem HBF-Versuch läßt keine Sekundärspinelle und isolierte Silikate erkennen, wenn das C/S-Verhältnis >0,4 liegt. Mischungen mit niedrigem C/S-

Verhältnis (<0,4) bedingten nichtbenetzende Silikate bei 1480 °C, was zur Ausbildung von hohen 1480 °C-Heißfestigkeitswerten führt, erkennbar an den Brüchen, die durch das Korn führen.

Der Autor dankt Herrn C. L. Turner für die Probenvorbereitung und für die wohlwollende Förderung durch Herrn J. F. Burst.

Zusammenfassung

Verschiedene Mischungen von 60 % Magnesia und 40 % Chromerz mit einem Gesamt-MgO-Gehalt von etwa 65 % wurden mit variierenden Kalk-Kieselsäure-Verhältnissen und mit verschiedenen Kieselsäureabsolutgehalten hergestellt. Es wurde Magnesia, hergestellt aus natürlicher Salzlösung (brine) mit 98 % MgO und einem C/S-Verhältnis von 1, verwendet und diese mit philippinischem und Transvaal-Chromerzfeinkorn vermennt. Es erfolgten Messungen der

physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Mischungen, wobei sich eine sehr gute Korrelation zwischen abnehmendem Kalk-Kieselsäure-Verhältnis und steigender Heißfestigkeit ergab. Die sich nach der Heißprüfung ergebenden Bruchoberflächen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Diese Untersuchung erwies sich als nützlich und zeigte eine Korrelation zwischen der Mikrostruktur der Bruchfläche und den Heißeigenschaften.

Summary

Several compositions of 60 % magnesia and 40 % chrome ore, with a total MgO content of about 65 %, were made with varying lime to silica ratios for different silica contents, using a 98 % MgO brine magnesia with a CaO/SiO₂ ratio of 1 and fine particle Philippine and Transvaal chrome ores. Physical property measurements

were made on the resulting compositions with an excellent correlation between increasing hot strength and decreasing lime/silica ratio. Hot fractured surfaces were examined with a scanning electron microscope which proved useful in correlating the high temperature microstructure with hot properties.

Résumé

On a préparé divers mélanges à 60 % de magnésie et 40 % chromite, à teneur totale en MgO d'environ 65 %, en faisant varier les rapports chaux-silice et les teneurs absolues en silice. La magnésie utilisée à cet effet a été obtenue à partir d'une solution saline naturelle (brine) à 98 % de MgO et rapport CaO/SiO₂ de 1, et on l'a mélangée avec de la chromite du Transvaal et des Philippines en fraction fine. Des mesures des caractéristiques physiques des différents

mélanges ont ensuite été effectuées, qui ont indiqué une très bonne corrélation entre l'abaissement du rapport chauxsilice et l'accroissement de la résistance à la flexion à chaud. Les surfaces de fracture obtenues après cet essai ont été examinées au microscope électronique à grille. Cet examen, qui s'est avéré utile, a mis en évidence une corrélation entre la microstructure des surfaces de fracture et la résistance à la flexion à chaud.

Literaturverzeichnis

1. Jackson, B., W. F. Ford u. J. White; Trans. Brit. Ceram. Soc. **62** (1963).
2. Jackson, B., u. W. F. Ford; Trans. Brit. Ceram. Soc. **65** (1966).
3. White, J.; Ref. Journ. Nov. **1970**.
4. Stevens, R. P.; Vortrag, gehalten in Chicago, anlässlich der 73. Tagung der Am. Cer. Soc. (26. 4. **1971**).
5. Pickering, G. D., u. W. F. Ford; Trans. Brit. Ceram. Soc. **63** (1964).
6. Herron, R. H.; U. S. Patent 3,522,065.
7. Levin, E. M., C. R. Robbins u. H. F. McMurdie; Am. Cer. Soc. (**1964**), Diagramm 598 nach E. F. Osborn u. A. Muan.

DK 666.971.017 : 666.972.017 : 539.4 : 666.971.015.8 : 666.972.015.8

Die Festigkeitsentwicklung von Zementmörtel und Beton in Funktion der Zeit

Von F. Matouschek, Zürich

Übersicht über früher publizierte Formeln betreffend den Verlauf der Festigkeit von Mörtel und Beton; Ermittlung des gültigen Zeitintervalls der Formeln; Erklärung der Festigkeitsabnahme zwischen 5 und 10 Jahren durch Bindemittelverlust; Definition des Festigkeitsverlaufes als Wahrscheinlichkeitsfunktion; Erörterung des Problems der „Endfestigkeit“.

Survey on formerly published formulas concerning the process of strength of mortar and concrete; ascertaining of valid temporal interval of formulas; explanation for decrease of strength between 5 and 10 years by loss of binding agent; definition of strength process as function of probability; explanation of the problem of "final strength".

Revue des formules publiées précédemment sur l'évolution de résistance des mortiers et bétons; détermination de l'intervalle de temps de validité des formules; explication de l'abaissement de résistance entre 5 et 10 ans par suite de perte de liant; définition de l'évolution de résistance en tant que fonction de probabilité; discussion du problème de « résistance finale ».

1. Einleitung

Die nachfolgend aufgeführten Untersuchungen befassen sich mit der Zunahme der mechanischen Druckfestigkeit von Mörteln und Betonen im Laufe der Zeit. Diese Frage behandelten schon andere Autoren. Die von ihnen gefundenen Ergebnisse werden weiter unten diskutiert. Man arbeitete meistens mit in Wasser von konstanter Temperatur gelagerten Normen-Mörtelprismen, um die Anzahl der Variablen möglichst zu verringern. Seltener wurde Beton und noch seltener die Erhärtung von Beton an der Luft untersucht.

Für lange Erhärtungszeiten waren die Ergebnisse unbefriedigend, so daß es wünschenswert erschien, das Problem erneut zu betrachten und die Resultate mit den früheren zu vergleichen. Um zu schlüssigen Aussagen zu kommen, war es notwendig, jede Funktion mit experimentellen Daten durchzurechnen.

Es wurde Wert darauf gelegt, verschiedene Zemente zu prüfen sowie Betone mit variablem

Zementgehalt und verschiedener Lagerungsart in die Berechnungen einzubeziehen.

Das Problem bestand darin, festzustellen, ob es möglich ist, eine Formel für die langfristige Festigkeitsentwicklung von Mörteln und Betonen in Funktion der Zeit anzugeben und die Grenzen für deren Gültigkeit aufzuzeigen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Festigkeitsentwicklung stetig verläuft. Die Abhandlung zeigt eine neue Interpretation des Festigkeitsverlaufes und deren Lösungen. Sie soll als eine mögliche Arbeitshypothese verstanden werden.

2. Auswertung von Versuchen

21. Kurzfristige Festigkeiten

Für die Beurteilung der kurzfristigen Festigkeiten desselben Produktes ergeben die

211. Jahresmittel einen gut brauchbaren Anhaltspunkt, wie die Tabelle 1 und die Abb. 1 und 2 zeigen:

Die Festigkeitsentwicklungen verlaufen weitgehend parallel (Abb. 1) und die Werte über (+) und unter (–) dem Mittel liegen im allgemeinen weit innerhalb von $\pm 10\%$ (Tabelle 1).

Es scheint möglich, daß dieses Argument auch für Langzeitversuche Gültigkeit hat, wie Abb. 16 zeigt.

Wertet man die Resultate eines Jahres der Druckfestigkeiten nach 28 Tagen aus und faßt man dieselben in Gruppen zu je 2% zusammen, so erhält man z. B. Abb. 2. Sie sagt aus, daß 94% aller Daten weniger als $\pm 10\%$ vom Jahresmittel abweichen. Nur 1,5% überschreiten die Differenz von $\pm 14\%$. Dies bedeutet, daß man aus den Druckfestigkeiten nach drei Tagen mit für die Praxis vollauf genügender Sicherheit

Tabelle 1

Abweichungen der Jahresmittel vom zehnjährigen Mittel
Normenmörtel, Wasserlagerung 18 °C,
Druckfestigkeit

Prüfalter Tage	Maximale Abweichung vom Mittel in %
3	+ 4,3 – 4,8
7	+ 4,3 – 8,1
28	+ 2,5 – 5,0

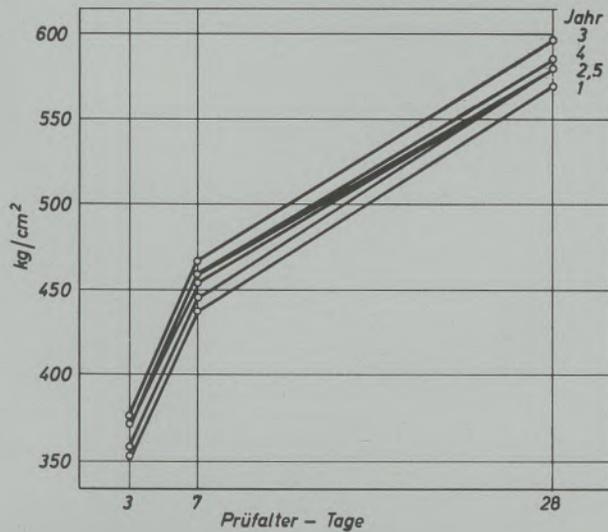


Abb. 1

Jahresmittel der Druckfestigkeiten Normenmörtel, Wasserlagerung

auf die zu erwartenden Festigkeiten nach 28 Tagen schließen kann.

212. Die Autoklavprobe

Eine weitere Methode ist die Autoklavprobe (1). Das Prinzip besteht darin, Normenmörtelprismen bei 11 Atmosphären Überdruck, entsprechend 183°C, während drei Stunden beschleunigt zu erhärten und die Resultate mit denjenigen zu vergleichen, bei welchen die Prismen während 28 Tagen in Wasser von 18°C lagerten. Die Ergebnisse liegen nach etwa 30 Stunden vor. Die Toleranz der Abweichung wurde seinerzeit mit ± 10% willkürlich festgelegt. Abb. 3 zeigt die

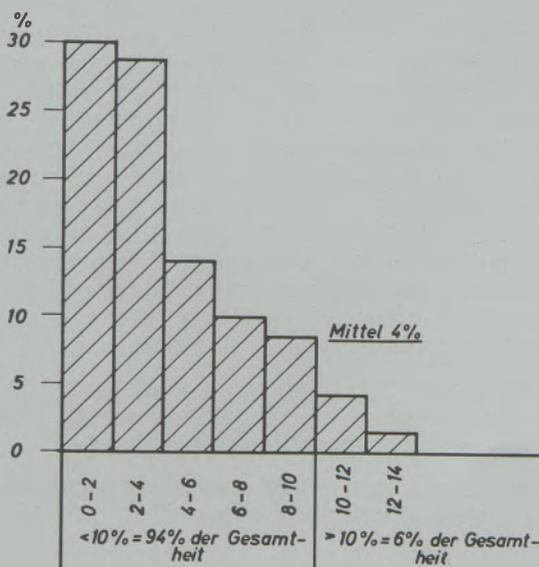


Abb. 2

Häufigkeitsverteilung der Abweichungen in % vom Jahresmittel, Normenmörtel, Wasserlagerung, Druck nach 28 Tagen

Resultate in graphischer Darstellung. Das Kollektiv ist auch hier in Gruppen zu je 2% klassiert.

Im oberen Teil der Zeichnung sind die Plus- und Minuswerte zusammengefaßt. Sie können direkt mit Abb. 2 verglichen werden.

Im unteren Teil sind die Plus- und Minuswerte getrennt aufgetragen. Er zeigt, daß die Minuswerte bei der Autoklavprobe stark überwiegen. Folgerung: Auch diese Methode kann zur kurzfristigen Beurteilung der Festigkeitsentwicklung herangezogen werden. Die Resultate liegen sehr schnell vor. Das arithmetische Mittel weicht hier ± 4,5% vom Sollwert der Normenprobe ab, während die unter 211. beschriebene Methode eine Abweichung von ± 4,0% ergab. Für die Praxis dürften beide Methoden gleichwertig sein.

Es wurde ferner untersucht, ob sich die Autoklavprobe auch für langfristige Voraussagen eignen würde. Man führte daher einen Versuch durch, bei dem die Normenprismen bis zu

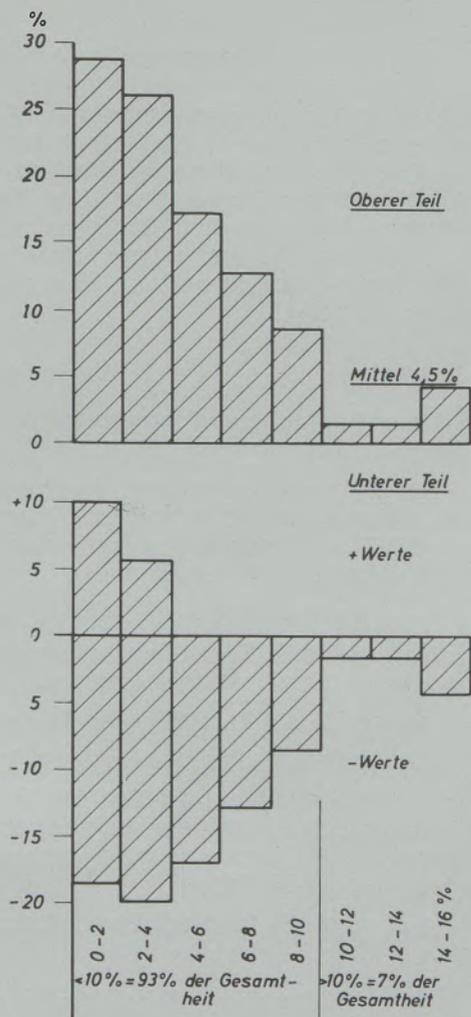


Abb. 3

Autoklavprobe - Häufigkeitsverteilung der Abweichungen, verglichen mit den Werten der Normenprobe, Druck nach 28 Tagen

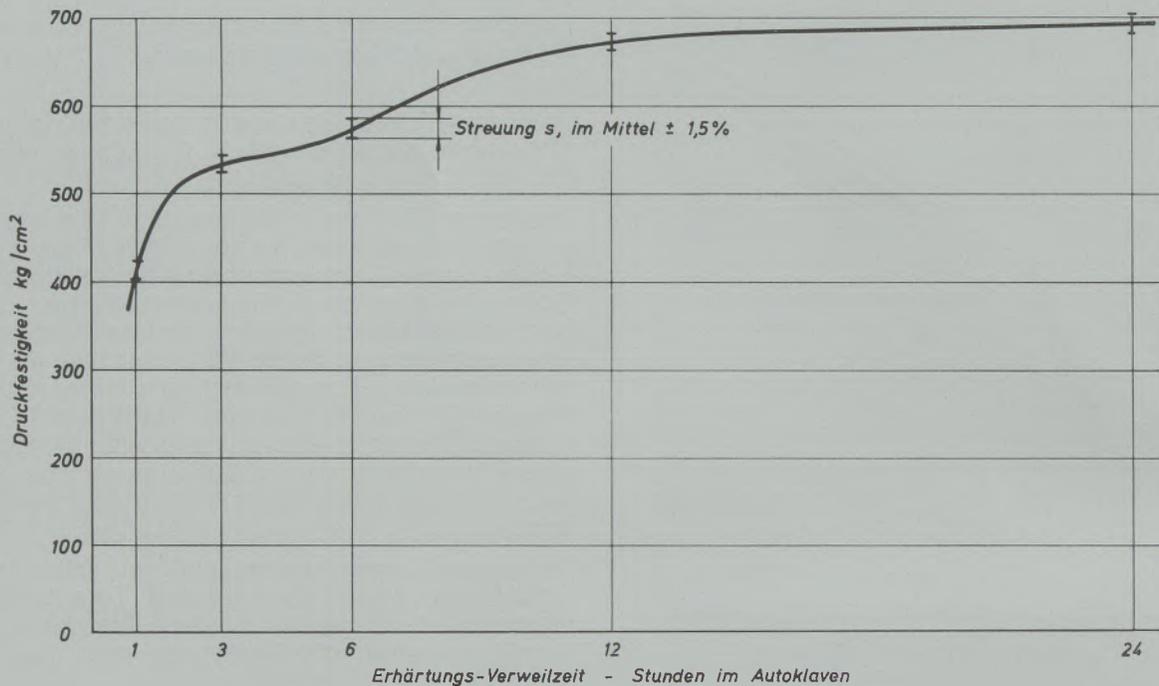


Abb. 4

Erhärungsverlauf im Autoklaven, Druckfestigkeiten in Funktion der Zeit

24 Stunden im Autoklaven erhärteten (2). Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Der Verlauf der Festigkeitszunahme ist ähnlich demjenigen bei normaler Temperatur. Eine Voraussage bis zum Alter von etwa 90 Tagen scheint möglich, darüber hinaus wären aber wahrscheinlich nicht mehr vertretbare Verweilzeiten im Autoklaven nötig.

22. Langfristige Festigkeiten

221. Frühere Versuche und Interpretation der Resultate

Nach den früheren Schweizer Normen hergestellte Prismen mit einkörnigem Quarzsand ergaben (1943) eine gute Übereinstimmung des Festigkeitsverlaufes mit der Formel

$$\text{Festigkeit } R = k \cdot t^m$$

im Zeitraum von drei Tagen bis zu einem Jahr für normalen und hochwertigen Zement.

M. Jaspers (3) stellte (1951) die Formel auf

$$\text{Festigkeit } R = k \cdot \log(1 + \log t) + k'$$

k und k' sind Konstanten, t die Zeit. Die Prismen wurde nach den seinerzeitigen belgischen Normen hergestellt. Er fand eine gute Voraussagemöglichkeit bis zu 90 Tagen.

S. Bergström (4) fand (1953) für Beton die Formel

$$\text{Festigkeit } R = \Sigma a \cdot t(t + 10) \cdot \text{Tag} \cdot ^\circ\text{C}$$

Die Werte gruppieren sich gut um die entsprechende Kurve.

A. Meyer (5) läßt Kleinzyylinder im Autoklaven erhärten. Die Methode ist insbesondere für die

Forschung interessant, wo oft sehr wenig Material zur Verfügung steht.

222. Spätere Versuche

Die T S H o l d e r b a n k (6) führte zwei Langzeitversuche über zehn Jahre an unter Wasser gelagerten Mörtelprismen durch. Sie stellte, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, einen erheblichen Festigkeitsabfall zwischen fünf und zehn Jahren fest. Die Resultate dieser Versuche sind in Abb. 5 aufgetragen. Sie kommt in ihrem Bericht zum Schluß: „daß die Druckfestigkeit . . . mit zehn Jahren unter den Fünfjahreswert abfiel. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bisher nicht angegeben werden. Aussagen über Langzeitfestigkeiten von Mörtel und Beton sind derzeit noch nicht möglich. Die Langzeitfestigkeit scheint . . . vor allen Dingen von der Lagerungsart abhängig zu sein. Die einzige, allen im großen und ganzen gemeinsame Beobachtung ist die, daß die Druckfestigkeit unter Wasser gelagerter Mörtelproben mit höherem Alter abnimmt und daß diese Erscheinung für fein gemahlene Zemente ausgeprägter ist als für grob gemahlene Zemente . . .“

Diese eigenartige Erscheinung, die auch durch weitere Versuche z. T. bestätigt wurde, bewog folgendes Experiment zu veranlassen:

Taucht man einen Prüfkörper mit hydraulischem Bindemittel (Zement) in Wasser, so erhärtet er. Gleichzeitig geht aber ein sehr kleiner Teil der Hydrationsprodukte in Lösung. Diese Tatsache kann sehr schön und einfach gezeigt werden, indem man dem Wasser einen Indikator beimischt. Die Abb. 6 bis 11 illustrieren diesen Vorgang

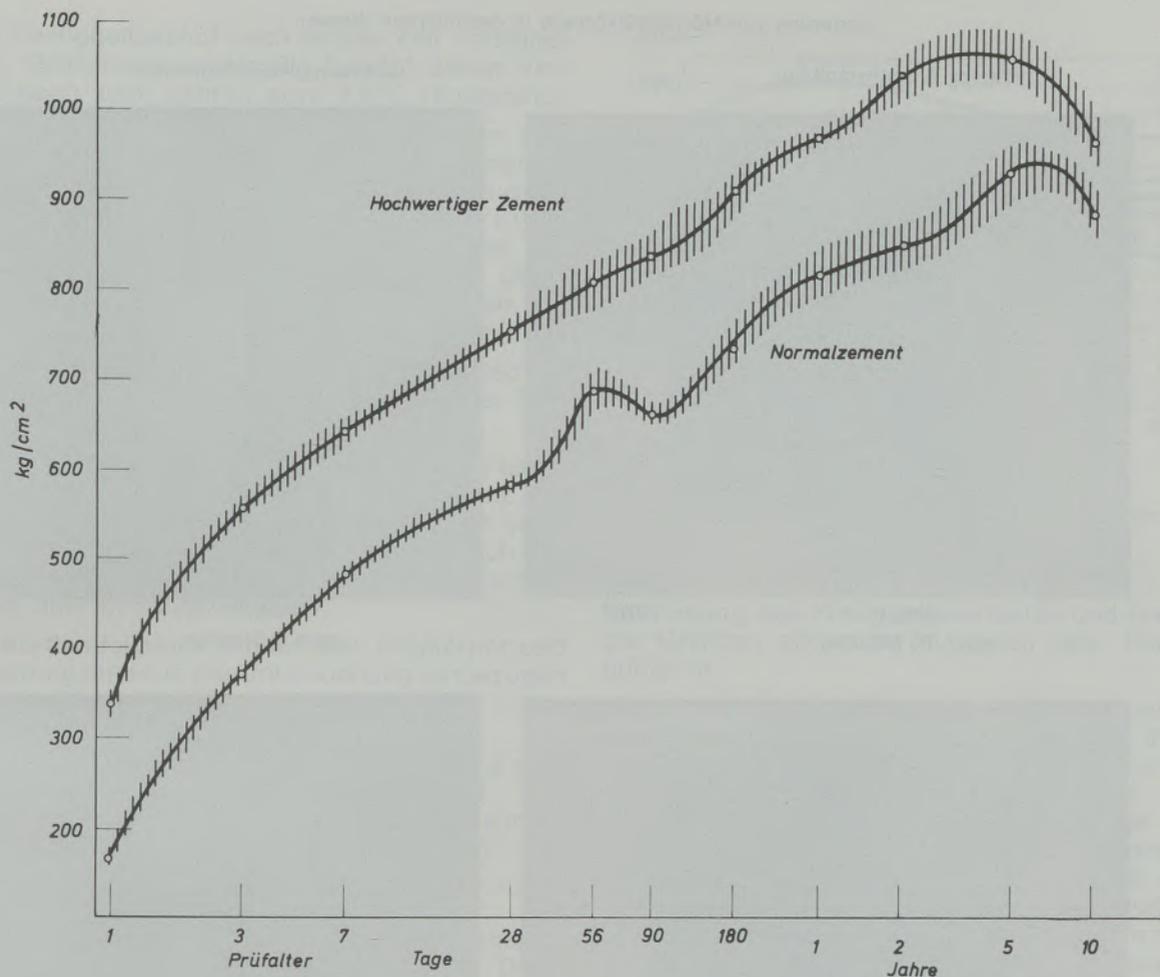


Abb. 5

Druckfestigkeiten in Funktion der Zeit, Normenprismen, Wasserlagerung

eindrücklich. Ein erster Versuch wurde mit Bromthymolblau (pH 6,0 bis 7,6) durchgeführt. Die Diffusion der OH-Ionen ist schon nach 30 Minuten deutlich sichtbar! Nach einigen Stunden ist sie so weit fortgeschritten, daß sich die Zonen zu verwischen beginnen.

Setzt man dem Wasser Phenolphthalein zu (pH 8,3 bis 10), so wird auch hier die allmähliche Alkalinität des Wassers sehr deutlich angezeigt (Abb. 6 bis 11). Hier dauert es etwas länger, da der Farbumschlag erst bei pH 8,3 eintritt. Unter günstigen Verhältnissen kann sogar ein „Abfließen“ der gefärbten Schicht beobachtet werden, wobei die Flüssigkeit zuerst in Bodennähe rot wird. Infolge Temperaturschwankungen und Erschütterungen färbt sich die Lösung allmählich gleichmäßig.

Daraus folgt, daß „Bindemittel“ an das Wasser abgegeben wird, in dem die Prüfkörper lagern. Um die Größenordnung dieser „Auslaugung“ zu bestimmen, wurde ein Prüfkörper in destilliertem Wasser gelagert und die gelösten Substanzen wurden in gewissen Zeitabständen ermittelt. Die Analysen ergaben die Resultate der Tabelle 2.

Für Fe₂O₃, Al₂O₃ und SiO₂ liegen die Punkte beinahe auf Geraden. Die größte Differenz zur Regressionsgeraden beträgt + 1,3 %. Beim CaO, das den Hauptteil ausmacht, beträgt sie allerdings bis - 17 %. Durch diese „Verarmung an Bindemittel“ bei Lagerung in Wasser wird

Tabelle 2

Aus Zementmörtel bei Wasserlagerung gelöste Substanzen in mg in Funktion der Zeit

Tage	30	180	360
SiO ₂	15,7	67,8	127,2
Al ₂ O ₃	2,7	9,8	16,3
Fe ₂ O ₃	1,0	1,4	1,8
CaO	32,9	220,6	388,4
MgO	0,1	0,5	0,6
Total	52,4	300,1	534,3

Lagerung von Mörtelprüfkörpern in destilliertem Wasser

Indikator Bromthymolblau

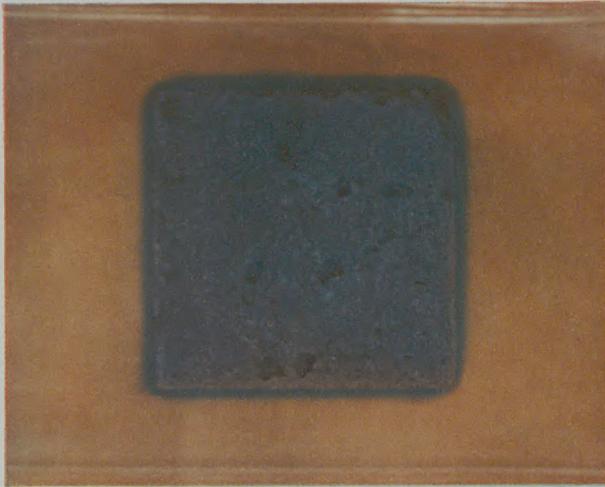


Abb. 6 3727
nach 30 Minuten

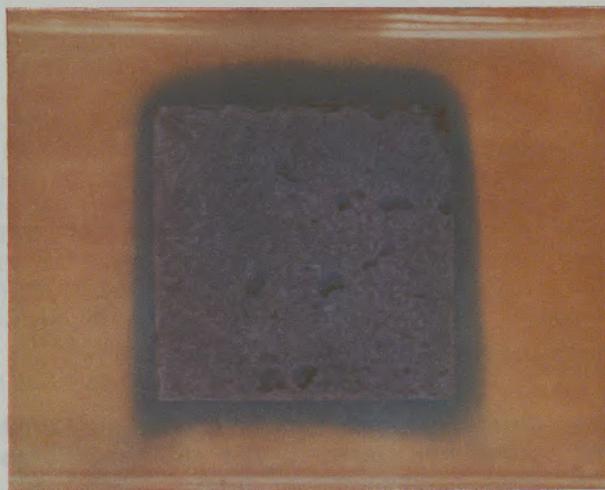


Abb. 7 3734
2 Stunden

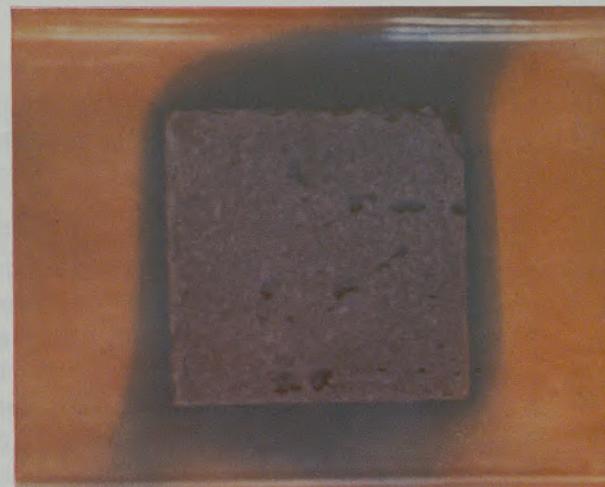


Abb. 8 3743
6 Stunden

Indikator Phenolphthalein

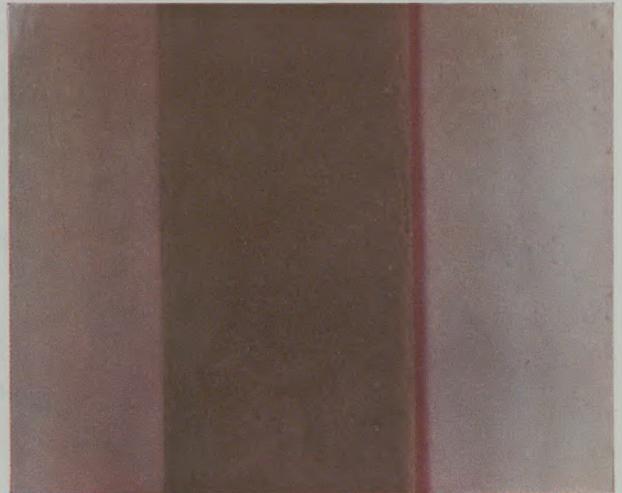


Abb. 9 3747
nach 3 Stunden

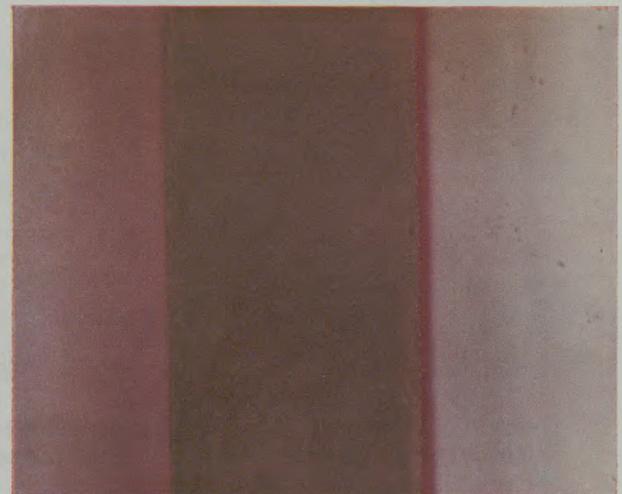


Abb. 10 3750
6 Stunden

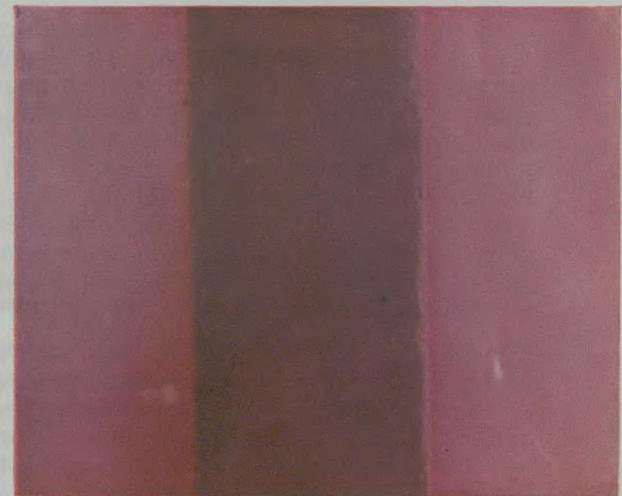


Abb. 11 3761
24 Stunden

der Festigkeitsabfall nach langer Zeit verständlich. Größenordnungsmäßig beträgt dieser Verlust nach zehn Jahren etwa 3,6 % Bindemittel.

Bei der Erhärtung unter Wasser überlagern sich offenbar zwei Prozesse: die Wasseraufnahme unter Bildung der Hydratationsprodukte und die „Auslaugung“ dieser Bestandteile. Die Erfahrung zeigt, daß nach etwa fünf Jahren ein Maximum an Festigkeit zu erwarten ist. Unter diesen Umständen dürfte es schwierig sein, ein „Gleichgewicht der Reaktionen“ zu definieren.

Die Abklärung dieser Fragen übersteigt jedoch den Rahmen dieser Arbeit und ist weiterer Forschung vorbehalten.

Die Erhärtung unter Wasser, bei der die Festigkeit bedeutend schneller zunimmt, scheint von derjenigen, die normalerweise an der Luft stattfindet, anderen Gesetzen zu folgen. Durch die Luftfeuchtigkeit und Regen werden die Verhältnisse aber noch verwickelter.

Es wurden folgende Bindemittel, Prüfkörper und Lagerungsarten in die Untersuchung einbezogen (Tabelle 3).

23. Graphische Darstellung des Festigkeitsverlaufes und Versuch, dafür eine mathematische Formel abzuleiten

231. Grundsätzliches

Unsere Resultate sind mit Prüffehlern behaftet. Außerdem können noch (oft erhebliche) Differenzen zwischen verschiedenen Laboratorien auftreten. Diesem Umstand ist bei der Bewertung einer Formel Rechnung zu tragen. Bei einigen Abbildungen sind die berechneten Streuungen der Prüfung schraffiert eingetragen. Streng genommen gelten sie nur für den Punkt beim entsprechenden Prüftermin. Graphische Darstellungen erleichtern in hohem Maße die

Tabelle 3

Bindemittel, Prüfkörper und Lagerungsarten

Zement	Prüfkörper	Lagerung
Normal	Normenprismen	Wasser 18 °C
Hochwertiger	Normenprismen	Wasser 18 °C
Sulfatbeständiger	Normenprismen	Wasser 18 °C
Traub	Normenprismen	Wasser 18 °C
Tonerde	Normenprismen	Wasser 18 °C
Normal	Betonwürfel 20 cm verschiedener Zementgehalt	Wasser, fließend Temperatur im Mittel +5 °C
Normal	Betonwürfel und Bohrkerne	Luft

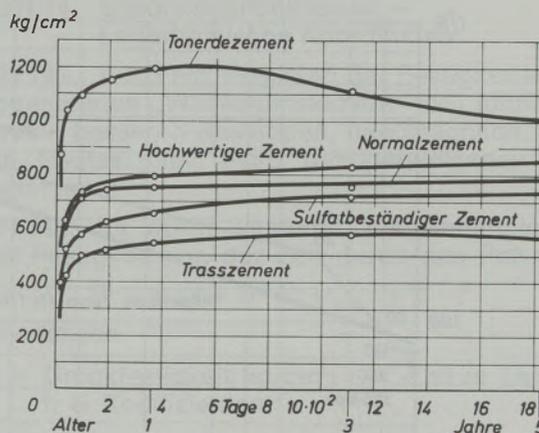


Abb. 12

Druckfestigkeitsverlauf von Zementen in Funktion der Zeit, lineare Koordinaten

Beurteilung des Festigkeitsverlaufes und lassen die Grenzen erkennen, in denen eine Formel gültig ist.

Bedeutet s die Streuung, so darf die Toleranz nach R u f e n e r (7) den Wert von $3s$ nicht übersteigen. Die Durchrechnung für Normalzement ergab z. B. $3s$ -Werte von 3 bis 15 %. Die EMPA schlug seinerzeit (1) eine zulässige Abweichung von $\pm 10\%$ vor. Dieser Grenzwert wurde aus praktischen Gründen auch bei den nachfolgenden Betrachtungen beibehalten. Eine Formel wird als brauchbar angenommen, wenn der berechnete Wert von den experimentellen Daten um höchstens $\pm 10\%$ abweicht.

2311. Mörtelproben

23111. Lineare Koordinaten

Diese Darstellung (Abb. 12) gibt wohl die beste Gesamtübersicht über die Festigkeitszunahme im Laufe der Zeit. Die Beurteilung der Anfangsfestigkeitswerte wird jedoch durch die sehr nahe beieinander liegenden Punkte erschwert. Die Zeichnung läßt deutlich erkennen, daß die Berechnungsmethode von Sadran und Dellyes (8) für Langzeitversuche nicht verwendet werden kann, da die Formel als Kurve einen Hyperbelast voraussetzt. Die Darstellung zeigt, daß die Festigkeiten des hochwertigen Zementes durch einen Normalzement auch nach langer Zeit nicht erreicht werden. Hier wird auch der eigenartige Verlauf der Festigkeitskurven am deutlichsten. Sie beschreiben bei etwa 90 Tagen eine starke Krümmung, ein Grund, warum es so schwierig ist, einen mathematischen Ausdruck dafür zu finden.

23112. Eine Kurve ähnlicher Form wie bei der Festigkeitsentwicklung erhält man bei der Magnetisierung von Elektroblech (9). Der Ansatz von Fröhlich lautet, auf unsere Verhältnisse übertragen,

$$R = t/a + b \cdot t$$

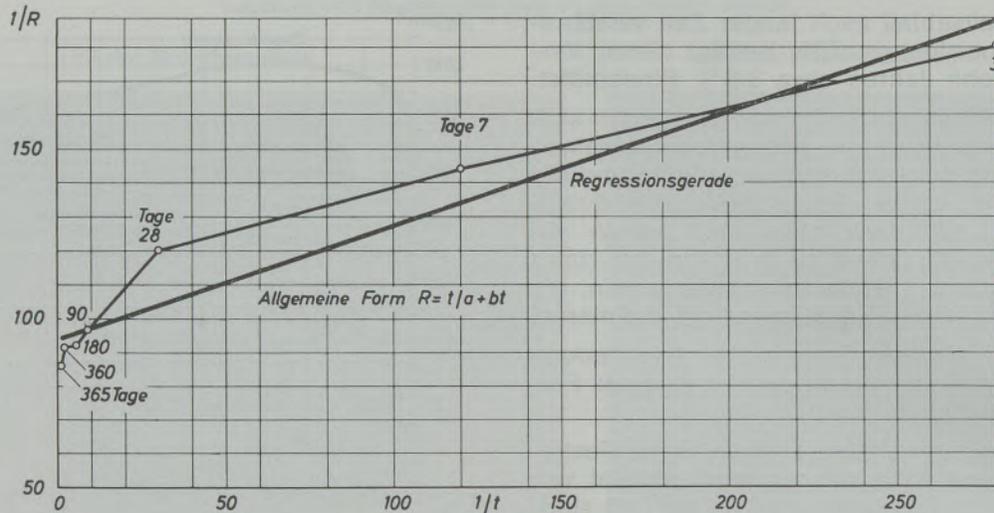


Abb. 13

Gültigkeit der Formel Fröhlich für die Druckfestigkeit von Normenprismen in Funktion der Zeit

R = Festigkeit in kg/cm^2 ; t = Zeit in Tagen; a und b = Konstanten.

Fröhlich räumt ein, daß die Kurve in Abschnitte zu unterteilen sei, um eine genügend gute Annäherung zu erhalten. Für uns ist es jedoch wichtig, den ganzen Untersuchungsbereich zu erfassen, da eine Abgrenzung willkürlich wäre. Über diese Möglichkeit soll kurz berichtet werden.

Zunächst berechnet man die Konstanten a und b aus den Anfangs- und Endwerten der Versuchsserie. Dann werden die Zwischenresultate errechnet und mit den Sollwerten verglichen (1. Berechnung). Es ergaben sich Abweichungen bis zu 25,6%. Man kann nun die Fehler abschätzen und die Koeffizienten schrittweise ändern (2. und 3. Berechnung). Dabei verlagern sich die Differenzen entsprechend.

Sicherer kommt man zum Ziel, wenn man im geeigneten Koordinatensystem die Regressionsgerade der Punktreihe berechnet, wie dies Abb. 13 zeigt. Bei den entsprechenden Prüfaltern wird das Verhältnis $1/R$ abgelesen und R berechnet. Diesen Wert R_{ber} vergleicht man mit dem Sollwert und ermittelt die Differenz. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Kommentar: Aus Abb. 13 erkennt man sofort, daß oben aufgeführte Formel im Bereich von 3 bis 28 Tagen gültig ist, da die Punkte im entsprechenden Koordinatensystem praktisch auf einer Geraden liegen. Sieht man von der unzulässig großen Differenz nach 28 Tagen ab, so wäre die Formel auch für Langzeitversuche verwendbar, denn die Abweichungen liegen innerhalb der Toleranz von $\pm 10\%$.

231 13. G. Sadran und R. Dellyes (8)

Tabelle 4

Differenzen in % von den Sollwerten, berechnet nach der Formel $R = t/a + b \cdot t$

Tage t	Abweichung in % vom Sollwert			
	1	Näherungswerte		aus der Regressionsgeraden
		2	3	
3	0	0	- 3,8	- 4,0
7	+ 14,6	+ 13,3	+ 4,7	+ 7,7
28	+ 25,6	+ 16,5	+ 8,9	+ 15,8
90	+ 9,2	0	- 6,8	0
180	+ 5,5	- 3,6	- 10,2	- 3,3
365	+ 5,6	- 3,7	- 10,4	- 3,2
1095	+ 6,0	- 3,4	- 10,2	- 3,2
1825	0	- 8,1	- 17,0	- 7,8

Tabelle 5

Gültigkeitsgrenzen der Druckfestigkeiten von Normenprismen nach der Formel von Sadran-Dellyes

Zement	Gültigkeitsintervall Tage
Normal	3 bis 28
Hochwertiger	3 bis 28
Sulfatbeständiger	3 bis 90
Normal	28 bis 180
Hochwertiger	28 bis 365
Sulfatbeständiger	90 bis 365

stellten für die Festigkeitsentwicklung die Formel

$$R = (k_1 \cdot t + k_2) / (k_3 \cdot t + k_4)$$

auf, die einen linearen Zusammenhang zwischen R und t ergeben soll.

R = Druckfestigkeit kg/cm²; t = Zeit; k₁ bis k₄ = Konstanten.

Die Resultate der Durchrechnung für einige Zemente sind in Abb. 14 aufgezeichnet. Tabelle 5 zeigt die Gültigkeitsgrenzen für verschiedene Zemente.

231 14. Exponentialfunktionen –
Logarithmische Koordinaten

231 141. Auch ein Vergleich der Festigkeits- mit sogenannten „Wachstumskurven“ (10) führte zu keinen besseren Resultaten, hauptsächlich, weil die Endfestigkeit nicht genügend genau bekannt ist.

231 142. Es wurde versucht, die Abhängigkeit der Festigkeit von der Zeit durch das Polynom

$$R = a \cdot t + b \cdot t^2 + \dots + h \cdot t^8$$

zu erfassen.

R = Druckfestigkeit kg/cm²; t = Zeit in Tagen; a ... h = Koeffizienten.

Hier begegnen wir zwei Schwierigkeiten. Erstens ist die Kapazität üblicher Büromaschinen schon bei einem Prüfalter von 28 Tagen erschöpft. Man muß die Werte auf- oder abrunden, wodurch Ungenauigkeiten in der Rechnung entstehen. Außerdem werden die Koeffizienten sehr groß oder sehr klein. In unserem Beispiel ergaben sich für Normalzement die Größenordnungen

$$a = + 1,3 \dots \cdot 10^{10}$$

.

.

$$h = - 6,2 \dots \cdot 10^{-14}$$

Die Berechnung der Koeffizienten ist mühsam und fehleranfällig. Mit Elektronenrechnern, die zugleich die kleinste quadratische Abweichung ermitteln, erhält man in unserem Beispiel

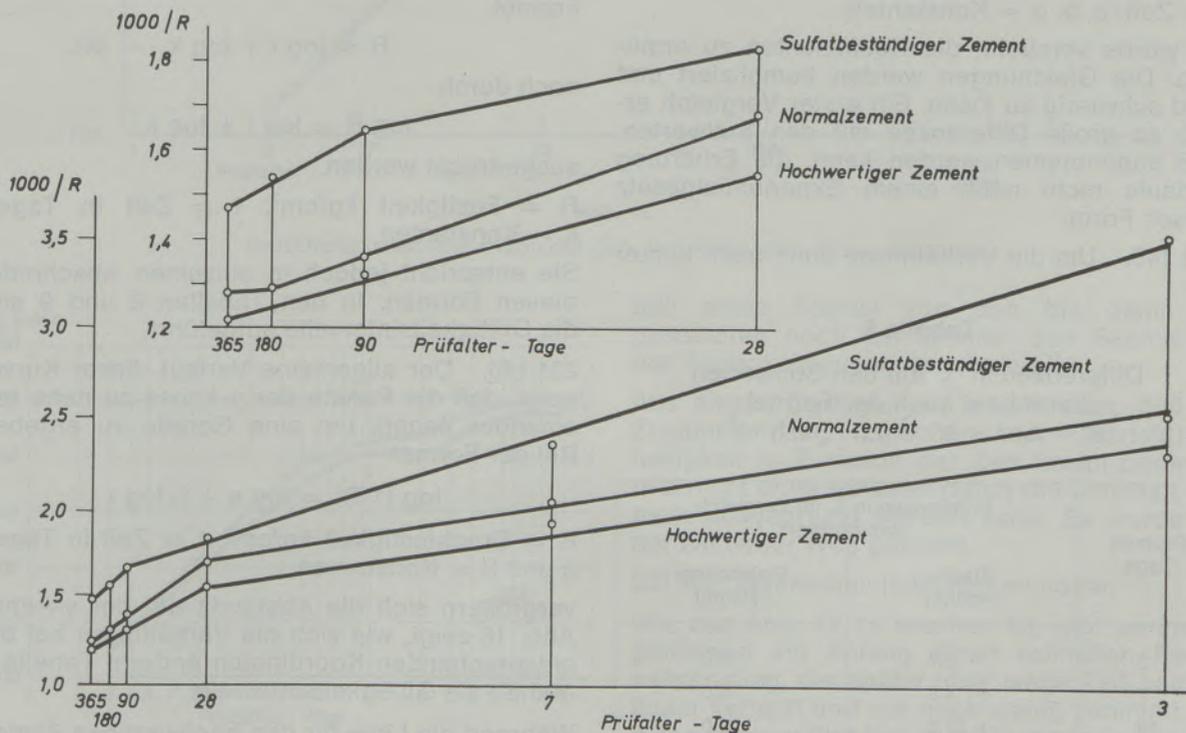


Abb. 14

Gültigkeitsgrenzen der Druckfestigkeit von Normenprismen nach der Formel von Sadran-Dellyes

$$a = + 0,23 \dots \cdot 10^3$$

$$h = - 0,26 \dots \cdot 10^{-4}$$

In Tabelle 6 sind die Differenzen mit den experimentellen Sollwerten zusammengestellt.

Daraus geht hervor, daß die Festigkeitsentwicklung in unserem Fall nur bis zu der kurzen Prüfzeit von 28 Tagen nach diesem Gesetz verläuft.

231 143. A. Schneider (11) brachte die Druckfestigkeit nach folgender Formel mit der Zeit in Beziehung

$$R = k \cdot \sqrt[n]{t}$$

R = Druckfestigkeit kg/cm²; t = Zeit in Tagen; k, n = Konstanten.

Er fand eine Abweichung vom Sollwert von ± 3,6 % zwischen 3 und 28 Tagen. Nach 365 Tagen erhöhte sich die Differenz auf ± 9 %. Berechnet man k und n aus den experimentellen Anfangs- und Endwerten, so erhielt man z. B. für einen Normalzement die Daten der Tabelle 7.

Nach dem unter 231. Vorausgesetzten sind die Differenzen gegenüber dem Sollwert zu groß. Es wäre wohl auch schwierig, einen Ausgleich durch Approximation zu erreichen.

231 144. Verschiedene Prozesse verlaufen nach der e-Funktion

$$f(x) = a \cdot t \pm b (1 \pm e^c)$$

t = Zeit; a, b, c = Konstanten.

Es wurde versucht, die Koeffizienten zu ermitteln. Die Gleichungen werden kompliziert und sind schwierig zu lösen. Ein erster Vergleich ergab so große Differenzen mit den Sollwerten, daß angenommen werden kann, die Erhärtung verlaufe nicht nach einem Exponentialgesetz dieser Form.

231 145. Um die Verhältnisse auch nach kurzer

Tabelle 6

Differenzen in % mit den Sollwerten berechnet nach der Formel

$$R = a \cdot t + b \cdot t^2 + \dots + h \cdot t^8$$

Prüfzeit Tage	Differenzen in % im Vergleich zum Sollwert	
	Tischrechner	Elektronenrechner
3	- 2,7	0,0
7	+ 4,5	0,0
28	+ 27,3	0,0
90		- 253,0
:		>>

Tabelle 7

Differenzen in % mit den Sollwerten, berechnet nach der Formel von A. Schneider

Prüfalter Tage	Differenzen in % im Vergleich zum Sollwert
3	0,0
7	- 11,8
28	- 13,8
90	- 20,7
180	- 19,5
365	- 12,3
1095	- 0,8
1825	0,0

Versuchszeit besser sichtbar zu machen, verwendet man mit Vorteil Koordinaten mit halb- oder doppeltlogarithmischen Koordinaten (Abb. 5, 15, 16, 17, 18). Die Zwischenwerte wurden interpoliert. Bei den Abb. 5 und 15 sind die Streuungen s als schraffiertes Band eingezeichnet. Es ist bemerkenswert festzustellen, daß die Prüfstreuungen manchmal groß sind. Dieser Umstand ist zu beachten, denn nach langer Versuchszeit ist der Festigkeitszuwachs nur noch gering.

In keinem dieser Koordinatensysteme ist die Linie im ganzen Bereich eine Gerade. Die Festigkeitskurve kann daher weder durch die Formel

$$R = \log t + \log k$$

noch durch

$$\log R = \log t + \log k$$

ausgedrückt werden.

R = Festigkeit kg/cm²; t = Zeit in Tagen; k = Konstanten.

Sie entspricht jedoch in einzelnen Abschnitten diesen Formen. In den Tabellen 8 und 9 sind die Gültigkeitsintervalle aufgeführt.

231 146. Der allgemeine Verlauf dieser Kurven zeigt, daß die Punkte der y-Achse zu nahe beieinander liegen, um eine Gerade zu ergeben. Bei der Formel

$$\log (1/R) = \log a + b \log t$$

R = Druckfestigkeit kg/cm²; t = Zeit in Tagen; a und b = Konstanten.

vergrößern sich die Abstände auf der y-Achse. Abb. 18 zeigt, wie sich die Verhältnisse bei den entsprechenden Koordinaten ändern. Tabelle 10 enthält die Gültigkeitsintervalle.

Während die Linie für den hochwertigen Zement beinahe eine Gerade ergibt, nimmt diejenige für den normalen Portlandzement nach 180 Tagen eine bizarre Form an. Es scheint jedoch,

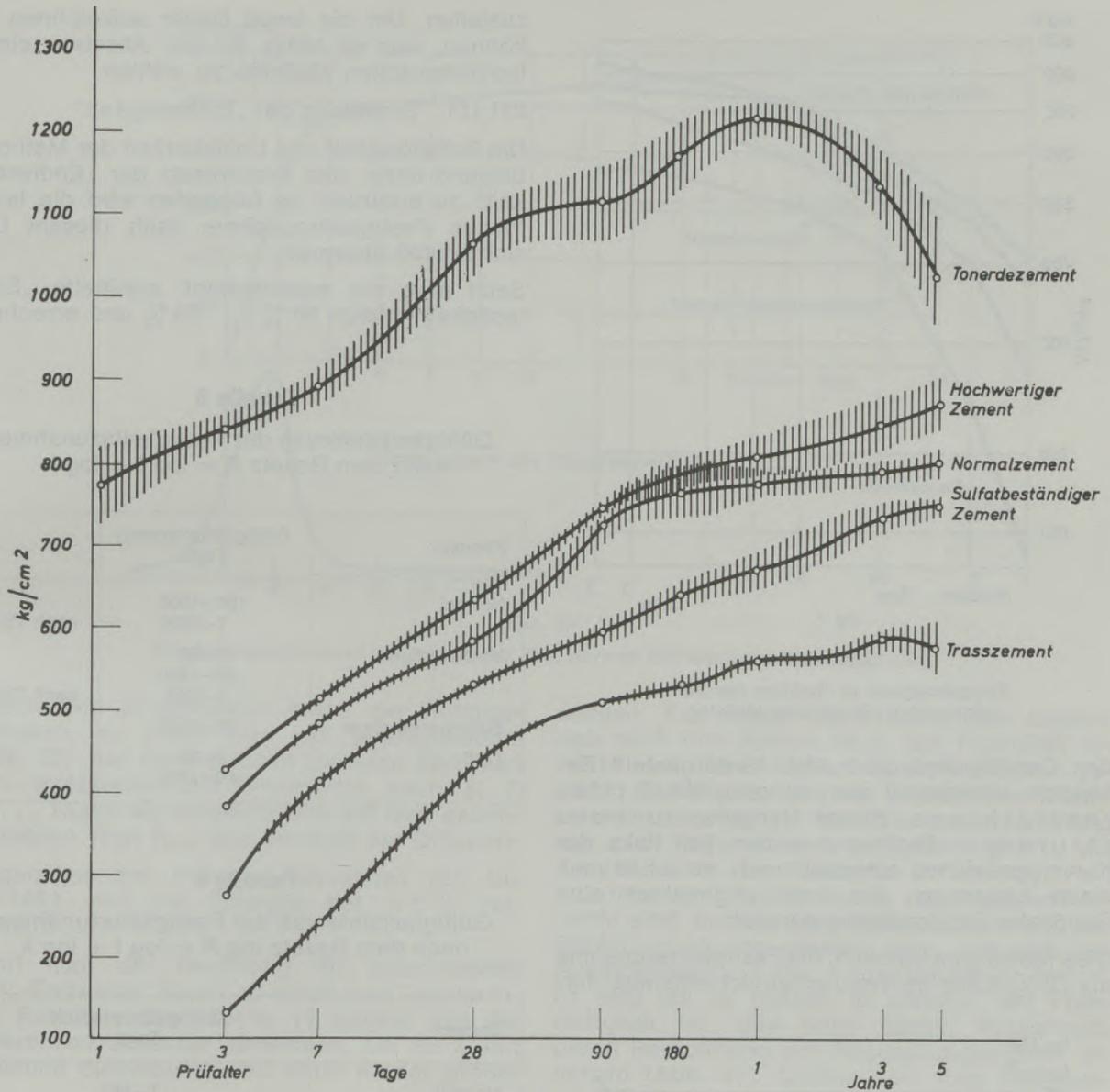


Abb. 15

Druckfestigkeiten in Funktion der Zeit, Normenprismen, Wasserlagerung

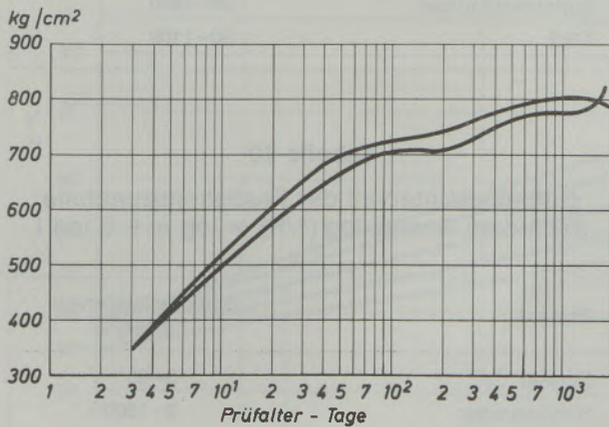


Abb. 16

Druckfestigkeit in Funktion der Zeit, Normenprismen, Wasserlagerung

daß diese Formel von den bis dahin angewandten noch am ehesten den Sachverhalt der Festigkeitszunahme wiedergibt.

Aus diesen Darlegungen ersieht man, daß der Zusammenhang zwischen der Mörteldruckfestigkeit in Funktion der Zeit komplizierter ist und nicht ohne weiteres durch die üblichen Formeln ausgedrückt werden kann. Es wurde daher ein neuer Weg gesucht.

231 15. Wahrscheinlichkeitsfunktionen

Wie aus Abb. 12 zu ersehen ist, gibt es im allgemeinen am Anfang einen schnellen Festigkeitsanstieg, der später über lange Zeit beinahe linear verläuft und nur noch wenig zunimmt. Um einen tieferen Einblick in die Festigkeitszunahme während dieser Periode zu gewinnen, wurde ein Versuch durchgeführt (12), bei dem die Festigkeiten in kurzen Zeitabständen ermittelt wur-

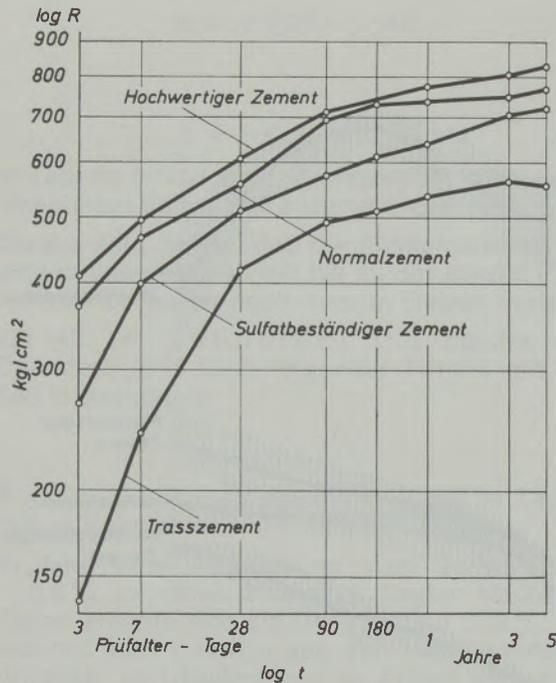


Abb. 17

Druckfestigkeit in Funktion der Zeit, doppellogarithmischer Maßstab

den. Das Ergebnis ist in Abb. 19 dargestellt. Besonders interessant war es nun, die Differentialkurve dieses Verlaufes zu konstruieren. Ergänzt man den Teil links der Kurve (gestrichelt eingezeichnet), so erhält man einen Linienzug, der sehr angenähert eine Gaußsche Glockenkurve darstellt.

Dies führte zum Versuch, die Festigkeitszunahme als (Σ %)-Linie im Wahrscheinlichkeitsnetz dar-

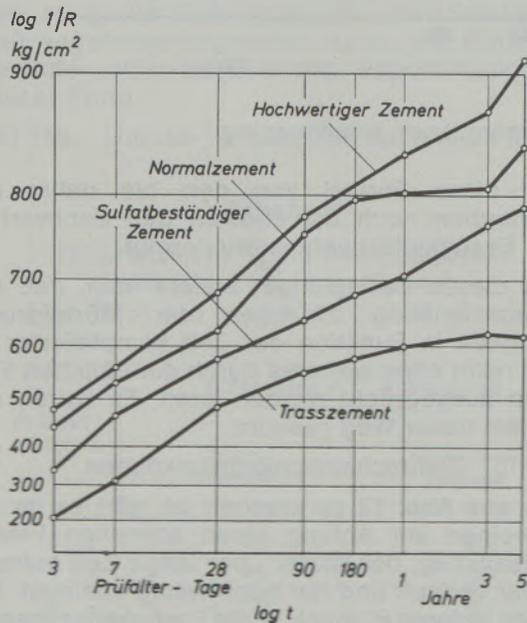


Abb. 18

Druckfestigkeitsverlauf in Funktion der Zeit, Normenprismen, Wasserlagerung

zustellen. Um die lange Dauer aufzeichnen zu können, war es nötig, für die Abszisse einen logarithmischen Maßstab zu wählen.

231 151. Ermittlung der „Endfestigkeit“

Die Schwierigkeit und Unsicherheit der Methode bestand darin, den Prozentsatz der „Endfestigkeit“ zu ermitteln. Im folgenden wird die langfristige Festigkeitszunahme nach diesem Gesichtspunkt überprüft.

Setzt man die experimentell ermittelte „Endfestigkeit“ gleich 90 % . . . 99 % und errechnet

Tabelle 8

Gültigkeitsintervall der Festigkeitszunahme nach dem Gesetz $R = \log t + \log k$

Zement	Gültigkeitsintervall Tage	
Normal	180–1800 7–1800	nach TSH
Hochwertiger	3–90 90–1800 3–730	nach TSH
Sulfatbeständiger	28–1800	
Traß	2–28 90–1100	

Tabelle 9

Gültigkeitsintervall der Festigkeitszunahme nach dem Gesetz $\log R = \log t + \log k$

Zement	Gültigkeitsintervall Tage
Normal	7–180 180–1800
Hochwertiger	7–90 90–1800
Sulfatbeständiger	28–1800
Traß	90–1100

Tabelle 10

Gültigkeitsintervall der Festigkeitszunahme nach dem Gesetz $\log (1/R) = \log a + b \log t$

Zement	Gültigkeitsintervall Tage
Normal	3–80
Hochwertiger	3–1800
Sulfatbeständiger	7–1800
Traß	3–28 90–1800

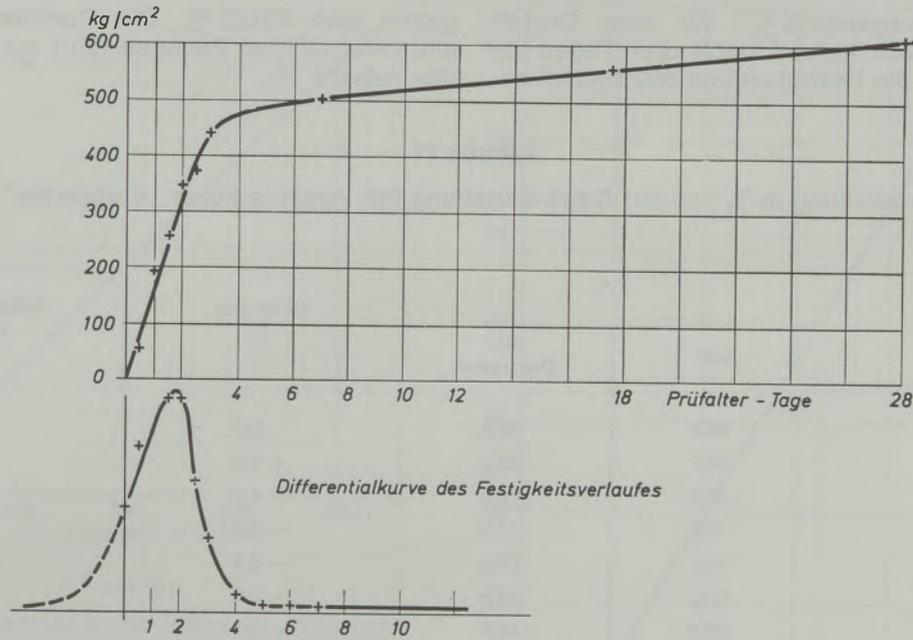


Abb. 19

Druckfestigkeitsverlauf in Funktion der Zeit, Normen Mörtelprisma, Wasserlagerung

daraus den prozentualen Anteil der Anfangsfestigkeit, so erhält man ein Strahlenbündel (Abb. 20). Auf einer solchen Geraden liest man den entsprechenden Prozentsatz nach 3, 7, 28 . . . Tagen ab, vergleicht ihn mit dem experimentellen Wert R_{exp} und ermittelt die Differenz.

Gegenüber den früheren Versuchen (23. bis 231/46.) wird die Toleranz auf $\pm 5\%$ verkleinert.

Führt man die Rechnung für verschiedene „ $\Sigma\%$ -Endwerte“ durch, so erhält man Tabelle 11. Die Resultate der Tabelle 11 zeigen, daß die Differenzen zunächst abnehmen, bei 98% ein Minimum durchlaufen und dann wieder größer

werden. Aus dieser Serie kann man folgern, daß nach fünf Jahren 98% der Festigkeit erreicht sind. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß die Summe der Differenzen wieder zunimmt. Wichtig ist nun die Zurückrechnung auf drei Tage. Man erhält dann 46,3% als Ausgangswert. Das bedeutet in unserem Fall, daß nach drei Tagen 46,3% der Festigkeit erreicht sind. Bezieht man weitere Zemente in die Rechnung ein, so erkennt man, daß sich der Ausgangswert mit der Anfangsfestigkeit ändert. Er wird um so kleiner, je geringer die Frühfestigkeit ist. Man kann diesen Prozentsatz durch Berechnung der Regressionsgeraden ermitteln (Abb. 21). Daraus liest man beispiels-

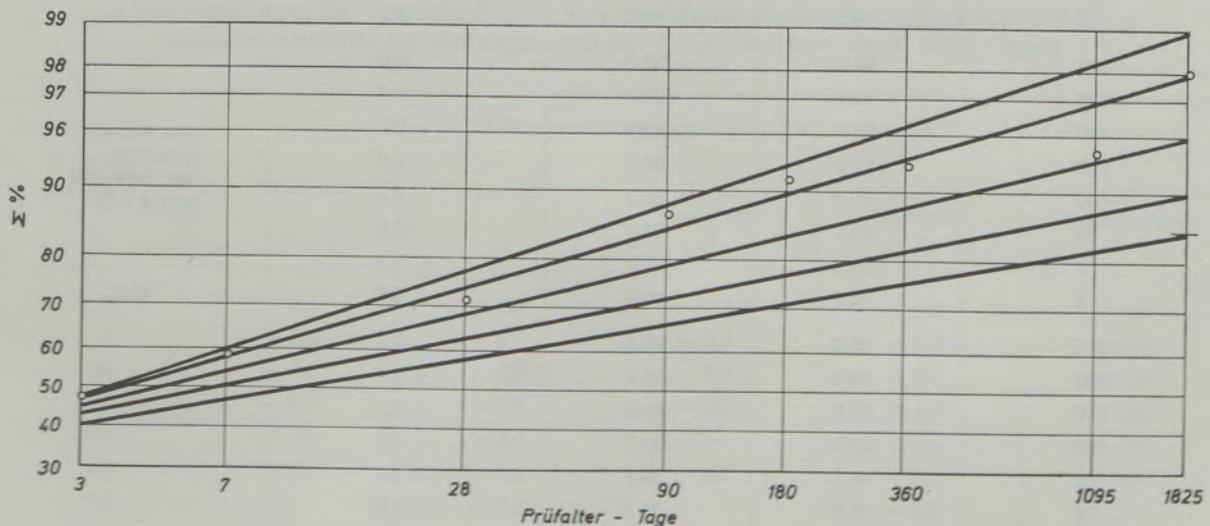


Abb. 20

Graphische Ermittlung der $\Sigma\%$ der Anfangsfestigkeit, Normalzement, Normenmörtel, Wasserlagerung

weise die „Ausgangs- $\Sigma\%$ “ für eine Druckfestigkeit von 300 kg/cm^2 nach drei Tagen zu $36,8\%$ ab. Für die Festigkeit von 500 kg/cm^2 er-

geben sich $52,0\%$. Die Durchrechnung für alle untersuchten Zemente führt zur Aufstellung der Tabelle 12.

Tabelle 11

Abweichung in % von der Gauß-Verteilung bei verschiedenen „Endwerten“

Prüfalter Tage	$\Sigma\%$		Differenz %	Differenz % total
	exp.	aus Diagramm		
1825	85,0	85,0	0,0	
1095	80,7	82,3	+ 1,6	
360	80,5	76,0	- 4,5	
180	79,8	71,5	- 8,3	
90	75,7	66,2	- 9,5	
28	60,8	57,8	- 3,0	
7	50,4	46,5	- 3,9	
3	40,2	40,2	0,0	30,8
1825	90,0	90,0	0,0	
1095	85,5	87,8	+ 2,3	
360	85,2	82,0	- 3,2	
180	84,5	77,5	- 7,0	
90	80,2	72,1	- 8,1	
28	64,4	63,0	- 1,4	
7	53,3	50,0	- 3,3	
3	42,5	42,5	0,0	25,3
1825	95,0	95,0	0,0	
1095	90,2	93,3	+ 3,1	
360	90,0	88,4	- 1,6	
180	89,2	84,5	- 4,7	
90	84,6	79,0	- 5,6	
28	68,0	68,5	+ 0,5	
7	56,3	54,0	- 2,3	
3	44,9	44,9	0,0	17,8
1825	98,0	98,0	0,0	
1095	93,1	97,0	+ 3,9	
360	92,8	93,5	+ 0,7	
180	92,0	90,0	- 2,0	
90	87,3	85,0	- 2,3	
28	70,1	74,0	+ 3,9	
7	58,1	58,0	- 0,1	
3	46,3	46,3	0,0	12,9
1825	99,0	99,0	0,0	
1095	94,0	98,4	+ 4,4	
360	93,8	95,8	+ 2,0	
180	92,9	92,7	- 0,2	
90	88,2	88,5	+ 0,3	
28	70,8	78,0	+ 7,2	
7	58,7	60,0	+ 1,3	
3	46,8	46,8	0,0	15,4

alle Werte
innerhalb
der Toleranz
von $\pm 5\%$

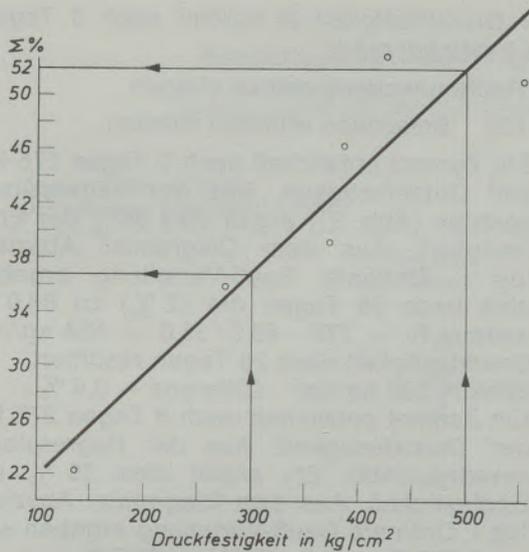


Abb. 21

Regressionsgerade zur Ermittlung der „Ausgangssummenprozente“ bei verschiedenen Frühfestigkeiten

Der Traßzement, ein Mischbindemittel, das bedeutend langsamer als Portlandzement erhärtet (Abb. 12, 15), kann nicht in diese Tabelle einbezogen werden, da dann die Streuungen zu groß ausfallen. Es ist jedoch interessant, den Festigkeitsverlauf dieses Bindemittels gesondert zu betrachten.

Setzt man die „Endfestigkeit“ nach fünf Jahren wie vorher zu 98 % fest, so errechnen sich die „Anfangssummenprozente“ nach drei Tagen zu 24,5 % (statt zu 46,3 % wie beim Portlandzement). Von diesem Wert ausgehend, berechnet man die weiteren (Σ %)-Werte nach den verschiedenen Prüfaltern. Es überrascht, daß alle Punkte mit beinahe mathematischer Genauig-

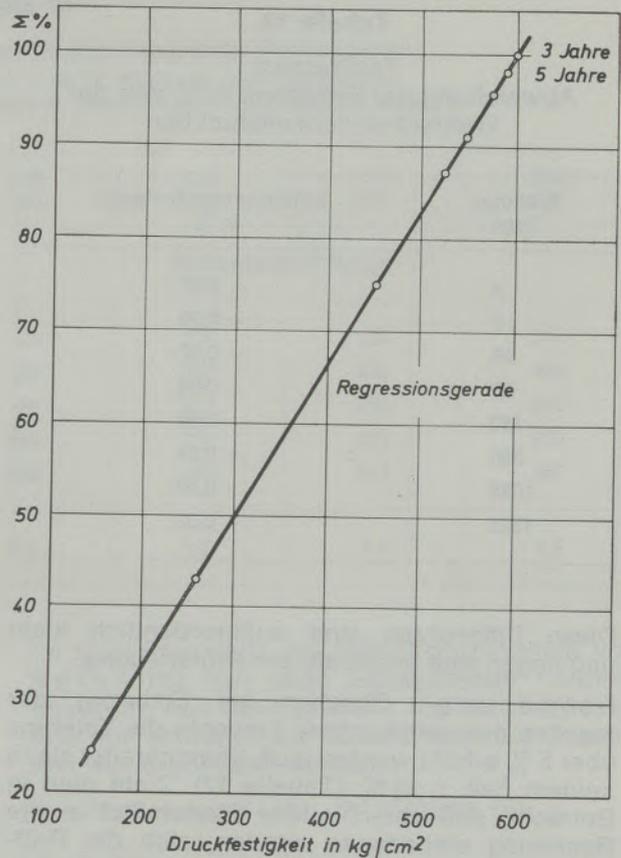


Abb. 22

Traßzement – Regressionsgerade zur Ermittlung der „Ausgangssummenprozente“

keit auf einer Geraden liegen (Abb. 22). Dabei erreicht die Druckfestigkeit nach drei Jahren den Wert von 100 % und sinkt dann etwas. Der Korrelationskoeffizient hat in unserem Fall den sehr hohen Wert von 99,99 %! Die Resultate sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 12

Abweichung der Festigkeit in % von der Wahrscheinlichkeitsfunktion bei statistisch ermittelten Anfangs- und 98 % „Endwerten“ nach 1825 Tagen

Prüfalter Tage	Differenz vom Sollwert in % für . . . Zement				
	Normal	Normal	Hochwertiger	Hochwertiger	Sulfat-
	1	2	1	2	beständiger
3	- 3,0	+ 3,2	- 1,9	+ 4,9	- 0,9
7	- 3,8	+ 4,1	- 2,2	+ 5,6	- 1,4
28	- 4,5	+ 4,9	- 1,7	+ 6,7	- 1,8
90	- 5,7	+ 5,6	- 2,2	+ 7,4	- 2,0
180	- 6,0	+ 6,2	-	+ 8,0	- 3,5
360	- 6,0	+ 6,9	- 3,5	+ 8,5	- 2,3
730	-	+ 7,2	-	+ 9,2	-
1095	- 6,1	-	- 2,7	-	- 2,5
1825	- 6,3	+ 7,9	- 2,7	+ 9,3	- 2,6

Tabelle 13
Traßzement
 Abweichung der Festigkeit in % von der Wahrscheinlichkeitsfunktion

Prüfalter Tage	Differenz vom Sollwert in %
3	- 0,07
7	+ 0,08
28	- 0,02
90	- 0,04
180	0,00
360	+ 0,04
1095	0,00
1825	+ 0,02

Diese Differenzen sind außerordentlich klein und liegen weit innerhalb der Prüfstreuung.

Folgerung: Obschon bei Einbezug der meisten der untersuchten Zemente die Toleranz über 5 % erhöht werden muß, überschreitet sie in keinem Fall $\pm 10\%$ (Tabelle 12). Zieht man in Betracht, daß verschiedene Bindemittel in die Rechnung einbezogen wurden, sich die Prüfdauer von 3 bis zu 1800 Tagen erstreckt, die Anzahl der Versuche relativ klein und die Prüfstreuung zu berücksichtigen ist, so kann man folgern, daß die Festigkeitszunahme von Normenmörtelprismen bei Wasserlagerung nach einer Gauß-Verteilung von der Form

$$\sum_{3 \text{ Tage} = 46\%}^{98\%} = \log t \text{ erfolgt.}$$

Die ($\Sigma\%$) nach drei Tagen können je nach der Zementsorte etwas verschieden sein. Da aber die Mittelwerte weitgehend parallel verlaufen (Abb. 1, 16), hat die Formel, zumindest für ähnliche Bindemittel, weitgehend Gültigkeit. Es ist einleuchtend, daß bei größerem Versuchsmaterial und entsprechender Gruppierung die Differenzen erheblich kleiner sein werden.

Die Druckfestigkeit R nach der Zeit t errechnet sich zu

$$R_t = A \cdot \frac{\sum_{98\%}^{98\%} \% \log t_2}{\sum_{98\%}^{98\%} \% \log t_1}$$

R_t = Druckfestigkeit in kg/cm^2 nach t Tagen;

A = Druckfestigkeit in kg/cm^2 nach 3 Tagen; ($\Sigma\%$) variabel mit t.

Der Rechnungsgang soll an einigen 231 152. Beispielen erläutert werden.

- Ein Zement entwickelt nach 3 Tagen 275 kg/cm^2 Druckfestigkeit. Aus der Regressionsgeraden (Abb. 21) ergibt dies 35% der Endfestigkeit. Aus dem Diagramm: Abszisse $\log t$, Ordinate Gauß-Verteilung ergeben sich nach 28 Tagen die ($\Sigma\%$) zu $68,0\%$, woraus $R_t = 275 \cdot 68,0 / 35,0 = 534 \text{ kg/cm}^2$ Druckfestigkeit nach 28 Tagen resultiert. Effektiv 530 kg/cm^2 · Differenz $- 0,4\%$.
 Ein Zement entwickelt nach 3 Tagen 275 kg/cm^2 Druckfestigkeit. Aus der Regressionsgeraden (Abb. 21) ergibt dies 35% der Endfestigkeit. Aus dem Diagramm: Abszisse $\log t$, Ordinate Gauß-Verteilung ergeben sich nach 360 Tagen die ($\Sigma\%$) zu $92,5\%$.
 $R_t = 275 \cdot 92,5 / 35,0 = 727 \text{ kg/cm}^2$ Druckfestigkeit nach 360 Tagen.
 Effektiv 660 kg/cm^2 · Differenz $+ 8,7\%$.
- Ein Zement entwickelt nach 3 Tagen 553 kg/cm^2 Druckfestigkeit. Aus der Regressionsgeraden (Abb. 21) ergibt dies $56,0\%$ der Endfestigkeit. Aus dem Diagramm: Abszisse $\log t$, Ordinate Gauß-Verteilung ergeben sich nach 28 Tagen die ($\Sigma\%$) zu $78,5\%$.
 $R_t = 553 \cdot 78,5 / 56,0 = 775 \text{ kg/cm}^2$ Druckfestigkeit nach 28 Tagen.
 Effektiv 755 kg/cm^2 · Differenz $+ 2,6\%$.
 Ein Zement entwickelt nach 3 Tagen 553 kg/cm^2 Druckfestigkeit. Aus der Regressionsgeraden (Abb. 21) ergibt dies $56,0\%$ der Endfestigkeit. Aus dem Diagramm: Abszisse $\log t$, Ordinate Gauß-Verteilung ergeben sich nach 360 Tagen die ($\Sigma\%$) zu $94,3\%$.
 $R_t = 553 \cdot 94,3 / 56,0 = 931 \text{ kg/cm}^2$ Druckfestigkeit nach 360 Tagen.
 Effektiv 971 kg/cm^2 · Differenz $- 4,1\%$.

231 2. Beton – Wasserlagerung

Es war gegeben, solche Untersuchungen auch an Langzeit-Betonproben durchzuführen. Die Literaturangaben sind jedoch spärlich. Außer dem 20. Jahresbericht der Langzeituntersuchung (13) wurden weitere Angaben gefunden. In diesem Bericht wird nur das Aussehen der Betonproben beschrieben. Es war daher verdienstvoll, daß die Firma Zimanina (14) die Resultate einer solchen Serie zur Verfügung stellte. Die Versuchsdauer betrug allerdings nur drei Jahre. Es wurden jedoch verschiedene Betonmischungen geprüft. Die Resultate sind in Tabelle 14 zusammengestellt und in Abb. 23 aufgezeichnet.

Es ist interessant festzustellen, daß die Prüfstreuung mit steigendem Zementgehalt abnimmt. Aus Abb. 23 ersieht man sofort die Ähnlichkeit des Verlaufes der Betonfestigkeit mit demjenigen der Normenmörtel.

Außerdem wurde versucht, die Festigkeit mit dem Zementgehalt in Beziehung zu bringen. Die

Tabelle 14

Betondruckfestigkeiten kg/cm^2 nach verschiedenen Prüfterminen
 Zuschlag 0–10 mm = 40 %, 5–30 mm = 60 %, Würfel 20 cm Kantenlänge,
 Zementgehalt P 100–300 kg/m^3 Beton, plastisch, vibriert, Lagerung fließendes Wasser

Zement/Wasser-Faktor Dosierung kg Zement/m^3 Beton	0,64 100	1,35 200	1,77 250	2,02 300	
	Prüfalter Tage	Druckfestigkeit kg/cm^2			
	10	25	110	170	211
	180	88	300	430	482
	365	95	313	454	512
	730	103	332	471	550
	1095	103	346	517	567
Streuung im Mittel	% s	2,7	2,5	1,9	1,8

Resultate sind in Abb. 24 aufgezeichnet. Tabelle 15 enthält die Angaben in %.

Der Zusammenhang ist nur mit einer Toleranz von etwa 7 % linear.

231 21. Exponentialfunktionen, logarithmische Koordinaten

Im folgenden wird die Festigkeitszunahme von Beton mit den oben angegebenen Formeln überprüft. Aus Raumgründen können die Resultate nur entweder als Tabelle oder als Graphikon wiedergegeben werden.

$R = \log t + \log k$ (Abb. 25) (Tabelle 16).

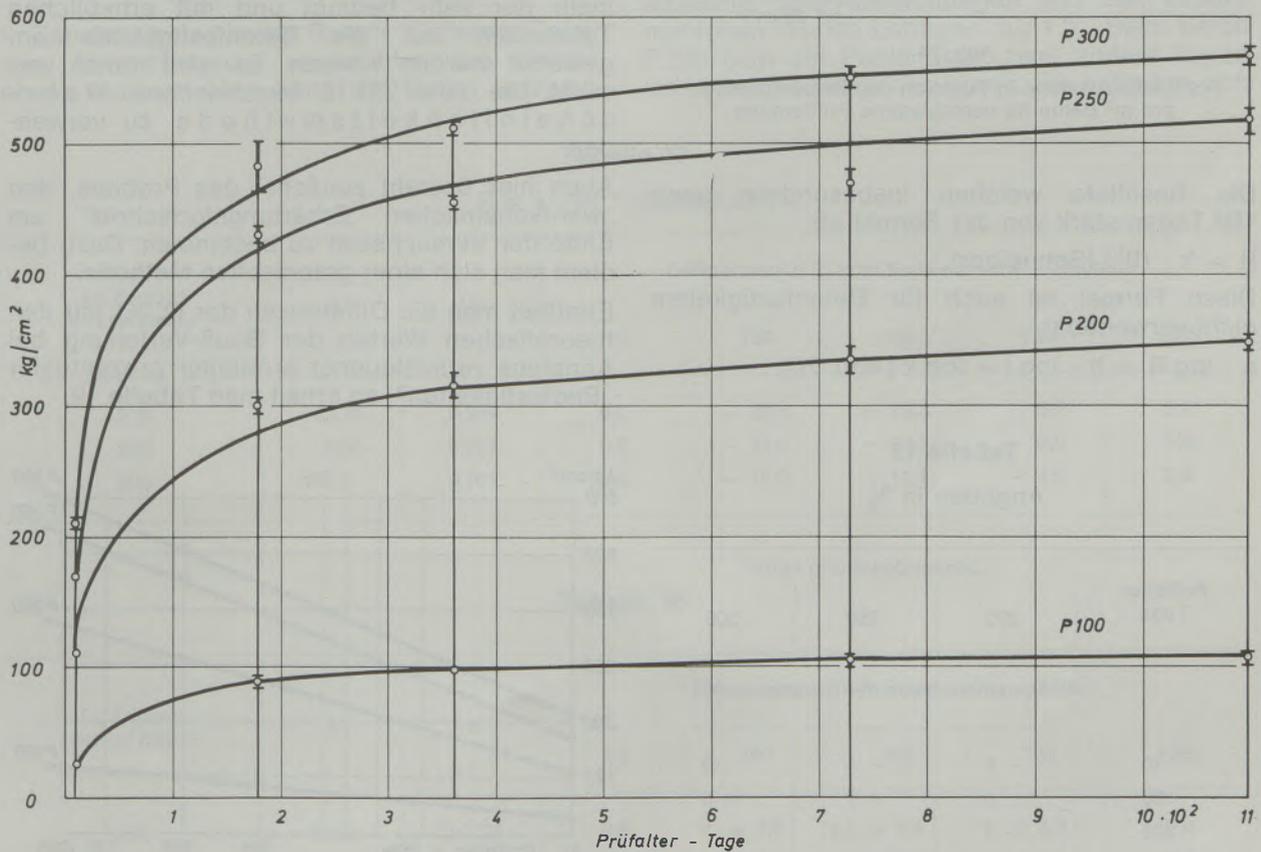


Abb. 23

Betonfestigkeiten in Funktion der Zeit mit Angabe der Streuung, lineare Koordinaten, die Kurven entsprechen der Gauß-Verteilung

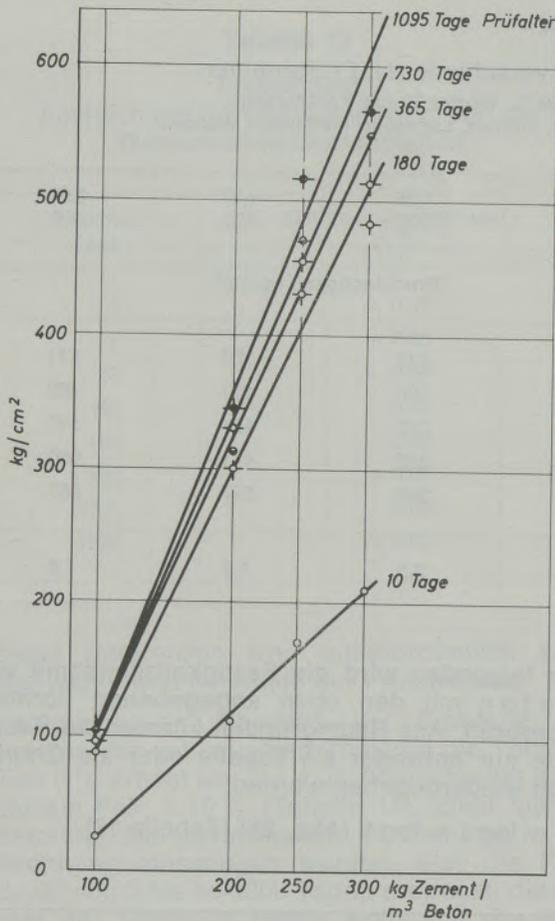


Abb. 24

Festigkeitszunahme in Funktion des Zementgehaltes pro m³ Beton für verschiedene Prüftermine

Die Resultate weichen insbesondere nach 180 Tagen stark von der Formel ab.

$$R = k \cdot (t)^{1/n} \text{ (Schneider)}$$

Diese Formel ist auch für Betonfestigkeiten nicht verwendbar.

$$a \cdot \log R = b \cdot \log t + \log k \text{ (Abb. 26)}$$

Tabelle 15
Angaben in %

Prüfalter Tage	Zementdosierung kg/m³		
	200	250	300
	Abweichung von der Geraden in %		
10	- 5	- 4	0
180	0	+ 7	- 6
365	- 3	+ 5,5	- 7
730	- 3	+ 3	- 4
1095	- 3	+ 7	- 7

Tabelle 16

Abweichung in % der Betondruckfestigkeit vom Sollwert

kg Zement/m³ Beton	200	250	300
	Prüfalter Tage		
180	+ 13	+ 9	+ 8
730	- 5	- 6	- 2
1095	- 9	- 6	- 4

Das Graphikon zeigt, daß die Punkte für keine Zementdosierung über den ganzen Bereich auf einer Geraden liegen. Die Gleichung entspricht nicht dem Zusammenhang.

Die Formel $\log(1/R) = b \cdot \log t + \log a$ (Abb. 27) hat auch für Beton nur beschränkte Gültigkeit.

Die Formel $R = t/a + b \cdot t$ ergab die Resultate der Tabelle 18.

Diese Formel wäre eventuell brauchbar. Die Koeffizienten a und b ändern sich mit der Dosierung. Die Differenzen sind variabel und gehen bis an die Grenze der Toleranz von $\pm 10\%$.

Die Überprüfung zeigt, daß beinahe alle Formeln nur sehr bedingt und mit erheblichen Toleranzen auf die Betonfestigkeiten angewandt werden können. Es wird daher versucht, die unter 231 15. beschriebene Wahrscheinlichkeitsmethode zu verwenden.

Auch hier besteht zunächst das Problem, den „wahrscheinlichen Erhärtungsfortschritt“ am Ende der Versuchszeit zu bestimmen. Dazu bedient man sich einer graphischen Methode.

Ermittelt man die Differenzen der ($\Sigma\%$) mit den theoretischen Werten der Gauß-Verteilung bei Annahme verschiedener erreichter prozentualer „Endfestigkeiten“, so erhält man Tabelle 19.

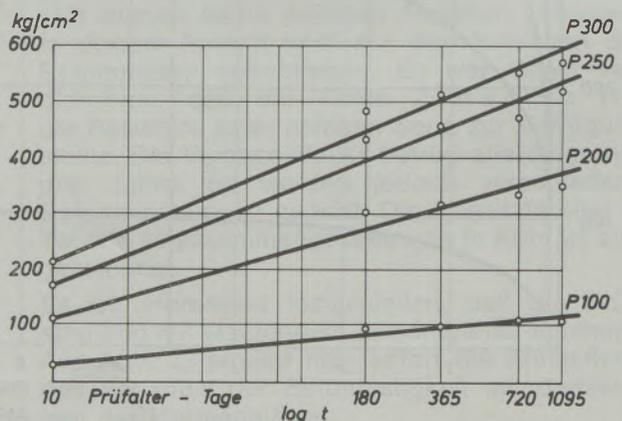


Abb. 25

Betonfestigkeiten in Funktion der Zeit, Wasserlagerung

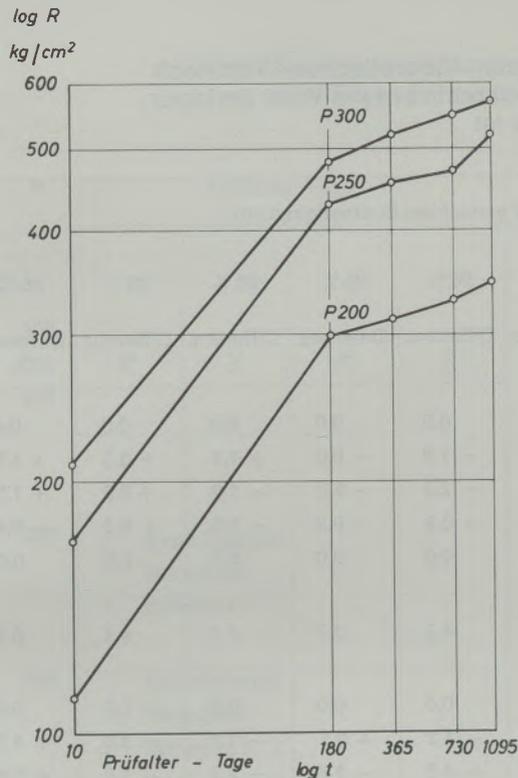


Abb. 26

Betonfestigkeiten in Funktion der Zeit, Wasserlagerung

In Tabelle 19 sind in der Rubrik „Differenz Total“ alle Abweichungen, ungeachtet des Vorzeichens, addiert. Man kann die Daten aufzeich-

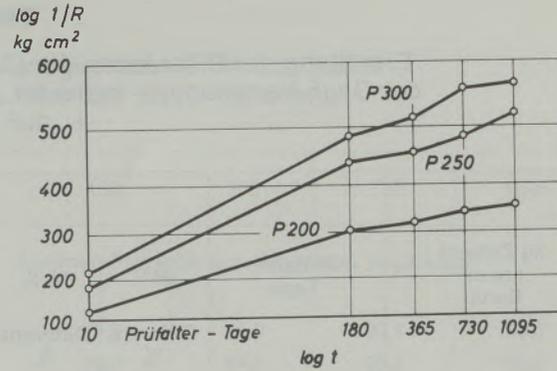


Abb. 27

Betonfestigkeiten in Funktion der Zeit, Wasserlagerung

nen und erhält Abb. 28. Sie zeigt, daß die Summe der Differenzen ein Minimum durchläuft, das man als den „wahrscheinlichen Erhärtungsgrad“ interpretieren kann. Er beträgt für die verschiedenen Zementdosierungen respektive 93, 91, 95 und 94 %. Der Befund ist in guter Übereinstimmung mit den Werten der Mörtelprismen, die für eine um zwei Jahre spätere Prüfzeit 98 % ergaben. Man rechnet mit 93 % analog wie im Abschnitt 231 152. beschrieben. Die Resultate sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Kommentar zu Tabelle 20: Beim Beton P 300 liegen alle Punkte innerhalb der Versuchsstreuung. Die Abweichungen von den experimentellen Werten betragen nur 1 %. Beim Beton P 250 liegt ein Punkt über, zwei andere liegen unter der theoretischen Kurve. Sie befinden sich

Tabelle 17

$$R = k \cdot (t)^{1/n} \text{ (Schneider)}$$

kg Zement pro m ³ Beton	K	1/n	Differenzen in % vom Sollwert nach ... Tagen				
			10	180	365	730	1095
200	62,71	0,244	0,0	- 25,6	- 15,3	- 5,7	0,0
250	9,85	0,237	0,0	- 21,6	- 12,1	0,0	0,0
300	139,2	0,201	0,0	- 18,0	- 11,1	- 4,9	0,0

Tabelle 18

kg Zement pro m ³ Beton	a	b	Differenzen vom Sollwert nach ... Tagen				
			10	180	365	730	1095
200	0,063	0,0028	0,0	+ 4,8	+ 6,4	+ 3,3	0,0
250	0,040	0,0019	0,0	+ 9,8	+ 9,7	+ 8,7	0,0
300	0,030	0,0017	0,0	+ 9,1	+ 7,4	+ 2,4	0,0

Tabelle 19

Ermittlung der Differenzen der (Σ %) mit dem theoretischen Wert nach der Gauß-Verteilung; – bedeutet, daß der experimentelle Wert geringer, +, daß er höher ist

kg Zement pro m ³ Beton	Prüfalter Tage	Bei einer erreichten Endfestigkeit von . . .							
		99 % Differenz %	98 % Differenz %	97 % Differenz %	96 % Differenz %	95 % Differenz %	93 % Differenz %	90 % Differenz %	85 % Differenz %
300	10			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	180			- 1,2	- 1,0	- 0,6	+ 1,1	+ 3,5	+ 4,7
	365			- 4,4	- 2,3	- 2,2	- 1,0	+ 0,3	+ 1,3
	730			- 1,3	- 0,9	- 0,9	- 0,3	+ 0,3	+ 0,4
	1095			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Differenz Total				6,9	4,2	3,7	2,4	4,1	6,4
250	10			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	180			- 2,6	- 1,2	+ 0,5	+ 1,3	+ 3,0	+ 4,7
	365			- 5,4	- 4,5	- 3,7	- 2,3	- 1,0	+ 0,6
	730			- 6,8	- 6,5	- 6,2	- 5,5	- 4,9	- 4,0
	1095			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Differenz Total				14,8	12,2	10,4	9,1	8,9	9,3
200	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	180	- 3,5	- 0,7	+ 0,8	+ 2,2	+ 3,4	+ 5,1	+ 6,5	+ 8,2
	365	- 5,9	- 4,0	- 3,1	- 2,0	- 1,1	+ 0,1	+ 1,4	+ 2,9
	730	- 3,2	- 2,6	- 2,2	- 1,9	- 1,6	- 0,9	- 0,6	+ 0,1
	1095	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Differenz Total		12,6	7,3	6,1	6,1	6,1	6,1	8,5	11,2
100	10	0,0	0,0	0,0		0,0		0,0	0,0
	180	- 6,4	- 3,8	- 1,8		+ 0,7		+ 4,4	+ 6,6
	365	- 5,2	- 4,1	- 3,2		- 1,9		+ 0,2	+ 1,9
	730	0,0	0,0	0,0		0,0		0,0	0,0
	1095	0,0	0,0	0,0		0,0		0,0	0,0
Differenz Total		11,6	7,9	5,0		2,6		4,6	8,5

auch außerhalb der markierten Versuchsstreuung (Abb. 23). Die geringe Festigkeitszunahme zwischen 365 und 730 Tagen, der ein stärkerer Anstieg nach drei Jahren folgt, läßt vermuten, daß insbesondere der Versuchspunkt nach 730 Tagen zu niedrig liegt.

Beim Beton P 200 sind die Verhältnisse ähnlich für das Resultat nach 180 Tagen.

Der sehr magere Beton P 100 zeigt ein Parado-

xon: Er erreicht schon nach 730 Tagen experimentell das Maximum von 99,9 % der Endfestigkeit, während das Graphikon (Abb. 28) erst 95 % ergibt. Es ist daher fraglich, ob die Methode auch auf so bindemittelarme Betone angewandt werden kann.

231 3. Beton – Luftlagerung

Es ist eigenartig, daß die meisten Festigkeitsprüfungen an Mörtel- oder Betonproben erfolg-

Tabelle 20

Ergebnisse der Berechnungen der Festigkeitszunahme von Beton verschiedener Zementdosierung nach der Gauß-Verteilung

P	Prüfalter Tage	10	180	365	730	1095
		Summen-Prozente aus Graphikon abgelesen				
300		34,6	78,0	85,0	90,5	93,0
250		30,6	76,0	84,4	90,4	93,0
200		29,6	75,5	84,0	90,1	93,0
		Druckfestigkeiten kg/cm ²				
300	Experimentell	211	482	512	550	567
	Berechnet	211	476	518	552	567
	Differenz in %	—	— 1,2	— 1,2	— 0,4	—
250	Experimentell	170	430	454	471	517
	Berechnet	170	422	469	502	517
	Differenz in %	—	— 1,9	+ 3,3	+ 6,6	—
200	Experimentell	110	300	313	332	346
	Berechnet	110	281	312	335	346
	Differenz in %	—	— 6,3	— 0,3	+ 0,9	—

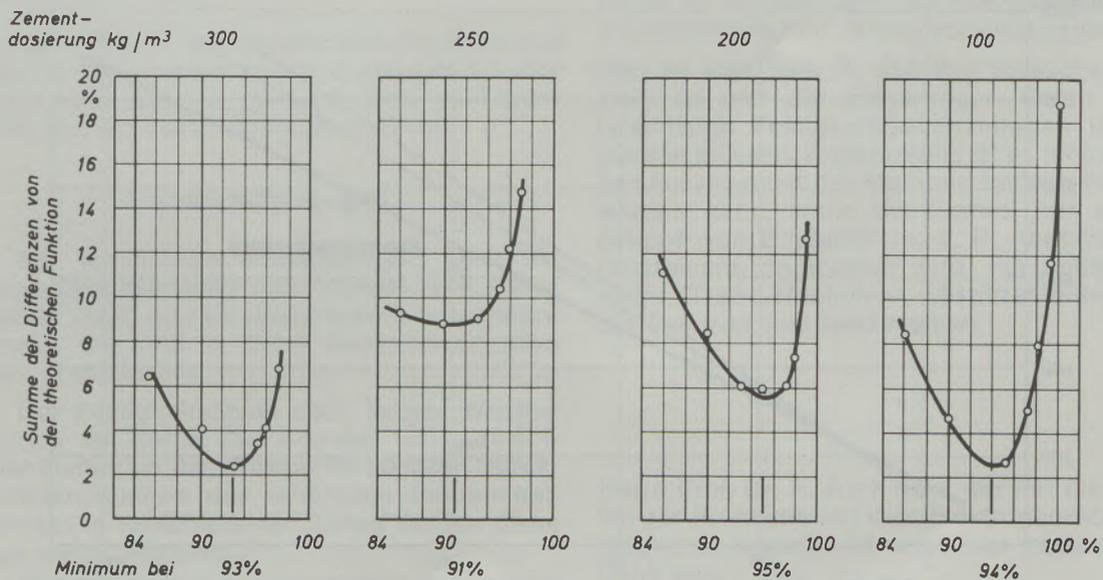


Abb. 28

Betondruckfestigkeiten – Wasserlagerung, graphische Ermittlung des Minimums der Summe der Differenzen

Tabelle 21

Betonfestigkeit des Langwieser Viaduktes

Prüfalter Tage	Druck kg/cm ²
7	256
28	378
90	465
365	509
6570	738

gen, die entweder direkt im Wasser oder in einem sonstigen feuchten Milieu lagerten, während weitaus der größte Teil der Betonbauten an der Luft erhärtet. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Versuchsbedingungen möglichst konstant und eindeutig gewählt werden. Es ist nur ein einziger Versuch bekannt geworden (15), der Bericht über die Betonprüfung anlässlich des Abbruches des Langwieser Viaduktes.

Es liegen folgende Daten vor (Tabelle 21):

Während die Prüfungen bis zu einem Jahr in den üblichen Zeitabständen erfolgten, wurde das Resultat nach 18 Jahren erst beim Abbruch des Viaduktes ermittelt. Es zeigte sich, daß von den gebräuchlichen Formeln nur die Gleichung

$$R = \log t + \log k$$

R = Druckfestigkeit kg/cm²; t = Zeit;

k = Konstante.

den Zusammenhang mit genügender Genauigkeit wiedergibt. Tabelle 22 orientiert über die Differenzen.

Tabelle 22

Differenzen zwischen den experimentellen und errechneten Betondruckfestigkeiten beim Langwieser Viadukt

Prüfalter Tage	Differenzen in % zwischen experimenteller und errechneter Druckfestigkeit
7	+ 4,3
28	- 4,8
90	- 5,4
365	+ 5,1
6570	- 0,3

Abb. 29 zeigt die Verhältnisse in graphischer Darstellung. Daraus ist ersichtlich, daß die Verwendung von nur zwei Punkten, z. B. nach 7 und 28 Tagen, zu sehr großen Differenzen bei der späteren Vorausberechnung der Festigkeiten führen kann. Auch die Resultate nach 90 Tagen ergeben immer noch eine Differenz von 9%. Befriedigend ist erst die Regressionsgerade mit den Festigkeiten nach einem Jahr. Sie ergibt die Resultate der Tabelle 22.

Obschon nur eine Serie vorliegt, wurde versucht, die Gauß-Verteilungs-Methode auch hier anzuwenden. Man hatte angenommen, daß die Festigkeitszunahme nach so langer Zeit praktisch zum Stillstand gekommen sei und die „Endfestigkeit“ mit 99,9% veranschlagt. Die Rechnung zeigte jedoch, daß die Zwischenergebnisse bis zu 26% zu niedrig ausfielen. Ein

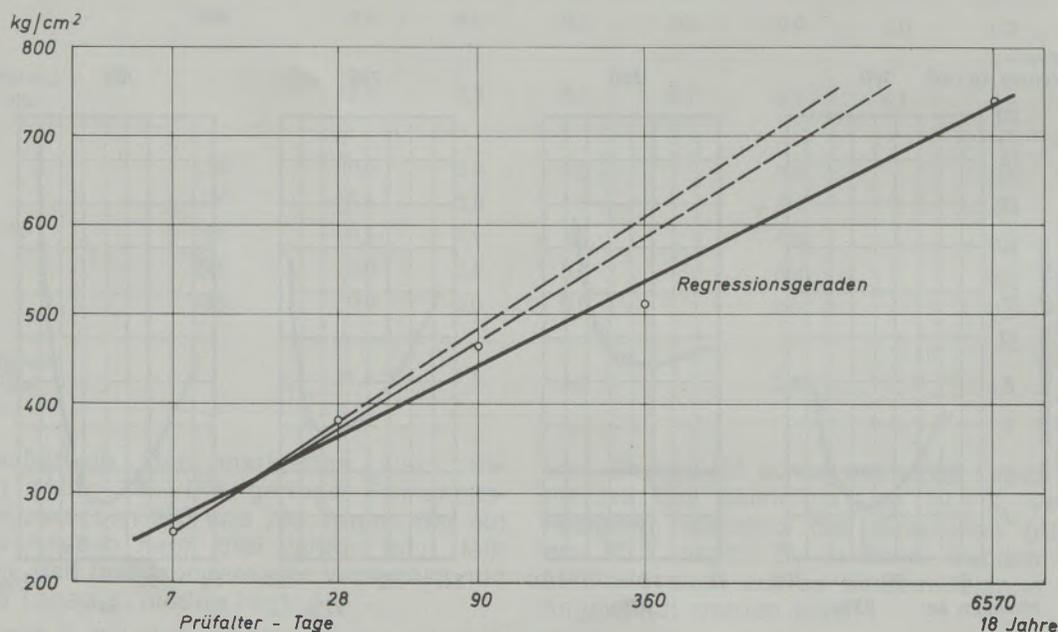


Abb. 29

Betondruckfestigkeiten in Funktion der Zeit, Luftlagerung — Langwieser Viadukt

Tabelle 23

Gültigkeitsgrenzen der Gauß-Verteilung für die Festigkeitszunahme von Beton bei Luftlagerung

Prüfalter		Differenzen in % vom Sollwert			
Tage	Jahre				
7		0,0	0,0	0,0	0,0
28		+ 3,3	+ 2,9	+ 2,7	- 0,4
90		+ 4,5	+ 2,9	+ 1,1	- 1,7
365	1	- 0,9	- 2,5	- 5,2	- 10,2
	2	- 3,8	- 5,0	- 8,1	- 13,8
	3	- 2,6	- 5,0	- 8,7	- 14,6
	5	0,0	- 3,1	- 7,1	- 13,9
	7		0,0	- 4,6	- 11,7
	10			0,0	- 7,8
	15				0,0

befriedigendes Resultat wurde erst erhalten, als die Endfestigkeit zu 95 % gewählt wurde. Dieser Befund deckt sich logisch mit den früheren Resultaten, wo bei Wasserlagerung für Beton nach drei Jahren 93 % und für Mörtel in Wasser nach fünf Jahren 98 % gefunden wurden. Errechnet man die Zwischenresultate, so erhält man Tabelle 23.

Daraus kann man schließen, daß bei einer „Endfestigkeit“ von 95 % die Gauß-Verteilung mit einer Toleranz von $\pm 5\%$ bis zu sieben Jahren Gültigkeit hat. Erhöht man die Toleranz auf 10 %, so kann man einen Bereich bis zu etwa zehn Jahren annehmen. Nach 15 Jahren beträgt die Differenz - 15 %.

In Tabelle 24 sind die verwendeten Formeln und deren Gültigkeitsgrenzen zusammengestellt. Sie erlaubt eine Auswahl je nach dem verfolgten Zweck und der Festsetzung der Prüfzeit.

3. Schlußfolgerungen

31. Für kurzfristige Betrachtungen über die Festigkeitsentwicklung von Mörteln und Beton (3 bis 28 Tage) gibt es verschiedene brauchbare Formeln. Sie sind in ihrem Aussagewert etwa gleich (Tabelle 24).

32. Der Festigkeitsabfall nach langer Wasserlagerung ist durch die Abgabe von Zementbestandteilen an das Wasser zu erklären. Strukturuntersuchungen der erhärteten Bindemittelschichten in verschiedenen Tiefen dürften diese Frage weiter abklären.

33. Für langfristige Aussagen sind nur wenige Formeln brauchbar, insbesondere, wenn sie für verschiedene Zementsorten angewandt werden sollen.

34. Der Verlauf der Festigkeitskurven ist einer Gauß-Summenverteilung ähnlich. Im Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Zeitabszisse ist der Verlauf eine Gerade. Das Gesetz scheint allgemein für verschiedene Bindemittel, Mörtel und Betone bei Wasserlagerung anwendbar.

35. Die Festigkeitszunahme scheint auch nach fünf Jahren noch nicht abgeschlossen und zwischen fünf und zehn Jahren ein Maximum zu erreichen. Sie verläuft bei der Erhärtung an der Luft bedeutend langsamer und folgt anderen Gesetzen als bei Lagerung im Wasser.

36. Nach den vorliegenden Untersuchungen dürfte es möglich sein, die Festigkeitswerte bis zu mindestens fünf Jahren vorauszusagen.

Man ist sich bewußt, daß das Versuchsmaterial klein ist und die Folgerungen durch weitere langfristige Festigkeitsbestimmungen überprüft werden müssen. Andererseits ist es möglich, daß der Aussagewert der Methode bedeutend erhöht werden kann, wenn die Formel nur auf eine Gruppe von Bindemitteln, z. B. normalen Portlandzement, angewandt wird. Für andere Baustoffe (Traß-, Hochofen-, Mischzemente) wären die Grenzen neu festzusetzen.

*

Herrn Prof. Dr. A. A c h o u r, der mir die Lösung einiger Probleme mit dem Elektronenrechner ermöglichte, spreche ich auch hier meinen besten Dank aus.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern für die Überlassung von internem Zahlenmaterial und die Durchführung von Mikroanalysen.

Tabelle 24
Zusammenstellung der verwendeten Formeln und deren Gültigkeitsgrenzen

Formel Methode	Nach	Gültigkeitsgrenzen ... Tage, Jahre					Beton	
		Normal	Mörtel - Hochwertiger	Sulfat- beständiger	Traub	Wasser- lagerung	Luft- lagerung	
Jahresmittel	Autor	3-28	-	-	-	-	-	-
Autoklav	Brandenberger (1957)	3-28	-	-	-	-	-	-
$R = K \cdot \log(1 + \log t) + K'$	Jaspers (1951)	3-90	-	-	-	-	-	-
$R = t / (K_1 \cdot t + K_2)$	Fröhlich (1956)	3-1800	-	-	-	-	-	-
$R = (K_1 \cdot t + K_2) / (K_3 \cdot t + K_4)$	Sadran, Dell'yes (1966)	3-28	3-28	3-90	-	mit großer Toleranz	-	-
$R = K_1 \cdot t + K_2 \cdot t^2 + \dots$	-	3-28	-	-	-	-	-	-
$R = K/\sqrt{t}$	Schneider (1952)	0 ¹⁾	-	-	-	0	-	-
$R = \log t + \log K$	Autor	180-1800 7-1800 ²⁾	3-90 3-730 ²⁾	28-1800	3-28	0	7 Tg.-18 J.	
$K_1 \cdot \log R = K_2 \cdot \log t + \log K_3$	Autor	7-180	7-90	28-1800	-	0	-	
$\log(1/R) = K_1 \log t + \log K_2$	Autor	3-180	3-1800	7-1800	3-28	beschränkt gültig	-	
Gauß-Verteilung	Autor	3-1800	3-1800	3-1800	3-1800	10-1100	7 Tg.-7 J.	

¹⁾ nach Schneider 3-365 Tage; ²⁾ nach den Resultaten der TSH

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über publizierte Formeln gegeben, die den Verlauf der Festigkeit von Mörtelprismen und Betonen in Funktion der Zeit beschreiben. Versuchsergebnisse werden nach den Formeln durchgerechnet und das Zeitintervall, in dem sie gültig sind, ermittelt.

Für kurze Zeiten, bis zu etwa 28 Tagen, sind mehrere Gleichungen brauchbar, für lange Zeiten wurden nur zwei Exponentialfunktionen gefunden.

Die Festigkeitsabnahme zwischen fünf und zehn Jahren konnte durch Abgabe von Bindemittelsubstanzen an das Lagerungswasser erklärt werden. Der Festigkeitsverlauf wurde neu als Wahrscheinlichkeitsfunktion in Form einer Gauß-Summenverteilung mit logarithmischer Zeit-Abszisse definiert und die Versuchsergebnisse durchgerechnet. Das Problem der „Endfestigkeit“ wird erörtert. Sie wird rechnerisch und graphisch bestimmt. Diese Gleichung scheint von drei Tagen bis zu fünf Jahren für Normenmörtel verschiedener Zemente und Beton, in Wasser und an der Luft gelagert, gültig zu sein. Die Toleranz vom theoretischen Wert beträgt ± 5 % bis ± 10 %.

Summary

Survey is given on published formulas describing the process of strength of mortar prism and concretes with respect to temporal interval. Test results are checked over on basic of the formulas and the temporal interval is ascertained in which they are valid.

For short periods up to about 28 days several equations can be applied, however for a longer period only two exponential functions can be found.

The decrease of strength between 5 and 10 years can be explained by losing binding agent to the containing water. The process of strength was newly defined as function of probability in form of a Gauß-summary-distribution with logarithmic time-abscissa and the best results were checked over. The problem of "final strength" is discussed. It is determined mathematically and by diagram.

It seems that this equation is valid off 3 days up to 5 years for standard mortar of various cements and concrete stored in water and in the open air. The deviation from the theoretical value amounts to plus minus 5 % to plus minus 10 %.

Résumé

On donne un aperçu de formules déjà publiées, décrivant l'évolution de résistance dans le temps de prismes de mortiers et bétons. Les formules sont vérifiées au moyen de résultats expérimentaux et l'intervalle de temps de leur validité est déterminé.

Pour de courtes durées, jusqu'à 28 jours environ, on peut utiliser plusieurs formules, mais pour de longues durées, on n'a trouvé que deux fonctions exponentielles.

L'abaissement de résistance constaté entre 5 et 10 ans a pu être attribué à la perte de liant passant dans l'eau de stockage. On a donné une

nouvelle définition de l'évolution de résistance se présentant comme une fonction de probabilité ayant la forme d'une distribution des sommes de Gauß à abscisse logarithmique du temps, et les résultats expérimentaux ont été recalculés. Le problème de la « résistance finale » a été résolu. Celle-ci est déterminée par calcul et graphiquement. Cette équation semble être valable entre 3 jours et 5 ans, pour des mortiers normalisés, divers ciments et divers bétons, séjournant dans l'eau et dans l'air. La tolérance par rapport à la valeur théorique est comprise entre $\pm 5\%$ et $\pm 10\%$.

Literaturverzeichnis

1. Brandenberger, E., Ein beschleunigtes Verfahren zur Prüfung der Portlandzemente auf ihre Festigkeitsentwicklung, EMPA-Bericht (1957) 188, ZKG (1959) 9, 385.
2. Lound, R., Private Mitteilung.
3. Jaspers, M., La loi du durcissement du ciment en fonction du temps, Rev. Matériaux de Construction (1951) 433.
4. Bergström, S., Betonfestigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, Beton (1953) 1.
5. Meyer, A., Prüfverfahren zur Vorausbestimmung der 28-Tage-Zement-Normendruckfestigkeiten in 5 Stunden, ZKG (1965) 11, 574.
6. Technische Stelle Holderbank, Über die Langzeitfestigkeit von Zement-Normenmörtel-Prismen, interne Mitteilung (1966).
7. Rufener, E., Die Ermittlung der Gleichung von Prüfresultaten, Edit. Payot (1945).
8. Sadran, G., u. R. Dellyes, Représentation linéaire de la résistance mécanique des ciments en fonction du temps, Rev. Matériaux de Construction (1966), 606, 93.
9. Fröhlich, A., Archiv für Elektrotechnik (1956) 5.
10. Matouschek, F., Über Zusammenhänge zwischen den Beurteilungsverfahren für Klinker, der Qualifikation der Brenner und den Festigkeiten raumunbeständiger Zemente, ZKG (1966) 11, 537.
11. Schneider, A., Zunahme der Druckfestigkeit im Zement als Funktion der Zeit, ZKG (1952) 11.
12. Widmar, K., Private Mitteilung.
13. Referat, ZKG (1966) 3, 137.
14. Zimanina S. A., Private Mitteilung.
15. Betonprüfungen am Langwieser Viadukt, Bericht Nr. 199 der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt, Zürich, EMPA.

DK 532.614.2 : 541.451 - 162

DEC A 73 / A 525

Freie Oberflächenenergie fester Verbindungen, insbesondere von Oxiden, im unrelaxierten Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur

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

Erstmalige Bestimmung zahlreicher Oberflächenenergiewerte von Oxiden durch die Ultraschallmethode; Angabe der Werte in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und dem Prüfdruck bzw. chemischer Konzentration für isotrope polykristalline Proben; es ist z. B. die freie Oberflächenenergie des isotropen polykristallinen MgO 2281 erg/cm² bei 0 °K, 2258 erg/cm² bei 300 °K, 2183 erg/cm² bei 600 °K, 2063 erg/cm² bei 1000 °K und 1927 erg/cm² bei 1500 °K; die „sonic-ultrasonic-method“ bringt damit Werte der „fresh surface“ in Anlehnung an die Spalttechnik der Relaxationszeit $t = 0$, und man erhält damit in der Regel obere Grenzwerte, die außerdem einen direkten Vergleich mit Flüssigkeitswerten gestatten, wobei noch Abminderungsbeträge durch Relaxationserscheinungen etc. zum Ansatz kommen können; zahlreiche zu hohe Werte anderer Autoren werden unter solchen Voraussetzungen ausgeschlossen; CaO zeigt Werte von 1594 erg/cm² (80 °K), 1576 erg/cm² (150 °K) und 1558 erg/cm² (220 °K), CoO solche von 2471 erg/cm² (253 °K), 2570 erg/cm² (290 °K), 2611 erg/cm² (303 °K); SrO hat Werte von 1261 erg/cm² (0 °K), 1243 erg/cm² (100 °K), 1204 erg/cm² (200 °K) und 1146 erg/cm² (300 °K); (ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08} zeigt 1793/1789/1783 (alles in erg/cm²) bei 50/200/250 (alles in °K), wobei dem ZrO₂ also 8 Mol.-% Y₂O₃ hinzugefügt wurden; untersucht wird auch (ZrO₂)_{0,88}(Y₂O₃)_{0,12}, was zu einer Anhebung der Resultate führt; Cu₂O zeigt Werte von 1571 erg/cm² (4 °K) und 1500 erg/cm² (293 °K), Eis z. B. 115 erg/cm² bei 257 °K, 111 erg/cm² bei 263 °K und 109 erg/cm² bei 270,5 °K; Angabe weiterer Zahlenwerte für Cr₂FeO₄, Fe₃O₄, MgO · 2,6 Al₂O₃ (Spinell), BeO, ZnO, Fe₂O₃, UO₂, U₄O₉, ThO₂, Bi₄(GeO₄)₃, Mg(H₂O)₆(BrO₃)₂, NaClO₃, BaTiO₃ u. a. m.; die Druckabhängigkeit der Oxide wird mit denen der Halogenide anhand zahlreicher Beispiele verglichen; bei konstantem Druckanstieg von $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² auf $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² steigt die freie Oberflächenenergie des isotropen MgO um 1,3 %, die der Alkalihalogenide um das rund Zehnfache.

For the first time determination of numerous surface energy values of oxides by the "sonic-ultrasonic-method"; indications of values in correlation to test temperature and test pressure and chemical concentration for isotropic polycrystalline specimen respectively; for instance the free surface energy of isotropic polycrystalline MgO is 2281 erg/cm² at 0 °K, 2258 erg/cm² at 300 °K, 2183 erg/cm² at 600 °K, 2063 erg/cm² at 1000 °K and 1927 erg/cm² at 1500 °K; the "sonic-ultrasonic-method" furnishes values of the fresh surface in vicinity to the cleavage-technique of the relaxation time $t = 0$ and by this mostly top limits are obtained, which besides allow a direct comparison to values of liquids whereby still decreasing amounts by relaxation occurrence etc. have to be taken into consideration; numerous too high values of other authors are eliminated under such conditions; CaO indicates values of 1594 erg/cm² (80 °K), 1576 erg/cm² (150 °K) and 1558 erg/cm² (220 °K), CoO values such as 2471 erg/cm² (253 °K), 2570 erg/cm² (290 °K), 2611 erg/cm² (303 °K); however with SrO the values again decrease with 1261 erg/cm² (0 °K), 1243 erg/cm² (100 °K), 1204 erg/cm² (200 °K) and 1146 erg/cm² (300 °K); (ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08} shows 1793/1789/1783 (all in erg/cm²) at 50/200/250 (all in °K) whereby 8 molecules-% Y₂O₃ were added to ZrO₂; examined is also (ZrO₂)_{0,88}(Y₂O₃)_{0,12} which led to an increase of the results; Cu₂O shows values of 1571 erg/cm² (4 °K) and 1500 erg/cm² (293 °K), ice for instance 115 erg/cm² at 257 °K, 111 erg/cm² at 263 °K and 109 erg/cm² at 270,5 °K; indication of further values for Cr₂FeO₄, Fe₃O₄, MgO · 2,6 Al₂O₃ (spinell), BeO, ZnO, Fe₂O₃, UO₂, U₄O₉, ThO₂, Bi₄(GeO₄)₃, Mg(H₂O)₆(BrO₃)₂, NaClO₃, BaTiO₃ and others; the pressure dependence of oxides is compared with those of halogenides on basis of numerous examples; at a constant pressure increase from $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² to $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² the free surface energy of isotrop MgO increases by 1,3 % and those of alcaic halogenides by about 10 times.

On a déterminé pour la première fois l'énergie superficielle de nombreux oxydes en appliquant la méthode des ultrasons; les valeurs sont indiquées en fonction de la température d'essai et de la pression, ou bien de la concentration chimique pour les échantillons polycristallins isotropes; par exemple, l'énergie superficielle libre de MgO polycristallin isotrope est de 2281 erg/cm² à 0 °K, 2258 erg/cm² à 300 °K, 2183 erg/cm² à 600 °K, 2063 erg/cm² à 1000 °K et 1927 erg/cm² à 1500 °K; la méthode « sonic-ultrasonic » donne ainsi les valeurs de la « fresh surface » sur la base de la technique de division du temps de relaxation $t = 0$ et l'on obtient ainsi généralement des valeurs limites supérieures qui permettent de plus d'effectuer une comparaison directe avec les valeurs à l'état liquide, et des diminutions dues à des phénomènes de relaxation etc. peuvent encore être appliquées; de nombreux résultats trop élevés obtenus par d'autres auteurs, ne sont plus valables dans ces conditions; les valeurs de CaO sont de 1594 erg/cm² (80 °K), 1576 erg/cm² (150 °K) et 1558 erg/cm² (220 °K), celles de CoO sont de 2471 erg/cm² (253 °K), 2570 erg/cm² (290 °K), 2611 erg/cm² (303 °K); par contre, pour SrO, les valeurs décroissent: 1261 erg/cm² (0 °K), 1243 erg/cm² (100 °K), 1204 erg/cm² (200 °K) et 1146 erg/cm² (300 °K); pour (ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08} on a (en erg/cm²) 1793, 1789, 1783 à (en °K) 50, 200, 250, 8 mols % d'Y₂O₃ ayant été ajoutés à ZrO₂; l'examen de (ZrO₂)_{0,88}(Y₂O₃)_{0,12} indique un accroissement des valeurs; les valeurs de Cu₂O sont de 1571 erg/cm² (4 °K) et 1500 erg/cm² (293 °K), celles de la glace sont de 115 erg/cm² à 257 °K, 111 erg/cm² à 263 °K et 109 erg/cm² à 270,5 °K; on donne également des chiffres pour Cr₂FeO₄, Fe₃O₄, MgO · 2,6 Al₂O₃ (spinelle), BeO, ZnO, Fe₂O₃, UO₂, U₄O₉, ThO₂, Bi₄(GeO₄)₃, Mg(H₂O)₆(BrO₃)₂, NaClO₃, BaTiO₃, etc.; on compare la relation entre ces valeurs et la pression pour les oxydes, avec celle des halogénures, en se basant sur de nombreux exemples; pour un accroissement de pression constant de $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² à $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm², l'énergie superficielle libre de MgO isotrope augmente de 1,3 % et celle des halogénures alcalins, d'environ dix fois.

1. Einleitung

Bekanntlich (1) schwanken die Angaben über die freie Oberflächenenergie fester Substanzen bisher immer noch um mehrere Größenordnungen, was durch verschiedene Ursachen (z. B.

Prüfmethodik mit Variation des Prüfprinzips, der Prüfgeschwindigkeit (2) usw.) erklärt wird. Nun ist es in der Tat ganz verständlich, daß z. B. die Anwendung der Gilman'schen Spalttechnik (3) im Augenblick des Spaltvorganges (genähert also zur Relaxationszeit $t = 0$) einen Oberflächen-

energiewert ergibt, welcher der „fresh surface“ entspricht. Diese Bruchoberfläche (bzw. Spalt-ebenenfläche) wird sich aber mehr oder weniger schnell zwangsläufig im physikalischen und chemischen Sinne durch Umordnungen in oberflächennahen Bereichen innerhalb und auch außerhalb der Substanzen verändern (u. a. Konzentrationsverschiebungen im Werkstück, Anlagerung von Fremdatomen am Werkstück usw.). Schon vom Zeitfaktor her gesehen kann also selbst bei konstanter Prüfmethode keine konstante freie Oberflächenenergie mit zunehmender Relaxationszeit t erwartet werden, wie auch andererseits trotz konstanter Prüfzeit bei verschiedenen Prüfapparaturen bzw. -methoden keine Gewähr für vergleichbare Ergebnisse gegeben ist. Beispiele hierzu sind neuerdings u. a. durch (4) gegeben worden, durch Spannungs-Dehnungsversuche zwischen 0 und 150 Stunden.

Die neuerdings (z. B. (5) (6)) angewandte Ultraschallmethode mit guten Übereinstimmungen, u. a. mit der Spaltmethode oder auch „zero creep technic“ (Ge, Si, Fe, Al, Sn, Pb, Ni, Cu, Ag, Zn, KCl, NaCl usw.), gibt (da im Probeninnern gemessen wird) die spezifisch dringend erwünschten unrelaxierten Werte der freien Oberflächenenergie als Approximation und hat zudem den Vorteil, ohne Wechsel der Prüfmethode bis hinein in den flüssigen Aggregatzustand testen zu können. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen erhält man damit einen Fixpunkt für die Relaxationszeit $t = 0$, mit direktem Bezug auf Flüssigkeitswerte. D. h., daß die Abweichungen von den Werten der „sonic-ultrasonic method“, ermittelt durch Oberflächenenergiebestimmungen mit direkt an der Oberfläche ansetzenden Prüfmethoden, u. a. interessante Aufschlüsse über relaxationsbedingte Anomalien bzw. deren Auswirkung auf die Oberflächenenergie quantitativ geben werden. Z. B. ist das Auftreten von hexagonalen, oberflächlichen dünnen Schichten auf kfz. Gold durchaus eine Tatsache ((7) und (10)), die eine rapide Verminderung der freien Oberflächenenergie unter solchen veränderten Bedingungen erwarten lassen könnte. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch versucht, einen größeren Überblick über unrelaxierte Daten bzw. Werkstoffzustände zu geben, also frei von Relaxationserscheinungen im weitesten Sinne. Über theoretische Versuche auf letzterem Gebiet der Relaxationserscheinungen wird u. a. auf Benson et al. (8), (9) verwiesen.

2. Freie Oberflächenenergie von Oxiden

Zugunsten einer einmal etwas umfassenderen Bestimmung von Zahlenwerten kann die Beschreibung der Prüfmethode hier sehr kurz vorgenommen werden, wobei auf eine frühere Arbeit (6) des Autors verwiesen wird. Danach war die freie Oberflächenenergie des festen isotropen polykristallinen Werkstoffes $\sigma_i = k \cdot K_i$

(erg/cm²), wenn die zumeist $k = 142$ (cm) betragende Materialkonstante mit dem Isotropie-Kompressionsmodul K_i (in 10¹¹ dyn/cm²) multipliziert wird. Die Isotropiewerte des Kompressionsmoduls K_i werden aus den c_{ik} bzw. s_{ik} des betreffenden Einzelkristalls nach Voigt-Reußscher Mittelung (6) bestimmt, so daß letztlich die freie Oberflächenenergie des isotropen Vielkristalls für beliebige Kristallsysteme erhalten wird. Tab. 1 und Abb. 1 geben zunächst die Zahlenresultate für die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i des festen MgO zwischen 0 °K und 1500 °K an. Im Isotropiezustand des Vielkristalls nimmt danach die freie Oberflächenenergie von 2281 über 2276, 2272, 2258, 2229, 2183, 2112, 2063, 2006, 1945 auf 1927 (alles in erg/cm²) ab, wenn die Prüftemperatur 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 und 1500 °K betragen. Hierzu können schon einige Vergleichswerte genannt werden. So wird bei 77 °K für die (110)-Ebene des MgO-Einzelkristalls ein Wert von 2330 erg/cm² genannt (11). Für 298 °K ergibt die „double cantilever method“ in der (100)-Ebene einen Wert von 2390 erg/cm² nach (12), unter variierteter Probenkondition jedoch auch 1720 erg/cm². Ohne Angabe der Ebenen wurde durch (13) auch ein Wert von 2600 erg/cm² angegeben (die gleiche Methode), der jedoch wegen der Nichtkorrektur des Einflusses von plastischem Fließen etwas überhöht sein dürfte. Durch die Spaltmethode wurde durch (14) an Einkristallen ein Wert von 1950 erg/cm² bei 298 °K ermittelt u. ä. m. Wenn man berücksichtigt, daß die Probenkonditionen bei den einzelnen Experimenten (auch verglichen mit den eigenen Werten) doch recht unterschiedlich gewesen sind und zudem die Richtungsabhängigkeit der Werte bei den eben genannten Experimentatoren noch nicht voll geklärt werden konnte, so ist die Übereinstimmung in der Größenordnung doch sehr gut. Werte von 4200 erg/cm² (14) oder auch 360 erg/cm² (eine Berechnung nach (15)) erscheinen damit für 298 °K bzw. 0 °K doch etwas ausgefallen. Ab-

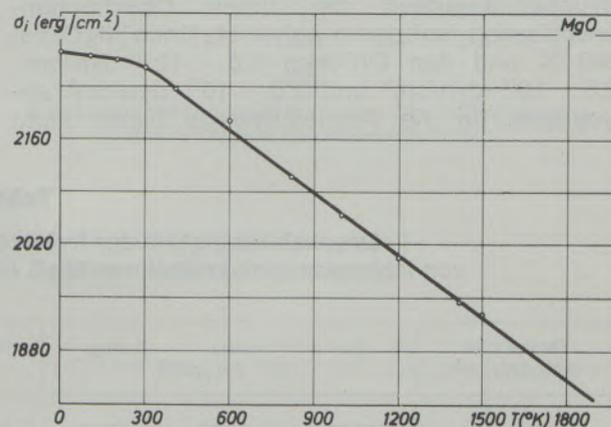


Abb. 1

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinem MgO (average surface free energy; gültig für alle Abbildungen)

Tabelle 1

Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropen MgO-Vielkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₁₂	c ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
0	30,2	9,0	15,80	16,06	2281
100	30,1	9,0	15,75	16,03	2276
200	29,8	9,1	15,70	16,00	2272
300	29,3	9,2	15,60	15,90	2258
400	28,5	9,3	15,45	15,70	2229
600	27,3	9,4	15,12	15,37	2183
800	26,0	9,3	14,80	14,87	2112
1000	25,0	9,3	14,45	14,53	2063
1200	24,0	9,2	14,12	14,13	2006
1400	23,1	9,0	13,80	13,70	1945
1500	22,9	8,9	13,62	13,57	1927

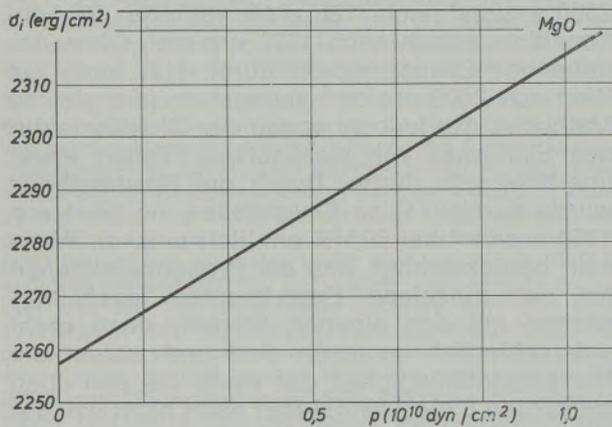


Abb. 2

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen MgO

schließlich wird in Abb. 2 und Tabelle 2 die Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen MgO bei 300 °K und den Drücken 0,0 · 10¹⁰ dyn/cm², 0,5 · 10¹⁰ dyn/cm² und 1,0 · 10¹⁰ dyn/cm² angegeben, für die Vergleichswerte bisher nicht

vorliegen. In der genannten Reihenfolge der Drücke steigt die freie Oberflächenenergie von 2258 erg/cm² über 2286 erg/cm² auf 2316 erg/cm².

In Abb. 3 und Tabelle 3 ist die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen CaO bestimmt bzw. veranschaulicht. Danach sinkt mit steigender Temperatur von 80 °K über 150 °K auf 220 °K die Oberflächenenergie von 1594 erg/cm² über 1576 erg/cm² auf 1558 erg/cm². An Vergleichswerten können 1525 erg/cm² (1723 °K) in der (100)-Ebene des Einzelkristalls genannt werden (16), wobei der Wert aus der Sublimationsenergie bestimmt wurde, weiter 1310 erg/cm² (296 °K), gewonnen aus der Lösungswärme von Pulver (17). Berechnungen nach (18) für 0 °K mit 2850 erg/cm² der (110)-Ebene dürften dagegen etwas zu hoch ausgefallen sein, wenn man solche Werte für die Realstruktur des Vielkristalls übernehmen würde.

Für CoO werden mit Abb. 4 und Tabelle 4 die ersten Werte in dieser Richtung überhaupt vorgelegt. Die Ultraschallmethode ergibt 2471 erg/cm² bei 253 °K, 2570 erg/cm² bei 290 °K und

Tabelle 2

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropem polykristallinen MgO (average surface free energy) bei 300 °K

Druck p in 10 ¹⁰ dyn/cm ²	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	s ₁₁	s ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	s ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
0	29,30	9,200	15,50	4,016	-0,960	6,452	15,90	2258
0,5	29,84	9,235	15,75	3,925	-0,928	6,349	16,10	2286
1,0	30,38	9,270	16,00	3,839	-0,898	6,250	16,31	2316

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropem polykristallinen CaO (average surface free energy)

T (°K)	C ₁₁	C ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	S ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
80	20,90	6,40	7,40	5,587	- 1,310	13,514	11,23	1594
150	20,70	6,30	7,55	5,631	- 1,314	13,245	11,10	1576
220	20,50	6,20	7,70	5,675	- 1,318	12,987	10,97	1558

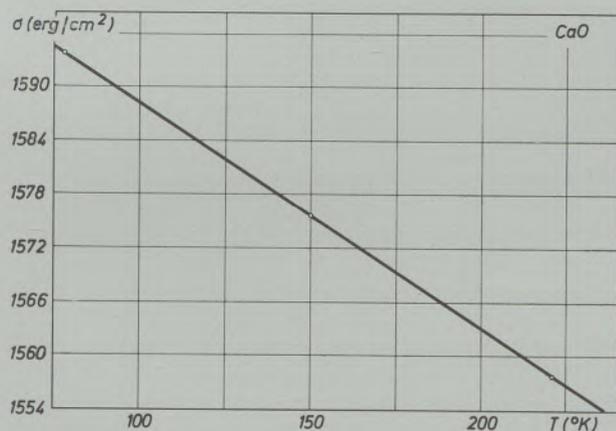


Abb. 3

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen CaO

2611 erg/cm² bei 303 °K. Es zeigt sich damit, daß mit sich steigender Prüftemperatur auch ein Anstieg der freien Oberflächenenergie möglich ist, was auch schon bei Metallen festgestellt werden konnte (z. B. Nb, U). SrO dagegen (vergl. Abb. 5 und Tabelle 5) zeigt mit wachsender Temperatur nur einen durchgehenden Abfall mit Werten von 1261 erg/cm² bei 0 °K, 1243 erg/cm² bei 100 °K, 1204 erg/cm² bei 200 °K und 1146 erg/cm² bei 300 °K. Der Mittelwert von 1645 erg/cm², gebildet aus zwei groben Abschätzungen von (19) und (20) liegt zwar wieder etwas höher als das Ergebnis der eigenen Ultraschallbestimmungen. Man kann aber immer empfehlen, bei nicht ganz gesicherten Hilfsgrößen rein theoretischer Berechnungen dem experimentellen Wert den Vor-

zug zu geben. Außerdem sind die Unterschiede in der gleichen Größenordnung – und damit nach dem bisherigen Stand der Oberflächenenergiebestimmungen – durchaus nicht gravierend.

Ein besonders interessantes Oxid wird durch die Kombination von ZrO₂ mit 8 Mol.-% Y₂O₃ oder auch 12 Mol.-% Y₂O₃ erhalten, wobei das Oxid in die kubisch kristallisierende Form übergeht. Zunächst erhält man im Falle des (ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08} einen Abfall der freien Oberflächenenergie des isotropen vielkristallinen Werkstoffes mit 1793 erg/cm² bei 50 °K, 1789 erg/cm² bei 200 °K und 1783 erg/cm² bei 250 °K. Durch Erhöhung des Gehaltes an Y₂O₃ auf 12 Mol.-% wird zwar die freie Oberflächen-

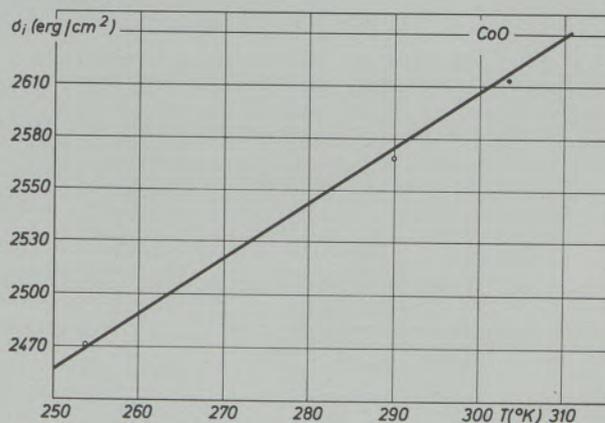


Abb. 4

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen CoO

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropem polykristallinen CoO (average surface free energy)

T (°K)	C ₁₁	C ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	S ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
253	19,53	16,33	8,11	21,472	- 9,778	12,330	17,40	2471
290	21,97	16,17	8,15	12,108	- 5,133	12,270	18,10	2570
303	26,17	14,50	8,32	6,317	- 2,252	12,019	18,39	2611

Tabelle 5

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropem polykristallinen SrO (average surface free energy)

T (°K)	C ₁₁	C ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	S ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
0	18,32	4,16	5,95	5,959	-1,103	16,807	8,88	1261
100	18,00	4,14	5,95	6,078	-1,137	16,807	8,76	1243
200	17,20	4,12	5,95	6,407	-1,238	16,807	8,48	1204
300	16,00	4,10	5,95	6,980	-1,424	16,807	8,07	1146

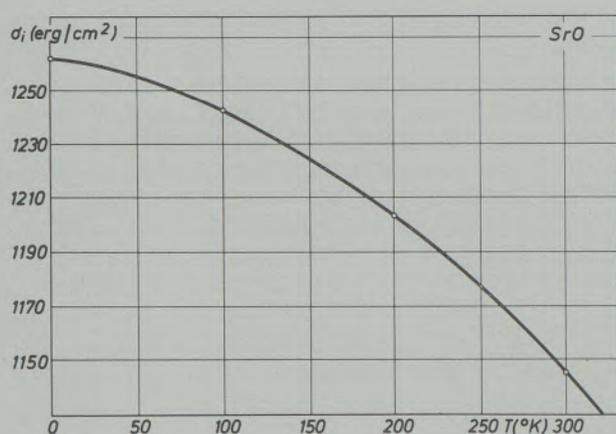


Abb. 5

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie
von isotropem polykristallinen SrO

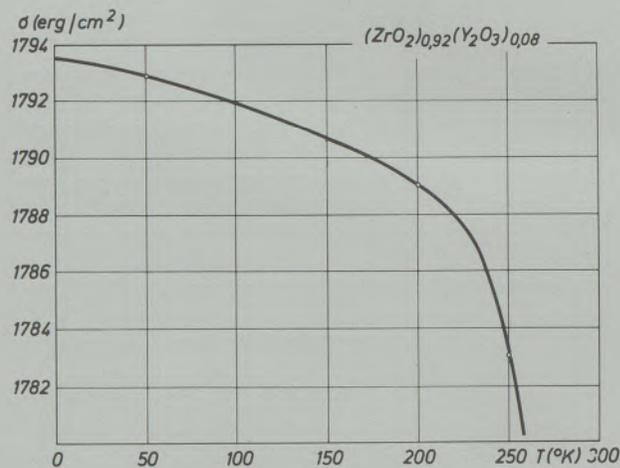


Abb. 6

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie
von isotropem polykristallinen ZrO₂ mit 8 Mol.-% Y₂O₃

Tabelle 6

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen Zr-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	C ₁₁	C ₃₃	C ₄₄	C ₁₂	C ₁₃	S ₁₁	S ₃₃	S ₄₄	S ₁₂	S ₁₃	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
4	15,54	17,25	3,63	6,72	6,46	8,54	7,41	27,55	-2,799	-2,150	9,727	1380
123	15,22	17,02	3,51	6,85	6,48	8,89	7,57	28,49	-3,056	-2,222	9,668	1373
173	14,95	16,87	3,42	6,92	6,49	9,19	7,68	29,24	-3,264	-2,280	9,611	1365
273	14,45	16,55	3,24	7,19	6,53	9,92	7,93	30,86	-3,854	-2,393	9,542	1355
373	13,96	16,23	3,08	7,46	6,54	10,79	8,17	32,47	-4,596	-2,495	9,463	1344
473	13,47	15,91	2,95	7,67	6,56	11,80	8,45	33,90	-5,442	-2,621	9,374	1331
573	13,01	15,59	2,82	7,86	6,58	12,97	8,74	35,46	-6,444	-2,756	9,287	1318
673	12,57	15,26	2,70	7,99	6,59	14,28	9,06	37,04	-7,554	-2,904	9,186	1304
773	12,14	14,93	2,57	8,12	6,59	15,90	9,40	38,91	-8,976	-3,056	9,083	1290
873	11,68	14,60	2,45	8,19	6,58	17,91	9,76	40,82	-10,740	-3,233	8,954	1271
973	11,27	14,25	2,32	8,24	6,56	20,21	10,16	43,10	-12,790	-3,418	8,826	1252
1073	11,08	14,09	2,26	8,34	6,56	22,00	10,35	44,25	-14,492	-3,498	8,789	1248
1133	10,64	13,74	2,01	8,38	6,56	26,04	10,85	49,75	-18,204	-3,743	8,660	1229

Tabelle 7

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropem (ZrO₂) mit 8 Mol.-% und 12 Mol.-% Y₂O₃ im Polykristall (average surface free energy)

T (°K)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂	S ₄₄	K _i	σ_i	% Y ₂ O ₃
	(10 ¹¹ dyn/cm ²)			(10 ⁻¹³ cm ² /dyn)			(10 ¹¹ dyn/cm ²)	(erg/cm ²)	(Mol.-%)
50	20,50	8,70	15,80	6,529	- 1,945	6,329	12,63	1793	8
200	20,40	8,70	15,80	6,580	- 1,967	6,329	12,60	1789	8
250	20,30	8,70	15,70	6,631	- 1,989	6,369	12,57	1783	8
50	22,40	9,70	15,50	6,047	- 1,827	6,452	13,93	1978	12
100	22,30	9,73	15,40	6,102	- 1,854	6,494	13,92	1974	12
200	22,20	9,83	15,40	6,186	- 1,898	6,494	13,95	1981	12
250	22,10	9,85	15,30	6,240	- 1,924	6,536	13,93	1978	12

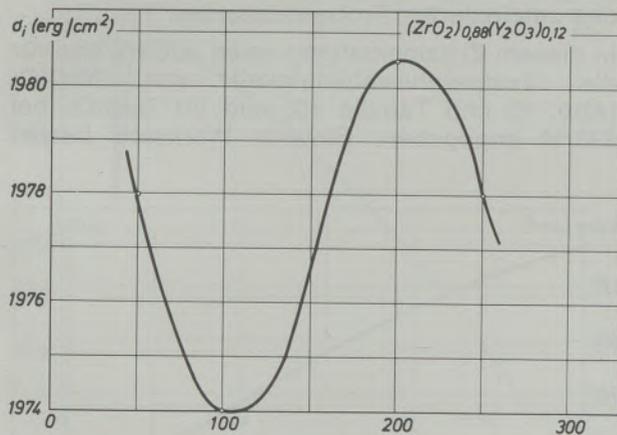


Abb. 7

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen ZrO₂ mit 12 Mol.-% Y₂O₃

energie insgesamt gesehen etwas angehoben, sie verändert sich aber über den ganzen Temperaturbereich von 50 bis 250 °K nur geringfügig (Abb. 6 und 7 sowie Tabelle 7). Zum Vergleich ist die freie Oberflächenenergie des elementa-

ren Zr in Tabelle 6 genannt, die ohne Ausnahme beträchtlich tiefer liegt.

Das bekannte Cu₂O ist bisher noch nicht in dieser Hinsicht untersucht worden, so daß die vorliegenden Ultraschalltestwerte einen ersten An-

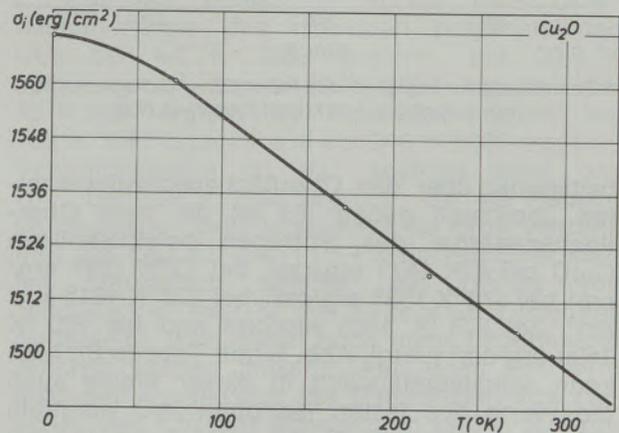


Abb. 8

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen Cu₂O

Tabelle 8

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropem polykristallinen Cu₂O (average surface free energy)

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)
4	12,11	10,54	1,09	43,467	- 20,227	91,743	11,06	1571
73	12,04	10,47	1,11	43,474	- 20,221	90,090	10,99	1561
173	11,86	10,27	1,16	42,958	- 19,936	86,207	10,80	1533
223	11,76	10,16	1,18	42,706	- 19,794	84,746	10,69	1518
273	11,68	10,06	1,20	42,200	- 19,528	83,333	10,60	1505
293	11,65	10,03	1,21	42,203	- 19,525	82,645	10,57	1500

Tabelle 9

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen H₂O(Eis)-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₃₃ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₁₂	c ₁₃	s ₁₁	s ₃₃ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	s ₁₂	s ₁₃	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
257	1,33	1,43	0,60	0,51	100,42	86,17	- 36,57	- 22,77	0,814	115
263	1,31	1,39	0,62	0,44	102,74	84,08	- 42,19	- 19,17	0,779	111
270,5	1,29	1,37	0,61	0,43	104,20	85,08	- 42,86	- 19,26	0,765	109

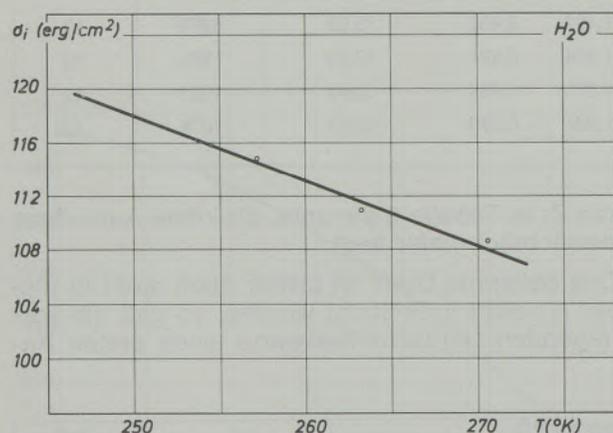


Abb. 9

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie
von isotropem polykristallinem H₂O (Eis)

haltspunkt über das Oberflächenenergieverhalten überhaupt geben. Es ist die freie Oberflächenenergie des isotropen polykristallinen Cu₂O bei 4 °K 1571 erg/cm², bei 73 °K 1561 erg/cm², bei 173 °K 1533 erg/cm², bei 223 °K 1518 erg/cm², bei 273 °K 1505 erg/cm² und bei 293 °K 1500 erg/cm² (vergl. Abb. 8 und Tabelle 8). Man kann selbstverständlich in dieser Weise auch die Werte des festen isotropen H₂O ermitteln (Abb. 9 und Tabelle 9), die mit 115 erg/cm² bei 257 °K, 111 erg/cm² bei 263 °K und 109 erg/cm² bei 270,5 °K gefunden wurde. Bedenkt man, daß

der vor rund drei Jahrzehnten gefundene Wert von Kubelka und Prokschka (21) bei 273,3 °K mit 101 erg/cm² nur um etwa 7 % tiefer liegt, so zeigt sich wiederum die Nützlichkeit derartiger Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit diverser Oxide bei Berücksichtigung der eingangs genannten Voraussetzungen des unrelaxierten Probenzustandes.

In diesem Zusammenhang seien auch Werte für die Temperaturabhängigkeit von NaClO₃ (Abb. 10 und Tabelle 10) und für NaBrO₃ bei 293 °K angegeben. Ersterer Werkstoff besitzt

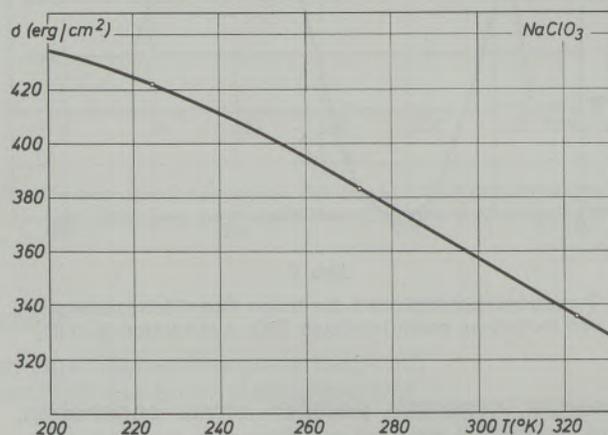


Abb. 10

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie
von isotropem polykristallinem NaClO₃

Tabelle 10

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen NaClO₃-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	s ₁₁	s ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	s ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
223	5,40	1,75	1,15	22,010	- 5,387	86,957	2,97	421
273	5,10	1,50	1,16	22,634	- 5,144	86,207	2,70	383
323	4,75	1,18	1,18	23,362	- 4,649	84,746	2,37	337
403	4,28	1,20	1,08	26,635	- 5,832	92,593	2,23	317
473	3,53	1,09	0,99	33,160	- 7,823	101,010	1,90	270
523	3,39	0,93	0,90	33,449	- 7,201	111,111	1,75	249

Tabelle 11

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropem polykristallinen UO₂ (average surface free energy) und U₄O₉

T (°K)	C ₁₁	C ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	S ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)	
4,2	39,97	12,55	5,85	2,944	- 0,703	17,094	21,69	3080	UO ₂
30,8	39,88	12,69	4,95	2,963	- 0,715	20,202	21,75	3089	
30,81	39,88	12,35	4,95	2,938	- 0,695	20,202	21,53	3057	
40	40,18	12,52	5,30	2,921	- 0,694	18,868	21,74	3087	
70	40,28	12,47	5,59	2,908	- 0,688	17,889	21,74	3087	
150	40,09	12,35	6,20	2,918	- 0,687	16,129	21,60	3067	
240	39,63	12,22	6,40	2,952	- 0,696	15,625	21,36	3033	
300	31,90	12,10	4,10	3,961	- 1,089	24,390	18,70	2655	U ₄ O ₉

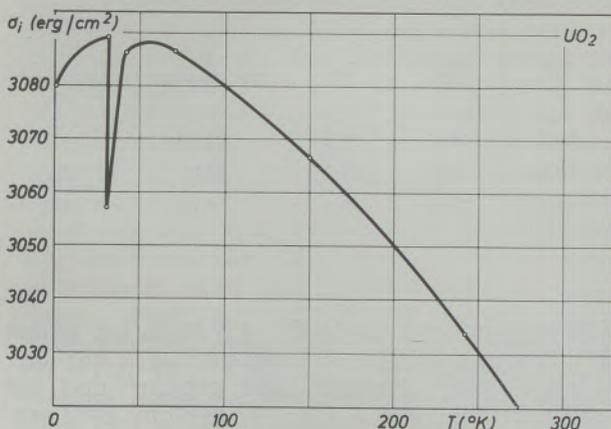


Abb. 11

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen UO₂

eine freie Oberflächenenergie von 421 erg/cm² bei 223 °K, 383 erg/cm² bei 273 °K und 337 erg/cm² bei 323 °K, letzterer bei 293 °K einen Wert von 413 erg/cm².

Mit UO₂ (Abb. 11 und Tabelle 11) wird eine

Substanz gebracht, die sicher bedeutende Relaxationserscheinungen zeigen wird, wobei andererseits die hier durch die Ultraschallmethode ermittelten Werte nach oben hin nicht überschritten werden sollten. Es wird außerdem erstmals die bei 30,8 °K ablaufende Transformation vom Paramagnetismus zum Antiferromagnetismus erfaßt. Es ist die freie Oberflächenenergie des isotropen polykristallinen UO₂ bei 4,2 °K 3080 erg/cm², bei 30,8 °K 3089 erg/cm², bei 30,81 °K 3057 erg/cm², bei 40 °K 3087 erg/cm², bei 70 °K 3087 erg/cm², bei 150 °K 3067 erg/cm² und bei 240 °K 3033 erg/cm². Vergleichsweise ist der analoge Wert des U₄O₉ bei 300 °K 2655 erg/cm². Ob die Relaxationsbeträge dann tatsächlich so groß werden, daß, wie (22) mit der (111)-Ebene von Einkristallen theoretisch ableitet, ein Betrag von 1030 erg/cm² bei 0 °K des relaxierten Zustandes übrigbleibt, wird durch noch mehr Experimente erhärtet werden müssen. Auf jeden Fall wird aber der Absolutwert der Differenzbeträge zwischen den Ultraschalltestwerten und z. B. Kontaktwinkelwerten, hat man erst einmal Dutzende von Werkstoffen so untersucht, von besonde-

Tabelle 12

Freie Oberflächenenergie isotroper polykristalliner oxidischer Verbindungen (average surface free energy) bei Raumtemperatur

Verbindung	T (°K)	C ₁₁	C ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	C ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
Cr ₂ FeO ₄	293	32,25	14,37	11,67	20,33	2887
Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	293	27,30	10,60	9,70	16,17	2296
ThO ₂	300	36,70	10,60	7,97	19,30	2741
Mg(H ₂ O) (BrO ₃) ₂	300	1,93	0,99	0,80	1,30	185
Bi ₄ (GeO ₄) ₃	293	11,58	2,70	4,36	5,66	803
MgO · 2,6 Al ₂ O ₃ (p = 0,5 · 10 ¹⁰ dyn/cm ²)	300	30,14	15,60	15,84	20,45	2903

Tabelle 13

Freie Oberflächenenergie isotroper hexagonaler Polykristalle von Oxiden
(average surface free energy)

Verbindung	c_{33}	c_{13}	T (°K)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K_i	σ_i
				(10 ¹¹ dyn/cm ²)			(10 ¹¹ dyn/cm ²)	(erg/cm ²)
BeO	24,80	6,95	300	28,20	9,94	6,86	14,244	2023
BaTiO ₃	18,90	7,10	293	16,80	7,82	5,46	10,720	1522
(+ 5 % CaTiO ₃)	16,90	8,00	293	17,41	7,93	4,74	11,061	1570
ZnO	21,09	10,51	293	20,96	12,11	4,25	14,356	2038
SiO ₂	10,70	3,20	873	11,84	1,90	3,58	5,664	804

Tabelle 14

Freie Oberflächenenergie isotroper tetragonaler und trigonaler Polykristalle
von Oxiden (average surface free energy)

Oxid	T (°K)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	c_{13}	c_{33}	c_{66}	K_i	σ_i
		(10 ¹¹ dyn/cm ²)						(10 ¹¹ dyn/cm ²)	(erg/cm ²)
TiO ₂	293	28,0	18,0	12,0	14,0	46,0	16,0	21,29	3056
Al ₂ O ₃	293	49,0	16,5	14,5	11,3	49,0	16,2	25,01	3565
Fe ₂ O ₃	293	24,2	5,5	8,5	1,6	22,8	9,3	9,80	1392

rem Interesse u. a. als spezifischer Ausdruck der Auswirkung der Relaxationszeit t werden. In Tabelle 12 sind kubisch kristallisierende Oxide bzw. deren Verbindungen genannt, in Tabelle 13 hexagonale und in Tabelle 14 tetragonale und trigonale. Bei 293 °K erhält man damit für die freie Oberflächenenergie des isotropen polykristallinen Cr₂FeO₄ einen Wert von 2887 erg/cm², bei 293 °K für Fe₃O₄ einen Wert von 2296 erg/cm², für ThO₂ bei 300 °K von 2741 erg/cm², für Mg(H₂O)₆(BrO₃)₂ bei 300 °K von 185 erg/cm², für Bi₄(GeO₄)₃ bei 293 °K von

803 erg/cm² und für MgO · 2,6 Al₂O₃ bei einem Druck von $p = 0,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2873 erg/cm², $p = 0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2903 erg/cm² und bei einem Druck von $p = 1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2932 erg/cm².

BeO (Tabelle 13) besitzt bei 300 °K einen Wert von 2023 erg/cm², BaTiO₃ + 5 % CaTiO₃ bei 293 °K einen Wert von 1570 erg/cm², BaTiO₃ allein einen Wert von 1522 erg/cm². Die freie Oberflächenenergie des isotropen polykristallinen ZnO ist bei 293 °K 2038 erg/cm², des SiO₂ bei 873 °K 804 erg/cm². TiO₂ (Tabelle 14) besitzt einen Wert von 3056 erg/cm² (293 °K), Al₂O₃ von 3565 erg/cm² und Fe₂O₃ von 1392 erg/cm² (beide bei 293 °K).

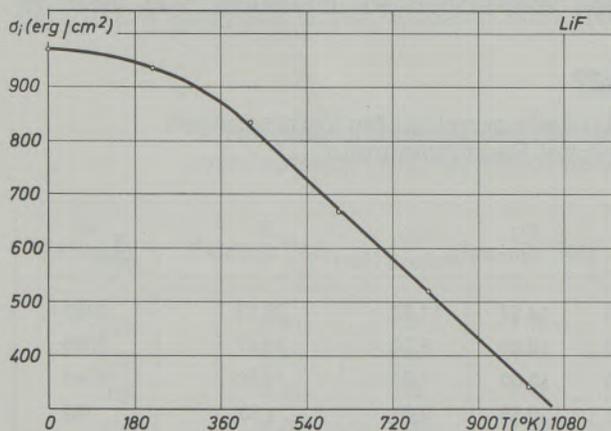


Abb. 12

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen LiF

3. Freie Oberflächenenergie von Salzen

Es seien wegen des Allgemeininteresses einer geschlossenen Darstellung der Salze, insbesondere der Alkalihalogenide, auch hierzu noch Resultate angefügt, die zu einer wesentlichen Verbreiterung der Werkstoffbasis, wie gewünscht, führen, die in (6) noch relativ eng ist. Zunächst ist in Abb. 12 und Tabelle 15 die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen LiF erfaßt. Bei 0 °K beträgt sie danach 970 erg/cm², bei 1000 °K z. B. 326 erg/cm². Der Wert von 1015 erg/cm², gewonnen durch (12) nach der „double cantilever method“, führt in diesen Bereich

Tabelle 15

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen LiF-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	s ₁₁	s ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	s ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
0	12,50	4,00	6,48	9,469	-2,296	15,432	6,83	970
200	11,70	4,00	6,38	10,350	-2,637	15,674	6,57	933
400	9,90	3,80	6,15	12,834	-3,560	16,260	5,83	828
600	7,90	3,10	5,71	16,253	-4,580	17,513	4,70	667
800	6,10	2,40	5,30	21,076	-5,951	18,868	3,63	515
1000	4,30	1,30	4,90	27,053	-6,280	20,408	2,30	326

(77 °K), die 2287 erg/cm² nach (20) erscheinen (T = 0 °K) überhöht. Der gleiche Autor (20) gibt neben diesem seinem theoretischen Wert auch noch 576 erg/cm² bei 77 °K an, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß alle bisher genannten Vergleichswerte sich auf die (100)-Ebene beziehen. Sieht man deshalb hier einmal von der Richtungsabhängigkeit der freien Oberflächenenergie ab und unterstellt der Ultraschallmethode, daß sie die bisher besten Vergleichswerte mit den analogen Werten des flüssigen Aggregatzustandes gibt, dann sollten die Ultraschallwerte nicht überschritten werden, wobei diese „fresh surface“-Resultate dann durch Relaxationserscheinungen u. ä. im Sinne von (9), (10), (23), (24) nur noch Abminderungsbeträge erfahren können. Die 2287 erg/cm² nach (20) wären danach unbrauchbar. Für RbF (Tabelle 16) erhält man durch die Ultraschallmethode bei 300 °K 393 erg/cm². Dieses Ergeb-

nis liegt zwischen den 427 erg/cm² (0 °K) der (100)-Ebene nach (22) und den 380 erg/cm² (0 °K) der (110)-Ebene nach (22). PbF₂ (Tabelle 17) hat bei 300 °K einen Wert von 868 erg/cm², das in der Nähe der 900 erg/cm² (298 °K) nach (25) zu liegen kommt.

In Tabelle 18 und Abb. 13 ist über einen weiten Temperaturbereich NaF untersucht worden. Für 0 °K erhält man 724 erg/cm², für 900 °K 475 erg/cm². Diese Ergebnisse liegen innerhalb des Schwankungsbereiches einzelner bisher bekannt gewordener Oberflächenenergie- bzw. -spannungswerte (1443 erg/cm² der (110)-Ebene, 1031 erg/cm² der (100)-Ebene, aber auch 216 erg/cm² der (100)-Ebene und 555 erg/cm² der (110)-Ebene) der Autoren (26), (22), (20), der jedoch wieder sehr groß ist. KF (Tabelle 19 und Abb. 14) zeigt verminderte Werte mit 487 erg/cm² bei 0 °K und 449 erg/cm² bei 300 °K. In (26) wird ein Wert von 483,1 erg/cm², in (22)

Tabelle 16

Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von RbF-Vielkristallen (Isotropiewerte),
ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	s ₁₁	s ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	s ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
300	5,52	1,40	0,93	20,188	-4,084	107,527	277	393

Tabelle 17

Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropen PbF₂-Vielkristallen
bei Raumtemperatur, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	s ₁₁	s ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	s ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
300	8,88	4,72	2,45	17,845	-6,193	40,816	6,11	868

Tabelle 18

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen NaF-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
0	10,80	2,25	2,91	5,10	724
100	10,63	2,28	2,89	5,06	719
200	10,29	2,30	2,86	4,96	704
300	9,75	2,38	2,82	4,84	687
400	9,09	2,41	2,74	4,63	657
500	8,50	2,40	2,68	4,43	629
600	7,79	2,36	2,60	4,17	592
700	7,28	2,25	2,52	3,93	558
800	6,76	2,12	2,46	3,67	521
900	6,20	1,92	2,36	3,35	475

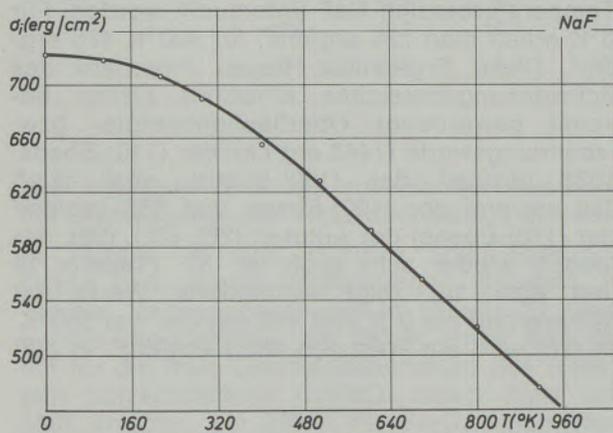


Abb. 13

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie
von isotropem polykristallinen NaF

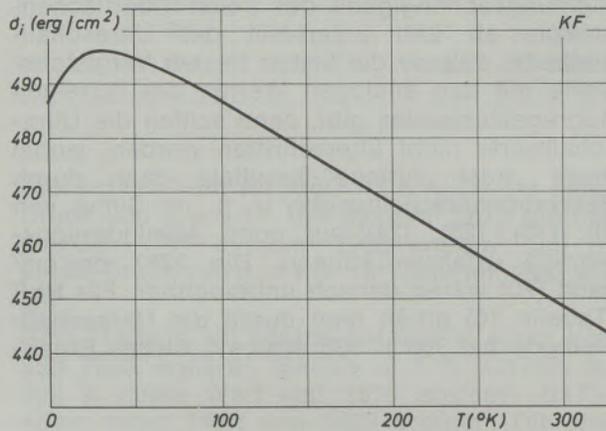


Abb. 14

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie
von isotropem polykristallinen KF

Tabelle 19

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen KF-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
4,2	7,595	1,373	1,293	3,447	487
20	7,581	1,438	1,293	3,486	495
140	6,963	1,467	1,277	3,362	477
260	6,642	1,528	1,260	3,299	468
300	6,500	1,500	1,252	3,166	449

Tabelle 20

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropen CaF₂-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
0	17,35	5,10	3,64	9,18	1302
100	17,20	5,05	3,58	9,10	1292
200	16,90	5,00	3,48	8,97	1273
300	16,65	4,95	3,38	8,85	1256
400	16,30	4,75	3,28	8,60	1221
500	16,00	4,55	3,16	8,36	1187
600	15,60	4,40	3,03	8,13	1154
700	15,30	4,25	2,91	7,93	1126

ein Wert von 484 erg/cm² und 423 erg/cm² jeweils für die (111)-, (100)- und (110)-Ebenen bei 0 °K genannt, die sehr gut mit dem eigenen Wert

übereinstimmen. CaF₂ zeigt bei 0 °K (Tabelle 20 und Abb. 15) einen Betrag von 1302 erg/cm² und bei 700 °K einen Betrag von 1126 erg/cm². Damit sind die 2500 erg/cm² nach (25) doch wohl um Wesentliches zu hoch (303 °K, gewonnen durch „dissolution-method“). Die 1100 erg/cm² in der (111)-Ebene nach (11) bei 0 °K oder die 1081 erg/cm² der (110)-Ebene nach (22) entsprechen den eigenen Resultaten besser, obwohl sie theoretisch fundiert bzw. ermittelt wurden.

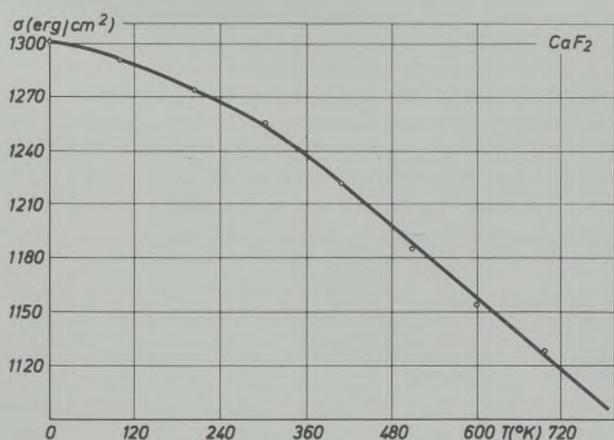


Abb. 15

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen CaF₂

Abschließend zu diesem Komplex sind in Abb. 16 und 17 (bzw. Tabelle 21 und 22) noch mit AgCl und AgBr zwei Silberhalogenide genannt. Die freie Oberflächenenergie variiert bei AgCl zwischen 734 erg/cm² (0 °K) und 269 erg/cm² (730 °K), bei AgBr zwischen 579 erg/cm² (293 °K) und 219 erg/cm² (683 °K). Da tabellarische Zusammenstellungen für die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von CsCl, KI, NaI, KBr, NaBr, NaCl und CsBr (abgesehen von der Skizzierung der Verläufe in (6)) noch fehlen, sind diese Werte in Tabelle 23 übersichtlich zusammengestellt.

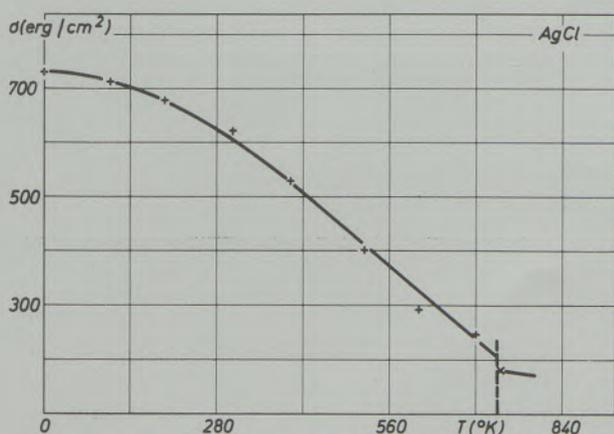


Abb. 16

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen AgCl

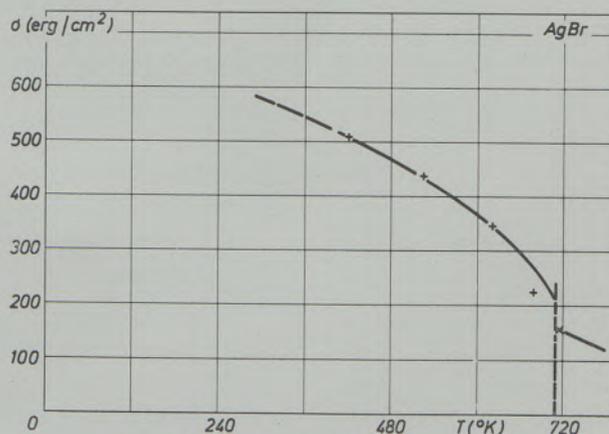


Abb. 17

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen AgBr

Tabelle 21

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen AgCl-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
	7,50	4,00	0,690	5,17	734
100	7,15	3,95	0,675	5,02	713
200	6,50	3,80	0,650	4,70	667
300	5,95	3,60	0,625	4,38	622
400	5,00	3,05	0,600	3,70	525
500	3,95	2,25	0,570	2,83	400
600	2,90	1,65	0,520	2,07	294
700	2,25	1,50	0,440	1,75	248
730	2,10	1,60	0,380	1,90	269

4. Druckabhängigkeit von Halogeniden

Mit diesem Gebiet wird gänzlich in Neuland vorgestoßen, da Vergleichswerte völlig fehlen. Es werden deshalb hier in Tabelle 24 die Zahlenwerte für eine Reihe bekannter Verbindungen zusammengestellt und in den Abb. 18 a bis 18 f veranschaulicht (Prüftemperatur 300 °K). Bei CsCl beträgt die Erhöhung der freien Oberflächenenergie des isotropen polykristallinen Werkstoffes rund 15 % bei der Druckerhöhung von $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² auf $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm², bei NaBr nur 9,3 %, bei CsBr 14,1 %, bei KBr 14,7 %, bei NaI 14,3 %, bei KI nur 12,7 %. Verglichen mit der Erhöhung der freien Oberflächenenergie des isotropen polykristallinen MgO bei 300 °K durch diesen Druckunterschied (von 2286 erg/cm² auf 2316 erg/cm², das sind 1,3 %), sind die Betragsänderungen natürlich bedeutend, nämlich rund das Zehnfache des Oxides.

5. Stellung von Näherungslösungen und Indirektmethoden

Diese Fragen, in (6) bereits angeschnitten, sollen jetzt hinsichtlich Näherungsgleichungen,

näherungsweise Angabe von Proportionalitätsfaktoren bzw. Konstanten (z. B. „Konstante k“ der Gleichung $\sigma_i = k \cdot K_i$ nach (6)) erörtert werden. Denn wir kennen den vielfältigen Nutzen der bisher in der Literatur erschienenen Näherungsgleichungen, sei es bei der Bestimmung von Zahlenwerten für den linearen Ausdehnungskoeffizienten nach der Beziehung $\alpha = f$ (E-Modul) (27) oder nach $\alpha = f(T_s)$, wobei T_s die Schmelztemperatur ist (27), oder bei der Bestimmung der Debye-Temperatur $\Theta = f$ (E-Modul) und anderer Größen (28), der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ als Funktion des elektrischen Widerstandes ζ usw. Stellvertretend für alle diese Arbeiten ist als kompetenteste Vertreter wohl die Beziehung von H a n e m a n und G a t o s (29) mit $\alpha \approx k \cdot \beta_0$ (linearer Ausdehnungskoeffizient als Funktion der isothermen Kompressibilität) zu nennen, auf die weiter unten noch speziell eingegangen werden soll. Grundsätzlich kann man sich aber in allen diesen Fällen nun eine erste Frage stellen: Gelten die Proportionalitätsfaktoren dieser Näherungsgleichungen bzw. die Konstanten k nur für einen bestimmten Werkstoff bzw. Werkstofftyp oder können bestimmte größere Werkstoffarten bzw. Elemente, Legierung und Verbindungen in einem k-Wert zusammengefaßt werden?

Tabelle 22

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen AgBr-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	s ₁₁	s ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	s ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
293	5,63	3,30	0,720	31,338	- 11,581	138,889	4,08	579
423	4,88	2,97	0,672	37,985	- 14,371	149,254	3,61	513
523	4,10	2,66	0,634	49,835	- 19,610	158,730	3,14	446
633	2,80	2,18	0,581	112,182	- 49,108	172,414	2,39	339
683	1,89	1,37	0,540	135,405	- 56,903	185,185	1,54	219

Tabelle 23 a

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

	T (°K)	C ₁₁	C ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂ (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	S ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
CsCl	293	3,66	0,88	0,81	30,131	- 5,840	123,457	1,81	257
	473	3,35	0,73	0,64	32,375	- 5,793	156,250	1,60	227
	723	2,80	0,50	0,41	37,757	- 5,721	243,902	1,27	180
NaBr	4	4,80	0,98	1,07	22,383	- 3,795	93,458	2,25	320
	80	4,65	0,99	1,06	23,243	- 4,080	94,340	2,21	314
	240	4,15	1,00	1,01	26,584	- 5,162	99,010	2,05	291
	300	3,97	1,00	1,00	28,030	- 5,640	100,000	1,99	283
NaI	180	3,36	0,83	0,75	32,991	- 6,535	133,333	1,67	237
	260	3,13	0,90	0,73	36,657	- 8,186	136,986	1,64	233
	300	3,02	0,87	0,72	38,011	- 8,501	138,889	1,59	226
	4,2	3,76	0,80	0,78	28,741	- 5,042	128,205	1,79	254
	50	3,70	0,81	0,78	29,334	- 5,268	128,205	1,77	251
NaCl	4	5,73	1,04	1,33	18,483	- 2,839	75,188	2,60	369
	80	5,65	1,07	1,33	18,835	- 2,999	75,188	2,60	369
	230	5,08	1,13	1,30	21,419	- 3,897	76,923	2,45	348
	300	4,87	1,19	1,27	22,714	- 4,460	78,740	2,42	344
	400	4,50	1,29	1,25	25,477	- 5,676	80,000	2,36	335
	600	3,80	1,33	1,18	32,151	- 8,335	84,746	2,15	305
	800	3,10	1,16	1,09	40,514	- 11,032	91,743	1,81	257
	1000	2,40	0,96	1,00	54,012	- 15,432	100,000	1,44	204
KI	4,2	3,38	0,22	0,37	29,823	- 1,823	270,270	1,27	180
	200	2,96	0,39	0,37	34,853	- 4,085	270,270	1,25	178
	300	2,71	0,45	0,37	38,732	- 5,516	270,270	1,20	170

Diese Frage kann man so beantworten, daß der geforderte Genauigkeitsgrad bzw. der Gebrauch des k-Wertes sicher von den Resultaten abhängen wird, die bisher mit Direktmethoden u. ä. m. angesichts eines bestimmten Standes auf dem jeweiligen Forschungsgebiet erreicht worden sind, und auch vom Aufwand der k-Bestimmung. Nimmt man gleich das Beispiel der indirekten näherungsweise Bestimmung von Zahlenwerten der freien Oberflächenenergie fester Werkstoffe, dann wissen wir, daß in der Regel Schwankungen bis zu 100%, ja bis zu 1000% und mehr möglich sind, für eine Vielzahl von wichtigen Substanzen (z. B. Uran, Columbium, Thorium, Antimon, Selen, Tellur, Indium, Palladium, Rhenium, Ruthenium, AgBr, AgCl, NH₄Cl usw.) überhaupt noch keine Werte vorliegen u. a. m., so daß hier zunächst mit k-Werten gearbeitet werden kann, die sicher für

eine große Anzahl von Werkstoffen zu brauchbareren Näherungswerten als den bisherigen führten, ja, wobei die Konstante k überhaupt zum ersten Male die Möglichkeit bietet, bei vielen Werkstoffen einen ersten Oberflächenenergiewert zu haben. In diese Situation ist die Form des Gebrauches von $k = 142$ (cm) nach (6) einzuordnen. Man ist sich natürlich schon hier bewußt, daß die Aufspaltung eines solchen k-Wertes mit Zuordnung eines neuen k_1 -Wertes z. B. für kfz. Metalle, eines neuen k_2 -Wertes z. B. für krz. Metalle usw. zu genaueren Werten führen wird, wobei dann aber sicher auch wieder innerhalb der Gruppe der kfz. Metalle Ausnahme-k-Werte bestehen werden bzw. wieder weitere Gruppen von k-Werten existieren werden, die verfeinerten Ansprüchen genügen werden etc. Haneman und Gato u. a. haben ja hier schon ein Beispiel gegeben (29), und man macht

Tabelle 23 b

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

	T (°K)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
CsBr	0	3,39	1,05	1,02	1,83	260
	100	3,28	1,01	0,94	1,77	251
	200	3,17	0,93	0,84	1,68	239
	300	3,06	0,85	0,75	1,59	226
	400	2,95	0,78	0,66	1,50	213
	500	2,81	0,71	0,57	1,41	200
	600	2,63	0,64	0,48	1,30	184
	700	2,44	0,56	0,38	1,19	169
	780	2,30	0,43	0,33	1,05	149
KBr	300	3,43	0,58	0,512	1,53	217
	400	3,24	0,61	0,498	1,49	212
	500	2,90	0,67	0,484	1,41	200
	600	2,68	0,72	0,469	1,37	195
	700	2,38	0,73	0,454	1,28	182
	800	2,18	0,72	0,438	1,21	172
	900	1,80	0,68	0,422	1,05	149
	1000	1,58	0,59	0,406	0,92	131

Tabelle 24

Druckabhängigkeit der Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

	T (°K)	p (10 ¹⁰ dyn/cm ²)	c ₁₁	c ₁₂ (10 ¹¹ dyn/cm ²)	c ₄₄	K _i (10 ¹¹ dyn cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
CsCl	300	0,5	3,98	1,15	0,99	2,09	295
	300	1,0	4,34	1,41	1,16	2,39	339
NaBr	300	0,5	4,53	1,12	1,02	2,259	321
	300	1,0	5,09	1,21	1,04	2,470	351
NaI	300	0,5	3,62	1,00	0,764	1,87	266
	300	1,0	4,21	1,11	0,794	2,14	304
KI	300	0,5	3,37	0,52	0,36	1,47	219
	300	1,0	4,00	0,61	0,35	1,74	247
CsBr	300	0,5	3,37	1,08	0,92	1,84	261
	300	1,0	3,67	1,31	1,09	2,10	298
KBr	300	0,5	4,11	0,66	0,49	1,81	257
	300	1,0	4,75	0,74	0,47	2,08	295

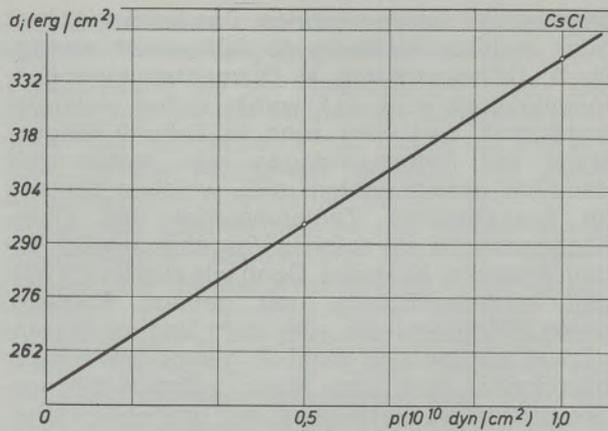


Abb. 18 a

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen CsCl

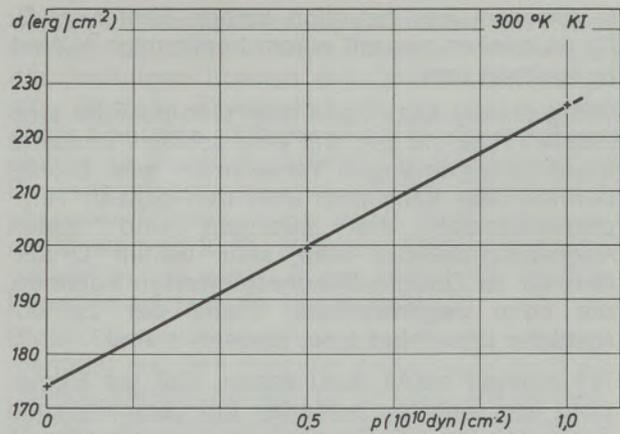


Abb. 18 b

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen KI

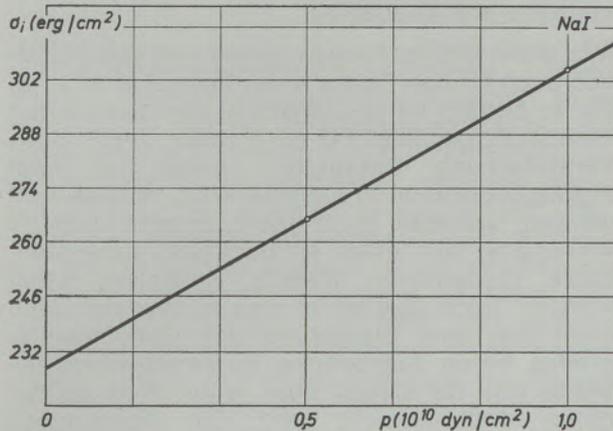


Abb. 18 c

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen NaI

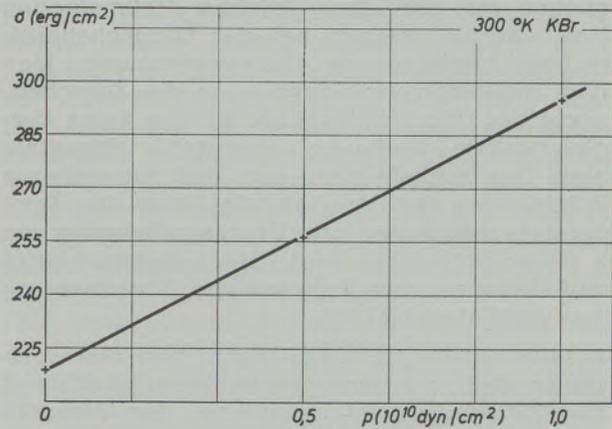


Abb. 18 d

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen KBr

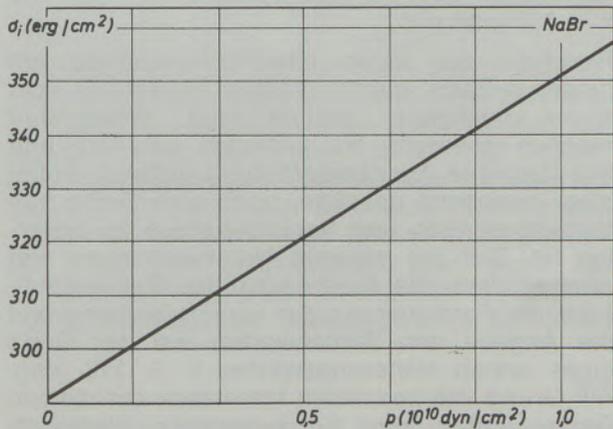


Abb. 18 e

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen NaBr

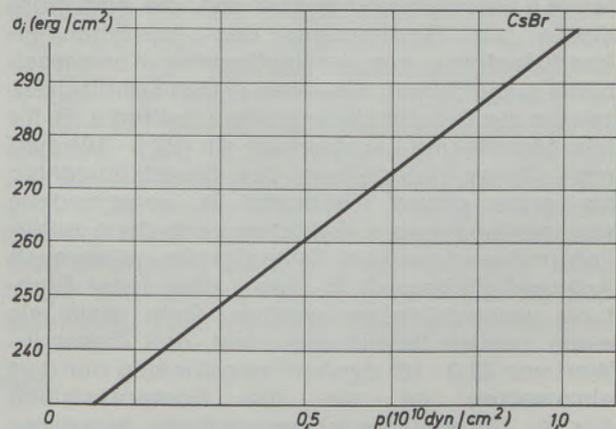


Abb. 18 f

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von isotropem polykristallinen CsBr

in unserem Fall natürlich keinen Fehler, z. B. für Aluminium nur mit einem bestimmten k -Wert zu rechnen usw.

Völlig analog dazu kann man sich deshalb eine zweite Frage stellen: Gilt eine solche Konstante k nur für einen engen Temperatur- oder Druckbereich oder kann man über den ganzen Temperaturbereich des flüssigen und festen Aggregatzustandes oder sehr weiten Druckbereich zu Oberflächenenergiewerten kommen, die beim gegenwärtigen Stand der Zahlenresultate brauchbar bzw. förderlich sind?

Wir können heute dazu sagen, daß die Benutzung des gleichen k -Wertes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken erwiesenermaßen in vielen Fällen selbst über extrem weite Temperaturbereiche hin zu brauchbaren Resultaten führt. Nehmen wir als Beispiel die Temperaturabhängigkeit des Germaniums (30). Sowohl die Zahlenwerte im Bereich des absoluten Nullpunktes (verglichen mit den Ergebnissen des cleavage-technic) als auch die im flüssigen Zustand (verglichen mit den dort üblichen Meßmethoden bzw. -werten) zeigen bei der Ultraschallprüftechnik befriedigende Übereinstimmung. Man darf annehmen, daß dann auch die Zwischenwerte der Ultraschalltechnik, für die keine Vergleichswerte vorliegen, diskutabile Resultate sind. Das schließt nicht aus, daß zur weiteren Präzisierung der Resultate die Frage des Temperaturkoeffizienten bzw. Druckkoeffizienten von k näher untersucht wird. Der Aufwand hierfür muß dabei mit dem Aufwand von Direktmessungen verglichen werden.

Zusammenfassend hierzu kann man also feststellen, daß Anforderungen an Genauigkeitsgrad der Näherungsgleichungen bzw. der Vernachlässigungsgrad von Einflußgrößen im Hinblick auf die spezifische Leistungsfähigkeit der Formel u. a. aus der Situation des tatsächlichen Zahlenreservoirs zu beurteilen ist.

Ein klassisches Beispiel für die Verfeinerung von Gleichungen für Näherungslösungen dieser Art durch begrenzte Gültigkeit von k -Werten bieten H a n e m a n und G a t o (29), die eine Konstante zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten α aus der isothermen Kompressibilität β_0 benötigen. Als einen ersten Schritt grenzen sie zur Differenzierung einen k_1 -Wert z. B. für kfz. Metalle und Legierungen ein ($22,9 \cdot 10^6$ dyn/cm²). Diese Unterteilung der Grundkonstanten als erste grobe Näherung in verschiedene werkstoffbedingte k_i -Faktoren kann dann natürlich (mit wachsendem Genauigkeits-, aber auch Aufwendigkeitsgrad) in dieser oder jener Richtung weitergetrieben werden. Gato stellt als einen zweiten Schritt dann fest, daß dieser k_1 -Wert von $22,9 \cdot 10^6$ dyn/cm² zweckmäßig nur dort einzusetzen ist, wo die Kompressibilität $\beta_0 < 7 \cdot 10^{13}$ cm²/dyn ist und daß alle derartigen Näherungsgleichungen in Temperaturregionen mit Anomalien (z. B. nahe Curiepunkt, Ordnungsumwandlungen, Bindungswechsel) nicht

angewendet werden können. Das kann in dieser oder anderer Richtung so fortgesetzt werden (z. B. Differenzierung in Diamantstrukturtypen, Ionenkristalle u. ä. m.), wurde sicher vielerorts angewandt und wird auch in Zukunft Gegenstand von Untersuchungen sein, wobei man natürlich darauf achten muß, welchen Umfang an brauchbarem Zahlenmaterial der Oberflächenenergie ein solches Vorgehen tatsächlich dem Praktiker beschert. Denn wir wissen (5), (6), daß hochqualifizierte und genaue Formeln, deren Hilfskonstanten aber mehr und mehr kompliziert wurden und wirklich genau nur schwer bestimmbar sind, vom Autor natürlich mit großer Sicherheit, verglichen mit größeren Näherungslösungen, genannt werden können. Nach Einsetzung der z. T. recht unsicheren Hilfskonstanten ergeben sich dann aber nicht nur recht zweifelhafte Werte, sondern umfangmäßig so wenig, daß andere Näherungslösungen sowohl genauere Zahlenresultate als auch wesentlich mehr Werte bieten konnten, obwohl man von verschiedenen Annahmen (z. B. Temperaturkonstanz von k) ausging.

Alle diese Betrachtungen gelten selbstverständlich auch für den Faktor k der Formel $\sigma_i = k \cdot K_i$ (6). Er beträgt für die Mehrzahl der diskutierten Werkstoffe genähert 142 (cm), wobei durch diese Vereinfachung bekanntlich nicht nur zwei Aggregatzustände in einem k -Wert repräsentiert werden, sondern auch recht unterschiedliche Werkstoffe, wie festes Ar, Stickstoff, Sauerstoff, Salze, Legierungen, Metalle, Halbleiter, erfaßt werden. Nach obigem ist also zu erwarten, daß auch hier eine Steigerung des Genauigkeitsgrades durch Aufspaltung in verschiedene k_i -Werte (die für diesen oder jenen Werkstofftyp gültig sind) erreicht wird. Die Konsequenz eines solchen Vorhabens ist die Sammlung solcher werkstofffixierter k_i -Werte. Im vergangenen Jahrzehnt sind diese zu einem guten Teil vom Autor auch erfaßt worden, das Ziel in der gegebenen Ausgangssituation lag aber hierbei vor allem in der Auffindung extrem abweichender k -Werte, wie das z. B. beim Sonderfall der Ia-Gruppe des Periodensystems ist, für die $k = 367$ (cm) gilt.

Resultate zur freien Oberflächenenergie auf dieser k_i -Basis wurden bereits früher (30) vom Autor publiziert. Helium und Wasserstoff machen ebenfalls mit k -Werten von 272 und 248 (cm) ihre Ausnahmestellung geltend, wobei also, insgesamt gesehen, noch eine Reihe von Verbesserungen und Veränderungen zu erwarten ist. Ziel der eigenen Untersuchungen war aber letztlich die Fundierung des Regelverhaltens, die Formulierung der Grundgleichung und die Angabe von Zahlenwerten auf der Basis eines ersten Näherungswertes $k = 142$ (cm). Auf Grund von speziellen Interessen auf diesem Gebiet sollen aber für besondere Werkstoffgruppen und Sonderfälle, wie z. B. der Temperaturabhängigkeit und der Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie des Li, K, Cs, Rb usw.,

die Zahlenwerte und speziellen k_i -Resultate noch zur Verwertung dargeboten werden.

Abschließend sei ein Gedanke zur Frage der Oberflächenenergie bestimmter kristallographischer Ebenen gebracht, der schon deshalb am Platz ist, weil Relationen zwischen den Isotropiewerten der Oberflächenenergie und der in bestimmten Ebenen gesucht und Zahlenmaterial gegeneinander abgeschätzt wird. Wir wissen, daß z. B. die Ultraschalltechnik, die „zero-creep-technic“ u. a. Isotropiewerte ergaben. Nun stehen diesen Isotropiewerten (Werten des isotropen Werkstückes) die Anisotropiewerte der Oberflächenenergie gegenüber. Man sagt, die Oberflächenenergie in der (110)-Ebene oder in der (100)-Ebene oder in der (111)-Ebene desselben Prüfkörpers besitzt andere Werte; die Oberflächenenergie ist anisotrop. Ehe man nun aber darangeht, die Anisotropiewerte mit Isotropie-

werten zu vergleichen, ist zumindest die Frage erlaubt, ob denn in verschiedenen Richtungen der jeweiligen Ebenen die Oberflächenenergie eine isotrope Eigenschaft ist. Es ist dringend, diese bisherige stillschweigende Annahme erst einmal zu beweisen (Hochvakuumversuche mit Randwinkelbestimmungen auf den Ebenen aufsitzen der Tropfen u. ä.), wobei auch daran gedacht werden kann, daß die Randwinkeländerungen in der einen Ebene mit ganz anderen Perioden erfolgen als in der anderen.

Bieten diese und andere Fragen dem Experimentator auf dem Feld der Anisotropie noch ein reiches Betätigungsfeld, so ist etwa analog dazu bei den Ultraschalltestwerten als Isotropiewerte die Arbeit auf dem Gebiet noch unberücksichtigter Relaxationskorrekturen („displacement and polarization“), oberflächlicher Seggregation bei Legierungen usw. zu sehen.

Zusammenfassung

Es wird die freie Oberflächenenergie isotroper polykristalliner Oxide u. a. Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck durch die „sonic-ultrasonic-method“ bestimmt, damit Werte in unrelaxiertem Werkstoffzustand („fresh surface“ im Sinne der Spaltmethode für die Relaxationszeit $t = 0$), frei von Deformationen der oberflächlichen Schichten, Konzentrationsverschiebungen, Teilchenanlagerungen etc., wodurch ebenfalls eine gute Vergleichsbasis mit den Werten des flüssigen Aggregatzustandes ohne Methodenwechsel gegeben ist. Unter diesen Voraussetzungen sind die vorliegenden Ultraschalltestwerte in der Regel obere Grenzwerte, für die sich durch Relaxationsvorgänge etc. nur noch spezifische Abminderungsbeträge ergeben können. In einzelnen erhält man z. B. für MgO die Werte 2281, 2276, 2272, 2258, 2229, 2183, 2112, 2063, 2006, 1945, 1927 (alle in erg/cm^2) für 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1500 (alles in $^\circ\text{K}$). Eine Drucksteigerung bei 300 $^\circ\text{K}$ von $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm^2 auf $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm^2 führt zu einer Erhöhung von 2286 erg/cm^2 auf 2316 erg/cm^2 (um 1,3 %). Ebenfalls ein Abfall ergibt sich bei CaO mit 1594 erg/cm^2 (80 $^\circ\text{K}$), 1576 erg/cm^2 (150 $^\circ\text{K}$) und 1558 erg/cm^2 (220 $^\circ\text{K}$). Für CoO ergibt sich ein Anstieg von 2471 erg/cm^2 (253 $^\circ\text{K}$) über 2570 erg/cm^2 (290 $^\circ\text{K}$) auf 2611 erg/cm^2 (303 $^\circ\text{K}$). SrO besitzt Werte von 1261 erg/cm^2 (0 $^\circ\text{K}$), 1243 erg/cm^2 (100 $^\circ\text{K}$), 1204 erg/cm^2 (200 $^\circ\text{K}$) und 1146 erg/cm^2 (300 $^\circ\text{K}$). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Gilman (2330 erg/cm^2 bei 77 $^\circ\text{K}$ der (110)-Ebene) oder auch der „double cantilever method“ mit 2390 erg/cm^2 bei 298 $^\circ\text{K}$ des MgO; der 1525 erg/cm^2 (1723 $^\circ\text{K}$) des

CaO nach Bruce ((100)-Ebene), der 1310 ± 200 erg/cm^2 (298 $^\circ\text{K}$) des CaO nach Brunauer u. a. m. Werte anderer Autoren mit 3433 erg/cm^2 oder 2850 erg/cm^2 (CaO) oder 3100 erg/cm^2 , 3520 erg/cm^2 oder 6000 erg/cm^2 (298 $^\circ\text{K}$) bei MgO oder 2591 erg/cm^2 (0 $^\circ\text{K}$) des SrO dagegen erscheinen wesentlich zu hoch. $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, also ZrO₂ mit 8 Mol.-% Y₂O₃, zeigt Werte von 1793, 1789, 1783 (alles in erg/cm^2) bei 50, 200, 250 (alles in $^\circ\text{K}$), damit wesentlich über den Werten des reinen Zr. Die Beträge steigen noch bei $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,12}$. Cu₂O zeigt einen Abfall mit 1571, 1561, 1533, 1518, 1505, 1500 (alles in erg/cm^2) für 4, 73, 173, 223, 273, 293 (alles in $^\circ\text{K}$) und H₂O (Eis) mit 115, 111, 109 (alles in erg/cm^2) für 257, 263, 270,5 (alles in $^\circ\text{K}$). Der Wert von 101 erg/cm^2 bei 273,3 $^\circ\text{K}$ (ermittelt von Kubelka und Prokschka) fügt sich befriedigend in den Temperaturgang ein, wobei außerdem die unterschiedliche Prüfmethode berücksichtigt werden muß. NaClO₃ besitzt Werte von 421, 383, 337 (alles in erg/cm^2) bei 223, 273, 323 (alles in $^\circ\text{K}$). Für Cr₂FeO₄ (293 $^\circ\text{K}$) wird 2887 erg/cm^2 , für Fe₃O₄ (293 $^\circ\text{K}$) 2296 erg/cm^2 , für Mg(H₂O)₆(BrO₃)₂ bei 300 $^\circ\text{K}$ 185 erg/cm^2 , für Bi₄(GeO₄)₃ bei 293 $^\circ\text{K}$ 803 erg/cm^2 , für MgO · 2,6 Al₂O₃ (Spinell) bei einem Druck von $p = 0,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm^2 2873 erg/cm^2 , $p = 0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm^2 2903 erg/cm^2 und $p = 1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm^2 2932 erg/cm^2 (alles 300 $^\circ\text{K}$) erhalten. BeO zeigt 2023 erg/cm^2 (300 $^\circ\text{K}$), BaTiO₃ + 5 % CaTiO₃ z. B. 1570 erg/cm^2 (293 $^\circ\text{K}$), ZnO 2038 erg/cm^2 (293 $^\circ\text{K}$), SiO₂ 804 erg/cm^2 (873 $^\circ\text{K}$), Fe₂O₃ 1392 erg/cm^2 (293 $^\circ\text{K}$). Außerdem wird eine Reihe weiterer Oxide (wie UO₂, U₄O₉, ThO₂) und Salze (insbesondere unter Berücksichtigung ihrer Druckabhängigkeit) untersucht.

Summary

The free surface energy of isotropic polycrystalline oxides and other compositions is determined in correlation with temperature and pressure by the „sonic-ultrasonic-method“, and thereby

values of fresh surface in the sense of the splitting method for the relaxation time $t = 0$, free of deformations of the surface layers, dislocated concentrations, accumulations of

particles etc., whereby equally a good basis of comparison is given to the values of the liquid composition of the aggregate without change of method. Under those conditions the obtained ultrasonic test values are generally top limits and can be lowered only specifically by relaxation processes etc. In details for instance for MgO the following values were obtained: 2281, 2276, 2272, 2258, 2229, 2183, 2112, 2063, 2006, 1945, 1927 (all in erg/cm²) for 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1500 (all in °K). A pressure increase at 300 °K of $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² to $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² leads to an increase from 2286 erg/cm² to 2316 erg/cm² (by 1,3 %). There is equally a decrease with CaO with 1594 erg/cm² (80 °K), 1576 erg/cm² (150 °K) and 1558 erg/cm² (220 °K). For CoO there is an increase of 2471 erg/cm² (253 °K) via 2570 erg/cm² (290 °K) to 2611 erg/cm² (303 °K). SrO includes values of 1261 erg/cm² (0 °K), 1243 erg/cm² (100 °K), 1204 erg/cm² (200 °K) and 1146 erg/cm² (300 °K). A good conformity with the values of Gilman can be stated (2330 erg/cm² at 77 °K of (110)-plane) or also with the "double cantilever method" with 2390 erg/cm² at 298 °K of MgO or 1525 erg/cm² (1723 °K) of CaO according to Bruce ((100)-plane), 1310 ± 200 erg/cm² (298 °K) of CaO according to Brunauer. However other values appear to be essentially too high: 3433 erg/cm² or 2850 erg/cm² (CaO or 3100 erg/cm², 3520 erg/cm² or

6000 erg/cm² (298 °K) with MgO or 2591 erg/cm² (0 °K) of SrO. $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$, also ZrO₂ with 8 molecules % Y₂O₃ showed values of 1793, 1789, 1783 (all in erg/cm²) at 50, 200, 250 (all in °K), thus essentially above the values of the pure Zr. The amounts still increase with $(ZrO_2)_{0,88}(Y_2O_3)_{0,12} \cdot Cu_2O$ shows a loss with 1571, 1561, 1533, 1518, 1505, 1500 (all in erg/cm²) for 4, 73, 173, 223, 273, 293 (all in °K) and H₂O (ice) with 115, 111, 109 (all in erg/cm²) for 257, 263, 270,5 (all in °K). The value of 101 erg/cm² at 273,3 °K (determined by Kubelka and Prokschka) interferes satisfactorily with the temperature process whereby the difference in the test methods has to be taken into consideration, too. NaClO₃ has values of 421, 383, 337 (all in erg/cm²) at 223, 273, 323 (all in °K). The following is obtained for: Cr₂FeO₄ (293 °K) 2887 erg/cm²; Fe₃O₄ (293 °K) 2296 erg/cm²; Mg(H₂O)₆(BrO₃)₂ at 300 °K 185 erg/cm²; Bi₄(GeO₄)₃ at 293 °K 803 erg/cm²; MgO · 2,6 Al₂O₃ (Spinell) at a pressure of $p = 0,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2873 erg/cm², $p = 0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2903 erg/cm² and $p = 1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2932 erg/cm² (all 300 °K). BeO shows 2023 erg/cm² (300 °K); for instance BaTiO₃ + 5 % CaTiO 1570 erg/cm² (293 °K), ZnO 2038 erg/cm² (293 °K), SiO₂ 804 erg/cm² (873 °K), Fe₂O₃ 1392 erg/cm² (293 °K). Further a lot of other oxides (like UO₂, U₄O₉, ThO₂) and salts (especially with regard to their pressure dependence) are investigated.

Résumé

On a déterminé l'énergie superficielle libre d'oxydes polycristallins isotropes et de certains composés, en fonction de la température et de la pression, en appliquant la méthode « sonic-ultrasonic », afin d'obtenir des résultats à l'état de non relaxation du matériau (« fresh surface » dans le sens de la méthode de division pour le temps de relaxation $t = 0$), dépourvu de déformations des couches superficielles, de glissements de concentration, de dépôts de particules, ce qui permettrait en même temps de disposer à changer de méthode. Dans ces conditions, les valeurs de l'état d'agrégation liquide, sans avoir à changer de méthode. Dans ces conditions, les résultats présentés sont en général les valeurs limites supérieures, qui ne peuvent plus subir que des diminutions spécifiques par suite de phénomènes de relaxation, etc. On obtient notamment pour MgO (en erg/cm²) 2281, 2276, 2272, 2258, 2229, 2183, 2112, 2063, 2006, 1945, 1927 pour (en °K) 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1500. A 300 °K, un accroissement de pression de $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² à $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² entraîne une augmentation de 2286 erg/cm² à 2316 erg/cm² (de 1,3 %). On constate aussi un abaissement pour CaO: 1594 erg/cm² (80 °K), 1576 erg/cm² (150 °K) et 1558 erg/cm² (220 °K). Pour CoO on obtient un accroissement de 2471 erg/cm² (253 °K) à 2611 erg/cm² (303 °K) en passant par 2570 erg/cm² (290 °K). Les valeurs de SrO sont de 1261 erg/cm² (0 °K),

1243 erg/cm² (100 °K), 1204 erg/cm² (200 °K) et 1146 erg/cm² (300 °K). On constate une bonne corrélation avec les résultats de Gilman (2330 erg/cm² à 77 °K du plan (110)) ou ceux obtenus par la « double cantilever method » de 2390 erg/cm² à 298 °K pour le MgO; ceux de 1525 erg/cm² (1723 °K) pour le CaO d'après Bruce (plan (100)), ceux de 1310 ± 200 erg/cm² (298 °K) pour le CaO d'après Brunauer etc. Les résultats obtenus par d'autres auteurs, de 3433 erg/cm² ou 2850 erg/cm² (CaO) ou de 3100 erg/cm², 3520 erg/cm² ou 6000 erg/cm² (298 °K) pour MgO ou de 2591 erg/cm² (0 °K) pour SrO, sont par contre nettement trop élevés. Les valeurs de $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$, c'est-à-dire de ZrO₂ additionné de 8 mols % de Y₂O₃ sont de 1793, 1789, 1783 (en erg/cm²) à 50, 200, 250 (en °K), donc nettement plus élevées que celles de ZrO₂ pur. Elles augmentent encore pour $(ZrO_2)_{0,88}(Y_2O_3)_{0,12} \cdot Cu_2O$ présente des valeurs décroissantes de 1571, 1561, 1533, 1518, 1505, 1500 (en erg/cm²) à 4, 73, 173, 223, 273, 293 (en °K) et celles d'H₂O (glace) de 115, 111, 109 (en erg/cm²) à 257, 263, 270,5 (en °K) décroissent également. La valeur de 101 erg/cm² à 273,3 °K (trouvée par Kubelka et Prokschka) s'insère d'une manière satisfaisante dans l'évolution de température, et l'on doit de plus tenir compte de la différence de méthode d'essai. Les valeurs de NaClO₃ sont de 421, 383, 337 (en erg/cm²) à 223, 273, 323 (en °K). Pour Cr₂FeO₄ (293 °K) on trouve 2887 erg/cm², pour

Fe_3O_4 (293 °K) 2296 erg/cm², pour $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BrO}_3)_2$ à 300 °K 185 erg/cm², pour $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ à 293 °K 803 erg/cm², pour $\text{MgO} \cdot 2,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (spinelle) sous une pression $p = 1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2932 erg/cm², sous une pression $p = 0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2903 erg/cm² et sous une pression de $0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² 2873 erg/cm². On a pour BeO 2023 erg/cm² (300 °K), pour $\text{BaTiO}_3 + 5\% \text{ CaTiO}_3$

par exemple 1570 erg/cm² (293 °K), pour ZnO 2038 erg/cm² (293 °K), pour SiO_2 804 erg/cm² (873 °K), pour Fe_2O_3 1392 erg/cm² (293 °K). De plus, on a étudié un certain nombre d'autres oxydes (tels que UO_2 , U_4O_9 , ThO_2) et de sels, surtout du point de vue de l'influence de la pression.

Literaturverzeichnis

1. Bikerman, J. J., *Phys. stat. sol.* **10** (1965), S. 9.
2. Norman, S., *Amer. J. Phys.* **30** (1962), S. 51.
3. Gilman, J. J., *J. Appl. Phys.* **31** (1960), S. 2208.
4. Hondros, E. B., u. D. Gladman, *Surf. Sci.* **9** (1968), S. 471.
5. Wawra, H. H., *Aluminium* **48** (1972), S. 533.
6. Wawra, H. H., *Radex-Rundschau* (1972), S. 351.
7. Fedaki, D. G., u. N. A. Gjostein, *Surf. Sci.* **8** (1967), S. 77.
8. Benson, G. C., *J. chem. phys.* **35** (1961), S. 2113.
9. Benson, G. C., u. T. A. Claxton, *J. chem. phys.* **48** (1968), S. 1356.
10. Somorai, G. A., *Surf. Sci.* **8** (1967), S. 98.
11. Gilman, J. J., *Cleavage, Ductility, and Tenacity in Crystals, in Fracture*. Edited by B. L. Averbach, et al., Technology Press, MIT, and John Wiley & Sons, New York (1960), S. 193.
12. Gilman, J. J., *J. Appl. Phys.* **31** (1960), S. 2212.
13. Shockey, D. A., u. G. W. Groves, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51** (1968), S. 299.
14. Clarke, F. J. P., H. G. Tattersall u. G. Tappin, *Brit. Ceram. Soc. Proc.* **6** (1966), S. 163.
15. Kantro, D. L., S. Brunauer u. L. E. Copeland, *BET Surface Areas - Methods and Interpretations. In the Gas-Solid interface*, Edited by E. A. Flood, Marcel Dekker, Inc., New York (1967), S. 413 ff.
16. Bruce, R. H., *Aspects of the surface energy of ceramics. I) Calculation of surface free energy. II) Calculation of the average surface free energy and the effects of some variables. In Science of ceramis, Vol. 2*, Edited by G. H. Stewart, Academic Press, London (1965), S. 368.
17. Brunauer, S., D. L. Kantro u. C. H. Weise, *The surface energy of CaO and Ca(OH)₂*. *Canad. J. Chem.* **34** (1956), S. 729.
18. Boyd, G. E., *In Surface Chemistry*, Edited by F. R. Moulton, *Amer. Assoc. Adv. Sci. Publication No. 21* (1943), S. 128 ff.
19. Livey, D. T., u. P. Murray, *J. Amer. Ceram. Soc.* **39** (1956), S. 363.
20. Nicholson, M. M., *Proc. Roy. Soc.* **22 A** (1955), S. 490.
21. Kubelka, P., u. R. Prokschka, *Kolloid. Z.* **109** (1944), S. 79.
22. Benson, G. C., u. K. S. Yun, *Surface energy und surface tension of crystalline solids. In the Gas-Solid interface*, Edited by E. A. Flood, Marcel Dekker, Inc., New York (1967), S. 203.
23. Walton, A. G., *J. Amer. Ceram. Soc.* **48** (1965), S. 151.
24. Walton, A. G., *J. chem. phys.* **39** (1963), S. 3162.
25. Freundlich, H., *Kappilarchemie*, Band 1, 4. Ausgabe, Akad. Verlagsgesell. Leipzig (1930), S. 218.
26. Shuttleworth, R., *Proc. Phys. Soc.* **A 63** (1950), S. 444.
27. Nespov, V. S., *Fiz. Met. i Metalloved.* **7** (1959), S. 559.
28. Sedevy, J., u. H. Sichova, *Z. f. Metallkunde* **59** (1968), S. 496.
29. Haneman, R., u. H. C. Gato, *J. Appl. Phys.* **36** (1965), S. 1794.
30. Wawra, H. H., *Materialprüfung* **14** (1972), S. 510 (H. 12).

DK 539.4.014.13 : 539.4.016 : 539.31 (084.21) : 539.37 : 62 - 222

Zur Berechnung von Eigenspannungen in schlanken Kreiszyklindern in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Von W. Mitter und R. Blöch, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Fa. Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft, Edelstahlwerke, Kapfenberg

Temperatur- und umwandlungsbedingte Eigenspannungen in Zylindern nach der Elastizitätstheorie; graphische Darstellung der Wärmespannungen für konstante Temperaturänderungsgeschwindigkeit der Mantelfläche; räumlich-zeitliche Temperaturverteilungen als Modellfälle für verschiedene Wärmebehandlungsarten.

Natural stresses in cylinders due to temperature and transformation according to the theory of elasticity; graphic presentation of the thermal stresses for constant speed of temperature change of convex surface; local and timely distribution of temperature as example case for various ways of thermal treatment.

Etude des contraintes internes produites dans les cylindres sous l'effet de la température et des transformations, d'après la théorie de l'élasticité; représentation graphique des contraintes thermiques pour des vitesses constantes de variation de température de la surface de l'enveloppe; distributions de température espace-temps en tant que cas modèles pour divers modes de traitement thermique.

Hat ein Körper in seinem gesamten Volumsbereich nicht ein- und dieselbe Temperatur, so treten infolge unterschiedlicher Ausdehnung der einzelnen Volumenelemente normalerweise Eigenspannungen auf, die man als Wärme- oder Temperaturspannungen bezeichnet. Ändert sich das Temperaturfeld im Verlauf der Zeit, so können auch Phasenumwandlungen auftreten, die in der Regel mit Volumsänderungen verbunden sind. Daher kommen zu den Wärmespannungen im allgemeinen noch Umwandlungsspannungen als zusätzliche Eigenspannungen hinzu.

Die Differentialgleichungen der Elastizitätstheorie lassen sich nur in speziellen Fällen analytisch lösen. Bei unregelmäßig geformten Körpern ist man auf numerische Lösungsverfahren angewiesen.

Eine relativ zuverlässige Methode zur Ermittlung von Eigenspannungen ist deren Messung (1), (2). Wegen des erheblichen Aufwandes wird man aber Versuche, sofern sie überhaupt möglich sind, erst dann durchführen, wenn die vorhandenen Berechnungsmethoden versagen.

Obwohl die folgenden Rechnungen auf Basis der Elastizitätstheorie durchgeführt sind, dürften sie insbesondere zur Abschätzung der Anwärmspannungen in großen zylindrischen Blöcken für den Praktiker ein bequemes Hilfsmittel darstellen.

Problemstellung und Voraussetzungen

Die Problemstellung ist folgende: Es sind die Eigenspannungen in einem kreiszylindrischen Körper zu ermitteln, wenn

- a) die Oberflächentemperatur als Funktion der Zeit vorgegeben ist und auf der gesamten

Mantelfläche denselben Wert hat (axiale Symmetrie);

- b) der Wärmeübergang von der Mantelfläche auf die Umgebung durch eine konstante Wärmeübergangszahl bestimmt wird.

Vorausgesetzt wird die Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes, d. h. der Elastizitätsmodul E sei konstant. Es wird also im jeweils betrachteten Temperaturbereich mit einem mittleren E -Modul gerechnet. Weiters mögen sich die Querschnitte in der Längsrichtung nicht verformen (ebener Verzerrungszustand). Dies trifft theoretisch für einen unendlich langen Zylinder zu, gilt aber praktisch für einen schlanken Stab, wenn man von den Bereichen in der Nähe der Enden absieht (3).

Betrachtet man z. B. das Temperaturfeld, welches sich beim Erwärmen eines Zylinders mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser $H/D = 2$ ausbildet (4), so sieht man, daß die Randstörungen im mittleren Drittel des Zylinders vernachlässigt werden können. Da sich das Spannungsfeld aus dem Temperaturfeld ergibt, erhält man auch für die Spannungen bereits für $H/D \approx 2$ in Zylindermitte eine brauchbare Abschätzung, wenn der Rechnung ein unendlich langer Zylinder zugrunde gelegt wird.

Berechnungen

Nach der Elastizitätstheorie lassen sich die Wärmespannungen aus einem Potential, dem sogenannten thermisch-elastischen Verschiebungspotential Φ , herleiten (3). Dieses genügt der Poissonschen Differentialgleichung

$$\Delta \Phi = \frac{1 + \mu}{1 - \mu} \cdot \alpha \cdot \vartheta$$

[1]

worin Δ den Laplaceschen Operator, μ das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation, α den linearen Ausdehnungskoeffizienten und ϑ die Temperatur als Funktion der Ortskoordinaten und der Zeit bedeuten, die hier als Parameter auftritt. Gleichung [1] gilt für die bei Wärmebehandlungen üblichen Temperaturänderungsgeschwindigkeiten, nicht aber für extrem rasche Temperaturänderungen, wie z. B. Impulsaufheizung, welche durch Plasmaflammen, Elektronenstrahlen oder durch Laserstrahlen erzeugt werden können.

Die Berechnungen werden für einen unendlich langen Zylinder durchgeführt. Daher hängt die Temperatur nur von der Ortskoordinate r und der Zeit t ab. Die dem Problem angepaßten Koordinaten sind die Zylinderkoordinaten (siehe Abb. 1).

Unter diesen Voraussetzungen wird

$$\Delta \Phi = \frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{d \Phi}{dr} = \frac{1 + \mu}{1 - \mu} \cdot \alpha \cdot \vartheta \quad [2]$$

Eine im vorliegenden Fall physikalisch brauchbare Lösung von Gleichung [2] ist

$$\Phi = \frac{1 + \mu}{1 - \mu} \cdot \int_0^r \left[\int_0^r \alpha \cdot \vartheta \cdot r dr \right] dr \quad [3]$$

Aus diesem Potential erhält man durch Differenzieren die Normalspannungen (3)

in radialer Richtung

$$\sigma_r = - \frac{E}{1 + \mu} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{d \Phi}{dr} \quad [4 a]$$

in tangentialer Richtung

$$\sigma_\varphi = - \frac{E}{1 + \mu} \cdot \frac{d^2 \Phi}{dr^2} \quad [4 b]$$

in Achsrichtung

$$\sigma_z = - \frac{E}{1 + \mu} \cdot \Delta \Phi \quad [4 c]$$

Schubspannungen in den Ebenen senkrecht zum Radius, zur Tangente und zur Achsrichtung treten unter den angenommenen Voraussetzungen nicht auf (siehe Abb. 1). σ_r , σ_φ und σ_z sind somit gleichzeitig die Hauptnormalspannungen. Da der Zylinder an seinen Enden unbelastet sein soll, darf sich in Achsrichtung keine resultierende Kraft ergeben. Außerdem soll auf der gesamten Mantelfläche der äußere Luftdruck herrschen, der als Bezugsniveau gleich null gesetzt wird.

Es müssen also die Randbedingungen

$$\int_0^R \sigma_z \cdot r dr = 0 \quad [5 a]$$

und für $r = R$

$$\sigma_r \equiv 0 \quad [5 b]$$

erfüllt sein (R bedeutet den Zylinderradius).

Diesen Bedingungen werden die Gleichungen [4 a, b, c] im allgemeinen nicht genügen. Um Gleichung [5 a] zu erfüllen, wird der an sich willkürliche Nullpunkt der Temperaturzählung (es kommt ja nur auf Temperaturdifferenzen an) entsprechend verschoben. Statt $\alpha \cdot \vartheta$ wird daher $\alpha \cdot \vartheta + c$ gesetzt, wobei c eine durch Gleichung [5 a] zu bestimmende Konstante darstellt.

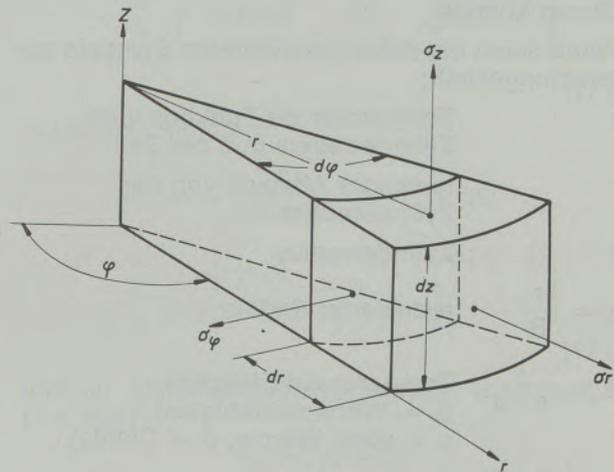


Abb. 1

Die an einem Volumenelement des Zylinders angreifenden Spannungen bei axialsymmetrischem, von z unabhängigem Temperaturfeld

Damit erhält man die Hauptnormalspannungen unter Benutzung der Gleichungen [3] und [4 a, b, c]

$$\sigma_r = - \frac{E}{1 - \mu} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \int_0^r (\alpha \cdot \vartheta + c) \cdot r dr \quad [6 a]$$

$$\sigma_\varphi = - \frac{E}{1 - \mu} \left[(\alpha \cdot \vartheta + c) - \frac{1}{r^2} \cdot \int_0^r (\alpha \cdot \vartheta + c) \cdot r dr \right] \quad [6 b]$$

$$\sigma_z = - \frac{E}{1 - \mu} \left[\alpha \cdot \vartheta + c \right] \quad [6 c]$$

mit
$$c = - \frac{2}{R^2} \int_0^R \alpha \cdot \vartheta \cdot r dr$$
 [6 d]

Die zweite, durch Gleichung [5 b] formulierte Randbedingung ist damit von selbst erfüllt, wie man durch Einsetzen von Gleichung [6 c] in Gleichung [5 a] und Vergleich mit Gleichung [6 a] erkennt.

Zur Auswertung der Gleichungen [6 a, b, c] müssen die Temperatur ϑ als Funktion des Abstandes von der Zylinderachse sowie der lineare Ausdehnungskoeffizient α als Funktion der Temperatur bekannt sein.

Im folgenden werden Lösungen der Wärmeleitungsgleichung angegeben, die als Modelle für verschiedene Wärmebehandlungsvarianten dienen können.

Vorab seien die dabei verwendeten Symbole zusammengestellt:

ϑ	Temperatur als Funktion vom Zylinderradius und der Zeit
r	laufender Abstand von der Zylinderachse
R	Zylinderradius
$\varrho = \frac{r}{R}$	reduzierter Radius
$a = \frac{\lambda}{c \cdot d}$	Temperaturleitfähigkeit (λ = Wärmeleitfähigkeit, c = spez. Wärme, d = Dichte)
$A = \frac{h \cdot R}{\lambda}$	(h = Wärmeübergangskoeffizient)
$\Theta = \frac{a \cdot t}{R^2}$	reduzierte Zeit (t = Zeit)
$v = \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)_R$	Temperaturänderungsgeschwindigkeit auf der Mantelfläche, also bei $r = R$

$J_0(X)$ bzw. $J_1(X)$ sind die Besselfunktionen nullter bzw. erster Ordnung für das in Klammer stehende Argument

v_n n -te Wurzel (5) der Gleichung $J_0(X) = 0$

ω_n n -te Wurzel (4) der Gleichung $X \cdot J_1(X) - A J_0(X) = 0$

1 a. Es sei eine beliebige Anfangstemperaturverteilung $\vartheta(r, 0) = \vartheta(R \cdot \varrho, 0)$ vorgegeben. Die Temperatur der Mantelfläche sei konstant und willkürlich gleich null gesetzt. Dann ergibt sich (4)

$$\vartheta(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot J_0(v_n \varrho) \cdot e^{-v_n^2 \cdot \Theta}$$
 [7]

$$\text{mit } C_n = \frac{1}{[J_1(v_n)]^2} \int_0^1 \vartheta(R \cdot \varrho, 0) \cdot J_0(v_n \varrho) \cdot \varrho d\varrho$$
 [7 a]

1 b. Ist die Anfangstemperatur $\vartheta(r, 0)$ über den gesamten Querschnitt konstant und gleich ϑ_0 , so wird

$$\vartheta(r, t) = 2 \vartheta_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(v_n \varrho)}{v_n \cdot J_1(v_n)} \cdot e^{-v_n^2 \cdot \Theta}$$
 [8]

2a. Es sei eine beliebige Anfangstemperaturverteilung im Zylinder vorgegeben, wobei zur Zeit $t = 0$ die Temperatur der Mantelfläche null gesetzt werde. Die Temperaturänderungsgeschwindigkeit der Mantelfläche sei konstant und gleich v . Die Oberflächentemperatur $\vartheta(R, t) = \vartheta_0(t)$ folgt dann dem Zeitgesetz

$$\vartheta_0(t) = v \cdot t$$
 [9]

Die Temperaturverteilung ist in diesem Fall

$$\vartheta(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\bar{C}_n \cdot J_0(v_n \varrho) \cdot e^{-v_n^2 \cdot \Theta} \right] + v \cdot t - \frac{v}{4a} \cdot (R^2 - r^2)$$
 [10]

$$\text{mit } \bar{C}_n = \frac{1}{[J_1(v_n)]^2} \int_0^1 \vartheta(R \cdot \varrho, 0) \cdot J_0(v_n \varrho) \cdot \varrho d\varrho + \frac{v \cdot R^2}{2a} \cdot \frac{1}{[J_1(v_n)]^2} \int_0^1 (1 - \varrho^2) \cdot J_0(v_n \varrho) \cdot \varrho d\varrho$$
 [10 a]

2b. Ist die Anfangstemperatur über den gesamten Querschnitt konstant und gleich null, so wird

$$\vartheta(r, t) = \frac{v \cdot R^2}{a} \cdot \left[\frac{\varrho^2 - 1}{4} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(v_n \varrho)}{v_n^3 \cdot J_1(v_n)} \cdot e^{-v_n^2 \cdot \Theta} \right] + v \cdot t$$
 [11]

3a. Die Anfangstemperatur sei über den gesamten Querschnitt konstant und willkürlich gleich null gesetzt. Die Oberflächentemperatur $\vartheta_0(t)$ sei eine vorgegebene Funktion. Dann wird (4)

$$\vartheta(r, t) = \frac{2 \cdot a}{R^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-v_n^2 \cdot t} \cdot \frac{A \cdot J_0(\omega_n \varrho)}{(A^2 + \omega_n^2) \cdot J_0(\omega_n)} \quad [16]$$

$$\cdot \frac{v_n \cdot J_0(v_n \varrho)}{J_1(v_n)} \cdot \int_0^t e^{-\frac{a v_n^2}{R^2} \cdot x} \vartheta_0(x) dx \quad [12]$$

(x ist die Integrationsvariable)

- 3b. Es ist oftmals zweckmäßiger, die Lösung nicht direkt aus Gleichung [12], sondern durch Laplace-Transformation zu gewinnen. Dies wurde durchgeführt für den Fall, daß die Oberflächentemperatur ϑ_0 sich asymptotisch einer Grenztemperatur nähert gemäß der Beziehung

$$\vartheta_0 = \vartheta_{\infty} \cdot (1 - e^{\beta \cdot t}) \quad [13]$$

(ϑ_{∞} = Grenztemperatur, β = Zeitfaktor)

Es ergibt sich

$$\vartheta(r, t) = \vartheta_{\infty} \cdot \left\{ 1 - \frac{J_0\left(r \cdot \sqrt{\frac{\beta}{a}}\right)}{J_0\left(R \cdot \sqrt{\frac{\beta}{a}}\right)} \cdot e^{\beta \cdot t} - 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta \cdot J_0(v_n \varrho) \cdot e^{-v_n^2 \cdot t}}{v_n \cdot \left[\beta - \frac{a}{R^2} v_n^2\right] \cdot J_1(v_n)} \right\} \quad [14]$$

4. In diesem Fall sei nicht die Oberflächentemperatur als Funktion der Zeit als Randbedingung vorgegeben, sondern eine konstante Wärmeübergangszahl h , die den Wärmefluß nach Maßgabe der Oberflächentemperatur und der Umgebungstemperatur bestimmt.

- 4a. Für Umgebungstemperatur konstant und gleich null ergibt sich (4) bei einer Anfangstemperaturverteilung $\vartheta(r, 0) = \vartheta(R, \varrho, 0)$

$$\vartheta(r, t) = 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\omega_n^2 \cdot t} \cdot \frac{\omega_n^2 \cdot J_0(\omega_n \varrho)}{[A^2 + \omega_n^2] \cdot [J_0(\omega_n)]^2} \cdot \int_0^1 \vartheta(R, \varrho, 0) \cdot J_0(\omega_n \varrho) \cdot \varrho d\varrho \quad [15]$$

- 4b. Ist die Umgebungstemperatur konstant und gleich null und die Anfangstemperatur des Zylinders über den gesamten Querschnitt konstant und gleich ϑ_0 , so wird (4)

$$\vartheta(r, t) = 2 \vartheta_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\omega_n^2 \cdot t}$$

Setzt man die unter 1 bis 4 angegebenen Beziehungen in die Gleichungen [6 a bis 6 d] ein, so erhält man die entsprechenden Spannungen als Funktionen von r und t .

Als Beispiel sei dies für die Temperaturverteilung nach Gleichung [11] durchgeführt (Aufheizen bzw. Abkühlen der Mantelfläche eines anfangs gleichmäßig durchwärmten Zylinders mit der konstanten Temperaturänderungsgeschwindigkeit v).

Die entsprechenden Spannungen betragen in z-Richtung

$$\sigma_z = -K \cdot R^2 \cdot \left[\varrho^2 - \frac{1}{2} + 8 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{J_0(v_n \varrho)}{J_1(v_n)} - \frac{2}{v_n} \right) \cdot \frac{e^{-v_n^2 \cdot t}}{v_n^3} \right] \quad [17 a]$$

in radialer Richtung

$$\sigma_r = -\frac{K \cdot R^2}{4} \left[\varrho^2 - 1 + 32 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{J_1(v_n \varrho)}{\varrho \cdot J_1(v_n)} - 1 \right) \cdot \frac{e^{-v_n^2 \cdot t}}{v_n^4} \right] \quad [17 b]$$

und in Umfangsrichtung gemäß Gleichungen [4 a, b, c]

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_z - \sigma_r \quad [17 c]$$

Darin bedeutet die Konstante

$$K = \frac{v \cdot \alpha \cdot E}{4 \cdot a \cdot (1 - \mu)} \quad [17 d]$$

Dividiert man die Gleichungen [17 a, b, c] links und rechts durch $K \cdot R^2$, so erhält man die dimensionslosen Größen $\sigma_z / K \cdot R^2$, $\sigma_r / K \cdot R^2$ und $\sigma_{\varphi} / K \cdot R^2$, die als reduzierte Spannungen bezeichnet seien. Damit hat man für lineares Erwärmen bzw. Abkühlen eines anfangs gleichmäßig durchwärmten Zylinders eine sowohl von den individuellen Abmessungen als auch von den Stoffwerten unabhängige Darstellung. Aufheizgeschwindigkeit und Stoffwerte sind im Faktor K enthalten, die Abmessung ist durch den Faktor R^2 berücksichtigt. Die Gleichungen [17 a bis 17 d] gelten für alle Stoffe, solange sie das Hookesche Gesetz erfüllen und ein konstanter Wärmeausdehnungskoeffizient angenommen werden darf.

Die reduzierten Spannungen sind in den Abb. 2 a bis 2 c aufgetragen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die für eine bestimmte konstante Aufheizgeschwindigkeit zu erwartenden Spannungen

gen für jeden Punkt des Querschnittes rasch zu bestimmen. Aus dem gegebenen Zylinderradius R , der Aufheizdauer t und der Temperaturleitfähigkeit a errechnet man zunächst die reduzierte Zeit $\theta = \frac{a \cdot t}{R^2}$, sucht im Diagramm die für diesen Wert geltende Kurve, aus der man für jeden gewünschten Wert $\varrho = \frac{r}{R}$ die reduzierte

Spannung ablesen kann (meist begnügt man sich mit den Extremwerten am Rand und in der Mitte). Multipliziert man den auf der Ordinate abgelesenen Zahlenwert mit dem Produkt $K \cdot R^2$, so erhält man die tatsächliche Spannung. Dabei ist zu beachten, daß bei Abkühlung die Temperaturänderungsgeschwindigkeit negativ einzusetzen ist. Den Wert μ kann man bei Metallen in der Regel gleich 0,3 setzen.

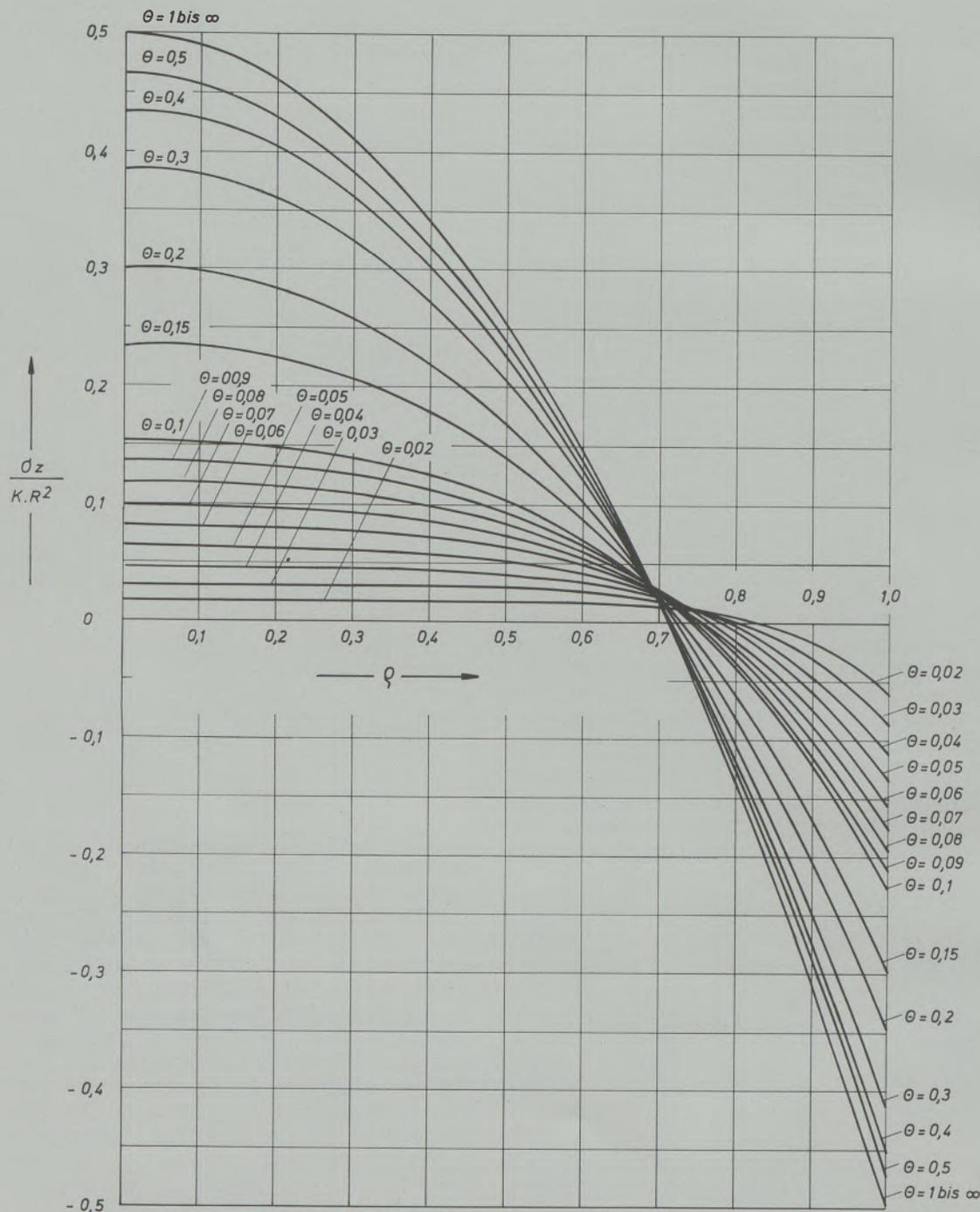


Abb. 2 a

Reduzierte Spannung $\sigma_z/K \cdot R^2$ in Längsrichtung eines theoretisch unendlich langen Zylinders als Funktion des reduzierten Radius ϱ und der reduzierten Zeit θ (als Parameter aufgetragen) für konstante Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit der Zylindermantelfläche (Zugspannungen sind positiv, Druckspannungen negativ gezählt).

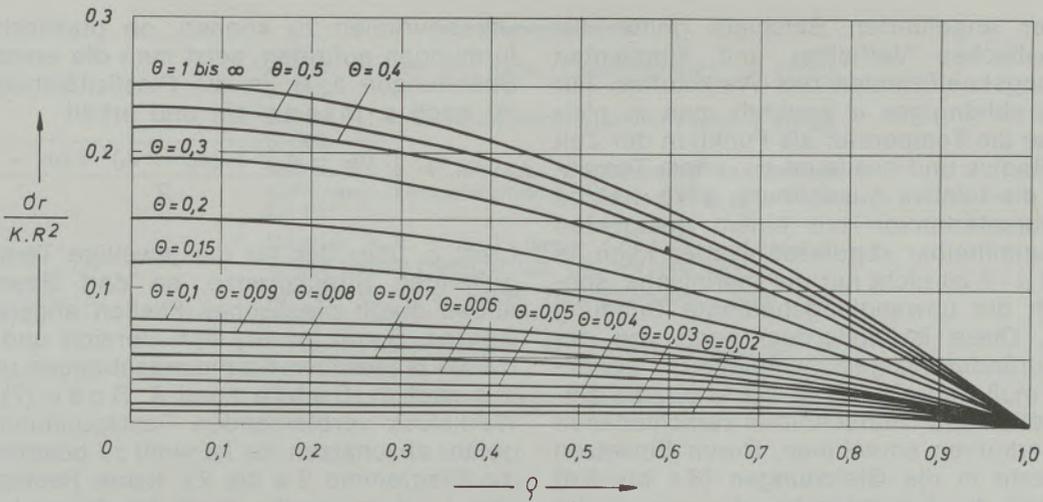


Abb. 2 b

Reduzierte Spannung $\sigma_r / K \cdot R^2$ in radialer Richtung eines theoretisch unendlich langen Zylinders als Funktion des reduzierten Radius φ und der reduzierten Zeit θ (als Parameter aufgetragen) für konstante Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit der Zylindermantelfläche (Zugspannungen sind positiv, Druckspannungen negativ gezählt).

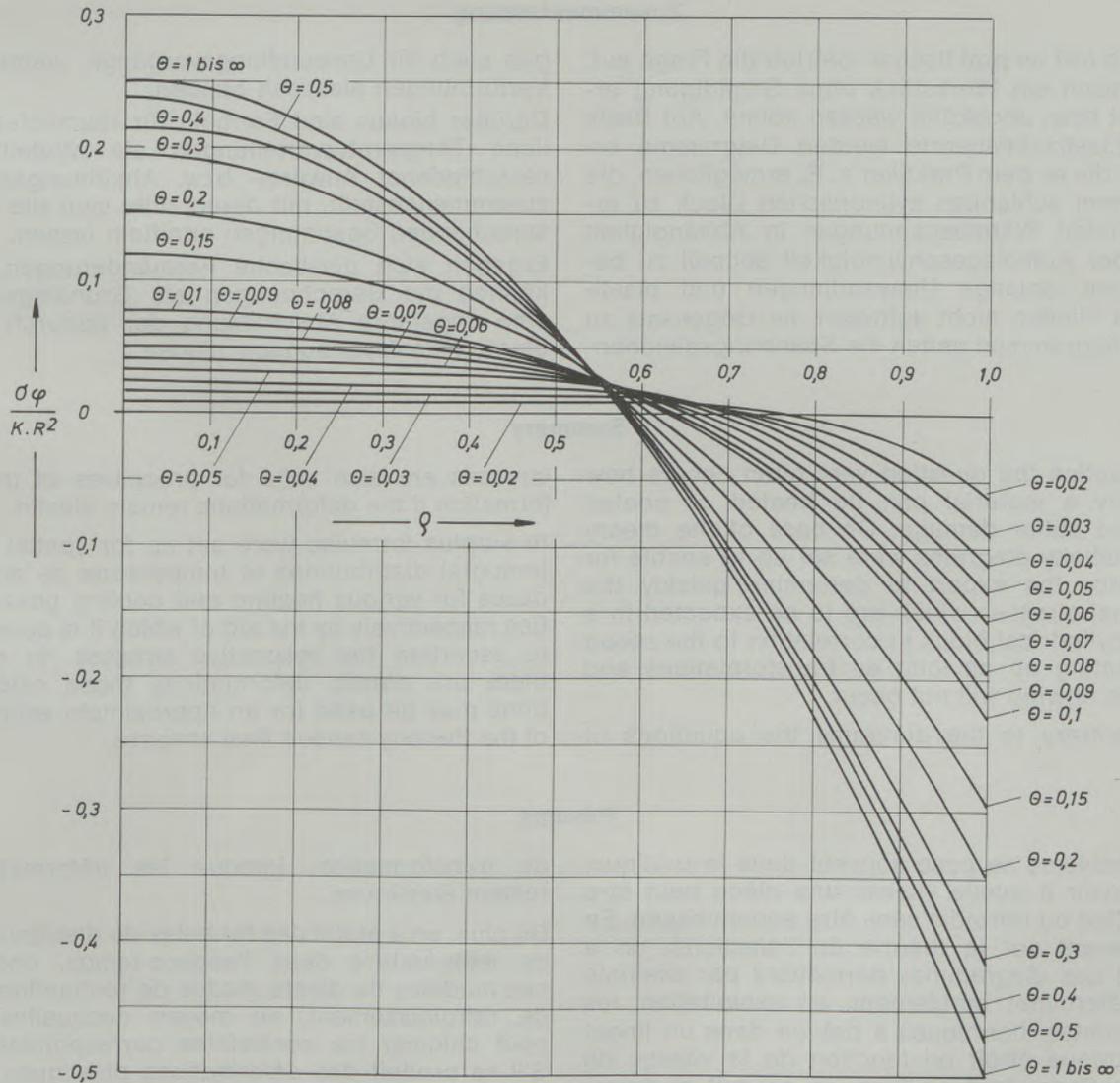


Abb. 2 c

Reduzierte Spannung $\sigma_\varphi / K \cdot R^2$ in Umfangsrichtung eines theoretisch unendlich langen Zylinders als Funktion des reduzierten Radius φ und der reduzierten Zeit θ (als Parameter aufgetragen) für konstante Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit der Zylindermantelfläche (Zugspannungen sind positiv, Druckspannungen negativ gezählt).

Die bisher angeführten Beispiele gelten für ideal elastisches Verhalten und konstanten Ausdehnungskoeffizienten des Werkstoffes. Für temperaturabhängiges α ermittelt man in gleicher Weise die Temperatur als Funktion der Zeit und des Radius und bestimmt zu jedem Temperaturwert die relative Ausdehnung $\alpha \cdot \vartheta$, welche aus Dilatometerkurven mit einem geeigneten Maßstab unmittelbar abgelesen werden kann. In dem Wert $\alpha \cdot \vartheta$ ist nicht nur die thermische, sondern auch die umwandlungsbedingte Dehnung enthalten. Diese ist außerdem noch von der Temperaturänderungsgeschwindigkeit abhängig. Man muß daher die $\alpha \cdot \vartheta$ -Werte für die einzelnen Stellen des Querschnittes verschiedenen Dilatometerkurven entnehmen. Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichungen [6a bis 6d] ergeben sich durch graphische oder numerische Integration die Spannungen, welche allerdings nur für rein elastisches Verhalten gelten.

Um beurteilen zu können, ob plastische Verformungen auftreten, setzt man die errechneten Spannungen z. B. in die Plastizitätsbedingung (6) nach v. Mises ein und erhält

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{(\sigma_z - \sigma_\varphi)^2 + (\sigma_\varphi - \sigma_r)^2 + (\sigma_r - \sigma_z)^2}{2}} \quad [18]$$

Liegt σ_v über der für die jeweilige Temperatur geltenden Streckgrenze, so darf Spannungsabbau durch plastisches Fließen angenommen werden. Somit lassen sich Bereich und Größe dieses plastischen Spannungsabbaues und daraus nach H. B ü h l e r und A. R o s e (7) die im Werkstück verbleibenden Restspannungen ungefähr abschätzen. Es ist wohl zu beachten, daß die Diagramme 2 a bis 2 c keine Restspannungen, sondern nur die durch Anwärmen bzw. Abkühlen im elastischen Bereich entstehenden Spannungen wiedergeben.

Zusammenfassung

Häufig tritt im praktischen Betrieb die Frage auf, wie rasch ein Werkstück ohne Schädigung erwärmt bzw. abgekühlt werden könne. Auf Basis der Elastizitätstheorie wurden Diagramme erstellt, die es dem Praktiker z. B. ermöglichen, die in einem schlanken zylindrischen Block zu erwartenden Wärmespannungen in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit schnell zu bestimmen, solange Umwandlungen und plastisches Fließen nicht auftreten. Im Gegensatz zu den Diagrammen gelten die Spannungsgleichun-

gen auch für Umwandlungsvorgänge, wenn die Verformungen elastisch bleiben.

Darüber hinaus sind Formeln für räumlich-zeitliche Temperaturverteilungen als Modellfälle verschiedener Anwärm- bzw. Abkühlungsarten zusammengestellt, mit deren Hilfe sich die entsprechenden Spannungen ermitteln lassen.

Ergeben sich plastische Formänderungen, so können die Berechnungen als Grundlage für eine ungefähre Abschätzung der dadurch bedingten Restspannungen dienen.

Summary

In practice the question very often occurs how quickly a material can be heated or cooled without suffer damage. On base of the theory of elasticity diagrams were set up to enable for instance the expert to determine quickly the thermal stresses which are to be expected in a slim cylindrical block in correlation to the speed of heating up as long as transformations and plastic flowing will not occur.

In contrary to the diagrams the equations of

stresses are also valid for processes of transformation if the deformations remain elastic.

In surplus formulas were set up for spatial and temporal distributions of temperature as model cases for various heating and cooling possibilities respectively by the aid of which it is possible to ascertain the respective stresses. In case there are plastic deformations those calculations may be used for an approximate estimate of the thereby caused final stresses.

Résumé

Le problème se pose souvent dans la pratique, de savoir à quelle vitesse une pièce peut être chauffée ou refroidie sans être endommagée. En se basant sur la théorie de l'élasticité, on a établi des diagrammes permettant par exemple de déterminer rapidement, en exploitation, les contraintes thermiques à prévoir dans un lingot cylindrique étroit en fonction de la vitesse de réchauffage, tant qu'il ne se produit ni transformations, ni fluage plastique. Contrairement aux diagrammes, les équations de contraintes sont également valables pour les phénomènes

de transformation, lorsque les déformations restent élastiques.

De plus, on a établi des formules de distributions de température dans l'espace-temps, comme cas modèles de divers modes de réchauffage et de refroidissement, au moyen desquelles on peut calculer les contraintes correspondantes. S'il se produit des déformations plastiques, les calculs peuvent servir de base d'évaluation approximative des contraintes résiduelles formées de cette manière.

Literaturverzeichnis

1. Bühler, H., et al., Arch. Eisenhüttenwes. **5** (1932), S. 413.
2. Bühler, H., u. E. Scheil, Arch. Eisenhüttenwes. **7** (1933), S. 359.
3. Melan, E., u. H. Parkus, Wärmespannungen infolge stationärer Temperaturfelder, Wien (**1953**), S. 29, 8, 72, 73.
4. Carslaw, H. S., u. J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Oxford (**1959**), S. 226, 198, 201, 202, 493.
5. Jahnke, E., u. F. Emde, Funktionentafeln, New York (**1945**), S. 143.
6. Filonenko-Boroditsch, M. M., Festigkeitslehre, Bd. II, Berlin (**1954**), S. 442.
7. Bühler, H., u. A. Rose: Arch. Eisenhüttenwes. **40** (1969), S. 411.

DK 666.763.42.018.8 : 669.184.225.4

DEC D 7625 / K 243

Feuerfestfragen und Betrieb von AOD-Konvertoren

Von G. Reiner und G. Mörtl, Radenthein

Die Auswirkungen des AOD-Prozesses auf die Haltbarkeit der Zustellung sowie Konstruktionsdetails und die Steinprüfdaten spezieller basischer Steine für dieses Anwendungsgebiet werden beschrieben.

The influence of the AOD-process on the performance results of the lining as well as details of the vessel design and properties of special AOD-bricks are described.

On décrit l'influence des phénomènes évoluant au cours de l'application du procédé AOD, sur la durée de vie du revêtement, on discute les détails de construction de celui-ci et on donne des résultats d'essais de briques basiques spéciales destinées à cet usage.

1. Einleitung

Das AOD-Verfahren **Argon-Oxygen-Decarburization** Process) zur Herstellung hochchromhaltiger, rost- und säurebeständiger Stähle wurde von der Union Carbide Corp. entwickelt. Die wesentlichen Patente wurden in den Jahren 1962 bis 1966 erteilt (1)–(3). Seit dieser Zeit wurde der Prozeß zur Betriebsreife weiterentwickelt, wobei besonders die Zusammenarbeit mit Joslyn Stainless Steel, Fort Wayne (Indiana), zu erwähnen ist. Deshalb ist das AOD-Verfahren auch unter dem Namen Joslyn-Verfahren bekannt, der Lizenzgeber ist jedoch die Union Carbide Corp., Linde Division.

Seitdem der erste AOD-Konverter 1968 voll in Betrieb genommen wurde, setzte eine lebhafte Entwicklung auf diesem Gebiet ein. Ende 1970 waren die ersten drei Anlagen in den USA und eine in Europa mit einer Kapazität von 5 bis 20 t voll in Betrieb, während ein 50-t-Konverter gerade den Probetrieb aufnahm. Im Jahre 1971 kamen noch weitere zehn Anlagen dazu, wobei die Schmelzgewichte bis 100 t betragen. Heute sind bereits 35 solcher Anlagen (Tabelle 1) in Betrieb bzw. fix geplant. 32 verschiedene Firmen haben sich somit in acht Ländern auf vier Kontinenten für dieses neuentwickelte Verfahren entschieden. Die Gesamtkapazität dieser 35 Aggregate beträgt ca. 1300 t, so daß bei Annahme eines durchschnittlichen Abstichgewichtes von 37 t jährlich ungefähr 2,5 Mill. t (4) rostfreier Stahl erzeugt werden können. Für 1972 wurde in den USA eine Rohstahlerzeugung von über $\frac{1}{2}$ Mill. t nach diesem Prozeß erwartet, was 35 % der gesamten rostfreien Stahlerzeugung gleichkommt (5). In Europa werden derzeit ungefähr 670.000 t jährliche Stahlerzeugung nach dem AOD-Verfahren veranschlagt, was in den letzten Jahren einer Steigerungsrate von ca. 280 % per annum entspricht.

Was ist nun dieses AOD-Verfahren, welches sich in jüngster Vergangenheit auf dem Edelstahlsektor so schnell und weltweit durchgesetzt hat, wobei sein Siegeszug mit jenem des LD-Verfahrens vergleichbar ist?

Bei diesem neuen Verfahren handelt es sich um ein Duplex-Verfahren E-Ofen – AOD-Konverter.

Im Elektrolichtbogenofen wird dabei Schrott ohne Rücksicht auf seine Legierungszusammensetzung, d. h. unlegierter, chrom- und nickelhaltiger Schrott sowie preisgünstige, hochkohlenstoffhaltige Ferrochromlegierungen, eingeschmolzen. Das Frischen und Feinen, d. h. die Chromrückreduktion und Entschwefelung, erfolgt hierauf im AOD-Konverter, dessen Form den metallurgischen Vorgängen entsprechend konstruiert wurde.

Es liegt eine Reihe von Veröffentlichungen über den AOD-Prozeß vor, von denen besonders die von Hodge (4), Fabbri (6), Saccomano (7), Ellis (8), Feather (9) und Koontz (10) zu nennen sind.

2. Metallurgie und Prozeßführung

2.1. Vergleich Elektroofen- und AOD-Schmelzföhrung

Bei der Entkohlung chromlegierter Stähle im E-Ofen mit Sauerstoff werden extrem hohe Badtemperaturen benötigt, um die Oxydation des Chroms möglichst niedrig zu halten. Nach den Untersuchungen von W. E. Dennis und F. D. Richardson (11) stellt sich bei einer gegebenen Temperatur ein Gleichgewicht zwischen dem Kohlenstoff- und dem Chromgehalt einer Schmelze ein. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, heißt dies, daß bei O_2 -Fräsen im E-Ofen, wo der Partialdruck des CO mit 1 atm. angenommen werden kann, niedrigste Kohlenstoffgehalte von unter 0,03 %, wie sie bei ELC-(= extra low carbon)Chargen gefordert werden, ohne eine gleichzeitig erhöhte Verschlackung des Chroms nur dann erreichbar sind, wenn mit Temperaturen von über $1800^\circ C$ gearbeitet wird. Wird aber der Partialdruck des Kohlenmonoxids erniedrigt, begünstigt man die Reaktion $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, so daß bereits bei Badtemperaturen von $1700^\circ C$ hohe Chromgehalte in der Schmelze bei niedrig-

Tabelle 1

Bestehende und geplante AOD-Konvertoren (Stand April 1973)

Firma	Kapazität in Tonnen	Inbetriebnahme	Land
A) In Betrieb befindliche Anlagen			
Joslyn Stainless Steels, Fort Wayne (Ind.)	15	April 1968	USA
Cabot Corporation, Kokomo (Ind.)	5	Jänner 1970	USA
Electralloy Corp., Oil City (Pa.)	15	September 1970	USA
Eastern Stainless Steel Co., Baltimore (Md.)	50	November 1970	USA
Armco Steel Corp., Baltimore (Md.)	35	Jänner 1971	USA
Standard Steel, Barnham (Pa.)	18	September 1971	USA
International Nickel Co., Huntington (W. Va.)	35	November 1971	USA
Jessop Steel Co., Washington (Pa.)	20	Dezember 1971	USA
Jones & Laughlin, Warren (Mich.)	70	Dezember 1971	USA
U.S. Steel, South Works, South Chicago (Ill.)	100	Dezember 1971	USA
Carpenter Technology Corp., Reading (Pa.)	15	Februar 1972	USA
Crucible Stainless Steel, Midland (Pa.)	100	März 1972	USA
Ilssa Viola S.p.A., Pont St. Martin	20	Juli 1970	Italien
Terni S.p.A., Terni	55	Jänner 1973	Italien
IMI Alloy Steels Ltd., Alfreton bei Derby	8	März 1971	England
Spartan Steel & Alloys, Birmingham	10	Oktober 1971	England
BSC Panteg Works, Pontypool	55	Dezember 1971	England
Rotherham Stainless & Nickel Alloys, Rotherham	8	Mai 1972	England
BSC Stocksbridge Works, Stocksbridge	15	November 1972	England
Fried. Krupp Hüttenwerke AG., Bochum	70	August 1972	BRD
Olarra S.A., Bilbao	14	Oktober 1972	Spanien
	10	Juli 1973	
Avesta Jernverks A.B., Avesta	55	Mai 1973	Schweden
Nippon Metal Industry, Sagamihara	55	November 1971	Japan
Nippon Metal Industry, Kinuura	80	März 1972	Japan
Southern Cross Steel, Middleburg	25	September 1972	Südafrika
B) Geplante Anlagen			
Babcock & Wilcox, Beaver Falls (Pa.)	24	Juni 1973	USA
Detroit Steel Corp., Mansfield (Ohio)	90	Februar 1974	USA
Boschgotthardshütte, Hüttental bei Siegen	18	Oktober 1973	BRD
Nippon Steel Corp., Hikari	60	November 1973	Japan
Myodo Metal Co., Niigata	10	Dezember 1973	Japan
Daido Steel Co., Hashizaki	15	Jänner 1974	Japan
Nyby Bruk A. B., Torshälla	55	April 1974	Schweden
Acc. Valbruna, Vicenza	10	April 1974	Italien
Fiat S.p.A., Turin	70	Jänner 1975	Italien

sten Kohlenstoffwerten möglich sind. Beim AOD-Verfahren macht man sich nun die Verringerung des CO-Partialdruckes durch das Gasgemisch Sauerstoff-Argon während des Frischens zu nutze.

Dies geht am besten aus Abb. 2 hervor, wo die konventionelle Frischmethode im E-Ofen dem AOD-Verfahren gegenübergestellt ist.

Man kann daraus ersehen, daß bei der konven-

tionellen Erschmelzung von austenitischen ELC-Qualitäten im E-Ofen zwei Wege angewandt werden können. Einmal kann bei der Aufbauschmelze mit 4 % Cr und 0,3 % C mit dem O₂-Frischen begonnen werden. Dies hat den Vorteil, daß nur relativ wenig Chrom während des Frischens zur Erreichung des gewünschten Endkohlenstoffgehaltes von 0,02 % oxydiert wird und daß außerdem die Badtemperatur dabei

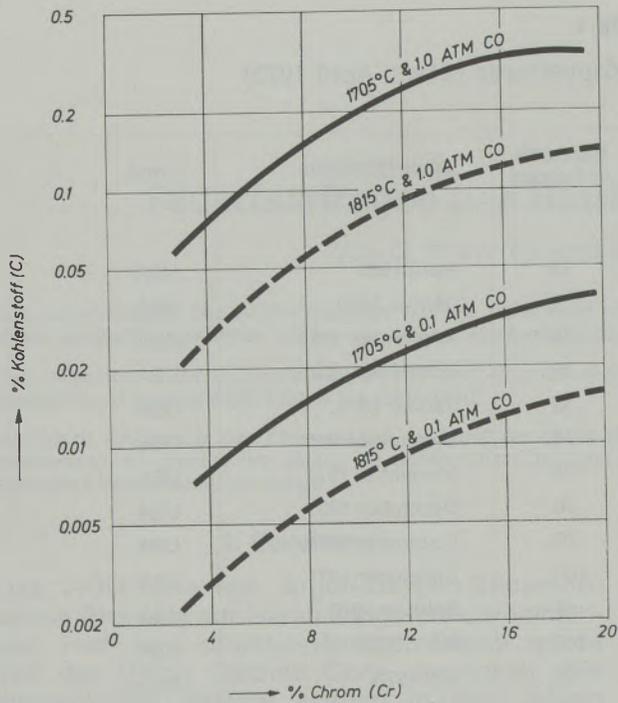


Abb. 1

Kohlenstoff-Chrom-Gleichgewichtskurven

theoretisch 1800 °C nicht übersteigt. Eine eigene Reduktionsschlacke aufzubringen, ist nicht wirtschaftlich, so daß bei Aufgabe von sehr viel FeCr affiné und FeCr suraffiné die gewünschte Sollanalyse erreicht wird. Die andere Möglichkeit im E-Ofen ist bei Einsatz von hochlegiertem Schrott das Umschmelzen. Dabei geht man von einem Einlaufkohlenstoff von 0,5 bis 0,7 % bei 17 % Cr aus und entkohlt durch Einblasen von Sauerstoff auf 0,03 % C. Der Sauerstoffverbrauch liegt dabei mit über 20 Nm³/t sehr hoch und es steigt die Badtemperatur auf ca. 1850 °C an. Entsprechend der in Abb. 2 dargestellten Chrom-Kohlenstoff-Gleichgewichtslinie bei 1850 °C wird ein hoher Anteil des Chroms oxydiert, so daß nach dem Sauerstoff-Frischen nur noch 10 % Cr im Bad vorhanden sind. Einerseits muß nun infolge der hohen Badtemperatur Kühlschrott bester Qualität gesetzt, andererseits eine weiße Feinungsschlacke aufgegeben werden, um einen möglichst hohen Anteil des verschlackten Chroms wieder rückzureduzieren. Das Chromausbringen kann bei erstklassiger Schlackenführung bei 88 bis 90 % (12) liegen, jedoch werden in der Literatur auch Werte von nur 70 bis 80 % (13) genannt. Um auf die gewünschte Endanalyse zu

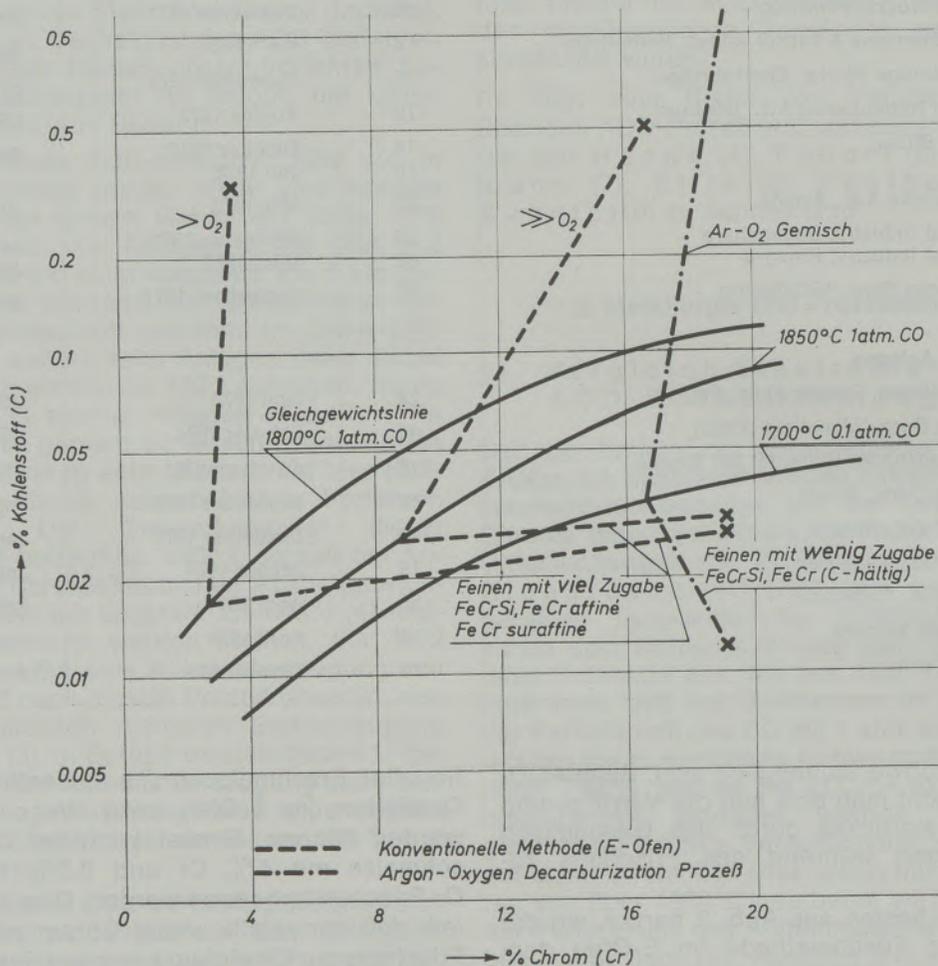


Abb. 2

Gegenüberstellung des Frischverlaufes E-Ofen – AOD-Verfahren

kommen, muß mit relativ viel niedrigstkohlenstoffhaltigem FeCr suraffiné aufgelegt werden. Wird dieselbe Stahlqualität im AOD-Konverter hergestellt, so kann man von Kohlenstoffgehalten über 1 % ausgehen, wobei das Einlaufchrom 17 bis 19 % betragen kann. Durch das Argon-Sauerstoff-Gemisch, welches während der Entkohlung entsprechend variiert wird, kann die Badtemperatur auf max. 1750 °C gehalten werden. Dies ist nur möglich, da das Argon den Kohlenmonoxid-Partialdruck bis auf 0,1 atm. wesentlich erniedrigt, was die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion stark fördert und die Oxydation des Chroms wesentlich vermindert. Außerdem wird eine rasche Einstellung des Gleichgewichts Kohlenstoff-Chrom durch das Einblasen von Argon ermöglicht, so daß bei diesen niedrigen Badtemperaturen optimal gearbeitet werden kann, d. h., daß bei Erreichen eines Endkohlenstoffgehaltes von 0,03 % noch über 16 % Cr im Bad vorhanden sind. In der Endphase wird zum Erreichen der Endspezifikation ein geringer Anteil an FeCr, welches kohlenstoffhaltig sein kann und daher sehr billig ist, eingebracht, so daß das Gesamtchromausbringen für E-Ofen und AOD-Konverter zusammen 96 bis 98 % ist. Der Chromverlust durch Verschlackung im AOD-Konverter selbst wird von mehreren Werken sogar mit nur 1 % angegeben. Da nach dem Chargieren der Legierungselemente nur noch mit reinem Argon

geblasen wird, erniedrigt sich der Kohlenstoffgehalt durch Reaktion mit dem Restsauerstoff der Schmelze weiter zu tiefsten Werten.

2.2. Prozeßablauf beim AOD-Verfahren

Im nachfolgenden sei an Hand der Frischkurven (Abb. 3) der Prozeßablauf im AOD-Konverter geschildert:

Der flüssige Einsatz des E-Ofens hat eine Temperatur von 1450 bis 1550 °C bei Kohlenstoffgehalten von 0,8 bis 1,5 %, 0,2 bis 0,5 % Si und 16 bis 25 % Cr. Die Werte von Kohlenstoff und Silicium bestimmen die Blaszeit, die Temperatursteigerung und das Sauerstoffpotential der Schmelze und sind somit für den Schmelzablauf die ausschlaggebenden Faktoren. Der Einsatzchromgehalt soll ungefähr 0,5 % über der Endspezifikation liegen. Ist er niedriger als gewünscht, so kann er durch Chargieren von hochchromhaltigem Schrott nach der ersten Blasperiode korrigiert werden. Dasselbe gilt für kohlenstoffhaltigen Handelschrott, wenn der Chromgehalt zu hoch ist, wobei dieser Schrott sowohl als Kühl- als auch als Frischmittel wirkt.

Der große Vorteil des AOD-Verfahrens liegt nun darin, daß mit der Kenntnis der Eingangsanalyse der weitere Chargenablauf vorausberechnet

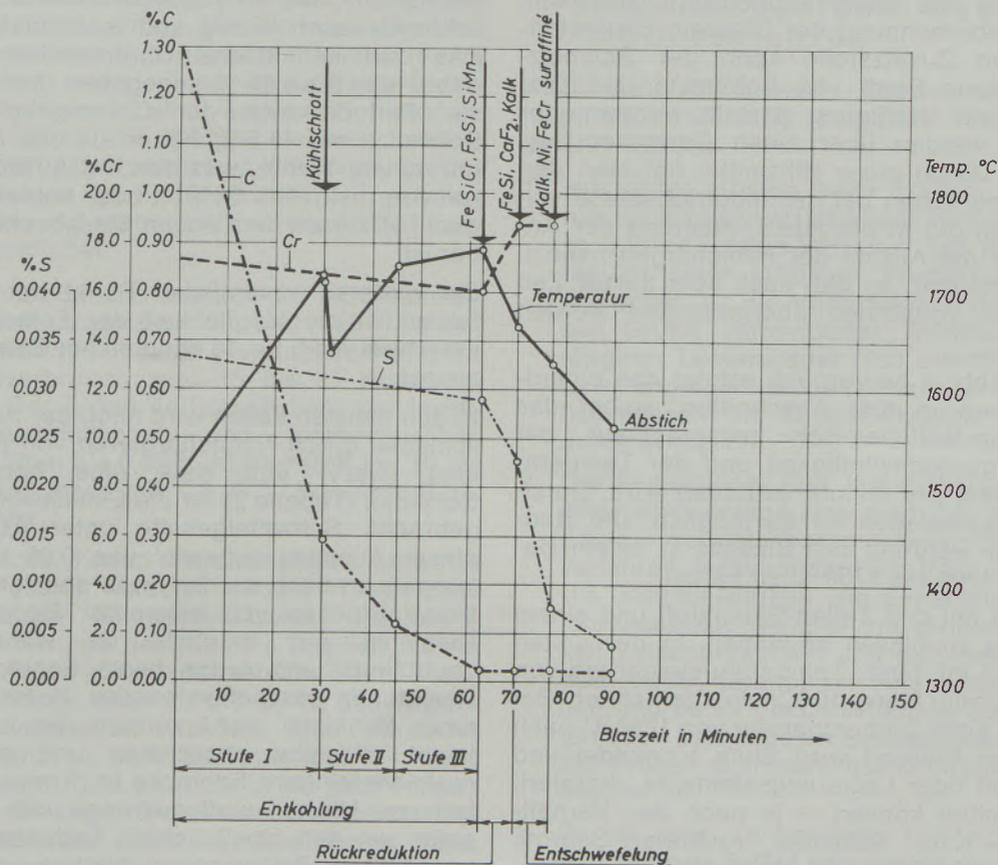


Abb. 3

Frischverlauf einer AOD-Schmelze

werden kann. Neben der rechnerischen Ermittlung der benötigten Sauerstoffmenge für die Entkohlung nach der Formel (4)

$$O_2 = 9,3 C + 8,0 Si + 1,4 Mn + \frac{17,2}{(1 + 50 c)} + 2,0$$

worin bedeuten:

- O_2 = Sauerstoffbedarf (Nm^3/t Einsatz)
 C = Kohlenstoff der Schmelze (%)
 Si = Eingangssilicium + vor der Reduktionsschlacke nachchargiertes, auf das Schmelzgewicht bezogenes Silicium (%)
 Mn = Eingangsmangan + vor der Reduktionsschlacke nachchargiertes, auf das Schmelzgewicht bezogenes Mangan (%)
 c = gewünschter Endkohlenstoff (%)

können auch die nachfolgenden Schmelzabschnitte vorkalkuliert werden. Dies ist möglich, da der für das Frischen des Kohlenstoffs und Siliciums erforderliche Sauerstoff ziemlich exakt den stöchiometrischen Verhältnissen entspricht und der für die Verschlackung der Elemente, Cr, Mn und Fe benötigte Sauerstoff empirisch durch Konstante bestimmt ist. In der obigen Gleichung hat der Wert $\frac{17,2}{(1 + 50 c)}$ dabei

für die Oxydation des Chroms, die Konstante 2,0 für die Oxydation des Eisens und als Korrekturfaktor für die Sauerstoffmessung Gültigkeit. Die Vorausberechnung der Blaszeit, Sauerstoffmenge und Zusatzstoffe kann der Schmelzmannschaft in Form von Schemata und Diagrammen zur Verfügung gestellt werden oder dieselben werden über einen Computer ausgeworfen. Durch diese Hilfsmittel hat man den AOD-Prozeß schon bei der Inbetriebnahme von Neuanlagen gut in der Hand. Während der Anfahrzeit ist die Anzahl der Fehlchargen nahezu vernachlässigbar, so daß nach sehr kurzer Zeit bereits auf Vollbetrieb übergegangen werden kann.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, erfolgt das eigentliche Blasen in drei Abschnitten, wobei das Argon-Sauerstoff-Gemisch entsprechend der Entkohlungsgeschwindigkeit und der Temperatursteigerung pro Minute verändert wird. Durch diese Vorkalkulation ist es möglich, die Badtemperatur während des Blasens in einem Bereich von 1700 bis 1750 °C zu halten.

Meist wird mit drei Teilen Sauerstoff und einem Teil Argon zu blasen begonnen. In der ersten Phase wird mit einer Temperatursteigerung von 4 bis 6 °C/min (max. 10 °C/min) gerechnet. Bei Erreichen einer Badtemperatur von 1710 °C nach 30 Minuten Blaszeit wird Stufe I beendet und Kühleisenschrott oder Legierungselemente chargiert. Als Kühlmittel können – je nach den Verhältnissen – Kalk, Kalkstein, rostfreier Schrott, Nickel oder Nickeloxide, Molybdänoxid, kohlenstoffhaltiges FeCr oder FeMn chargiert werden. Dadurch sinkt die Temperatur auf 1640 °C ab.

Da der Kohlenstoff bereits auf ca. 0,3 % heruntergefrischt ist, wird für Stufe II das Blasmedium auf zwei Teile Sauerstoff und einen Teil Argon eingestellt. Während der nächsten 15 Minuten erhöht sich bei einer Temperatursteigerung von 5 °C/min die Badtemperatur auf 1720 °C.

Ist dieser Wert erreicht, wird auf Stufe III, in welcher der Kohlenstoff von 0,13 % auf 0,02 % gefrischt wird, übergegangen, wobei das Gasgemisch aus einem Teil Sauerstoff und zwei Teilen Argon besteht. In Stufe III wird nur noch bei einer Temperatursteigerung von 2 bis 3 °C/min eine weitgehende Partialdruckerniedrigung des Kohlenmonoxids (Werte von < 0,1 atm.) gewünscht, um die Chromverschlackung weitgehend zurückzudrängen. Wird der erste und zweite Blasabschnitt bei Erreichen einer gewünschten Temperatur abgebrochen, so ist für die dritte Blasperiode nur der angestrebte Kohlenstoffgehalt ausschlaggebend.

Bei 0,02 % C und einer Badtemperatur von 1740 °C wird abgeschlackt und eine Reduktionsschlacke (Analysen siehe Tabelle 2), bestehend aus FeSi, FeSiCr, SiMn, FeMn und Kalk, aufgegeben. Während der Entkohlung wurde durch Oxydation der Chromgehalt von 17,5 % auf ca. 16 % Cr erniedrigt. Um das verschlackte Chrom rückzuzureduzieren, wird nun acht Minuten lang reines Argon geblasen, da infolge der hohen Badtemperatur die neu aufgegebene, weiße Feinungsschlacke rasch flüssig und reaktionsfähig wird. Das durchschnittliche Chromausbringen wird dabei mit 98 bis 99 % angegeben. Am Ende dieser Periode liegt der Chromgehalt in der Schmelze mit 18,5 % höher als das Ausgangschrom von 17,5 %, was durch das Nachchargieren von rostfreiem Schrott oder kohlenstoffhaltigem FeCr nach dem ersten Blasabschnitt erklärbar ist.

Ein weiterer wesentlicher Punkt bei AOD-Verfahren ist die Möglichkeit der Entschwefelung innerhalb von 5 bis 10 Minuten am Ende des Prozesses.

In den meisten Fällen wird nach der Reduktionsschlacke durch Nachchargieren von FeSi, Flußspat (CaF_2) und Kalk eine hochbasische Schlacke (Tabelle 2) für die Entschwefelung aufgebracht. Schwefelgehalte unter 0,003 % bei einem Ausgangsschwefel von 0,05 bis 0,02 % können erreicht werden, was speziell bei rostfreien Blechen von eminenter Bedeutung ist. Dies ist nur möglich, da während des „bubblings“ mit Argon beste Schlacke-Metall-Reaktionen geschaffen werden. Kommt man mit einer Schlacke nicht zurecht, so ist es sehr leicht, dieselbe abzuziehen und eine neue, reaktionsfähigere Schlacke im Konverter einzubringen. Hierauf wird nur noch mit Argon gespült, um den gewünschten Endschwefelgehalt zu erhalten. Bei manchen Werken wird bewußt mehr Kalk eingebracht, um neben einer weiteren Entschwefelung die Badtemperatur auf die ge-

Tabelle 2
Schlackenanalysen in den einzelnen Phasen beim AOD-Verfahren
(Richtwerte)

%	Frischschlacke		Reduktionsschlacke		Entschwefelungs- schlacke
	zu Beginn*)	am Ende der Entkohlung	zu Beginn*)	am Ende des Feinens	
Cr ₂ O ₃	23	25 – 40	8	1 – 3	< 1
Al ₂ O ₃	7	5 – 9	4	7 – 9	9 – 10
SiO ₂	15	18 – 24	34	30 – 40	16 – 25
CaO	23	7 – 20	34	15 – 48	52 – 59
MgO	12	8 – 15	15	6 – 18	5 – 9
FeO	13	6 – 10	2	1 – 6	< 1
MnO	7	10 – 20	3	1 – 6	< 1
C/S	0,3 – 1,5		0,5 – 1,2		2,2 – 3,6

*) Schlackenbeispiel an einer Schmelze, bei der vor dem Chargieren des flüssigen Einsatzes bereits Kalk in den AOD-Konverter eingeleert wurde

wünschte Abstichtemperatur zu senken. Oftmals werden zu diesem Zeitpunkt auch Ni oder FeCr suraffiné zur Einstellung der Endspezifikation bei gleichzeitiger Wirkung als Kühlmittel für eine Temperaturkorrektur nachchargiert. Zum Abschluß wird über einige Minuten ausschließlich Argon durch das Bad geblasen, so daß es zu einer Spülung und Homogenisierung des Bades kommt. Dies kann zu einer weiteren Kohlenstoffabnahme führen, da infolge weiterer Kohlenmonoxid-Partialdrucksenkung eine Reaktion des überschüssigen, im Stahlbad zum Teil gelösten Sauerstoffes mit dem noch vorhandenen Kohlenstoff stattfindet.

Die gesamte Behandlungszeit im AOD-Konverter schwankt zwischen 80 und 120 Minuten (Durchschnitt 90 Minuten). Als durchschnittlicher Sauerstoffverbrauch wird 15 bis 25 Nm³/t angegeben. Der Argon-Verbrauch liegt bei ferritischen, austenitischen und martensitischen Stahlqualitäten bis 0,05 % Kohlenstoff bei 10 bis 17 Nm³/t, bei jenen mit < 0,03 % Kohlenstoff bei 18 bis 28 Nm³/t.

Einige Werke haben bereits Argon teilweise durch Stickstoff ersetzt, wobei dies ohne Schwierigkeiten bei austenitischen Stählen in der ersten Periode des Blasens möglich ist. An Stelle von Argon können dabei bis zu 5 Nm³ Stickstoff pro Tonne oder 25 bis 50 % des Argonbedarfes verwendet werden. Die Versuche gehen bereits so weit, daß man bei rostfreien Stahlgütern mit 0,15 bis 0,25 % N₂ gasförmigen Stickstoff als Legierungselement einsetzt, und nur mit Stickstoff ohne jegliches Argon bläst, d. h. Argon zu 100 % ersetzt. Dies ist in erster Linie ein Kostenfaktor, da der gasförmige Stickstoff wesentlich billiger und einfacher einzubrin-

gen ist als die teuren hochstickstoffhaltigen FeCr- oder FeMn-Legierungen.

2.3. Zusammenfassende Betrachtungen über das AOD-Verfahren

Nach den vorliegenden Ergebnissen können folgende Vorteile für das AOD-Verfahren angeführt werden:

1. Niedrigere Kosten beim E-Ofen, da dieser nur als Einschmelzaggregat verwendet wird, so daß es infolge kürzerer „tap to tap“-Zeiten zu einer erhöhten Produktion kommt. Außerdem ist die Verfügbarkeit des E-Ofens auf Grund verminderter Reparaturen und längerer Lebensdauer (250 bis 400 Chargen bzw. ungefähr doppelte Haltbarkeit) erheblich besser. Die Feuerfestkosten sinken dadurch erheblich.
2. Die Investitions- und Instandhaltungskosten einer AOD-Anlage sind niedriger als bei anderen vergleichbaren Sekundärschmelzverfahren, insbesondere von Vakuumanlagen. Die Gleichmäßigkeit und Einfachheit im Verfahrensablauf, welcher mit großer Genauigkeit vorausberechnet und automatisiert werden kann, garantieren Analysentreffsicherheit und somit gleichbleibende Stahlqualitäten auch bei größeren Schmelzgewichten, da der Prozeß auch sehr gut kontrollierbar und flexibel ist.
3. Es ist eine Verwendung von hochkohlenstoffhaltigen FeCr-Legierungen möglich, was kostenmäßig große Vorteile bringt.

Hohe Kohlenstoffgehalte bis zu 2 % bei

gleichzeitigen Siliciumwerten bis zu 0,5 % können ohne größere Schwierigkeiten heruntergefrischt werden, ohne daß es zu einem hohen Anteil an Chromverschlackung kommt.

4. Verluste der Legierungselemente durch Oxydation können auf ein Minimum reduziert werden, so daß das Ausbringen an Chrom auf 97 bis 99 % und an Mangan auf 80 bis 85 % bei niedrigsten Kohlenstoffgehalten erhöht wird.

Niedrigste Schwefelgehalte (0,003 bis 0,008 %) können mit gewöhnlichen Kalkschlacken innerhalb weniger Minuten bei geringer Zugabe von Flußspat als Flußmittel erreicht werden.

Der maximale Bleigehalt bei mehreren hundert Schmelzen wurde mit 0,006 % (14) bestimmt, wobei der Durchschnittswert zwischen 0,001 und 0,002 % Pb noch beträchtlich tiefer lag.

5. Die Stahlqualitäten beim AOD-Prozeß weisen, verglichen mit jedem anderen Frischverfahren, einen höheren Reinheitsgrad auf, da die Einschlüsse durch das geringe Sauerstoffpotential und durch die ständige gute Durchmischung der Schmelze während des Blasens mit reinem Argon feiner und gleichmäßiger verteilt sind (6). Außerdem handelt es sich bei den Einschlüssen in erster Linie um Silikate, welche sich bei der nachfolgenden Warmverformung plastischer verhalten.

Untersuchungen haben gezeigt, daß die nach dem AOD-Verfahren hergestellten Stähle homogener sind und geringere Gasgehalte aufweisen (14). Wasserstoffgehalte und Sauerstoffgehalte nehmen um 20 bis 30 % ab und liegen bei 3–5 ppm H₂ bzw. 50–150 ppm O₂. Der Stickstoffgehalt liegt normalerweise zwischen 80 und 350 ppm, wobei jedoch höhere Werte bis zu 0,25 % (2500 ppm) erreichbar sind, wenn Stickstoff als Legierungselement eingesetzt wird.

Ein Nachteil des AOD-Verfahrens besteht darin, daß die Kosten für Argon noch relativ hoch sind. Man hat sich daher bemüht, Argon, welches in einigen Ländern infolge zu geringer Eigenerzeugung auch teils importiert werden muß, durch billigere inerte Gase zu ersetzen. Wie bereits oben erwähnt, gelingt dies mit Stickstoff ohne Schwierigkeiten sowohl für das Freihalten der Düsen als auch als Blasemedium während der ersten Frischperiode.

In Schweden hat man vor kurzem ein neues Verfahren, den sogenannten U d d e h o l m - Prozeß (15), zum Patent angemeldet, wobei ein Gemisch aus Sauerstoff und Wasserdampf durch den Boden des Konverters eingeblasen wird. Diese Methode wurde bisher nur in einer 6-t-Pilotplant betriebsreif entwickelt, jedoch noch nicht großtechnisch erprobt. Für Ende 1973 ist die Inbetriebnahme eines 70-t-Tiegels geplant. Neben dem Vorteil der geringeren Kosten für das

Sauerstoff/Wasserdampf-Gemisch können die Badtemperaturen unter 1700 °C gehalten werden. Da es sich außerdem um einen bodenblasenden Konverter handelt, erwartet man sich gegenüber dem AOD-Verfahren eine deutliche Verlängerung der Standzeit der feuerfesten Auskleidung.

Der hohe Verbrauch an Feuerfestmaterialien und damit zusammenhängend die hohen Feuerfestkosten pro Tonne Rohstahl werden als größtes Handicap beim AOD-Verfahren angeführt. Einen Beitrag zur Lösung dieses speziellen Problems der Erhöhung der Lebensdauer der Auskleidung und Senkung der Feuerfestkosten stellen die nächsten Kapitel dar.

3. Feuerfeste Zustellung

3.1. Konstruktion der AOD-Konverter

Wie bereits oben angeführt, erfolgt das Frischen und Feinen des im Elektroofen aufgeschmolzenen Einsatzes in einem separaten Aggregat, dem AOD-Konverter. In Abb. 4 ist ein AOD-Konverter, dessen Form sich von den bekannten LD-Tiegeln wesentlich unterscheidet, abgebildet. Einerseits wird das Gefäß durch einen Aufsatz abgedeckt, wodurch der Auswurf vermindert wird. Andererseits wird das Argon/Sauerstoff-Gemisch durch Düsen knapp über dem Boden seitlich eingeblasen, so daß es zu einer starken Bad- und Schlackenturbulenz kommt. Je nach Größe des Konverters werden zwei oder drei Düsen verwendet. Bei den in Betrieb stehenden Konvertoren mit 50 t Kapazität hat sich gezeigt, daß die Verwendung von mehr als drei Düsen keinen metallurgischen Vorteil zeigt, jedoch größere Haltbarkeitsschwierigkeiten bei der Feuerfestauskleidung auftreten. Einer der beiden 100-t-Konverter in den USA arbeitet mit fünf Düsen, der andere mit nur vier der ursprünglich vorgesehenen sieben Düsen. Die Neigung des unteren Konus wird mit 20° gewählt, da diese Neigung eine zu starke Erosion des Mauerwerkes über den Düsen verhindern soll und außerdem das Argon/Sauerstoff-Gemisch nicht direkt auf die Seitenwand hin abgelenkt werden soll. Das Gefäß wird außerdem so ausgelegt, daß der Badspiegel mit dem Übergang unterer Konus und zylindrische Seitenwand zusammenfällt, so daß immer eine entsprechend große Badtiefe über den Düsen vorhanden ist. Die meisten Konvertoren sind so konstruiert, daß ein Verhältnis von 1:2:3 für Badtiefe zu innerem lichten Durchmesser zu innerer freier Höhe (10) eingehalten wird.

In einem deutschen Werk wurde ein alter LD-Tiegel umgebaut, wobei auf die Neigung im unteren Konus Bedacht genommen wurde, jedoch erstmals die offene konische Hutform beibehalten wurde (Abb. 5). Diese vollkommen symmetrische Ausführung ermöglicht eine Zu-

gabe der Zuschläge während des Blasens von oben in den Tiegel. In der Zwischenzeit ist ein weiteres europäisches und ein amerikanisches Werk auf diese Hutausführung übergegangen.

Als Vergleich zu den AOD-Gefäßen ist in Abb. 6 der bodenblasende Uddeholm-Konverter dargestellt.

Die meisten Werke verfügen derzeit über drei Wechselgefäße:

ein Gefäß ist in Betrieb;

ein Gefäß steht betriebsbereit in Reserve und

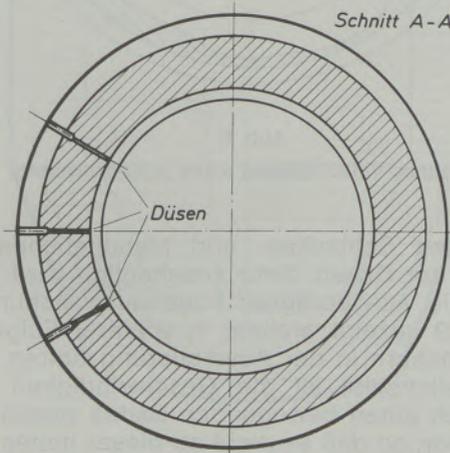
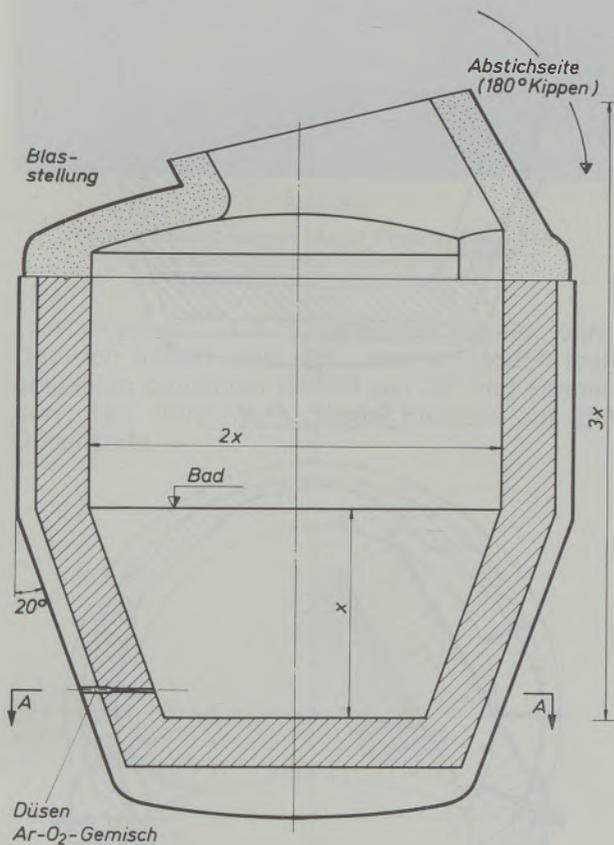


Abb. 4

AOD-Konverter (konventionelle Bauart)

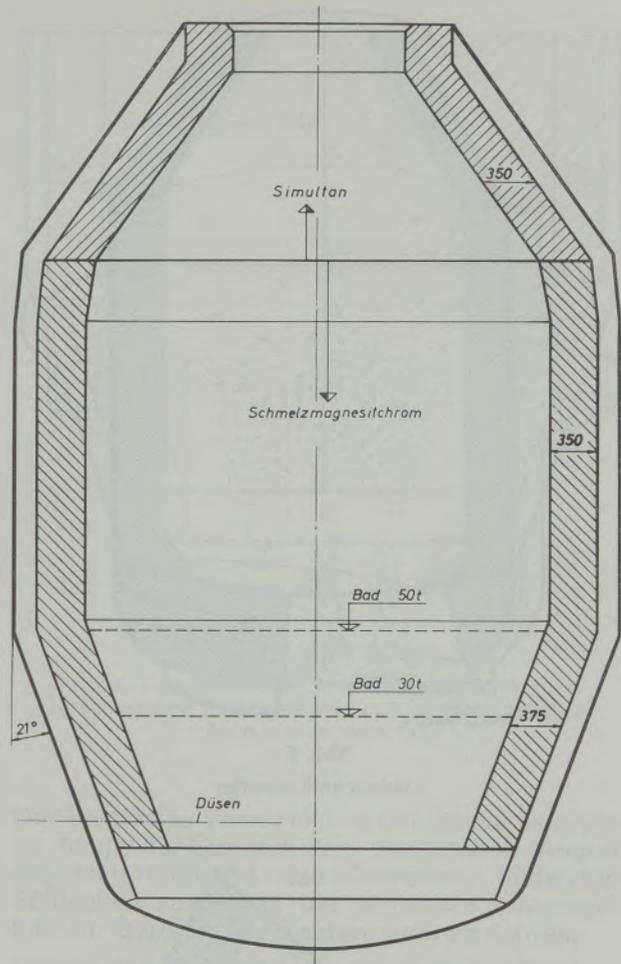


Abb. 5

AOD-Konverter mit konischem Hut

kann bereits aufgeheizt werden, wenn man das Ende des in Betrieb stehenden Konverters vorausieht; kontrollierbar ist der Verschleiß durch Anbringen von Thermoelementen im Mauerwerk (Düsenbereich) oder am Gefäßmantel;

ein Gefäß befindet sich in Zustellung.

In Abb. 7 wird die während des Blasens angenommene Bad-, Schlacken- und Gasbewegung im Konverter (16) gezeigt. Nach dem Austritt des Gases aus der Düse expandiert dasselbe und folgt zwischen der Ausmauerung und der flüssigen Schmelze dem Weg des geringsten Widerstandes.

So gibt es Hauptverschleißstellen im Gefäß, was aus dem typischen Verschleißbild des nächsten Bildes (Abb. 8) ersichtlich ist. Die Hauptverschleißstellen liegen, wie daraus zu ersehen ist, einerseits über den Düsen, andererseits in der Schlackenzone, insbesondere bei den Zapfen.

Der voreilende Verschleiß über den Düsen ist auf der einen Seite erklärlich durch die starke Erosion, hervorgerufen durch das Argon/Sauerstoff-Gemisch, auf der anderen Seite durch die beschleunigte Bewegung der durch Oxydation

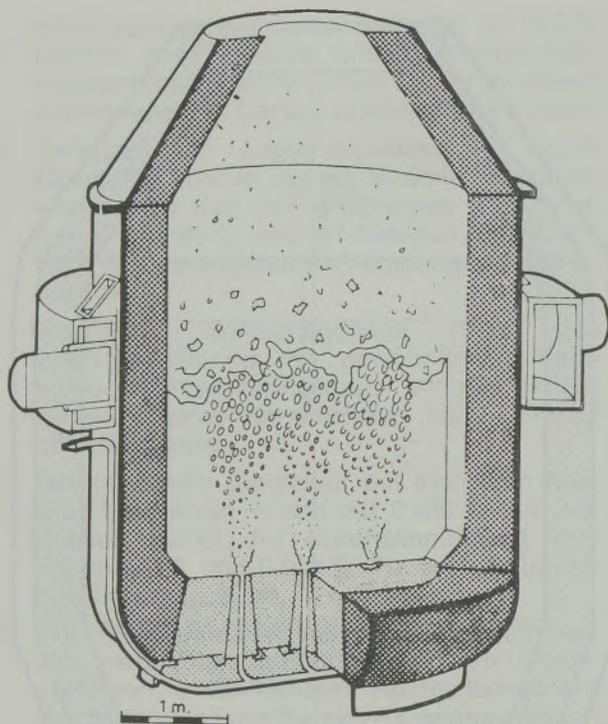
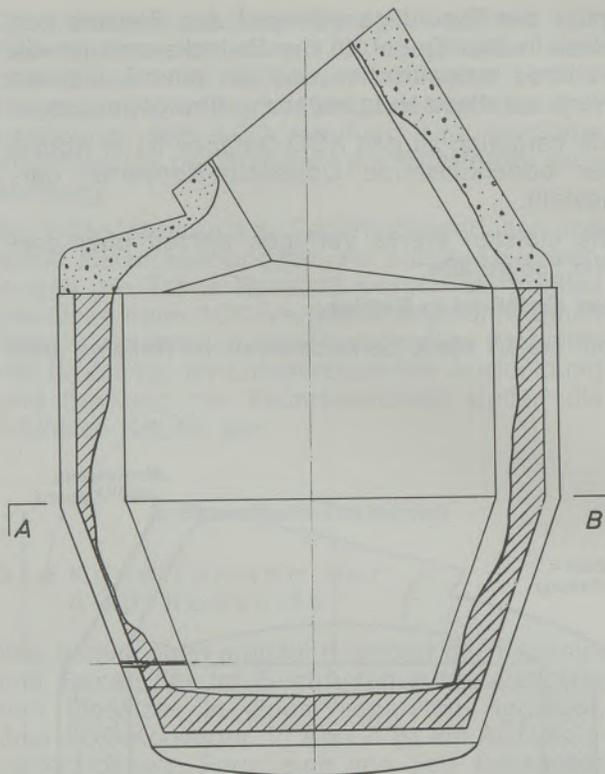


Abb. 6
Uddeholm-Konverter



Schnitt A - B

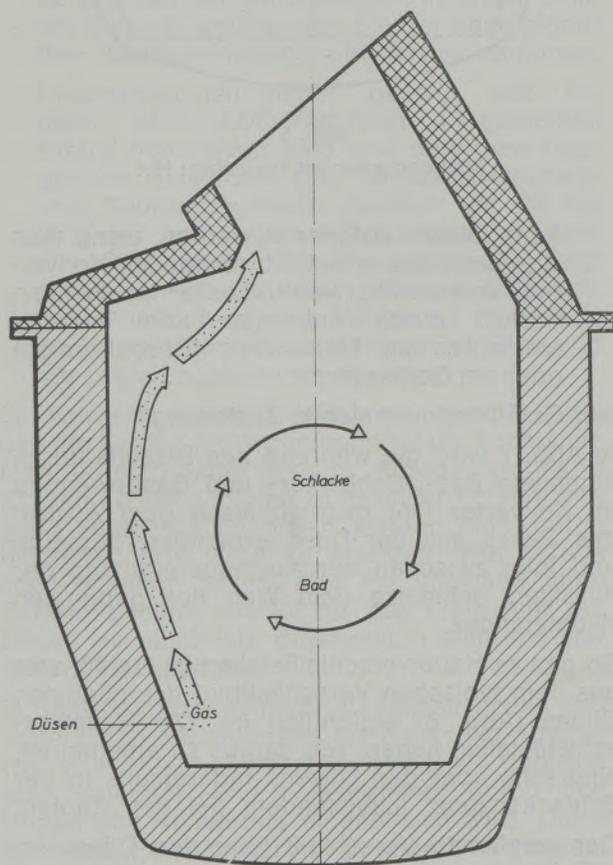


Abb. 7
Angenommene Bad-, Schlacken- und Gasbewegung
im AOD-Konverter

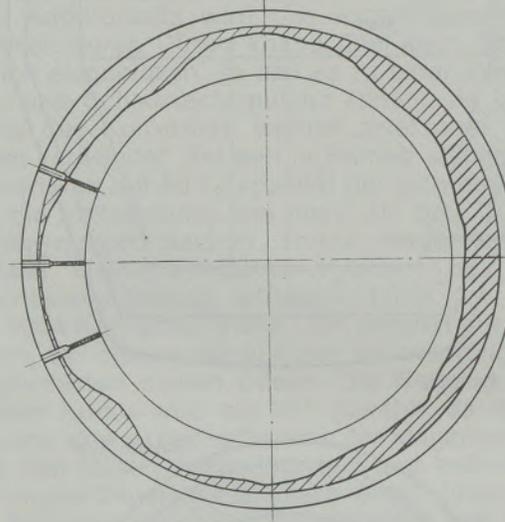


Abb. 8
Typisches Verschleißbild eines AOD-Konverters

überhitzten Schlacken- und Metallteilchen im Bereich der Düsen. Sehr anschaulich wird dies durch die ausgeprägten Fugenauswaschungen in Abb. 9 gezeigt, welche in späterer Folge zu tiefen Löchern in der Ausmauerung führen. Auf der Abstichseite ist die Geschwindigkeit des sich nach unten bewegenden Bades wesentlich langsamer, so daß es nicht zu dieser hohen Beanspruchung kommt. Diese Erkenntnis macht man sich bei manchen Werken zunutze, indem der Konverter während des Blasens um 4 bis 7°



Abb. 9

Fugenauswaschungen durch Erosion bei einem verschlissenen AOD-Futter

„zurückgelegt“, d. h. nach hinten geneigt, wird. Dadurch nähert man sich dem im Modell festgestellten optimalen Winkel von 28° und vermindert den Verschleiß durch Erosion auf der Düsenseite.

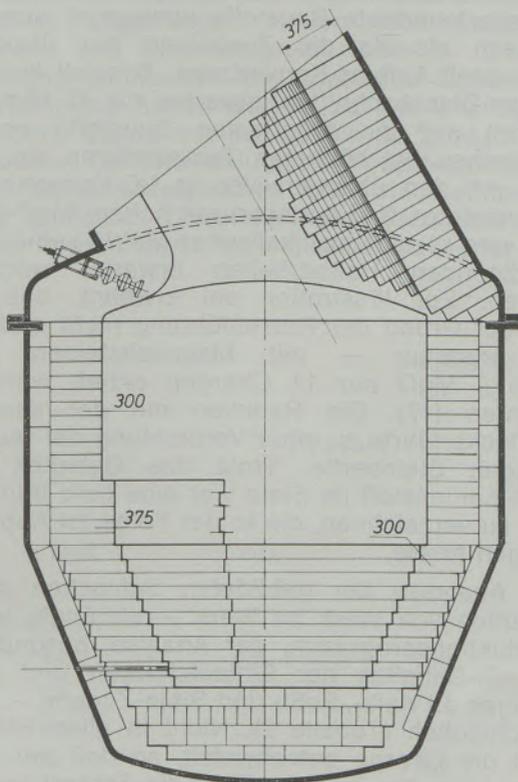


Abb. 10

Zustellung eines 18-t-AOD-Konverters mit einer Steinqualität, jedoch unterschiedlichen Ausmauerungsstärken

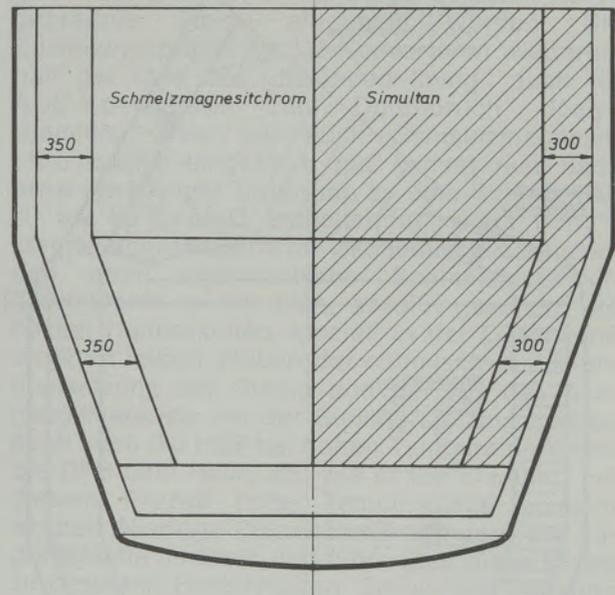


Abb. 11

Ausmauerungsvorschlag eines AOD-Konverters mit verschiedenen Steinqualitäten und unterschiedlichen Ausmauerungsstärken

Der verstärkte Verschleiß in der Schlackenzone ist hauptsächlich auf den chemischen Angriff der sich während des Prozesses bildenden Schlacken sowie auf die schlechte Wärmeabfuhr im Bereich der Zapfen zurückzuführen.

Diesem Hauptverschleiß wurde bei der Entwicklung der Steinqualitäten und bei der Wahl der Ausmauerungsstärken Rechnung getragen und verschiedene Zustellungsarten wurden vorgeschlagen und in der Praxis erprobt.

3.2. Zustellungsvorschläge

Abb. 10 zeigt einen 18-t-Konverter, bei welchem nur eine Steinqualität eingesetzt wird. Um dem unterschiedlich starken Verschleiß Rechnung zu tragen, werden aber im unteren Konus 375 mm starke Steine vorgesehen, während im zylindrischen Gefäßbereich mit 300 mm das Auslangen gefunden wird. Bei diesen kleinen Gefäßen ist der unterschiedliche Verschleiß noch nicht so ausgeprägt, wie dies bei größeren Einheiten der Fall ist. Nicht unerwähnt bleiben soll, daß die im Dauerfutter verwendete Steinqualität meist dieselbe ist wie jene, welche im Verschleißfutter zum Einsatz kommt.

Bei Abb. 11 sieht man ein 50-t-Gefäß, bei welchem sowohl von der Qualitätsseite her als auch von der Ausmauerungsstärke her ein „balanced lining“ angestrebt wird. Auf der Abstichseite wurden über 180° des Umfanges 300 mm starke Simultansintersteine vorgeschlagen, da hier nach den ersten Einbauten noch Reststärken vorhanden waren, die drei Viertel der Ausgangsstärke betragen. Über die andere Hälfte

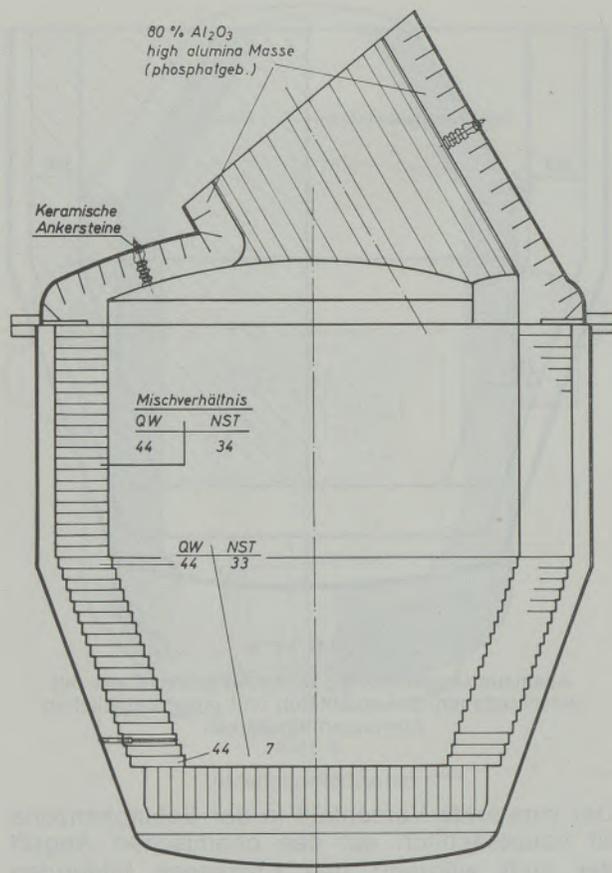


Abb. 12

AOD-Zustellung mit nur zwei Steinformaten

des Gefäßumfangs auf der Düsenseite wurde die Auskleidung auf 350 mm verstärkt und außerdem die beste Steinqualität (Schmelzmagnesit-chrom) eingesetzt. Durch diese Maßnahmen wurden eine maximale Haltbarkeit und außerdem ein „balanced lining“ erreicht, so daß die Feuerfestkosten pro Tonne Rohstahl erheblich gesenkt werden konnten.

In Abb. 12 wird ein 60-t-Konverter gezeigt, der in nur einer Stärke und einer Qualität ausgeführt ist. Dies wurde Kunden für die Erstzustellung von AOD-Konvertoren empfohlen. Es wurde getrachtet, anfangs möglichst wenig Formate im Verschleißfutter einzusetzen, damit es nach den ersten Reisen möglich ist, auf eine Kombinationszustellung mit einer anderen Steinqualität überzugehen. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Ausmauerungsstärken zu variieren, um so auf das „balanced lining“ zu kommen. Für das gesamte Verschleißfutter, mit Ausnahme des Bodens, werden nur zwei Formate, und zwar ein Normalstein- und ein Querwölberformat, benötigt. Die Zustellung des Hutes kann, wie in Abb. 12 dargestellt, ausschließlich mit hochtonerdehaltiger Stampfmasse erfolgen. Um der „high alumina“-Stampfmasse eine ausreichende Stabilität zu geben, ist es unbedingt erforderlich, die Masse entweder mit keramischen Ankersteinen oder mit

Metallanker zu armerieren. Verwendet werden sowohl phosphatgebundene als auch silikatgebundene Tonerdemassen mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 80 bis 90%. Wenn nicht die Gefahr einer Phosphoraufnahme ausgeschaltet werden muß, so sollte der phosphatgebundenen „high alumina“-Masse der Vorzug gegeben werden, da sie wesentlich bessere Festigkeitswerte aufweist.

Der Hut kann aber auch teilweise im Bereich des Ausgusses über eine Breite von 150 bis 180° mit basischen Steinen (Abb. 10) vermauert werden. Diese sind gegen den Abrieb fließenden Metalls und Schlacke während des Abstiches und gegenüber chemischem Angriff der Schlacke viel widerstandsfähiger als Stampfmassen. Bei einer symmetrischen Hutform werden ausschließlich Steine vermauert.

4. Steinqualitäten

4.1. Bisherige Erfahrungen aus Amerika

Die letzten Bilder haben gezeigt, was man von der Konstruktionsseite her unternehmen kann, um beste Haltbarkeiten zu erreichen. Die Auswahl der Steinqualitäten ist jedoch wesentlich schwieriger, und es ist von der Prozeßführung her erklärlich, warum für AOD-Konvertoren ganz andere feuerfeste Baustoffe verwendet werden müssen als für die Zustellung der übrigen Sauerstoff-Aufblas-Konvertoren. Speziell in den ersten Blasabschnitten, etwa bis zur 70. Minute, wirken auf die feuerfesten Baustoffe saure Schlacken bei höchsten Temperaturen ein, so daß mit den üblicherweise in LD-Konvertoren verwendeten ff-Materialien mit hohem MgO-Gehalt und dicalciumsilikatischer Matrix keine befriedigenden Haltbarkeiten erwartet werden dürfen. Zur Illustration sei erwähnt, daß – wie auf Grund der Prozeßführung nicht anders zu erwarten – mit Magnesitsteinen mit > 95% MgO nur 14 Chargen erzielt werden konnten (17). Die Reaktion mit der sauren Schlacke führte zu einer Verdichtung der feuerseitigen Steinpartie. Trotz des Gehaltes an Rest-Kohlenstoff im Stein war eine tiefe Infiltration zu verzeichnen, die in der Folge zu Abplatzungen führte.

Die Analysen der gebildeten Schlacken sind natürlich von Werk zu Werk – abhängig vom Produktionsprogramm, der Analyse, besonders des Si-Gehaltes der Einlaufchargen und der Mengen an Kalk-, FeSi- und SiMn-Zugabe – unterschiedlich (Tabelle 2). Nicht in allen Fällen wird die Charge entschwefelt, so daß bei der überwiegenden Zahl der Fälle die Schlacken als chromeisenoxydreiche saure Schlacken eingestuft werden müssen.

Die hohen Temperaturen von ca. 1750 °C in der Mitte des Blasabschnittes und die niedrige

Temperatur von 1000 bis 1100 °C zwischen den einzelnen Chargen dürften zusammen mit dem Schlackenangriff zum Auftreten von Abplatzungen in regelmäßigen Abständen führen. Bei einem amerikanischen Werk (10) wurde ein direkter Zusammenhang zwischen maximaler Badtemperatur und Haltbarkeit gefunden, wobei mit steigender Temperatur die Lebensdauer der feuerfesten Auskleidung zurückgeht.

Weiters kommt es noch zu einer zyklischen Änderung des Sauerstoffpartialdruckes im Gefäß, der während der letzten Phasen des Blasabschnittes bei 0,1 atm. und darunter liegt. Dies bedeutet, daß jene Elemente in den Steinen, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen können, Reduktions-/Oxydationsbedingungen unterworfen werden. Somit kann der Verschleiß den folgenden vier Hauptfaktoren zugeschrieben werden:

1. Degenerierung der feuerseitigen Steinpartie durch Aufnahme von Schlacke und Reaktion mit derselben.
2. Absplitterung des verschlackten Steinteiles durch Temperaturwechselbeanspruchung.
3. Lockerung des Steingefüges durch Reduktions-/Oxydations-Vorgänge.
4. Mechanische Erosion.

Die ersten Erfahrungen mit Auskleidungen wurden bei Joslyn Stainless Steel in Amerika gemacht. Auf Grund des Erschmelzens chromreicher Legierungen haben sich Magnesit-chrom- und Chrommagnesitsteine für die Zustellung angeboten. Die speziellen Schlackenverhältnisse haben weiters zu der Überlegung geführt, Steine mit ca. 50 bis 60 % MgO einzubauen. Die Entwicklung der Feuerfestprodukte für Siemens-Martin-Öfen und die Kenntnisse, die in diesem Zusammenhang gewonnen wurden, führten dazu, daß im AOD-Konverter we-

gen der verbesserten Heißeigenschaften hochgebrannte Steine eingebaut wurden. Die Zustellungspraxis der LD-Konvertoren wiederum half der Idee des „balanced lining“ auch für AOD-Konvertoren zum Durchbruch. Joslyn Stainless Steel hat auch Schmelzmagnesit-chromsteine eingebaut und kommt nun nach etwa vierjähriger Erfahrung zu dem Schluß, daß 50 bis 60 % MgO enthaltende „direct bond“-Magnesit-chromsteine am ökonomischsten sind, daß aber amerikanische Schmelzmagnesit-chromsteine in den USA, absolut gesehen, die besten Haltbarkeiten speziell in der Düsenzone erbracht haben. Neben der chemischen Zusammensetzung der Steine und der Art des Ausgangsmaterials bei der Steinherstellung spielen auch noch die HBF bei hohen Temperaturen und die DFB eine Rolle, da, wie schon erwähnt, bei diesem Prozeß hohe Temperaturen erreicht werden. Niedrige Porositäten verringern die Angriffsfläche im Stein und führen auf diese Weise zu besseren Haltbarkeiten. So wurden folgende Ergebnisse über Haltbarkeiten verschiedener Chrommagnesit- und Magnesit-chromsteine veröffentlicht (17) (Tabelle 3). Bisher wurden in den USA nur die auf dem Markt befindlichen „high fired“-Steine eingesetzt und empfohlen.

Neben „high fired“-Magnesit-chromsteinen wurden noch wegen der hohen Prozeßtemperatur heißeste, phosphatgebundene Magnesit-chromsteine mit hohem CaO/SiO₂-Verhältnis versuchsweise eingebaut. Auch diese Steine haben sich nicht bewährt. Die eingewanderte saure Schlacke führte einerseits zu einer Umwandlung der Binde- und zwickelfüllenden Phasen im Stein und andererseits bewirkte der Wechsel zwischen reduzierenden und oxydierenden Bedingungen einen Festigkeitsverlust im Steingefüge infolge Phosphatreduzierung hinter der verdichteten feuerseitigen Zone. Nach dem Auftreten von Abplatzungen zeigte der Steinrest so-

Tabelle 3

Haltbarkeitszusammenstellung

Prüfwerte				Bewährung
% MgO	% SiO ₂	Ps, %	Druckfeuerbeständigkeit Absinken bei 1700 °C, %	
45	2,2	17,0	2,0	unter dem Durchschnitt
50	2,0	17,0	1,6	über dem Durchschnitt
55	2,8	15,5	Zusammenbruch	deutlich unter dem Durchschnitt
60	2,0	16,6	1,4	durchschnittlich
60*)	1,0	12,5	0,9	über dem Durchschnitt
60**)	2,3	13,5	0,7	über dem Durchschnitt

*) C/S-Verhältnis 2; **) Schmelzmagnesit-chromstein

Tabelle 4

Steinprüfdaten von amerikanischen „direct bond“- und Schmelzmagnesitchromsteinen für AOD-Konverter

Hersteller Steintype	A high fired	B high fired	C high fired	B Schmelzmagnesit
RG, g/cm ³	3,03	2,99	3,02	3,24
Ps, %	18,4	16,9	16,5	15,2
KDF, N/mm ²	37,2	50,8	35,3	72,6
HBF, N/mm ²				
1260 °C	7,9	14,8	15,9	16,7
1480 °C	2,5	5,3	4,8	4,0
1600 °C	—	—	—	3,6
1700 °C	—	—	—	1,0
1750 °C	—	—	—	0,6
DFB, 0,196 N/mm ²				
t _B	> 1700 °C	—	> 1700 °C	—
abges.	5,5 %	—	3,0 %	—
Chemische Analyse, %				
SiO ₂	2,66	1,56	2,00	1,39
Fe ₂ O ₃	11,27	6,45	6,81	12,07
Al ₂ O ₃	8,58	12,08	12,19	7,11
Cr ₂ O ₃	16,41	12,69	13,75	18,92
CaO	0,90	0,68	1,00	0,47
MgO	61,30	66,18	64,25	60,05
C/S	0,34	0,44	0,50	0,34
Cr ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	1,46	1,97	2,02	1,57

mit auch wenig Erosionswiderstand. Eine unbefriedigende Haltbarkeit war das Resultat.

Die geschilderten Erfahrungen führten dazu, daß man in den USA von einem Stein für das AOD-Verfahren

- einen MgO-Gehalt von 45 bis 60 %,
- eine Porosität von < 18 %,
- eine HBF (bei 1480 °C) von > 2,1 N/mm²,
- ein Absinken im DFB-Test (bei 1700 °C 0,19 N/mm² Belastung) von < 1,5 %

fordert. In Tabelle 4 sind die Prüfdaten der „direct bond“-Steine verschiedener Feuerfesthersteller der USA, die im AOD-Konverter hauptsächlich zur Anwendung kamen, angegeben. Unserer Ansicht nach sind dies nicht die einzigen und nicht die wichtigsten Forderungen, und es sollten Steine für AOD-Konvertoren noch eine hohe HBF bei höchsten Temperaturen (bis 1750 °C), Cr₂O₃-Gehalte > 18 % und dabei weiters einen möglichst niedrigen Gehalt an dem am leichtesten reduzierbaren Oxid Fe₂O₃ besitzen.

Dies führte zur Entwicklung von hoch-heißfesten und gegen Wechsel von oxydierenden und re-

duzierenden Verhältnissen beständigen Steinen, die überlegungsmäßig den in AOD-Konvertoren bis Ende 1971 verwendeten Feuerfestprodukten überlegen sein mußten.

4.2. Neuentwickelte und erprobte Steinqualitäten

Es bieten sich Simultansinter- und Schmelzmagnesitchromsteine als dafür „maßgeschneiderte“ Steine an. Bei den Simultansintersteinen ist dabei von der Überlegung ausgegangen worden, daß für diese speziellen Anwendungsgebiete Steine mit niedrigen SiO₂-Werten herangezogen werden sollten, weshalb Simultansintersteine mit SiO₂-Gehalten < 2 % entwickelt und zusätzlich noch bei hoher Temperatur (1750 °C) gebrannt wurden, um die scheinbare Porosität möglichst niedrig zu halten (19) (Tabelle 5).

Schließlich wurde nach dem in Radenthein entwickelten Simultansinterverfahren synthetisches Chromerz hergestellt (20). Die gleichbleibende Analyse und die Konstanz der Prüfdaten sind besondere Vorteile dieser Steine. Der niedrige Ge-

halt an Periklas läßt wenig Reaktion mit der sauren Schlacke zu. Diese Steine haben sich z. B. in der Metallindustrie schon gut bewährt. Schmelzmagnesitchromsteine werden laufend in Vakuumanlagen mit bestem Erfolg eingebaut, wo zwei Verschleißmechanismen auf alle Fälle in ähnlicher Weise auftreten wie bei AOD-Konvertoren, und zwar erstens Temperaturwechsel und zweitens Reduktions-/Oxydationsvorgänge auf Grund extrem niedriger Sauerstoffpartialdrücke während der Entgasungen. In manchen Fällen wird zwischen den einzelnen Entgasungen das Eindringen von Luft durch Spülen des Gefäßes mit Stickstoff verhindert. Prüfdaten geeigneter Schmelzmagnesit- und Simultansintersteine sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Bei Vergleich der Prüfdaten von „high fired“- mit Simultansintersteinen fällt auf, daß Simultansintersteine bei allen Prüftemperaturen höhere HBF-Werte besitzen als die in Tabelle 4 angeführten konventionellen „high fired“-Qualitäten. Darüber hinaus wird, auch bei hohen Brenntemperaturen, im Falle der Herstellung eines „high fired“-Steines kein so weitgehender Ausgleich zwischen dem eingesetzten Chromerz und dem Magnesit erzielt, wie beim Simultansinter-

brand, so daß viel niedrigere Anteile an Sekundärspinellen vorliegen. So ist die Ausbildung eines klassischen „high fired“-Steins, wie Abb. 13 zeigt, so, daß das Restchromerz vom Periklas umgeben ist. Im Falle der Simultansintersteine kommt es jedoch zusätzlich, wie die Abb. 14 zeigt, zur Ausbildung von Sekundärspinelsäumen um die M(F,Cr)-Entmischungen enthaltenden Periklase, so daß der Periklas im Simultansinterstein durch diese spezielle mineralogische Ausbildung der mit den sauren Schlacken nicht reagierenden Sekundärspinelle vor einem starken chemischen Angriff geschützt wird. Vorteile bieten auch noch die niedrige Porosität und speziell das hohe $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der Steine, die damit Reduktions-/Oxydationsvorgängen einen höheren Widerstand entgegensetzen (18).

In logischer Fortsetzung dieser Entwicklung wurden bei der Simultansinterherstellung der Chromerzgehalt so weit erhöht und der MgO-Anteil gesenkt, bis ein synthetisches Spinellmaterial mit geringem Gehalt an freiem MgO resultierte. Man könnte dieses Material auch als synthetisches Chromerz bezeichnen (20). Das

Tabelle 5

Steinprüfdaten von Steinen für AOD-Konverter

Stein, hergestellt aus	Schmelzmagnesit-chrommaterial	Simultansinter	Simultansinter mit erhöhtem Cr_2O_3 -Gehalt
RG, g/cm ³	3,11	3,21	3,24
Ps, %	16,8	16,0	19,5
KDF, N/mm ²	40,5	66,5	60,8
HBF, N/mm ²			
1260 °C	16,1	17,0	21,7
1480 °C	7,4	7,1	3,4
1600 °C	3,4	2,4	2,4
1750 °C	1,0	2,0	1,4
DFB, 0,196 N/mm ²			
t _B	> 1700 °C	> 1700 °C	> 1700 °C
abges.	0,3 %	0,8 %	1,0 %
Chemische Analyse, %			
SiO ₂	1,75	1,84	2,74
Fe ₂ O ₃	3,62	9,20	14,90
Al ₂ O ₃	3,61	5,16	9,62
Mn ₃ O ₄	0,06	0,16	n. b.
Cr ₂ O ₃	18,49	23,49	40,90
CaO	0,76	0,93	0,59
MgO	71,71	59,22	31,25
C/S	0,43	0,51	0,21
Cr ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	5,10	2,55	2,74

praktisch nur aus Spinellen mit geringen Mengen an Silikaten bestehende Rohmaterial wird zur Steinherstellung verwendet. Diese Steine mit erhöhtem Cr_2O_3 -Gehalt bewähren sich besonders dort, wo mit einem Angriff von sauren Schmelzen bei mittleren bis hohen Temperaturen zu rechnen ist. Die Steine sind klassischen Simultansintersteinen in der HBF bis zu höchsten Temperaturen nur unwesentlich unterlegen, besitzen allerdings eine etwas höhere Porosität. Da jedoch der Periklasgehalt sehr gering ist, sind wenig Reaktionsmöglichkeiten mit sauren Schlacken gegeben, und es müssen diese Steine bei Einsatz in AOD-Konvertoren günstiger abschneiden. Speziell für die hauptbeanspruchten Zonen, jedoch auch für Ganzzustellungen der AOD-Konverter (ausgenommen der Hut), bieten sich aber in noch ausgeprägterem Maße Schmelzmagnesitchromsteine an. Durch ein spezielles Herstellungsverfahren werden Steine mit extrem hohem $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis erhalten. Das Schmelzen führt weiters zu einem vollkommenen Ausgleich und einer vollständigen Reaktion zwischen dem in der Schmelze eingesetzten Chromerz und dem Magnesit. Durch den Einsatz von porenfreiem Ausgangsmaterial für die Steinherstellung resultiert in den Steinen eine niedrige Porosität, der

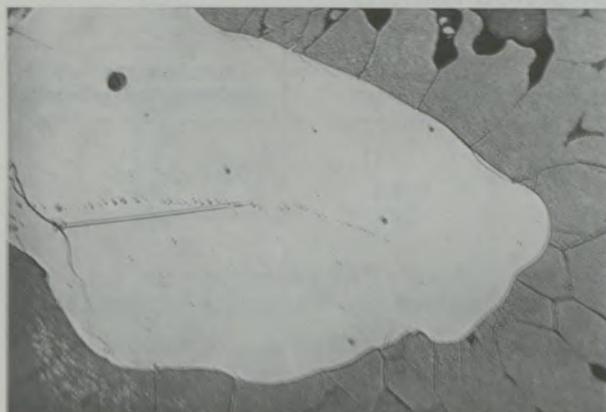


Abb. 13

Hochbrand der Steine bei 1800 bis 1850°C bringt hohe Heißfestigkeiten. Es darf jedoch in keinem Fall auf Grund der eingangs geschilderten Verschleißmechanismen nur einem einzelnen Prüfwert, sondern es muß immer mehreren physikalischen Prüfdaten und dem $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis wie auch dem Cr_2O_3 -Gehalt an und für sich Augenmerk geschenkt werden. So glaubt man, daß Steine für AOD-Konverterzustellungen ein $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von mindestens 2,5, für den hauptbeanspruchten Teil > 3 haben sollen. Die HBF bei 1700°C soll mindestens 1 N/mm² betragen. Die Porosität der Steine soll möglichst niedrig sein, was durch speziellen Kornaufbau und den Einsatz von Sinter mit möglichst niedriger Kornporosität zu erreichen ist. Die Texturausbildung soll weiters so sein,

daß Periklase durch Sekundärspinellsäume vor dem Schlackenangriff geschützt sind.

4.3. Versuchseinbauten und Haltbarkeitsergebnisse

Bei der Inbetriebnahme von neuen AOD-Konvertoren liegt die Haltbarkeit, abhängig von der Größe des Gefäßes, trotz Einsatz erprobter Steinqualitäten bei nur 10 bis 20 Schmelzen.

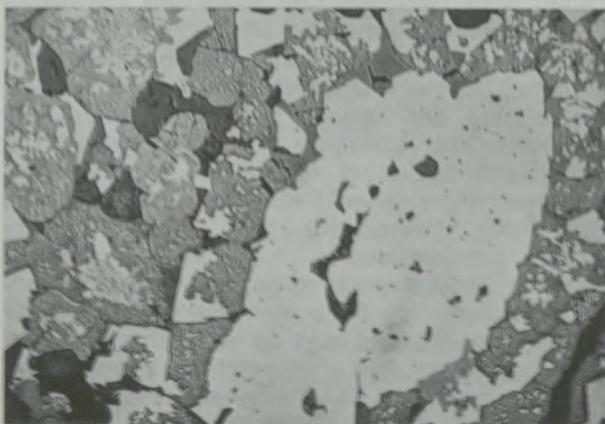


Abb. 14

Nach einigen Reisen steigt bei allen Werken die Haltbarkeit auf 20 bis 30 Schmelzen, da bei Vollbetrieb eine erheblich bessere, kontinuierlichere Schmelzenfolge mit kürzeren Stillstandzeiten gewährleistet ist und der Prozeßablauf präziser gesteuert werden kann. Es kommt zu keinen Temperaturspitzen mehr, welche das Mauerwerk am meisten beanspruchen. Die durchschnittliche Haltbarkeit bei den großen Einheiten mit über 50 t Fassungsvermögen liegt bei nur 22 bis 35 Schmelzen. In den kleineren AOD-Konvertoren (5 bis 20 t) erreicht man zum Teil eine bessere Standzeit mit 30 bis 45 Schmelzen bei Spitzenhaltbarkeiten bis über 50 Chargen. Die bisher beste Lebensdauer wurde in Europa mit 60, in den USA mit 85 Schmelzen (jeweils ohne Zwischenreparatur) erzielt. Bei diesen beiden Reisen lag der Verschleiß bei 3,5 bis 5 mm/Charge, während derselbe sonst im Durchschnitt bei 8 bis 15 mm/Charge angenommen werden kann. Der Steinverbrauch beträgt mindestens 20 kg/t, im Durchschnitt sogar bei 25 bis 30 kg/t.

Wie die Abb. 15 zeigt, wurden Schmelzmagnesitchromsteine im Boden, im unteren Konus und in der unteren Hälfte des Zylinders eines amerikanischen 35-t-AOD-Konverters in einer Steinstärke von 375 mm verlegt. Die obersten Lagen des Zylinders wurden mit „direct bond“-Steinen amerikanischer Provenienz zugestellt. Der Hut wurde komplett mit „high alumina“-Massen gestampft, wobei zur Erhöhung der Stabilität keramische Anker miteingebaut wurden. Die erste Schicht wurde mit einer 85prozentigen Al_2O_3 -haltigen, phosphatgebundenen

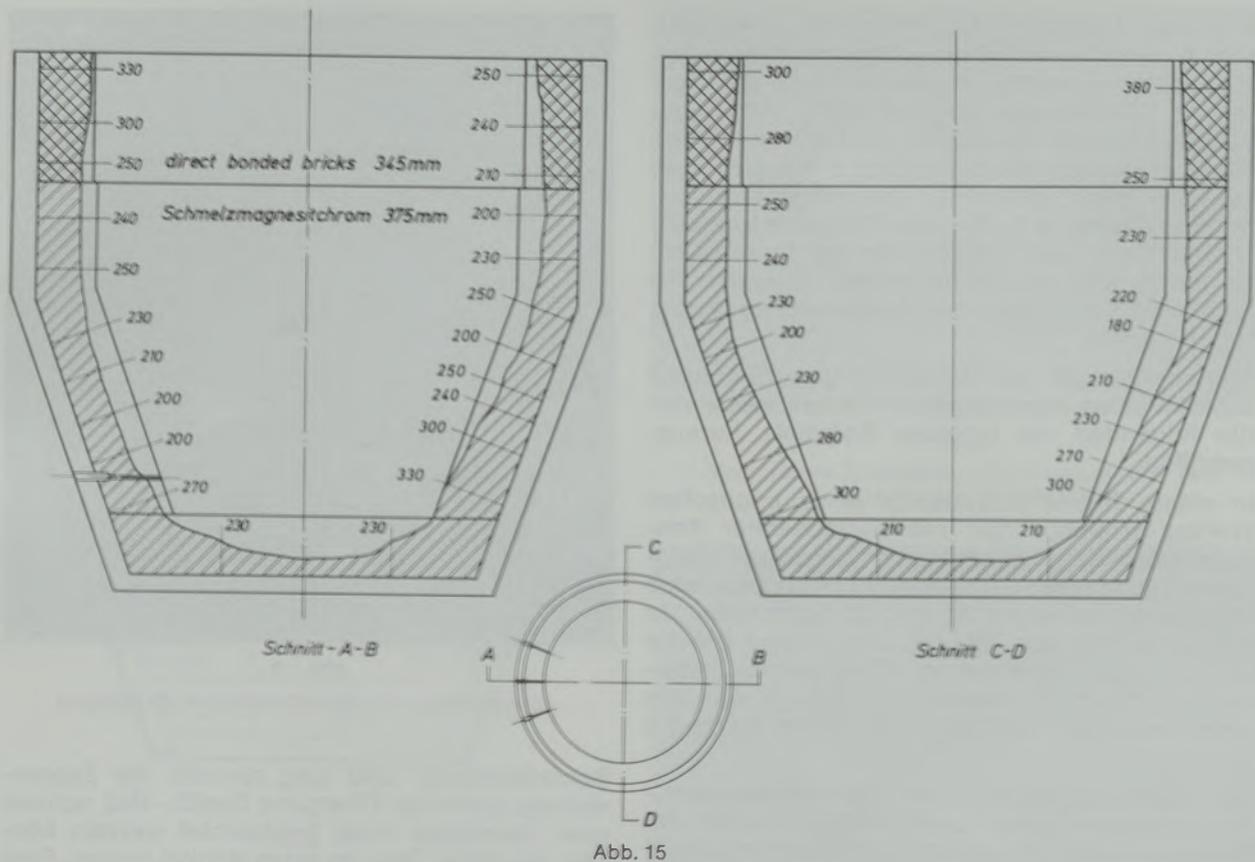


Abb. 15 Verschleißbild eines AOD-Futters mit vorgefundenen Reststärken nach 41 Schmelzen

„high alumina“-Masse gestampft, während die zweite, gedacht als Verschleißfutter, mit einer 70prozentigen Al_2O_3 -haltigen, silikatgebundenen Tonerdemasse zugestellt wurde. Diese Kombination wurde wegen der sehr niedrigen Phosphorspezifikation des Stahles vorgenommen, um damit jegliche Phosphoraufnahme aus der Ausmauerung auszuschalten.

Bemerkenswert zu dieser Zustellung wäre noch, daß die Schmelzmagnesitchromsteine trocken verlegt und Kartons zur Dehnungsvorgabe eingelegt wurden. Nach jedem vierten Stein wurden mit Ausnahme der Düsenzone, wo zwischen und über den Düsen im unteren Konus keine Dehnungsvorgabe vorgesehen wurde, Wellkartons eingelegt. Die amerikanische Zustellungspraxis sieht sowohl ein trockenes als auch nasses Vermauern der Steine, jedoch immer ohne zusätzliche Dehnungsvorgabe vor.

Die Haltbarkeiten mit amerikanischen „direct bond“-Magnesitchromsteinen schwankten in diesem Werk zwischen 25 und 37 Chargen. Diese Zustellung des AOD-Konverters wurde nach 41 Chargen außer Betrieb genommen, obwohl die π -Auskleidung noch an keiner Stelle dazu Anlaß gegeben hätte. Wie aus dem Verschleißbild (Abb. 15) ersichtlich ist, lagen in den hauptbeanspruchten Bereichen noch Mindestreststärken von 160 mm, im Durchschnitt jedoch von über 200 mm vor. Das Abstellen erfolgte aus betriebsinternen Gründen. Wäre

das Futter ausgefahren worden, so hätte bei Zugrundelegung des tatsächlichen Verschleißes von 5 mm/Charge diese Ofenreise 75 Schmelzen erreicht. Der Verschleißmechanismus bei den Schmelzmagnesitchromsteinen war wesent-

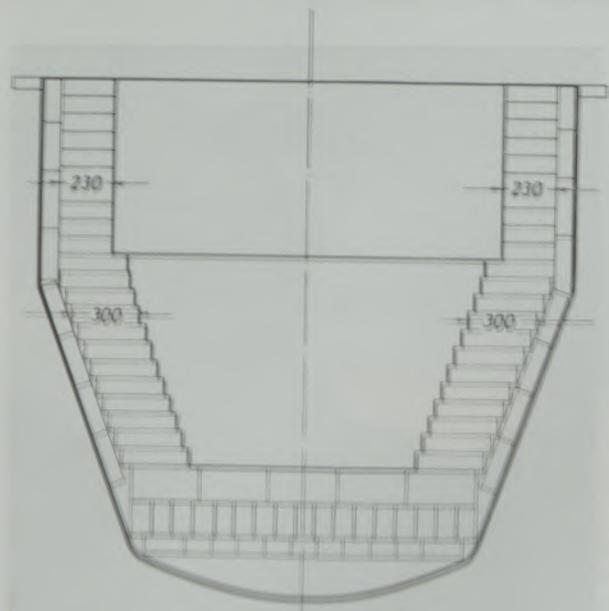


Abb. 16 Zustellung eines 10-t-AOD-Konverters mit Schmelzmagnesitchromsteinen

lich unterschiedlich von jenem der amerikanischen „direct bond“-Steine. Die amerikanischen Magnesitchromsteine waren während der gesamten Ofenkampagne gleichmäßig mit einem Schlackenansatz überzogen, so daß keine Fugen oder keine einzelnen Steine sichtbar waren, was auf eine stark infiltrierte, degenerierte Feuerseite schließen läßt. Bei den Schmelzmagnesitchromsteinen war jedoch die Infiltrationstiefe so gering, daß man während des Betriebes die Stoß- und Lagerfugen der Ausmauerung immer sehen konnte.

Aus der Vielzahl der bisher erfolgten Einbauten bei fast allen europäischen Werken seien nur die folgenden als typische Beispiele herausgegriffen.

In einem 10-t-AOD-Konverter eines englischen Werkes erreichte man mit unglaublicher Konstanz über viele Ofenreisen hindurch mit nationalen „high fired“-Magnesitchromsteinen eine Haltbarkeit zwischen 30 und 35 Schmelzen. Je Kampagne wurden 250 bis 270 t guter Blöcke an Rohstahl erschmolzen. Dies ergab Feuerfestkosten von durchschnittlich 2.50 £/t, was den amerikanischen Angaben von 4 bis 8 US-\$/t entsprach.

Ein Versuchseinbau mit Schmelzmagnesitchromsteinen wurde durchgeführt, wobei die Vermauerung des Verschleißfutters entsprechend Abb. 16 erfolgte. Die Abb. 17 zeigt das Futter bei gekippter Konverterstellung nach 40 Schmelzen. Aus diesem Bild geht klar hervor, daß es infolge der Hutausführung sehr schwierig ist, den Verschleiß der feuerfesten Auskleidung während des Betriebes optisch zu beurteilen. Einige Konverterbereiche, wie Abstichseite und Düsenzone, die in Abb. 17 gezeigt werden, können relativ gut eingesehen werden, während die

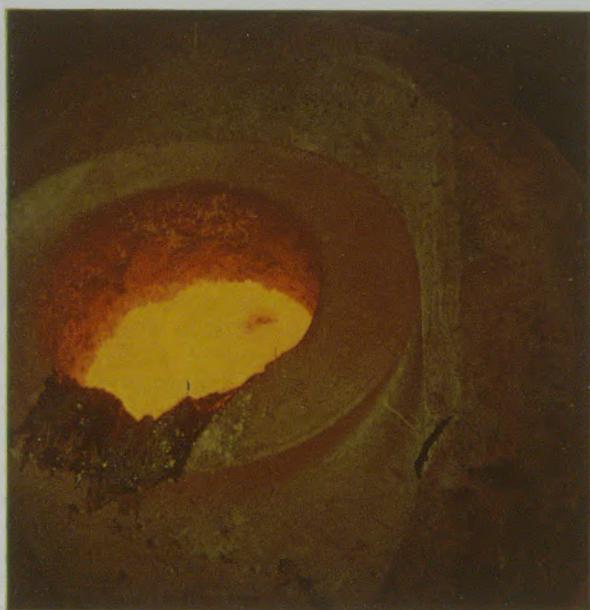


Abb. 17

Schmelzmagnesitchromfutter nach 40 Chargen Betrieb



Abb. 18

Ausgefahrenes Verschleißfutter nach 60 Chargen

Schlackenzone, und hier speziell die Zapfenebenen sowie der Übergang Gefäß—Hut, schwer oder überhaupt nicht beobachtet werden können, da diese Teile im toten Winkel liegen. Eine Messung der Stein- oder Gefäßpanzertemperatur über Thermolemente, wie dies oben erwähnt ist, ermöglicht einen relativ objektiven Rückschluß auf den Verschleißfortschritt des Futters.

Nach 60 Chargen wurde die Konverterreise beendet, da im Bereich über den Düsen das Verschleißfutter total verbraucht und das Dauerfutter bereits sichtbar war (Abb. 18). Dieses Futter war insgesamt drei Wochen ohne jegliche Zwischenreparatur in Betrieb. Da während des Wochenendes ein zweitägiger Stillstand ist, kühlte der AOD-Konverter nach 15 bzw. 37 Schmelzen vollständig aus. Vor der Inbetriebnahme an jedem Wochenbeginn wurde das Gefäß auf $> 1000^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Trotz dieser Stillstände verschleiß das Futter aus Schmelzmagnesitchrom ganz regelmäßig, ohne daß es während der Schmelzen zwischen den einzelnen Chargen oder nach dem Aufheizen zu Abplatzungen kam. Erzeugt wurden bei diesen 60 Schmelzen, welche neuen Haltbarkeitsrekord im Werk und in Europa bedeuten, ca. 780 t Rohstahl. Die Feuerfestrate lag bei 1.80 £/t, der Steinverbrauch bei 13,5 kg/t.

Bei einem anderen englischen 8-t-AOD-Konverter wurde die in Abb. 19 dargestellte Zustellung eingeführt. Für die Hauptverschleißzonen, die in diesem Werk äußerst ausgeprägt waren, wurden Schmelzmagnesitchrom-, für das restliche Futter Simultansintersteine vorgesehen. Wie richtig die Qualitätswahl war, stellte sich nach 28 Schmelzen heraus. Abb. 20 zeigt die

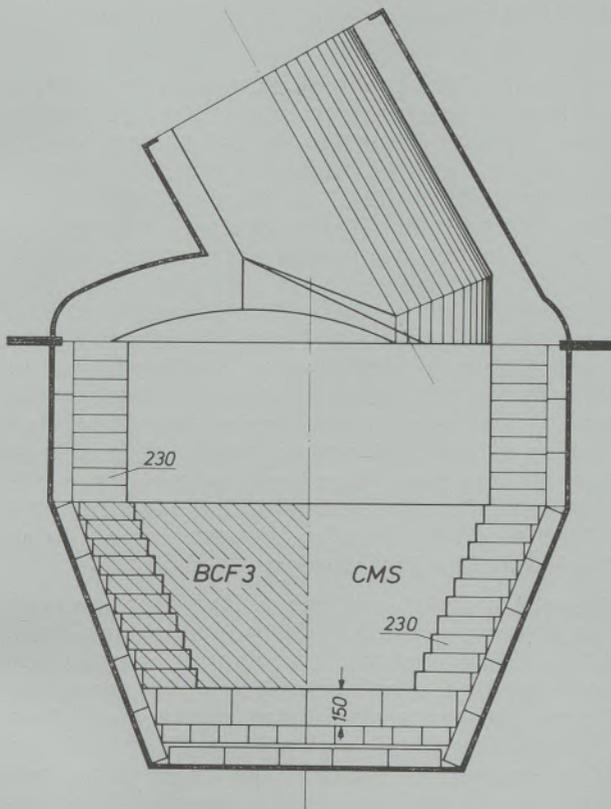


Abb. 19

Kombinationszustellung Simultansintersteine (CMS)
Schmelzmagnesitchromsteine (BCF-3) bei einem
8-t-AOD-Gefäß

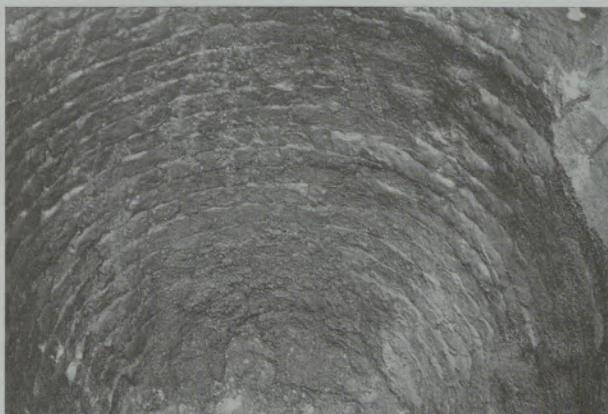


Abb. 20

Abtichseitiges Futter aus Simultansintersteinen
nach 28 Schmelzen



Abb. 21

Verbrauchte Schmelzmagnesitchromsteine in der
Düsenzone nach 28 Schmelzen



Abb. 22

Reststärken des Verschleißfutters neben der Düsenzone
nach 28 Schmelzen



Abb. 23

Zwischenreparatur der Düsenzone eines
8-t-AOD-Konverters (Steinlagen unter den Düsensteinen)

Auskleidung auf der Abtichseite mit Simultansintersteinen, Abb. 21 jene auf der Düsenseite mit Schmelzmagnesitchromsteinen nach der obigen Schmelzenanzahl. Daraus ersieht man, daß die Düsenzone besonders im Bereich über den beiden Düsen bis zum Dauerfutter hin total verschlissen ist. Die beiden Bilder geben auch deutlich die unterschiedlichen Verschleißmechanismen wieder. Im Düsenbereich dominiert als Hauptverschleißfaktor in erster Linie die Erosion, durch welche die voreilenden

Fugenauswaschungen verursacht werden, sowie die thermische Beanspruchung, die Abschälungen zur Folge hat. Auf der Abtichseite ist das Futter gleichmäßig durch chemischen Angriff verbraucht worden und zeigt durch die verschlackte Feuerseite ein glattes Aussehen.



Abb. 24

Neuvermauerte Düsenzone (Zwischenreparatur)
nach 28 Schmelzen

Beim Ausbrechen dieses Futters stellte man neben dem Düsenbereich ein sehr rasches Ansteigen der Reststärken fest (Abb. 22). Diese rechteckigten den Entschluß, nur die Düsenzone zu reparieren und die übrige Auskleidung für eine zweite Kampagne im Konverter zu belassen. Die beiden Abb. 23 und 24 geben das Ausmaß und die Ausführung der Zwischenreparatur wieder, welche sich auf ungefähr ein Drittel des gesamten Mauerwerkes, d. h. ausschließlich auf die Düsenzone, beschränkte. Die Reparatur erfolgte mit 300 mm starken Simultansintersteinen,

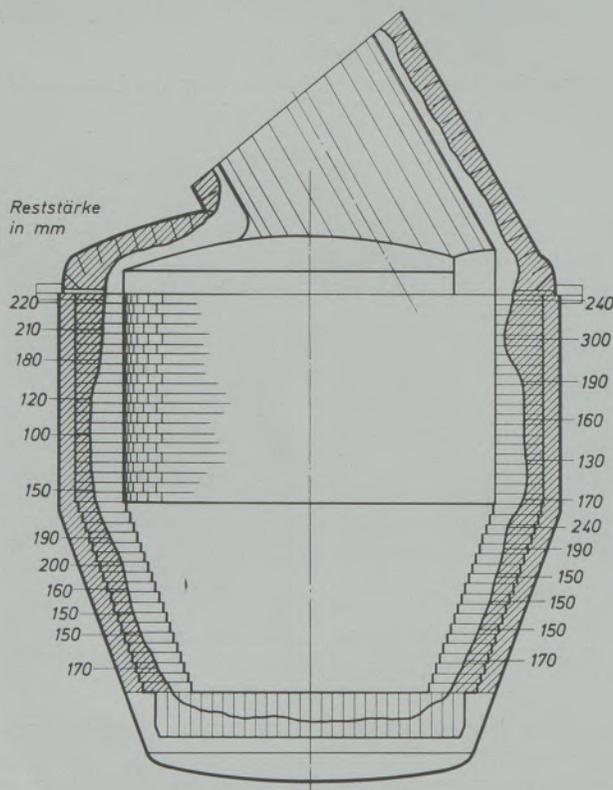


Abb. 25

Verschleißbild eines 60-t-AOD-Konverters nach
43 Schmelzen (mit Zwischenreparatur)

da keine Reservesteine in Schmelzmagnesit-chrom auf Lager waren.

Nach der Zwischenreparatur wurden weitere 20 Chargen erschmolzen, so daß die Gesamthaltbarkeit dieser Ofenreise 48 Schmelzen betrug. Gegenüber den bis dahin erreichten Haltbarkeiten von 16 bis 22 Chargen mit „direct bond“-Steinen englischer Provenienz war dies nahezu das Dreifache. Interessant bei diesem Versuch war die Feststellung, daß die durch die Zwischenreparatur vorstehende Düsenzone zu keinen Schwierigkeiten im Prozeßablauf Anlaß gab. Auch traten in der zweiten Teilkampagne in diesem Bereich keine größeren Abplatzungen auf. Die geringere Chargenanzahl mit 20 Schmelzen nach der Zwischenreparatur ist praktisch nur auf die gegenüber dem Schmelzmagnesit-chromstein minderwertigere Qualität zurückzuführen, wodurch die Laboruntersuchungen durch die Praxis bestätigt werden.

Diese Methode, mit einer Zwischenreparatur der Düsenzone die feuerfeste Auskleidung eines AOD-Gefäßes optimal auszuführen, wurde auch von einem italienischen Werk übernommen. Schon bei der ersten Reise stellte man einen stark voreilenden Verschleiß des 375 mm dicken Mauerwerkes im Bereich der Düsenzone fest. Nach 21 Schmelzen wurde dieser 60-t-Konverter im Ausmaß von 6 m² rund um die drei Düsen erneuert und machte hierauf weitere 22 Chargen. In Abb. 25 wurden die Reststärken dieser Ofenreise mit insgesamt 43 Schmelzen festgehalten. Abstellursache war das Auftreten einer voreilenden Verschleißstelle im Zapfenbereich, und zwar dort, wo sich die Schlackenlinie des in Blasstellung befindlichen Konverters mit jener des gekippten überschneidet. Die Haltbarkeit von 43 Chargen ist als sehr gut zu bewerten, wenn man bedenkt, daß dies die erste Reise überhaupt war und daß dieselbe wegen mehrmaliger Streiks zweieinhalb Monate dauerte.

4.4. Untersuchung gebrauchter Steine

Es soll noch die Untersuchung eines Schmelzmagnesit-chromsteines nach Ausbau nach 43 Chargen in dem zuletzt erwähnten italienischen Werk angegeben werden, da sie typisch für zahlreiche Untersuchungen chromerzhaltiger AOD-Steine ist. Das Steinstück hatte noch eine Stärke von 75 mm. In einer Tiefe von etwa 40 mm war eine Rißbildung zu beobachten. Der Stein wurde in fünf Zonen aufgeteilt, deren Stärke und Analyse der Abb. 26 entnommen werden kann.

Der Stein zeigt eine Reaktion mit den beim Prozeßbeginn entstehenden Schlacken. Die Steine sind bis zu 40 mm infiltriert und es kommt an der Stelle zum schwächer infiltrierten Steinteil zu einer Rißbildung. Die Periklase zeigen an der Feuerseite Auflösungserscheinungen (Abb. 27), während die Spinelle unangegriffen bleiben

6. Lage über rechter Düse

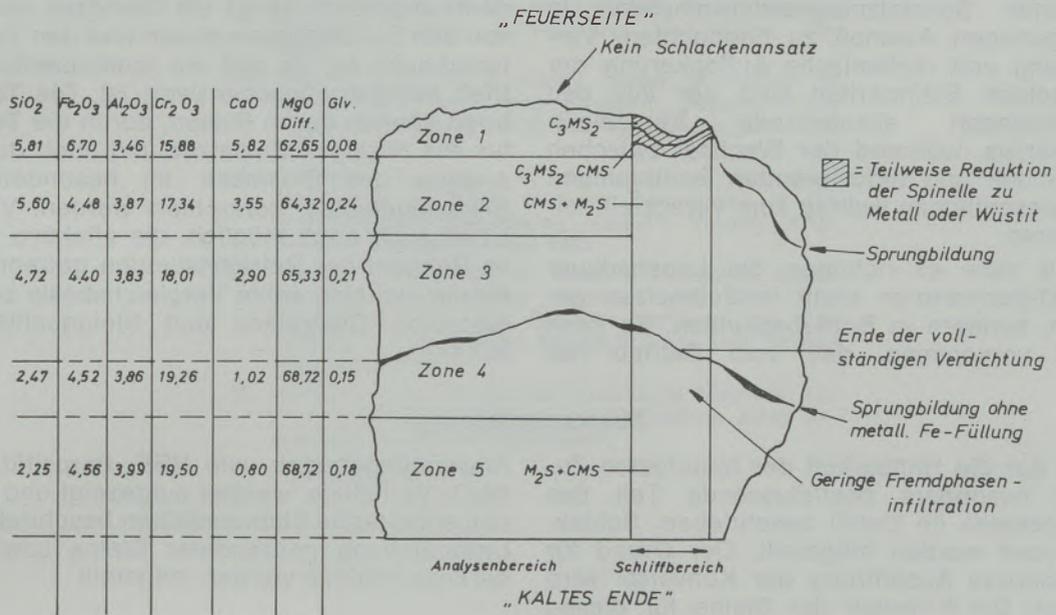


Abb. 26

Zonenanalyse eines gebrauchten Probesteines (Qualität Schmelzmagnesitchrom)

(Abb. 28). Die Zusammensetzung der Silikate geht von Merwinit in den ersten beiden Millimetern an der Feuerseite über Monticellit zu Monticellit und Forsterit (Abb. 29). Im Betrieb werden die sauren Entkohlungs- und Reduktionsschlacken zunächst einen Angriff auf den Periklas hervorrufen, wobei Forsterit gebildet wird. In der Folge führen die basischen Endschlacken zu einer Bildung von Monticellit, der dann tief in den Stein einwandert, und schließ-

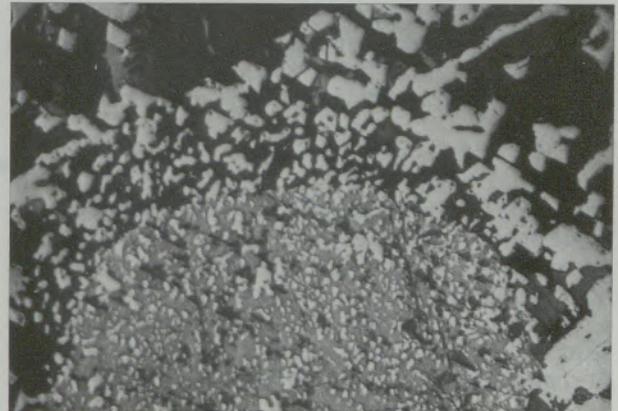


Abb. 28

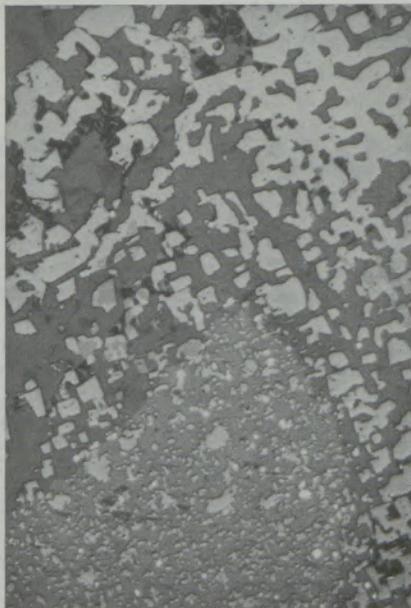


Abb. 27

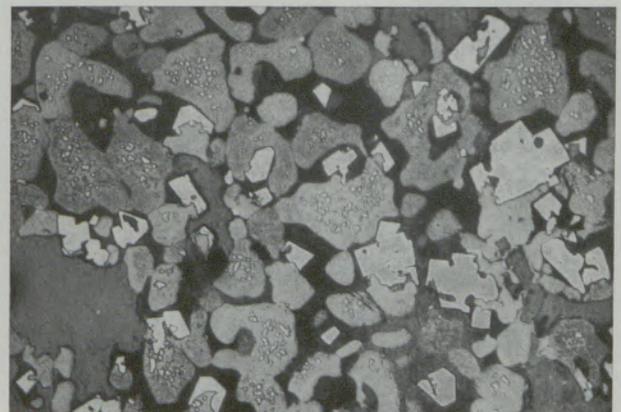


Abb. 29

lich sogar von Merwinit unmittelbar an der Feuerseite. Reduktionserscheinungen sind an den wenig Fe_2O_3 enthaltenden Spinellen der beschriebenen Schmelzmagnesitchromsteine in einem geringen Ausmaß zu beobachten. Verschlackung und rhythmische Auflockerung der verschlackten Steinpartien sind der aus den Untersuchungen abzuleitende Verschleißmechanismus, während der Wechsel zwischen oxydierenden und reduzierenden Bedingungen keinen wesentlichen Beitrag zum Verschleiß leisten konnte.

Vielleicht wäre es richtiger, die Lebensdauer der AOD-Konvertoren nicht in Schmelzen anzugeben, sondern in Betriebsstunden. Es kann nämlich vorkommen, daß vom Betrieb her

(Analysen, Wartezeiten, Erzeugungsprogramm etc.) optimale Verhältnisse vorliegen und die Chargenfolge daher sehr gut ist. Wie bereits oben angeführt, hängt die Standzeit sehr stark von den Spitzentemperaturen und den Temperaturschocks ab, so daß ein kontinuierlicher Betrieb äußerst wünschenswert ist. Die Temperaturen können durch Blasen, durch die Temperatur des flüssigen Einsatzes und auch durch die Analyse des Einsatzes, im besonderen des Siliciumgehaltes, kontrolliert werden. Vielleicht ist es auch noch möglich, die effektive Blasezeit im Rahmen der Betriebsstunden getrennt anzuführen, um eine echte Vergleichsbasis zwischen einzelnen Ofenreisen und Steinqualitäten zu schaffen.

Zusammenfassung

Es wird der die Haltbarkeit der feuerfesten Zustellung besonders beeinflussende Teil des AOD-Prozesses im Detail beschrieben. Schlackenanalysen werden mitgeteilt. Der Grund für die besondere Ausführung der Konverter wird dargelegt. Die Kriterien der Steine für diesen

Anwendungszweck, wie HBF, Porosität, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, werden aufgezeigt und danach neu entwickelte Steinqualitäten beschrieben. Die Untersuchung gebrauchter Steine sowie Haltbarkeitsresultate werden mitgeteilt.

Summary

This part of the AOD-process, which influences the performance mostly is described in detail. Slag analyses are given. The reasons for the special design of AOD-vessels are described. The criterions of bricks for this special applica-

tion, as HMOR, porosity and $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ratio and the accordingly developed brick brands are discussed. Lining life results and the examinations of used brick are reported.

Résumé

La partie du procédé AOD agissant particulièrement sur la durée de vie des revêtements réfractaires, est décrite en détail. Des résultats d'analyses de scories sont donnés. Les raisons d'une conception spéciale des convertisseurs sont examinées. Après avoir indiqué les critères de qualité des réfractaires destinés à ce

domaine d'application, tels que la résistance à la flexion à chaud, la porosité et le rapport $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, on décrit de nouveaux types de briques mis au point en se basant sur ces exigences. Enfin, on présente les résultats d'examen de réfractaires usagés et d'essais de durabilité en service.

Literaturverzeichnis

- Nelson, E. C., N. R. Griffing, Union Carbide Corp., US-Pat. 3,046.107, „Decarburization Process for High Chromium Steel“.
- Nelson, E. C., Union Carbide Corp., US-Pat. 3,169.058, „Decarburization, Deoxidation and Alloy Addition“.
- Krivsky, W. A., Union Carbide Corp., US-Pat. 3,252.790, „Preparation of Metals and Alloys“.
- Hodge, A. L., „AOD Today for Stainless Steel and other Alloys in Europe and World-wide“, Vortrag Jernkontoret Stockholm, Mai 1973.
- Anon, 33-Magazine, 1972, 40, „AOD: Significant Advance in Stainless Steelmaking“.
- Fabrizi S., AIME, EAF-Proc. 28, 41 (1970), „Argon-Oxygen Decarburization Process for Stainless Steel Production at Ilsa Viola“.
- Saccomano, J. M., R. J. Choulet u. J. D. Ellis, Journ. Metals 1969, 59, „Making Stainless Steel in the Argon-Oxygen Reactor at Joslyn“.
- Ellis, J. D., u. J. M. Saccomano, AIME, EAF-Proc. 27, 76 (1969), „Recent Developments in Argon-Oxygen Reactor Stainless Steel Making at Joslyn“.
- Feather, R. A., Steel Times 1970, 871, „Stainless Steel Decarburization by the Argon/Oxygen Process“.
- Koontz, Ch. W., u. D. E. Moritz, Iron and Steel Eng. 1971, 65, „Operation of 56 Ton Argon-Oxygen Vessel at Eastern Stainless Steel Co.“.
- Dennis, W. E., u. F. D. Richardson, „The Equilibrium Controlling the Decarburization of Iron-Chromium-Carbon Melts“, J. Iron Steel Inst. 175 (1953), 264–266.
- Plessing, R., „Sauerstofffrischen unlegierter und legierter Stähle im basischen Lichtbogenofen“, Berg- und hüttenmännische Monatshefte 106 (1961), 341–349.
- Pachaly, E., „Beitrag zur Kenntnis des Abbrandes der Legierungselemente beim Sauerstofffrischen im basischen Lichtbogenofen“, Stahl und Eisen 73 (1953), 461–469.
- Aucott, R. B., D. W. Gray u. C. G. Holland, „The Theory and Practice of Argon/Oxygen Decarburization Process“, Journ. of the West of Scotland Iron and Steel Inst. 79 (1971/1972), 97–127.
- „Uddeholm-Verfahren – eine neue und verbesserte Methode zur Herstellung erstklassigen, rostbeständi-

- gen Stahles", Schweiz. techn. Zeitschrift Nr. 11 (1973), 234.
16. Calkins, D. J., van Gilbert u. J. M. Saccomano, „Refractory Wear in the Argon-Oxygen Decarburization Process“, Vortrag ACS-Meeting, Washington, Mai 1972.
 17. Brezny, B., u. R. A. Landy, „Wear Mechanism of Refractories in Argon-Oxygen Decarburization Reactors“, Vortrag ACS-Meeting, Washington, Mai 1972.
 18. Carniglia, S. C., „An Oxidation - Reduction Mechanism for Wear of Basic Refractories in the Argon-Oxygen Steelmaking Vessel“, Vortrag ACS-Meeting, Washington, Mai 1972.
 19. Mayer, V., K. Maier, G. Mörtl u. N. Skalla, Österreichisch-Amerikanische Magnesit AG, Öst. Pat. 265.099 und Öst. Pat. 262.867, „Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Magnesitchrom- und Chrommagnesitsteinen“.
 20. Mörtl, G., Österreichisch-Amerikanische Magnesit AG, F. P. 2,107.119, „Verfahren zur Herstellung eines gebrannten feuerfesten Materiales“.

DK 539.219.3 : 669.24'26'784'782 : 669.018.25 : 669.131.6.056.9 : 669.14.056.9

Diffusionsvorgänge zwischen Ni-Cr-B-Si-Legierungen und Eisenwerkstoffen

Von E. Lugscheider, O. Knotek und H. Reimann, Aachen

Wärmebehandlung induktiv gelöteter Diffusionsproben aus Ni-Cr-B-Si-Auftraglegierungen und Stahl bzw. Grauguß als Grundwerkstoff bei 500 und 800 °C; Werkstoffauswahl unter Berücksichtigung eines häufigen Anwendungsfalles wie der Beschichtung von Vorformpegeln für die Hohlgläserzeugung; Ermittlung der Konzentrationsweg-Kurven mittels Elektronenstrahlmikroanalyse; Auswertung nach Matano; Berechnung integraler Diffusionskoeffizienten der Elemente Nickel, Eisen, Chrom, Mangan und Silizium in Abhängigkeit der Eigenkonzentration und unter dem Einfluß der jeweils vorliegenden Legierungsmatrix.

Thermal treatment of inductively brazed specimen of Ni-Cr-B-Si facing alloys and steel or cast iron respectively as basic material at 500 and 800 °C; selection of material by taking into consideration a very common case of application like the facing of preformation gauges for the production of hollow glass; determination of the concentration-diagram by micro probe investigation; evaluation according to Matano; calculation of the integral diffusion coefficient of the elements nickel, iron, chromium, manganese and silicon in correlation to sole concentration and under influence of the peculiar alloy matrix available.

Traitement thermique d'échantillons obtenus par brassage par diffusion à 500 et 800 °C d'alliages de Ni-Cr-B-Si sur de l'acier ou de la fonte grise; choix des matériaux compte tenu d'une application fréquente pour le revêtement de mandrins de moules ébaucheurs pour la fabrication du verre creux; construction de courbes de concentration-trajet d'après les résultats d'analyse à la microsonde électronique; interprétation d'après Matano; calcul des coefficients de diffusion intégraux des éléments nickel, fer, chrome, manganèse et silicium en fonction de la concentration propre et sous l'influence de la matrice d'alliage considérée.

1. Einleitung

Hartlegierungen auf Ni-Cr-B-Si-Basis finden in steigendem Maße als verschleiß- und zunderfeste Auftragwerkstoffe Verwendung (1), die Jahresproduktion an Metallpulvern liegt in Europa heute zwischen 400 und 500 t. Eines ihrer bedeutendsten Anwendungsgebiete ist die Glasindustrie. Die Beschichtung von Vorformpegeln und Formen aus Stahl bzw. Grauguß für die Herstellung von Hohlgläsern erfolgt hauptsächlich durch Gas-Pulver-Auftragschweißung (2). Eine wesentliche Voraussetzung zur Beurteilung der dabei auftretenden Fragen bezüglich optimaler Auftragsbedingungen bzw. Hartlegierungszusammensetzungen sind ausreichende Kenntnisse über die Grenzflächenvorgänge zwischen Auftragung und Grundwerkstoff. Einen Beitrag dazu soll die Beschreibung des Diffusionsverhaltens der Legierungselemente in praxisnahen Diffusionsproben durch experimentell zugängliche Diffusionskoeffizienten leisten.

In Zweistoffsystemen sind die integralen oder chemischen Diffusionskoeffizienten durch das Experiment einfach zu ermitteln, doch bereits bei Dreikomponentendiffusion, selbst in Gebieten homogener Substitutionsmischkristalle, sind, wie Guy und Mitarbeiter zeigten (3), (4), spezielle experimentelle Wege zu beschreiben, insbesondere dann, wenn die Möglichkeit der Berechnung von partiellen Koeffizienten gegeben sein soll.

Da in einem n-Komponenten-System der diffusive Fluß eines Elementes nicht nur eine Funktion des zweiten Partners ist, sondern funktionale Zusammenhänge zu (n - 1) Partnern auftreten,

lautet das zur Beschreibung des Systems notwendige Gleichungssystem partieller bzw. integraler Flüsse:

$$J_i = - \sum_{j=1}^n D_{ij}^n \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{J}_i = - \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij}^n \frac{\partial c_j}{\partial x} \\ (i = 1 \text{ bis } n)$$

Unberücksichtigt bleibt in dieser Betrachtung der den Leerstellen (v) Rechnung tragende Term $D_{iv} \frac{\partial c_v}{\partial x}$.

Demnach existieren in einem n-Komponenten-System n (n - 1) partielle (D) und unter der Annahme $\sum_{j=1}^n \tilde{J}_i = 0$, (n - 1)² integrale (\tilde{D}), unabhängige Diffusionskoeffizienten der Form D_{ij}^n (Direktkoeffizienten) bzw. \tilde{D}_{ij}^n (Kreuzkoeffizienten). Wobei z. B. \tilde{D}_{ij}^n bedeutet, integraler Diffusionskoeffizient des Elementes i in Abhängigkeit von der Konzentration des Elementes j unter dem Einfluß des als Solvent festgelegten Elementes n. Prinzipiell kann nach Mason (5) jedes der beteiligten Elemente als Lösungsmittel fungieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit konnte nicht die Berechnung sämtlicher 36 integraler bzw. 42 partieller Koeffizienten des komplexen Siebenstoffsystems Fe-Ni-Cr-Mn-Si-B-C sein. Unter einem vertretbaren experimentellen Aufwand lassen sich vielmehr nur die integralen Direktkoeffizienten der analysierten Elemente ermitteln. Bei den untersuchten, bewußt praxisnah

gewählten Diffusionsvorgängen liegen geringe Mengen an intermetallischen Verbindungen (Boriden) vor, die Atomvolumina der Elemente sind z. T. sehr unterschiedlich und die Diffusion von Kohlenstoff und Bor erfolgt über Zwischengitterplätze, weshalb die berechneten Koeffizienten in der Form \tilde{D}_{ii}^L geschrieben wurden. Sie sollten also jeweils unter Berücksichtigung des im einzelnen vorliegenden Legierungssystems (L) betrachtet werden.

2. Charakterisierung und Wärmebehandlung der Diffusionsproben

Untersucht wurden neun Diffusionspaare, bestehend aus Grund- und Auftragwerkstoff. Da die Auswahl der Diffusionspartner möglichst praxisgerecht sein sollte, wurden als Auftragkomponenten fünf technisch besonders interessante Nickelbasishartlegierungen, deren chemische Zusammensetzung der Tabelle 1 zu entnehmen ist, und als Grundwerkstoffe unlegierter Stahl (St 37) bzw. Grauguß (3C, 3Si) verwendet.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der Auftraglegierungen in Gew.-%

	Legierung Nr.				
	1	2	3	4	5
Ni	78,3	82,4	87,5	89,2	95,5
Fe	4,4	3,5	1,3	1,2	1,7
Cr	11,6	9,3	5,1	5,5	0,6
Si	3,2	3,2	3,9	2,8	2,5
B	2,5	2,0	1,5	1,5	1,5
Mn	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4

Die Legierungen wurden unter Argonschutzgas induktiv erschmolzen. Sie enthalten die Elemente Eisen und Mangan, da technisch erschmolzene Ni-Cr-Si-B-Legierungen diese Elemente in den aufgezeigten Größenordnungen enthalten, weil aus Kostengründen an Stelle der Reinelemente Bor und Silizium meist Nickelbor, Ferrobör bzw. Ferrosilizium eingesetzt werden.

Bor bewirkt bekanntlich eine starke Erniedrigung des Nickelschmelzpunktes und somit gut beherrschbare Auftragtemperaturen. Hinsichtlich einer guten Benetzbarkeit der Grundwerkstoffe ist Bor als Desoxidationsmittel wichtig und zusammen mit dem im Nickelmischkristall gelösten Silizium ist es in Form seiner Boride für die gute Verschleißfestigkeit der Ni-Cr-B-Si-Auftragungen verantwortlich. Chrom dient zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit, es ist bis etwa 6 Gew.-% in der Nickelmatrix gelöst, bei höheren Chromkonzentrationen bildet sich

das Borid Cr_2B , welches ebenfalls zur Steigerung der Verschleißfestigkeit beiträgt. Wie die Gußgefüge der Auftraglegierungen 1, 4 und 5 zeigen (Abb. 1 bis 3), sind relativ chromarme

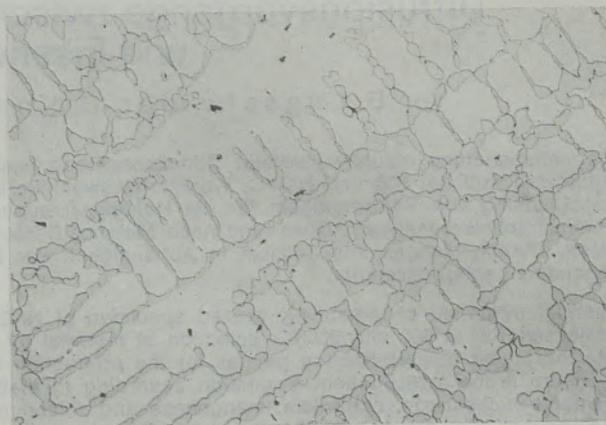


Abb. 1 V = 200 : 1

Gußgefüge der Legierung 5
(95,5 Ni, 1,7 Fe, 0,6 Cr, 2,5 Si, 1,5 B, 0,4 Mn)



Abb. 2 V = 200 : 1

Gußgefüge der Legierung 4
(89,2 Ni, 1,2 Fe, 5,5 Cr, 2,8 Si, 1,5 B, 0,4 Mn)

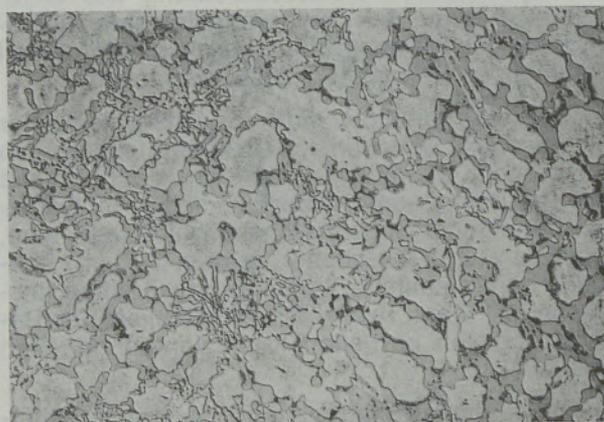


Abb. 3 V = 200 : 1

Gußgefüge der Legierung 1
(78,3 Ni, 4,4 Fe, 11,6 Cr, 3,2 Si, 2,5 B, 0,2 Mn)

Legierungen zweiphasig, primär ausgeschiedenes Nickel ist umgeben vom Eutektikum $\text{Ni}_3\text{B-Ni}$, bei höherem Chromgehalt tritt als weitere Phase das chromreichste Borid auf.

Unlegierter Stahl und feinlamellarer Grauguß werden deshalb für Auftragungen von Nickelbasishartlegierungen als Grundwerkstoffe verwendet, da ihre Ausdehnungskoeffizienten etwa denen von Ni-Cr-B-Si-Legierungen entsprechen. Für Vorformpegel der Hohlglaserzeugung (Abb. 4), welche innen wassergekühlt werden, ist in der Regel der korrosionsbeständigere Grauguß vorzuziehen (2).

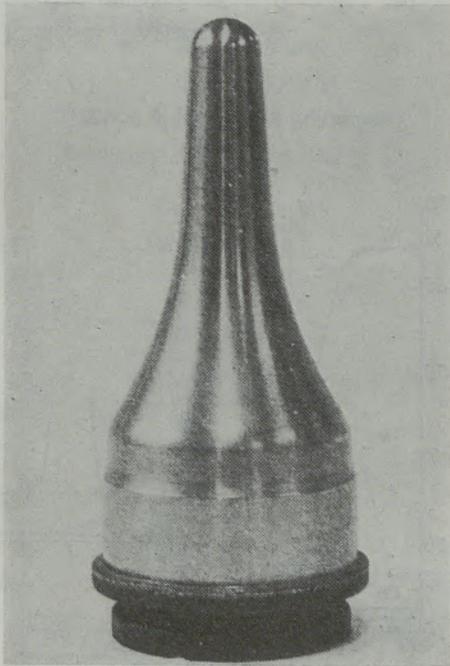


Abb. 4

Mit Ni-Cr-B-Si-Hartlegierung beschichteter Vorformpegel für die Hohlglaserzeugung

Die untersuchten Diffusionsproben wurden, wie Abb. 5 zeigt, in Form von Sandwich-Proben induktiv verschweißt, wobei die Hartlegierungszwischenschicht etwa 0,6 mm betrug. Die Temperatur der Übergangszone Auftragung – Grundwerkstoff bei Vorformpegeln beträgt im Inneren etwa 500°C , sie kann in Richtung zur Auftragung auf über 700°C ansteigen. Die Diffusionsglühung erfolgte daher meist bei 500°C , in einigen Fällen auch bei höherer Temperatur. Tabelle 2 zeigt die gewählten Diffusionspaare und die Glühbedingungen.

Durch die in Abb. 5 gezeigte Anordnung der Diffusionspartner war die mikroskopische Ausmessung der Schweißebenenverschiebung in Abhängigkeit von der Zeit möglich. Es wurde bei sämtlichen Proben innerhalb der Meßgenauigkeit Linearität zwischen Schweißebenenverschiebung x und der Quadratwurzel aus der

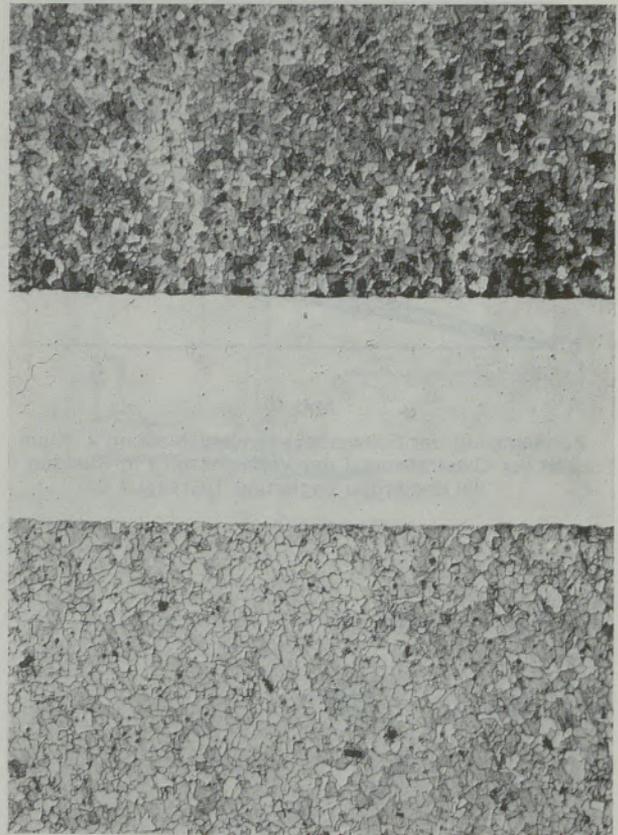


Abb. 5

V = 50 : 1

Diffusionsprobe Legierung 5/Stahl

Versuchszeit t gefunden. Abb. 6 zeigt diese Abhängigkeit im ungünstigsten Fall, nämlich bei der Diffusionsprobe Legierung 1 – Grauguß.

Die Verschiebung betrug bei den Graugußproben nach zwei Stunden zwischen 4 und $6\ \mu\text{m}$, nach fünf Stunden 8 bis $10\ \mu\text{m}$ und bei den Stahlproben unter einem μm .

Tabelle 2

Diffusionspaare und Glühbedingungen

Zeit h	Temperatur $^\circ\text{C}$	Diffusionspaar	
		Auftrag- legierung	Grund- werkstoff
2	500	1	Grauguß
		2	Grauguß
		3	Grauguß
		4	Grauguß
		5	Grauguß
2	500	1	Stahl
		2	Stahl
5	800	1	Stahl
		2	Stahl

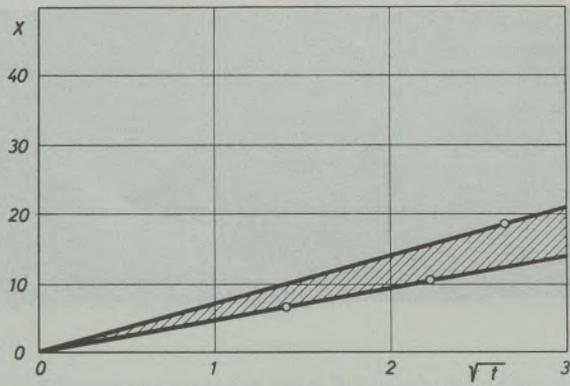


Abb. 6

Abhängigkeit der Schweißebenenverschiebung x in μm von der Quadratwurzel der Versuchszeit t in Stunden bei der Probe Legierung 1/Grauguß

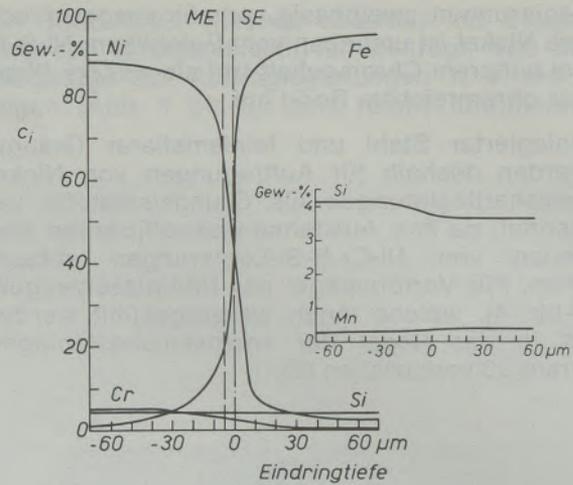


Abb. 7 c

Legierung 3/Grauguß, 2 h, 500 °C

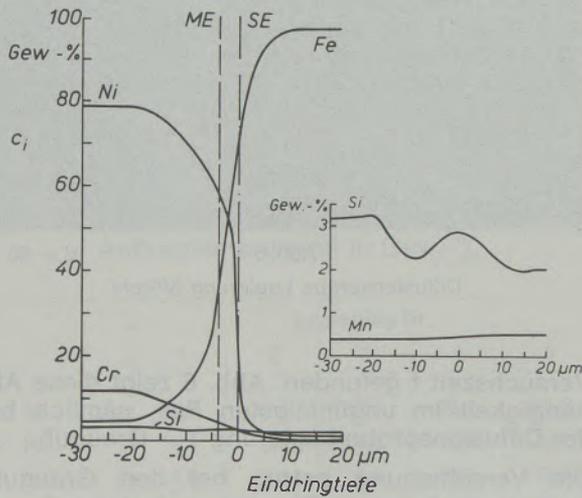


Abb. 7 a

Legierung 1/Grauguß, 2 h, 500 °C

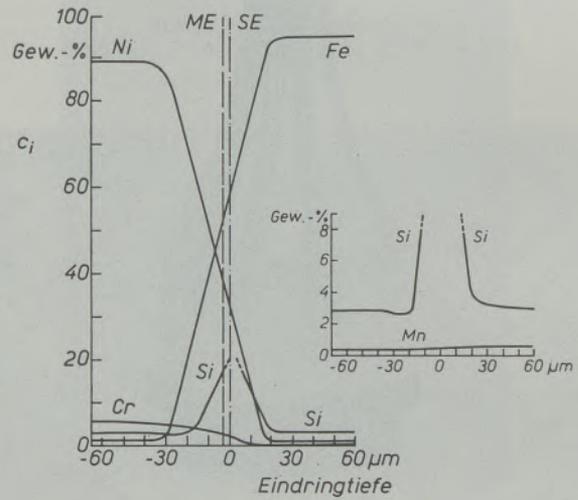


Abb. 7 d

Legierung 4/Grauguß, 2 h, 500 °C

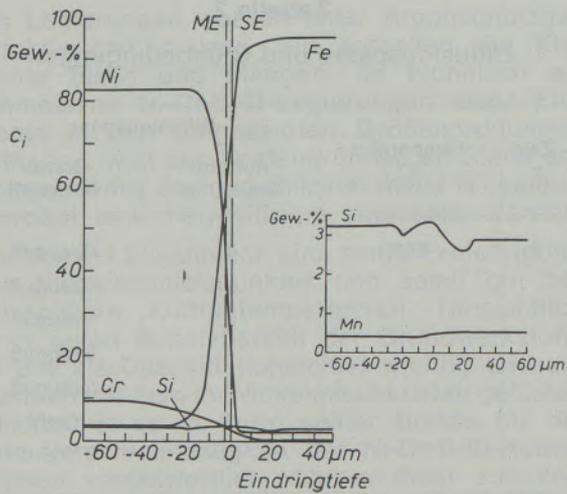


Abb. 7 b

Legierung 2/Grauguß, 2 h, 500 °C

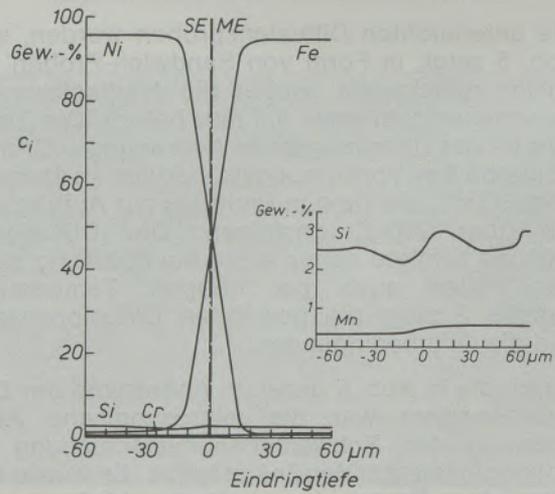


Abb. 7 e

Legierung 5/Grauguß, 2 h, 500 °C

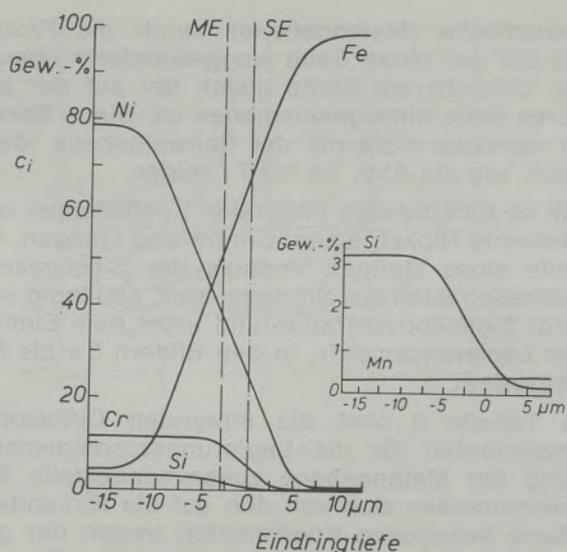


Abb. 7 f
Legierung 1/Stahl, 2 h, 500 °C

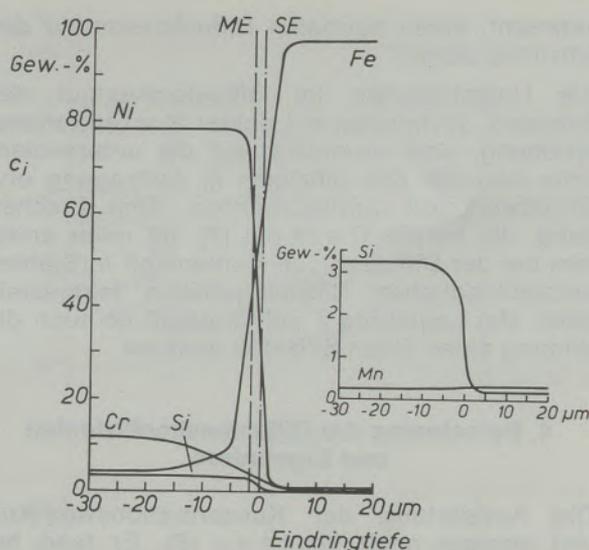


Abb. 7 h
Legierung 1/Stahl, 5 h, 800 °C

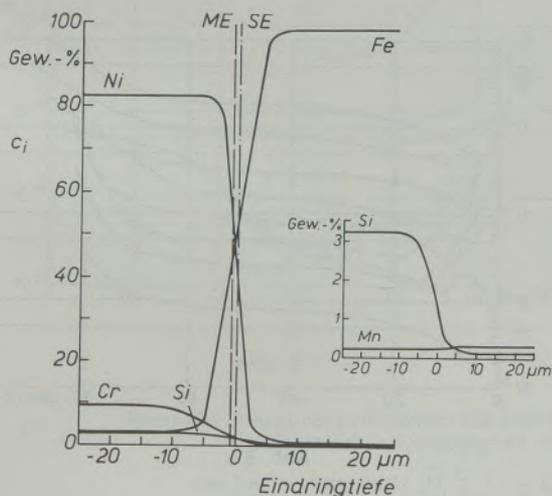


Abb. 7 g
Legierung 2/Stahl, 2 h, 500 °C

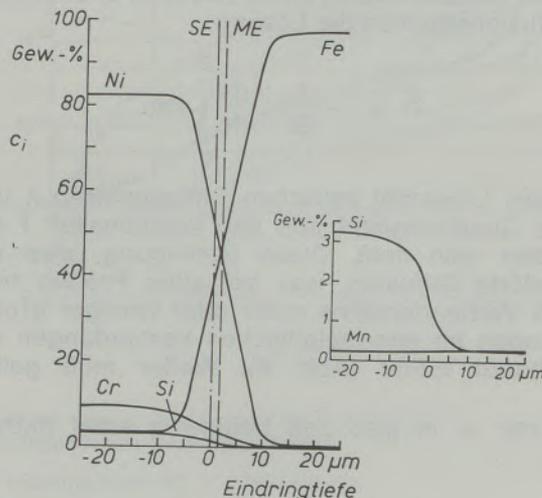


Abb. 7 i
Legierung 2/Stahl, 5 h, 800 °C

Abb. 7

Konzentration der Legierungselemente Nickel, Eisen, Chrom, Silizium und Mangan entlang des Diffusionsweges sowie Lage der Schweißebene (SE) und der Matanoebene (ME)

3. Konzentrationsverteilung der Legierungselemente in der Diffusionszone

Die Ermittlung der Konzentrationsweg-Kurven der einzelnen Elemente, ausgenommen Bor und Kohlenstoff, erfolgte mit der Elektronenstrahlmikroskopie. Die Ergebnisse sind in den Abb. 7 a bis 7 i dargestellt. Nickel, Eisen und Mangan zeigen bei allen Diffusionsproben eine stetige Änderung ihrer Konzentration. Der Diffusionsverlauf des Siliziums hingegen, der zusammen mit dem des Mangans deutlicher in den Nebenbildern dargestellt ist, zeigt bei den Proben, wo Grauguß als Grundwerkstoff eingesetzt

wurde, mehr oder weniger starke Unstetigkeiten.

Bei der Diffusionsprobe Legierung 4 – Grauguß (Abb. 7 d) wurde im Bereich der inneren Diffusionszone eine Erhöhung der Siliziumkonzentration bis nahezu 20 Gew.-% festgestellt. Diese starke Siliziumanhäufung, welche bereits früher beobachtet wurde (6), bedingt eine Versprödung der Schweißzone und ist ohne Zweifel ein wesentlicher Grund für die bei gewissen Werkstoffkombinationen auftretende schlechte Haftfestigkeit der Auftragung. Entscheidend dazu beitragen muß der Grundwerkstoff Grauguß, da z. B. die Legierungen 1 und 2, auf Stahl auf-

gebracht, einen normalen Diffusionsverlauf des Siliziums zeigen.

Die Unstetigkeiten im Diffusionsverlauf des Siliziums, verbunden mit seiner Konzentrationserhöhung, sind vermutlich auf die unterschiedliche Aktivität des Siliziums in Auftragung und Grundwerkstoff zurückzuführen. Eine Erscheinung, die bereits D a r k e n (7), (8) unter anderem bei der Diffusion von Kohlenstoff in Stählen unterschiedlichen Siliziumgehaltes festgestellt hatte. Bei Legierung 4 auf Grauguß ist auch die Bildung eines Eisen-Silizides denkbar.

4. Berechnung der Diffusionskoeffizienten und Ergebnisse

Die Auswertung der Konzentrationsweg-Kurven erfolgte nach M a t a n o (9). Er fand bekanntlich für die zweite Fick'sche Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

unter der Bedingung eines zweifach unendlichen Diffusionsraumes die Lösung

$$\tilde{D} = - \frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc,$$

wobei Linearität zwischen Diffusionsweg x und der Quadratwurzel aus der Versuchszeit t gegeben sein muß. Diese Bedingung, also ungestörte Diffusion, war bei allen Proben trotz des Vorhandenseins mehr oder weniger großer Mengen an intermetallischen Verbindungen annähernd erfüllt (Abb. 6). Weiter muß gelten

$$\int_0^1 xdc = 0, \text{ also daß beidseitig einer fiktiven } 0$$

Grenzfläche (Matanoebene) durch die Probe, die auf der einen Seite weggewanderte Menge der diffundierten Stoffe gleich der auf der anderen Seite hinzugekommenen ist. Diese Ebene ist meistens nicht mit der Schweißebene identisch, wie die Abb. 7 a bis 7 i zeigen.

Die so berechneten integralen Koeffizienten der Elemente Nickel, Eisen, Chrom und Mangan, im Falle eines stetigen Verlaufs der Siliziumkonzentration auch des Siliziums, sind, abhängig von ihrer Eigenkonzentration und unter dem Einfluß der Legierungsmatrix, in den Bildern 8 a bis 8 e dargestellt.

In Tabelle 3 sind die integralen Diffusionskoeffizienten für die Legierungszusammensetzung der Matanoebene zusammengestellt. Sie unterscheiden sich von den auf die Kirkendalleviene bezogenen Koeffizienten wegen der geringfügig unterschiedlichen Lage beider Ebenen nur um maximal 8 %. Letztere Koeffizienten entsprechen nach Guy unter gewissen Voraussetzungen partiellen Größen.

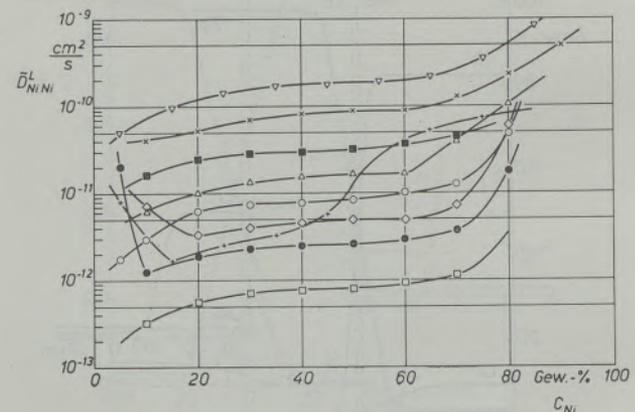


Abb. 8 a

Tabelle 3

Integraler Diffusionskoeffizient \tilde{D}_{ii}^L für die durch die Matano-Ebene festgelegten Legierungszusammensetzungen

Diffusionsproben	Konzentration an der Matanoebene in Gew.-%					\tilde{D}_{ii}^L an der Matanoebene					
	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	
2 h/500 °C	Legierung 1/GG	34,7	54,7	5,9	2,7	0,4	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$-2,8 \cdot 10^{-11}$	$-5,1 \cdot 10^{-11}$	$-8,8 \cdot 10^{-13}$	$7,0 \cdot 10^{-12}$
	Legierung 2/GG	39,0	51,5	4,2	3,3	0,5	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$-1,7 \cdot 10^{-11}$	$-3,7 \cdot 10^{-11}$	$-6,4 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	Legierung 3/GG ¹	39,3	52,0	3,0	3,8	0,4	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$-5,1 \cdot 10^{-11}$	$-1,0 \cdot 10^{-10}$	$-8,8 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	Legierung 4/GG	42,7	45,4	2,9	~7,0	0,5	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$-1,9 \cdot 10^{-10}$	$-1,7 \cdot 10^{-10}$	$-5,8 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-10}$
	Legierung 5/GG	42,1	52,8	0,5	2,6	0,5	$5,9 \cdot 10^{-11}$	$-9,0 \cdot 10^{-11}$	$-6,3 \cdot 10^{-11}$	$-6,0 \cdot 10^{-12}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$
	Legierung 1/St	50,7	39,8	5,9	1,7	0,3	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$-3,1 \cdot 10^{-11}$	$-5,7 \cdot 10^{-12}$	$-9,7 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
Legierung 2/St	52,0	39,4	5,1	1,7	0,3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$-2,5 \cdot 10^{-12}$	$-1,8 \cdot 10^{-11}$	$-7,4 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	
5 h/800 °C	Legierung 1/St	48,5	41,2	6,4	2,1	0,3	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$-7,9 \cdot 10^{-13}$	$-2,2 \cdot 10^{-11}$	$-5,1 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
	Legierung 2/St	54,3	37,6	4,5	1,8	0,3	$8,7 \cdot 10^{-12}$	$-7,8 \cdot 10^{-12}$	$-8,5 \cdot 10^{-12}$	$-5,4 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$

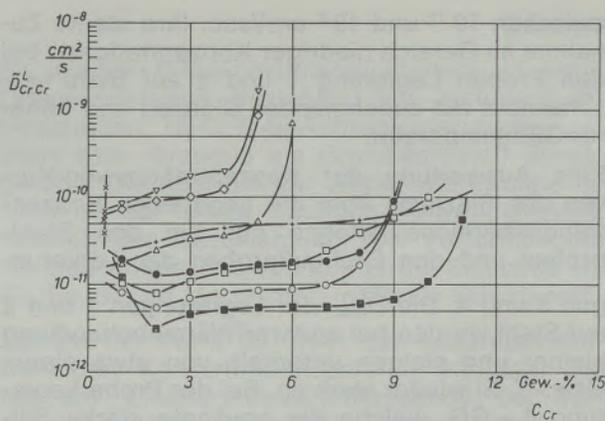


Abb. 8 b

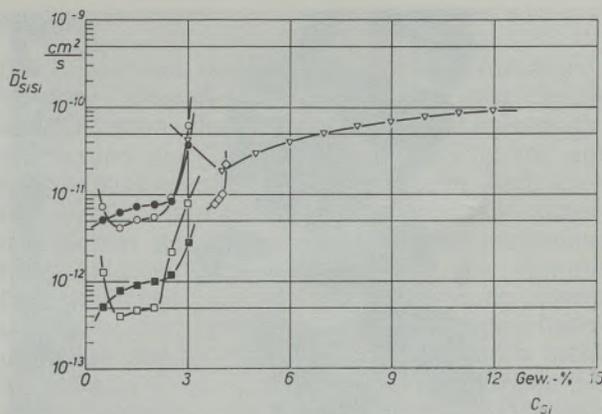


Abb. 8 d

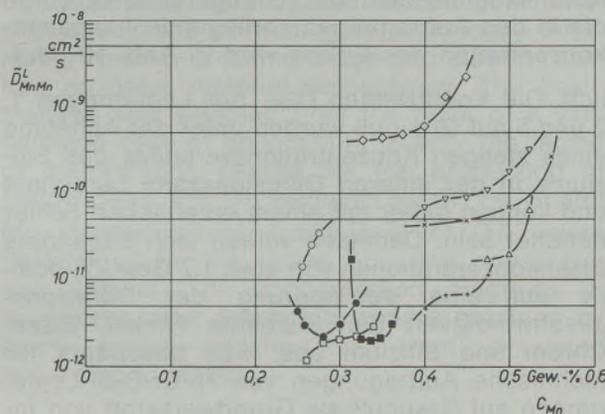


Abb. 8 c

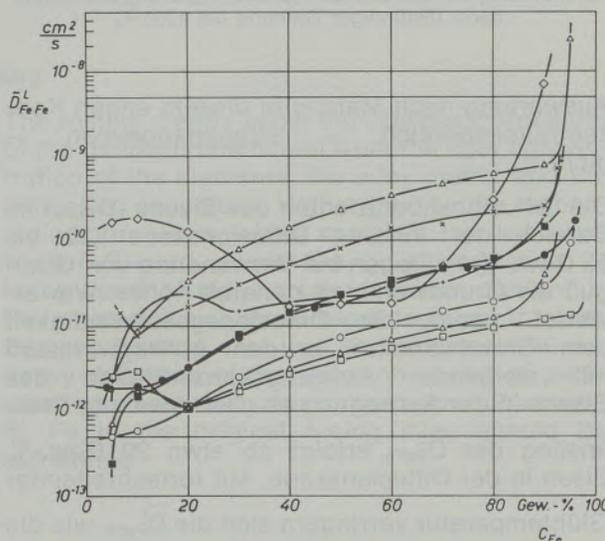


Abb. 8 e

Abb. 8

Integrale Diffusionskoeffizienten der Elemente Nickel (a), Chrom (b), Mangan (c), Silizium (d) und Eisen (e) in Abhängigkeit ihrer Eigenkonzentration unter dem Einfluß

der Legierungsmatrix (\tilde{D}_{ii}^L) + Legierung 1/Grauguß/500 °C, Δ 2/GG/500 °C,
 \diamond 3/GG/500 °C, ∇ 4/GG/500 °C, \times 5/GG/500 °C,
 \blacksquare 1/Stahl/500 °C, \bullet 2/St/500 °C, \square 1/St/800 °C, \circ 2/St/800 °C

5. Diskussion

Die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Legierungselemente zeigen eine deutliche Abhängigkeit sowohl von ihrer entlang des Diffusionsweges herrschenden Eigenkonzentration als auch von der jeweils vorliegenden Legierungsmatrix und den Glühbedingungen.

Abgesehen von dem anormalen Diffusionsverhalten des Siliziums wurden bei den übrigen Elementen im wesentlichen zwei typische Verläufe der konzentrationsabhängigen Diffusions-

koeffizienten beobachtet. Die \tilde{D}_{ii}^L nehmen, von hohen Konzentrationen ausgehend, zunächst stark ab, bleiben im Bereich der inneren Diffusionszone annähernd konstant und nehmen bei niedrigerer Konzentration im ersten Fall weiter ab, im zweiten Fall aber mehr oder weniger stark zu, so daß sich charakteristische „wannenförmige“ Kurvenverläufe ergeben.

Durch die z. T. erheblichen Unterschiede der Diffusionskoeffizienten, also Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente in den einzelnen Diffusionsproben, kommt es zu unterschiedlichen Masseflüssen. Die von einem Werkstoffpartner herausdiffundierenden Atome werden nicht vollständig durch hineinwandernde Atome ersetzt, und die entstehenden Leerstellen finden nach Art einer Ausscheidung über die Keimbildung zu Löchern zusammen, die schließlich mikroskopisch sichtbare Größe annehmen, wie Abb. 9 zeigt. Die größte Diffusionsgeschwindigkeit für die Atome wird natürlich dort erreicht, wo das Maximum der Leerstellenkonzentration vorliegt, und diese Vergrößerung der Platzwechselgeschwindigkeit zeichnet sich in dem Steilanstieg der D-C-Kurven ab. Die bei einzelnen Proben auftretende Lochbildung, welche sich ohne Zweifel negativ auf die Haftfestigkeiten technischer Auftragungen auswirkt, läßt eine

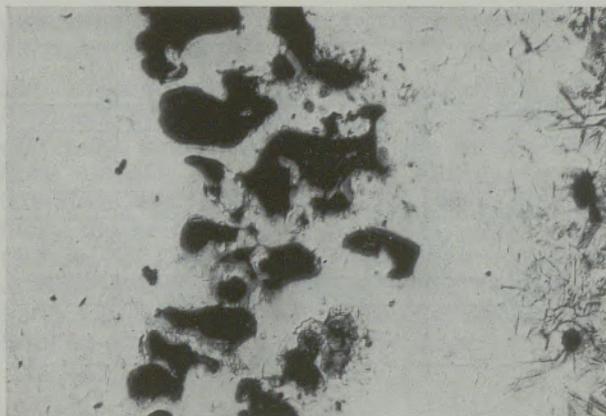


Abb. 9 V = 200 : 1

Lochbildung bei der Diffusionsprobe Legierung 2/Grauguß nach 16stündiger Glühung bei 1000 °C

Auswertung nach Matano in diesem engen Konzentrationsbereich — strenggenommen — nicht zu.

Die Diffusionskoeffizienten des Eisens ($\tilde{D}_{\text{FeFe}}^L$) im Bereich der inneren Diffusionszone (20 bis 55 Gew.-% Fe) lagen bei Verwendung von Grauguß als Grundwerkstoff generell höher. Wie erwartet, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit vom Grundwerkstoff in den Auftragwerkstoff mit steigender Ausgangskonzentration des Eisens in der Auftragung ab. Der erwähnte Steilanstieg der $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^L$ erfolgt ab etwa 20 Gew.-% Eisen in der Diffusionszone. Mit fortschreitender Glühzeit verringern sich die $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^L$, wie die Legierungen 1 und 2 auf Stahl zeigen.

Die Diffusionskoeffizienten des Nickels $\tilde{D}_{\text{NiNi}}^L$ zeigen mit drei Ausnahmen praktisch identischen Verlauf, ihre Werte liegen zwischen etwa 10^{-12} und 10^{-10} cm² sec⁻¹. Auch die $\tilde{D}_{\text{NiNi}}^L$ zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Eisens in der Auftragung. Erstaunlich ist, daß die Diffusionskoeffizienten der Proben Legierung 1 – Stahl und Legierung 2 – Stahl durch die verschiedene Glühbehandlung verschieden beeinflußt werden. Auch bei der Nickeldiffusion liegt die Konzentrationsgrenze, ab der bei gewissen Proben (Legierung 1 – GG, Legierung 3 – GG und Legierung 2 – St) eine starke Zunahme der Diffusion erfolgt, bei etwa 20 Gew.-%.

Ähnlich wie bei der Diffusion des Eisens liegen die Koeffizienten des Elementes Chrom ($\tilde{D}_{\text{CrCr}}^L$) bei den Graugußproben höher und nehmen mit steigender Ausgangskonzentration des Eisens in der Auftragung ab. Glühzeit und Glühzeit beeinflussen die Chromdiffusion in den Legierungen 1 und 2 auf Stahl in umgekehrter Weise als bei der entsprechenden Nickeldiffusion beobachtet wurde.

Die Diffusionskoeffizienten des Mangans liegen

zwischen 10^{-12} und 10^{-9} cm²/sec. Ihre starke Zunahme im Bereich niedriger Konzentrationen bei den Proben Legierung 1 und 2 auf Stahl verschwindet mit zunehmender Glühzeit und höherer Glühzeittemperatur.

Eine Auswertung der Konzentrationsweg-Kurven des Siliziums über die gegebenen Konzentrationsbereiche erfolgte nur bei den Stahlproben und den Graugußproben der Legierungen 3 und 4. Die $\tilde{D}_{\text{SiSi}}^L$ der Legierungen 1 und 2 auf Stahl werden bei anderer Wärmebehandlung kleiner und steigen unterhalb von etwa einem Gew.-% Si wieder stark an. Bei der Probe Legierung 4 – GG, welche die erwähnte starke Siliziumanhäufung im Bereich der inneren Diffusionszone zeigt, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit unterhalb von etwa 5 Gew.-% Si beträchtlich zu.

Die mehrfach erwähnte Beeinflussung der Diffusionskoeffizienten der Graugußproben durch die in den Auftragungen vorliegende Ausgangskonzentration des Eisens wird in Abb. 10 deutlich. Die Koeffizienten $\tilde{D}_{\text{SiSi}}^L$ der Legierungen 1, 2 und 5 auf Grauguß wurden unter der Annahme eines stetigen Konzentrationsverlaufes des Siliziums in der inneren Diffusionszone berechnet und können daher mit einem erheblichen Fehler behaftet sein. Demnach wirken sich besonders Eisenkonzentrationen von etwa 1,7 Gew.-% positiv auf eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente Nickel, Eisen, Chrom und Silizium aus, was besonders für technische Auftragungen von Ni-Cr-B-Si-Legierungen auf Grauguß als Grundwerkstoff von Interesse zu sein scheint.

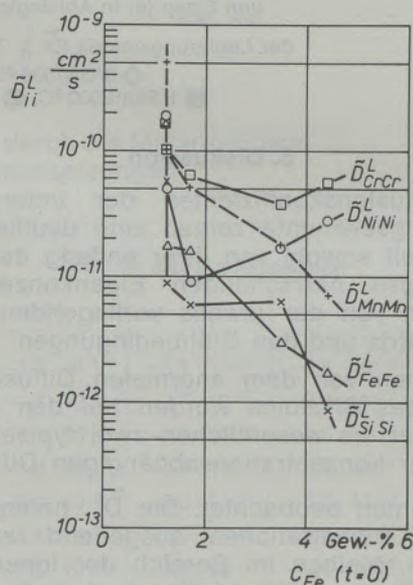


Abb. 10

Integrale Diffusionskoeffizienten von Ni, Fe, Cr, Mn und Si, gemessen an der Matanoebene in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Eisens in der Auftragung

Zusammenfassung

Es wurden Diffusionsuntersuchungen an neun Diffusionsproben, bestehend aus technisch interessanten Ni-Cr-B-Si-Auftraglegierungen und Stahl bzw. Grauguß als Grundwerkstoff durchgeführt. Die Auswahl der Werkstoffe erfolgte im Hinblick auf einen häufigen Anwendungsfall, nämlich der Beschichtung von Vorformpegeln für die Hohlglaserzeugung. Für die Elemente Ni, Cr, Fe, Si und Mn werden integrale Direktkoeffizienten der Form \tilde{D}_{ii}^L über den gesamten auftretenden Konzentrationsbereich ermittelt. Die mit der Elektronenstrahlmikrosonde bei verschiedenen wärmebehandelten Proben erhaltenen Konzentrationsweg-Kurven wurden nach Matano ausgewertet.

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Eigenkonzentration der Elemente, der Legierungsmatrix und der Glühbedingung. Im Hinblick auf die technologischen Probleme beim Auftragen technischer Ni-Cr-B-Si-Hartlegierungen scheinen neben der bei gewissen Diffusionsproben beobachteten Siliziumerhöhung in der inneren Diffusionszone, die starke Lochbildung sowie die starke Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeiten der beteiligten Elemente, durch mehr als etwa 1,7 Gew.-% Eisen in der ursprünglichen Auftraglegierung, bei Verwendung von Grauguß als Grundwerkstoff interessant zu sein.

Summary

Diffusion tests were carried out on nine diffusion specimens consisting of technically interesting Ni-Cr-B-Si-facing alloys and steel or cast iron as basic material respectively. The basic material was selected from the point of a very common case of application, namely the facing of preformation gauges for the production of hollow glass. For the elements Ni, Cr, Fe, Si and Mn integral direct coefficients of D_{ii}^L were determined for the entire occurring concentration volume. The concentration diagrams of specimens after thermal treatment obtained by mikro probe investigations were evaluated according to Matano.

The results clearly show the obvious correlation of the diffusion coefficient from the sole concentration of the elements, the alloy matrix and the annealing conditions. With regard to the technological problems when applying the technical Ni-Cr-B-Si-hard alloys the great formation of holes apart of the increased silicon content in the inner diffusion zone seem to be of interest. Besides if using cast iron as basic material the heavy decrease of the diffusion speed of participating elements by more than appr. 1,7 weight-% Fe in the original facing alloy should be mentioned.

Résumé

On a effectué des essais de diffusion sur neuf échantillons constitués d'alliages d'apport de Ni-Cr-B-Si ayant des propriétés techniques intéressantes, et d'acier ou de fonte grise en tant que métal de base. Le choix de ces matériaux a été guidé par une application fréquente, celle du revêtement de mandrins de moules ébaucheurs pour le formage du verre creux. Pour les éléments Ni, Cr, Fe, Si et Mn on donne les coefficients intégraux directs de forme D_{ii}^L pour l'ensemble de l'intervalle de concentration. Les courbes de concentration-trajet obtenues après analyse à la microsonde électronique de divers échantillons soumis à un traitement thermique, ont été interprétées d'après Matano.

Les résultats indiquent qu'il existe une relation très nette entre les coefficients de diffusion et la concentration propre des éléments, la matrice de l'alliage et les conditions de recuit. Du point de vue des problèmes technologiques de l'application des alliages durs de Ni-Cr-B-Si, il semble qu'en dehors de l'accroissement de la teneur en silicium dans la zone de diffusion interne observée dans certains échantillons, il soit intéressant de constater, lorsqu'on utilise de la fonte grise comme matière de base, une forte formation de trous et une forte diminution des vitesses de diffusion des éléments mis en jeu si le métal d'apport utilisé à l'origine contient plus de 1,7 % de fer.

Literaturverzeichnis

1. Knotek, O., Techn. Rundschau **59** (1967), 25.
2. Knotek, O., F. Fries u. W. Hänsch, Der Praktiker **2** (1971), 27.
3. Guy, A. G., u. C. B. Smith, Trans. ASM **55** (1962), 1.
4. Guy, A. G., V. Leroy u. T. B. Lindemer, Trans. ASM **59** (1966), 517.
5. Mason, G. R., Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, **1959**.
6. Knotek, O., u. H. T. Steine, Radex-Rundschau (**1972**), 266.
7. Darken, L. S., Trans. AIME (**1948**), Techn. Publ. 2311.
8. Seith, W., Diffusion in Metallen, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1955**.
9. Matano, C., Jap. J. Phys. **8** (1933), 109.

DK 620.18 : 669.15 – 196

Das Gefüge von Ni-hard-Gußeisen im Gußzustand und nach Warmbehandlung

Von E. Stagno und M. R. Pinasco, Genua

Untersuchte Legierungen; Gefüge der Gußeisensorten im Gußzustand; Warmbehandlungen; Härtemessungen; Bestimmung des Restaustenits.

Tested alloys; structure of types of cast iron in casting state; thermal treatments; measuring of hardness; determination of retained austenite.

Description des fontes étudiées; structure des différents types de fontes à l'état coulé; traitements thermiques; mesures de dureté; détermination de la teneur en austénite résiduelle.

1. Einleitung

Das weiße, mit Ni-Cr legierte Gußeisen, in der Industrie Ni-hard genannt, findet wegen seines Verschleißwiderstandes weitgehend Anwendung (1), (2), (3).

Die Eigenschaften dieser Gußeisensorte und die Möglichkeit für ihre Anwendung sind unmittelbar mit ihrem Mikrogefüge verbunden. Letzteres hängt bekanntlich von der chemischen Zusammensetzung, von den Abkühlungsbedingungen und von der Warmbehandlung ab.

Die Ni-hard-Gußeisen-Sorten sind weiß, martensitisch und sehr hart; sie bestehen hauptsächlich aus einer martensitischen Grundmasse mit Restaustenit oder Bainit und Komplexen von voreutektischen oder eutektischen Karbiden von Eisen und Chrom. Ihre Brinellhärte schwankt zwischen 525 und 750 kp/mm² (4); der Verschleißwiderstand und der Widerstand gegen Erosion sind durch den Martensit gegeben, der die Komplexe der noch härteren Karbide festhält. Das martensitische Gefüge der Grundmasse wird im Gußzustand durch Zugaben von Ni und Cr erhalten, wobei jedoch Restaustenit wegen des niedrigen M_F-Punktes unvermeidlich ist. Dieser Austenit bleibt erhalten oder kann, je nach vorgesehener Verwendung (5), (6), (7), durch Warmbehandlung in Bainit umgewandelt werden.

In dieser Arbeit wurden die industriell am häufigsten verwendeten Ni-hard-Gußeisen-Sorten einerseits in ihrem Gußzustand, andererseits nach verschiedener Warmbehandlung sowohl mit Hilfe der traditionellen Metallographie als auch der Farbmatallographie untersucht. Letztere erlaubt, die Kenntnisse über die Gefügeausbildung dieser Legierungen zu erweitern und auf einfache Weise die verschiedenen Phasen zu kennzeichnen, so besonders die durch eine Warmbehandlung verursachten Veränderungen des Restaustenits.

Die metallographischen Untersuchungen sind durch Makro- und Mikrohärteprüfungen und

durch qualitative Bestimmungen des Restaustenits ergänzt worden.

2. Untersuchte Legierungen

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen wiedergegeben. Die Legierungen sind im Gußzustand und nach den folgenden Warmbehandlungen untersucht worden:

1. a) Erwärmen auf 750 °C durch 2 Stunden 30 Minuten, darauffolgend Abkühlung an Luft (Behandlung der Gußeisen 1 und 2).
b) Allmähliches Abkühlen auf 275 °C durch 4 und 12 Stunden.
2. Erwärmen auf 780 °C durch 8 Stunden, anschließend Luftabkühlung (Gußeisen 4).
3. a) Abkühlen auf -196 °C durch 4 Stunden und darauffolgend Erwärmen an Luft bis Raumtemperatur (an allen Gußeisentypen vorgenommen).
b) Allmähliches Erwärmen auf 275 °C durch 4 Stunden.
4. a) Isotherme Umwandlung bei 450 °C durch 4 und 16 Stunden, Abkühlung an Luft in beiden Fällen.
b) Allmähliches Abkühlen durch 4 und 16 Stunden auf 275 °C.

Sämtliche Proben sind durch übliches mechanisches Polieren vorbereitet und nach Behandlung mit Nital von 2 oder 4 % und allmählicher Oxydation bei der für jeden Gußeisentyp geeigneten Temperatur (500 bis 550 °C) untersucht worden.

3. Gefüge der Gußeisensorten im Gußzustand

Das weiße Gußeisen, von welchem das Ni-hard durch Zugabe von Legierungselementen abgeleitet wird, besteht, wie erwähnt, aus Zemen-

Tabelle 1
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Gußeisensorten *

Gußeisen Ni-hard	Typ	C _i %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Cu %
1	1	3,23	0,87	0,41	3,30	2,62	0,50
2	1	3,12	0,85	0,46	3,50	2,40	0,48
3	1	3,40	0,65	0,52	4,50	2,10	—
4	1	3,20	0,55	0,46	4,30	1,95	—
5	2	2,87	0,69	0,45	4,34	2,46	0,56
6	2	2,80	0,63	0,51	4,48	2,62	0,51
7	4	2,90	1,73	0,42	7,40	6,20	—
8	4	2,98	1,62	0,51	6,20	7,85	—

* Die geprüften Legierungen sind uns in freundlicher Weise von der Direktion der Gießerei „Colombo Giuseppe e figli di S. Giorgio su Legnano“ und von der Direktion der Gießereien Bragonzi in Lonate Pozzolo beigestellt worden.

tit und aus primären, in Perlit zerfallenen Kristallen. Die Farbmikrographie liefert weitergehende Aussagen über seine Struktur: Nach Oxydation in warmer Luft von 350 °C (Mikrobild 5956, Tafel 2) kann man beobachten, daß der eutektische Zementit je nach Orientierung rot oder gelb erscheint. Der Sekundärzementit, der sich vor der Austenitumwandlung in Perlit gebildet hat, erscheint blau und ist wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung je nach Oxydationsgrad verschieden.

Der Zusatz von Ni und Cr im weißen Gußeisen verändert das Mikrogefüge unwesentlich: Das Ni-hard-Gußeisen vom Typ 1 besteht aus einer Grundmasse von komplexen Karbiden aus Fe und Cr und von Primärkristallen, vornehmlich aus Martensit, Bainit und Restaustenit (Abb. 3234, 3239, Tafel 1).

Die Primärkristalle nehmen infolge der verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten vom Rand bis zur Mitte der Probe zu. Im Mittelbereich sind Perlit und Troostitkörner festzustellen.

Nach Oxydation bei 550 °C kann man die verschiedenen Phasen besonders leicht wegen der unterschiedlichen Färbung (Abb. 5678, Tafel 2) unterscheiden: Die Komplexe der praktisch

nicht oxydierten Karbide erscheinen in einem hellen Gelb, der Martensit blau und der weniger oxydierte Restaustenit, abhängig von der verschiedenen Orientierung, gelb oder rot (Abb. 5814, Tafel 2).

In einigen Primärkristallen beobachtet man, vor allem nach dem Anfärben, umgewandelten Austenit: Darin sind, gegenüber der austenitisch gebliebenen Grundmasse, stärker oxydierbare dunkelrote Bereiche zu beobachten, die gut von den Martensitnadeln unterscheidbar sind (Abb. 5817, Tafel 2).

Das Gefüge des Gußeisens Typ 2 entspricht dem des Typs 1; wegen des höheren Ni-Anteiles ist der Restaustenitgehalt leicht angehoben (Abb. 3360, Tafel 1). Die Martensitumwandlung ist begrenzt am Rand der Primärkörner aufgetreten und in Form von blauen Nadeln sichtbar (Abb. 3363, Tafel 1; Abb. 5756, Tafel 2). Die an den umgewandelten Zonen der Primärkristalle angeordneten Karbide erscheinen rötlich-gelb; sie haben gegenüber den übrigen Karbiden, wahrscheinlich infolge unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, eine stärkere Oxydierbarkeit (Abb. 5756, Tafel 2).

Wegen des höheren Legierungsgehaltes besteht der größere Teil des Gußeisens des Typs 4 aus

Tabelle 2
Härtewerte einiger geprüfter Legierungen (HV 30)

Leg. Nr.	Gußzustand	nach Behandl. Nr. 1	nach Behandl. Nr. 1b	nach Behandl. Nr. 2	nach Behandl. Nr. 3	nach Behandl. Nr. 3b	nach Behandl. Nr. 4
1	724	810	767	—	835	748	767
5	633	671	632	—	835	734	668
7	466	—	—	721	—	—	—

Restaustenit und komplexen Karbiden (Abb. 3242, Tafel 1; Abb. 5686, Tafel 2). Das Primärgefüge ist klar zu erkennen und wechselt sein Aussehen vom Rand gegen die Mitte des Probenstückes.

Man beobachtet, daß die Umwandlung des Austenits in Martensit an den Karbidbereichen begrenzt ist. Diese Erscheinung kann man der Tatsache zuschreiben, daß der Austenit nach der Karbidbildung an Cr verarmt war, wodurch er bei der Abkühlung eine geringere Stabilität hatte.

Der Martensit zeigt sich als blaue Nadeln geringer Größe, oftmals angelagert an dunkle Troostitbereiche (Abb. 5688, Tafel 4). Die Oxydation läßt in den Karbiden verschieden gefärbte Bereiche erkennen; die verschiedene Geschwindigkeit der Oxydation ist wahrscheinlich als eine Folge der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung anzusehen (Abbildung 5688). Wie ausgeprägt diese Erscheinung ist, hängt vom Legierungsgehalt des Gußeisens ab.

Man beobachtet weiters in der festen Lösung Austenit eine Heterogenität, die klar an den Farbunterschieden ersichtlich ist: Der mittlere Teil des Austenitkorns ist weniger oxydierbar, verglichen mit den an die Karbide angrenzenden Randzonen (Abb. 3245, Tafel 1; Abb. 5691, Tafel 4). Diese unterschiedliche Oxydierbarkeit steht wahrscheinlich immer in Beziehung zur Karbidbildung, die eine Cr-Verarmung verursacht.

4. Warmbehandlung

Ein wichtiges industrielles Problem für die Ni-hard-Gußbeisen-Sorten, ihren Widerstand gegen Erosion und Verschleiß sind vor allem die Gegenwart von Martensit und Karbiden und die Umwandlung des Restaustenit, der im Gußzustand immer vorliegt, durch eine zweckmäßige Warmbehandlung in Martensit oder Bainit.

a) Behandlung Nr. 1

Für Gußeisen des Typs 1 hat die Behandlung zu einer weitgehenden Umwandlung des Austenits in Martensit geführt; das Gefüge zeigt grobnadeligen angelassenen Martensit, der durch die Oxydation gelb-grau gefärbt wurde, feinen Martensit (rot-blau), der sich durch die Behandlung gebildet hat, und Spuren von feinverteiltem Restaustenit, der leicht an seiner gelben Farbe zu erkennen und von den anderen Gefügebestandteilen zu unterscheiden ist (Abbildung 3289, Tafel 3; Abb. 5718, Tafel 4).

Auch für Gußeisen des Typs 2 hatte die Behandlung ein positives Ergebnis, Austenit ist jedoch noch in beachtlichen Mengen vorhanden (Abbildung 3401, Tafel 3; Abb. 5797, Tafel 4).

Die so behandelten Gußeisensorten wurden allmählich auf 275 °C abgekühlt (Behandlung 1 b).

Die metallographische Untersuchung zeigte keine bemerkenswerte Veränderung der Restaustenitmenge, auch wenn die Abkühlzeit verlängert wurde (Abb. 3306, Tafel 3; Abb. 5722, Tafel 4).

b) Behandlung Nr. 2

Diese Behandlung, die nur am Gußeisen Typ 4 vorgenommen wurde, ergibt eine nahezu vollständige Umwandlung des Austenits in Martensit, der sich leicht durch seine Blaufärbung, als Folge der stärkeren Oxydation, erkennen läßt. Es zeigt sich auch weniger oxydierbarer Restaustenit, vornehmlich interdendritisch angeordnet (Abb. 5750, Tafel 4; Abb. 5909, Tafel 5). In den Karbiden sind immer verschieden gefärbte Zonen vorhanden.

Diese Behandlung wird industriell am meisten für Ni-hard-Typ 4 angewendet und ist jene von den hier angeführten, welche die stärkste Umwandlung des Austenits ergibt.

c) Behandlung Nr. 3

Nach dieser Behandlung bestehen die Primärkörner aus großen blauen Martensitnadeln, je nach Orientierung auch rot oder blau, und aus gelbem Restaustenit, dessen Menge sich noch schätzen läßt (Abb. 3351, Tafel 3; Abb. 5833, Tafel 5), obwohl sie gegenüber dem Gußzustand stark abgenommen hat.

Man beobachtet, daß die komplexen Karbide, üblicherweise weiß-gelb gefärbt, in unmittelbarer Nähe der Primärkörner eine erhöhte Oxydierbarkeit haben und gelb-rötlich erscheinen (Abbildung 5833, Tafel 5).

Im Inneren der Primärkörner ist ein sehr feines, weniger angegriffenes Gefüge zu sehen, das nach der Oxydation dunkelrot erscheint (Abbildung 3351, Tafel 3).

Die Wirkung der Behandlung ist beim Gußeisen Typ 2 analog, es verbleibt jedoch ein größerer Anteil Restaustenit, der wegen seiner Färbung leicht zu erkennen ist (Abb. 5797, Tafel 4).

Im allgemeinen sind die martensitischen Gefüge, die man durch die Tieftemperaturbehandlung erhält, gröber als jene, die nach der vorangeführten Behandlungsart erhalten wurden; das Ausmaß der Austenit-Martensit-Umwandlung ist beachtlich.

Für die Gußeisensorten des Typs 4 hat die Behandlung bei niedrigen Temperaturen keine großen Auswirkungen; man beobachtet lediglich eine Teilumwandlung in mehr oder weniger groben Martensit (Abb. 5907, Tafel 5).

Die Anlaßbehandlung löst für alle Gußeisentypen keine fühlbare Gefügeveränderung aus.

d) Behandlung Nr. 4

Für Gußeisensorten des Typs 1 ergibt diese Behandlung eine Teilumwandlung des Restaustenits in Bainit in Form feinsten Nadeln, die nach der Oxydation rot oder blau gefärbt sind (Ab-

Tabelle 3

Prozentanteil des Restaustenits in einigen untersuchten Legierungen

Leg. Nr.	Gußzustand	nach Behandl. Nr. 1	nach Behandl. Nr. 1b	nach Behandl. Nr. 2	nach Behandl. Nr. 3	nach Behandl. Nr. 3b	nach Behandl. Nr. 4	nach Behandl. Nr. 4b
1	20	5	5	—	5	5	15	10
5	50	20	20	—	10	10	30	20
7	90	—	—	15	—	—	—	—

Für diese Legierungstypen gelten die erhaltenen Restaustenitwerte infolge der zusätzlichen Interferenzen, die durch das übrige Gefüge verursacht wurden, nur als Anhalt.

bildung 3454, Tafel 3; Abb. 5852, Tafel 5). Der vor der Behandlung vorhandene Martensit nimmt das charakteristische, durch Anlassen verursachte Aussehen an.

Auch beim Gußbeisen des Typs 2 verringert die Behandlung die Menge des Restaustenits, er bleibt jedoch in größerer Menge als beim Typ 1 erhalten. In einigen Restaustenitkörnern beobachtet man eine stärkere Farbheterogenität, die dem Beginn einer Umwandlung vorangehen kann.

Beim Gußbeisen Typ 4 ist die Behandlung praktisch wirkungslos. Es tritt lediglich die Heterogenität der festen Lösung des Gußzustandes stärker hervor.

Die Behandlung nach 4b läßt in den Legierungen des Typs 1 die bainitischen Gefüge deutlicher erscheinen (Abb. 3944, Tafel 3; Abb. 5893, Tafel 5), die komplexen Karbide zeigen eine punktförmige Farbheterogenität, die wahrscheinlich durch eine Zusammensetzungsheterogenität verursacht wird (Abb. 5893, Tafel 5).

An den Legierungen des Typs 2 erfolgt durch diese Behandlung ein Beginn der Umwandlung des Austenits, mit einem nach der Oxydation sichtbaren feinsten Gefüge.

5. Härtemessungen

An allen Proben sind Vickers-Härtemessungen vorgenommen worden. Im allgemeinen beobachtet man, daß für die Legierungen des Typs 1 und 2 die Behandlung Nr. 3 den höchsten Härteanstieg verursacht; es folgen der Reihe nach die Behandlungen Nr. 1 und Nr. 4.

Für die Legierungen des Typs 4 ist der Härte-

anstieg nach Behandlung Nr. 2 beachtlich. Als Beispiel sind in Tabelle 2 die Härtemittelwerte für einige geprüfte Legierungen angeführt.

Härtemessungen im Bereich der Karbide, die eine verschieden rasche Oxydation gezeigt haben, ergaben kleine Unterschiede, die jedoch nicht kennzeichnend sind, da sie auch auf einer Kristallanisotropie beruhen können.

6. Bestimmung des Restaustenits

An allen Proben wurde der Restaustenitgehalt bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen im großen und ganzen die metallographischen Beobachtungen. In der Tabelle 3 sind die gemessenen Werte einiger Legierungstypen angeführt. Die Bestimmung des Restaustenits erfolgte röntgenographisch nach der Methode von Averbach und Cohen mit Fe $K\alpha$ -Strahlung.

*

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Antonio Scortecci, Direktor des Laboratoriums für Metallurgie und Metallographie der Universität Genua, für die wertvollen Ratschläge während der Abwicklung dieser Arbeit.

Wir danken auch der Direktion der Gießereien Bragonzi, der Direktion der Gießerei für Spezialprodukte Colombo Giuseppe e figli und besonders Herrn Dr. Michilli für die Bereitstellung der Legierungen sowie Herrn Dr. ssa Michelucci vom Zentrallabor Prodotti Italsider für die Unterstützung bei den Härteprüfungen.

Schließlich haben wir Herrn Prof. Leno Matteoli für die Mitarbeit und Herrn Dr. Bozzola vom Institut Breda für die Bestimmung des Restaustenits zu danken.

Zusammenfassung

Die Farbmetallographie hat sich als ein sehr brauchbares Forschungsmittel für das Studium dieser Legierungen erwiesen; sie hat es ermöglicht, die verschiedenen Phasen infolge ihrer

unterschiedlichen Färbung leicht zu differenzieren; der Restaustenit erscheint gelb, der Martensit rot oder blau, die Karbide hauptsächlich weiß.

Die Farbprüfung hat darüber hinaus die Heterogenität der chemischen Zusammensetzung der Karbide im Gefüge der Gußeisen des Typs 4 aufgezeigt.

Die verschiedenen Farben der vorhandenen Phasen haben es erlaubt, die Veränderung der Menge des Restaustenits im Zuge der verschiedenen Behandlungen zu verfolgen und auch geringfügige Gefügeveränderungen festzustellen. Im Hinblick auf den Einfluß der Warmbehandlungen kommt der Umwandlung des Austenits besondere Bedeutung zu; die Untersuchungen zeigen:

- a) Für das Gußeisen Typ 1 sind die Behandlungen Nr. 1 und Nr. 2 von Bedeutung, da sie eine weitgehende Umwandlung des Austenits in Martensit ergeben. Der Martensit, der sich nach Behandlung Nr. 3 einstellt, erscheint in Form gröberer Nadeln als jener nach Behandlung Nr. 1, was sich auch in einer höheren Sprödigkeit äußert. Die Behandlung Nr. 4

läßt in der Legierung eine etwas höhere Rest-austenitmenge zurück, das Gefüge, das sich aus der Umwandlung Austenit-Bainit ergibt, ist jedoch feiner und weniger spröde. Diese Tatsachen gehen sowohl aus der Messung der Restaustenitmenge als auch aus der Härtemessung hervor.

- b) Für das Gußeisen des Typs 2 verursacht die Behandlung Nr. 3 die stärkste Austenitumwandlung; im Hinblick auf die erhaltenen Gefüge gilt das gleiche wie für Ni-hard Typ 1. Nach den Behandlungen ist der Rest-austenitanteil wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung höher als im Gußeisen Typ 1.
- c) Für das Gußeisen Typ 4 ist Behandlung Nr. 2 die einzig wirksame, die eine nahezu vollständige Umwandlung des Austenits in Martensit ergibt; das Gefüge ist fein, die Härte angehoben.

Summary

The colour metallography proved to be a very effective means for studying those alloys; it enabled to differentiate the different phases due to the difference in colour; the residual austenite appears in yellow, martensite in red or blue and the carbides essentially in white.

Besides the colour test showed in surplus the heterogeneity of the chemical composition of the carbides in the structure of the cast iron of type 4.

The different colours of the existing phases made it possible to follow up quantitatively the changes of retained austenite in the course of the different treatments and to notice also slight changes in structure.

With regard to the influence of thermal treatment the conversion of austenite is of special importance; the examinations show the following:

- a) For cast iron type 1 the treatments 1 and 2 are of interest since they give a conversion of austenite into martensite to a large extent.

Martensite which is produced after treatment 3 appears in the shape of coarser needles than after treatment 1 which is characterised by higher brittleness. Treatment 4 leaves a bit higher quantity of retained austenite in the alloy, however, the structure as a result from the conversion austenite-bainite, is finer and less brittle. Those facts are noticed by measuring of the retained austenite quantity as well as from the measuring of hardness.

- b) For cast iron of type 2 the treatment 3 is followed by the most effective conversion of austenite; concerning the obtained structures the same can be said like with Ni-hard type. 1. After treatment the share of retained austenite is higher than in cast iron type 1 due to the difference of chemical composition.
- c) For cast iron type 4 treatment 1 is the only effective which gives a merely complete conversion of austenite into martensite. The structure is fine, the hardness increased.

Résumé

Il s'est avéré que la métallographie en couleurs est un moyen très commode pour étudier ces fontes. Elle permet en effet de différencier facilement les phases en présence d'après la coloration de chacune d'elles l'austénite résiduelle apparaît en jaune, la martensite en rouge et bleu, les carbures principalement en blanc. L'essai de coloration a de plus indiqué l'hétérogénéité de composition chimique des carbures dans la structure de la fonte du type 4.

Les différentes colorations des phases en présence ont permis de suivre les variations de teneur en austénite résiduelle au cours des

divers traitements et de déceler des modifications de structure même minimales.

En ce qui concerne l'influence des traitements thermiques, on accorde une importance particulière à la transformation de l'austénite; les essais ont montré que:

- a) Pour la fonte du type 1, ce sont les traitements 1 et 2 qui sont importants car ils entraînent en grande partie la transformation de l'austénite en martensite. La martensite formée après le traitement n° 3, se présente sous l'aspect d'aiguilles plus grossières que celle obtenue après le traitement n° 1, ce qui

se manifeste aussi par une plus grande fragilité. Le traitement n° 4 laisse subsister dans la fonte une quantité un peu plus grande d'austénite résiduelle, mais la structure obtenue par suite de la transformation austénite-bainite est plus fine et moins fragile. Ces conclusions sont faites aussi bien d'après les mesures de teneur en austénite résiduelle que d'après les mesures de dureté.

- b) Pour la fonte du type 2, le traitement n° 3 entraîne la plus forte transformation de

l'austénite; en ce qui concerne la structure obtenue, on observe la même chose que pour la fonte Ni-hard du type 1. Après application des traitements, la teneur en austénite résiduelle est plus élevée que dans la fonte du type 1, par suite de leur différence de composition chimique.

- c) Pour la fonte du type 4, le traitement n° 2 est le seul efficace et il entraîne une transformation presque complète de l'austénite en martensite; la structure est fine et la dureté est un peu élevée.

Literaturverzeichnis

1. Eigenheiten und Anwendung von Ni-hard, Veröffentlichung der Nickelinformation.
2. Poirot, R. F., La fonte Ni-hard, son emploi dans les cimenteries, Revue du Nickel, Nr. 5, pp. 113–122, 1961.
3. Die Herstellung von Ni-hard, Martensitic white cast iron-pubblicato da International Nickel Company (Mond) Limited, Thames House Millbank, London, SW 1.
4. Krivoseev, A. E., I. E. Lev u. Yu. K. Burnina, Repartition du Ni et du Cr entre les phases structurales de la couche trempée de cylindres de laminoirs en fonte blanche de grande dureté, Cernaja Metallurgija, 1967, 10 (2), pp. 152–156.
5. Grilliat, J., Aspect Métallurgique de la production, du control et de l'utilisation des fontes blanches martensitiques au nickel-chrom «Ni-hard», Fonderie 208, Juin 1963, pp. 219–227.
6. Krivoseev, A. E., Yu. N. Taran u. Yu. K. Burnina, Study of the isothermal decomposition of austenite in white chromium-nickel iron, Russian Casting Production 1965, Nr. 7, pp. 297–300.
7. La ghisa Ni-hard tipo 4, Il Nickel Nr. 114.
8. Krivoseev, A. E., et all., Extra hard resistant cast alloy white iron, Russian Casting Production 1967, Nr. 9, pp. 423–424.
9. Rote, F. B., et all., Isothermal transformation characteristics on direct cooling of alloyed white iron, Transactions of the American Foundrymen's Society, Nr. 59, pp. 509–522, 1951.

(Bildtafeln 1—5 siehe nächste Seiten)

Tafel 1

3234

100 ×



Ni-hard Typ 1: Gußzustand, Außenseite des Abgusses;
komplexe Karbide aus Fe und Cr und Primärkristalle,
bestehend aus Martensit, Bainit und Restaustenit

3239

300 ×



Teil der Abb. 3234

3360

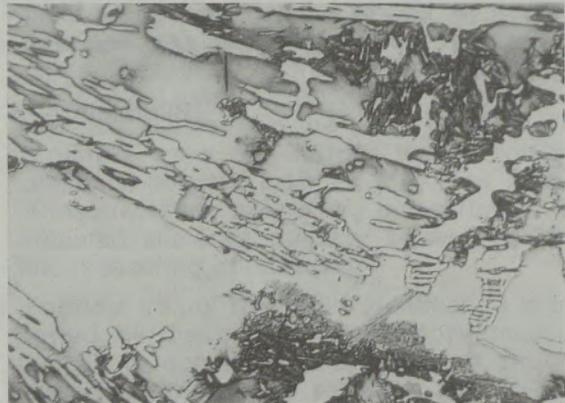
100 ×



Ni-hard Typ 2: Gußzustand, Karbide und Primärkristalle,
vornehmlich aus Austenit

3363

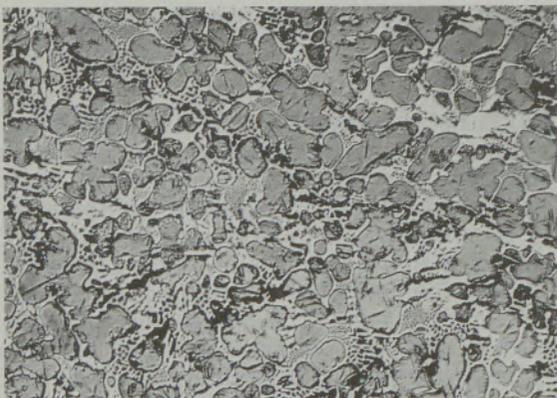
800 ×



Teil der Abb. 3360

3242

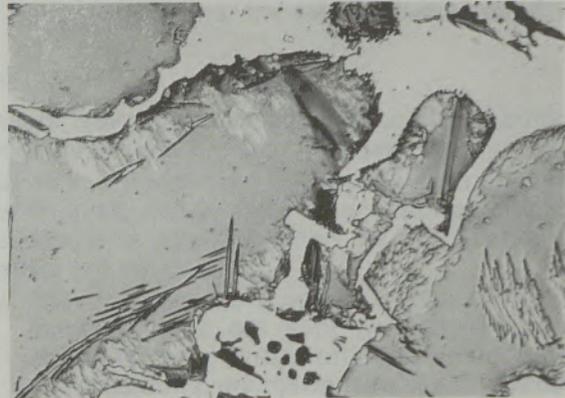
100 ×



Ni-hard Typ 4: Gußzustand, Außenseite des Abgusses;
zum Großteil Martensit und Austenit

3245

500 ×



Teil der Abb. 3242; Heterogenität der austenitischen
Grundmasse

Tafel 2

5956

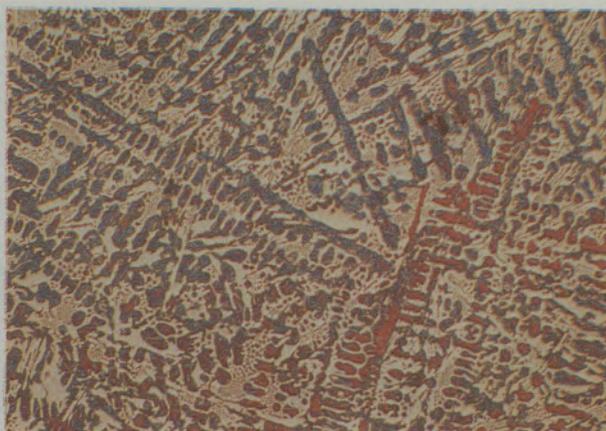
300 ×



Weißes Gußeisen, Gußzustand nach Oxydation

5678

100 ×



Ni-hard Typ 1: Gußzustand, Außenseite des Abgusses; der Martensit ist blau, der Austenit rot-gelb, die Karbide weiß

5814

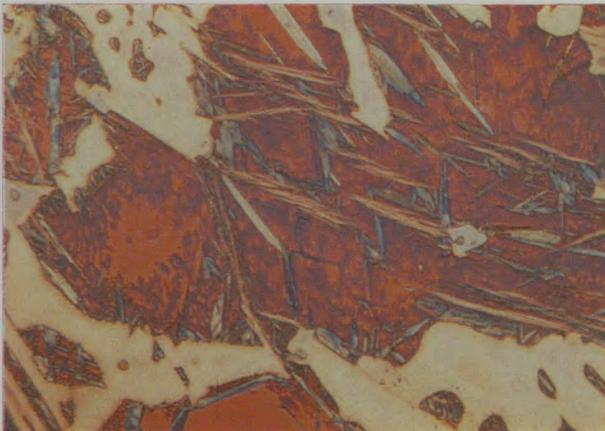
500 ×



Teil der Abb. 5678; der Austenit erscheint abhängig von der unterschiedlichen Oxydation gelb oder rot

5817

500 ×



Ni-hard Typ 1: Gußzustand, Austenit in Umwandlung begriffen

5756

500 ×



Ni-hard Typ 2: Gußzustand, Martensitnadeln an den Rändern der Primärkörner

5686

100 ×



Ni-hard Typ 4: Gußzustand, Außenseite des Abgusses; die Primärkristalle bestehen hauptsächlich aus Martensit

Tafel 3

3289

500×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 1: Die Primärkristalle bestehen aus groben, angelassenen Martensitnadeln, feinem Martensit, Restaustenit

3401

800×



Ni-hard Typ 2 nach Behandlung Nr. 1

3306

500×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 1 und allmählicher Abkühlung

3351

800×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 3

3454

500×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 4, Bainit in Form feinsten Nadeln

3944

500×

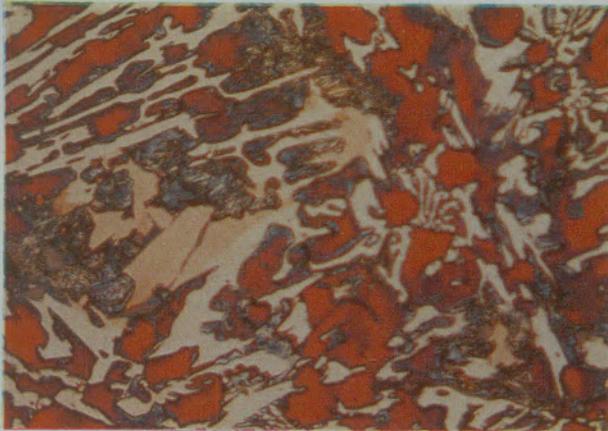


Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 4 b

Tafel 4

5688

500×



Teil der Abb. 5686; die Karbide zeigen verschieden gefärbte Bereiche

5691

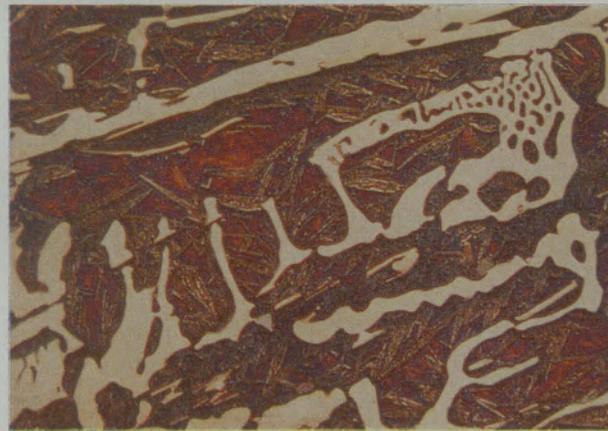
500×



Ni-hard Typ 4: Gußzustand, Heterogenität der festen Lösung Austenit

5718

500×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 1

5797

500×



Ni-hard Typ 2 nach Behandlung Nr. 1

5722

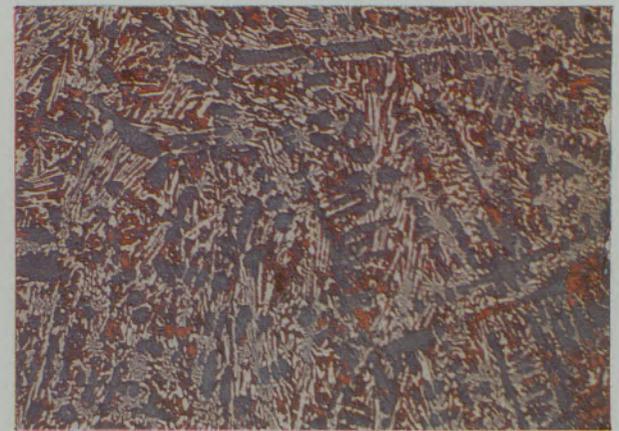
500×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 1 b

5750

100×

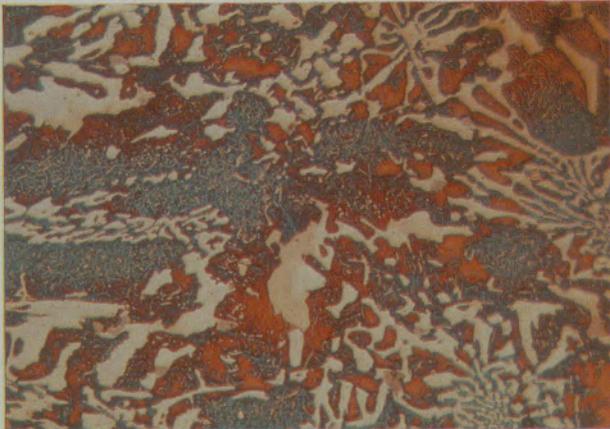


Ni-hard Typ 4 nach Behandlung Nr. 2: Interdendritisch ausgebildeter Restaustenit

Tafel 5

5909

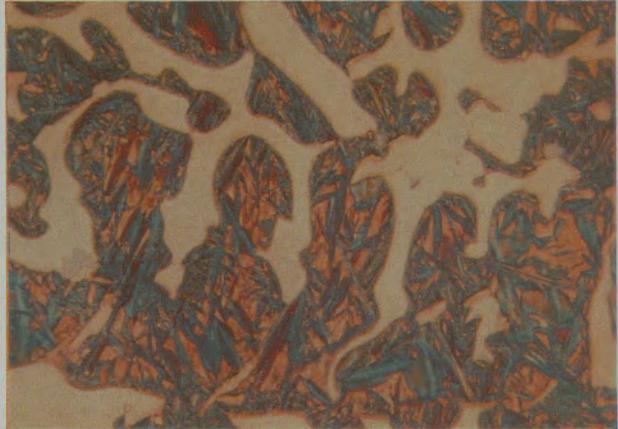
500×



Teil der Abb. 5750: Ausscheidung von Sekundärkarbiden in der Grundmasse

5833

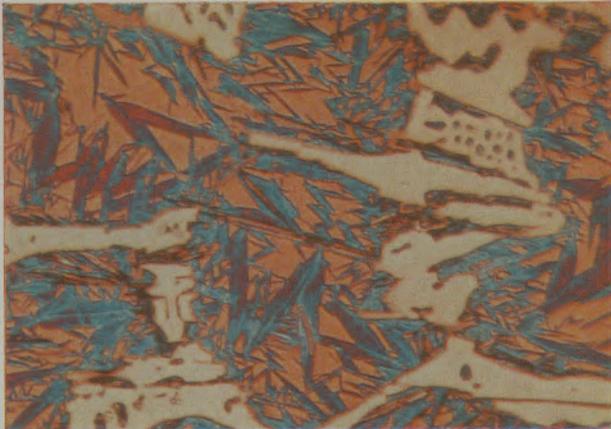
800×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 3: Grobe Martensitnadeln rot-blau, Restaustenit gelb, Karbide weiß-gelb

5794

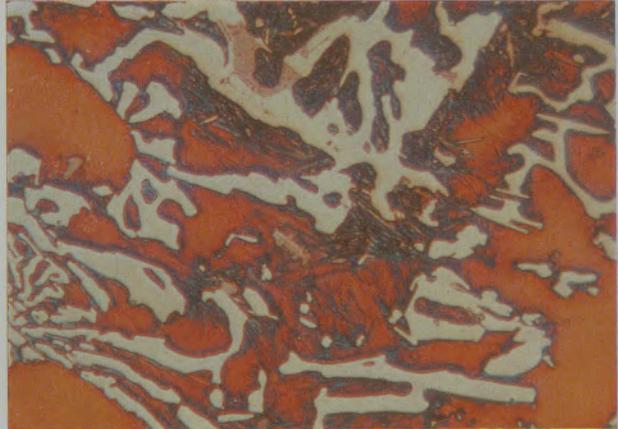
800×



Ni-hard Typ 2 nach Behandlung Nr. 3: Martensitnadeln blau, Austenit gelb, Karbide praktisch weiß

5907

500×



Ni-hard Typ 4 nach Behandlung Nr. 3: Teilweise Umwandlung des Austenits in Martensit

5852

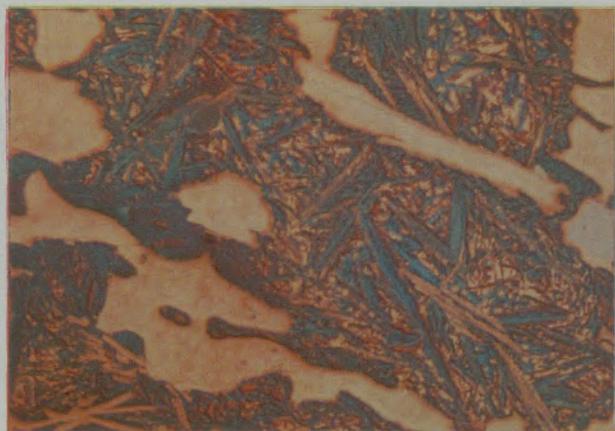
500×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 4: Teilumwandlung des Austenits in Bainit

5893

500×



Ni-hard Typ 1 nach Behandlung Nr. 4 b

DK 621.744.58 : 66.047.46 : 536.24 : 621.746.043 : 669.131.6

Zur Entwicklung der Wärmetechnik und Konstruktion eines Trockenofens der Graugußgießereien

Von S. Č e r n o c h, Košice, ČSSR

Die fortschreitende Vergrößerung der Brammenformate der Breitbandstraßen verlangt eine den Gesetzen des Wärme- und Stoffaustausches besser entsprechende wärmetechnische Lösung der Trocknung von Formen für die zuständigen Brammenkokillen.

The progressing increase of the ingot mould sizes of the hot strip mills requires a better solution for the drying of moulds for the respective ingot moulds from the point of heat technology in compliance with the laws of the heat and mass transfer.

L'accroissement des dimensions des brames pour laminoires chauds à bandes exige que l'on trouve un procédé thermique pour le séchage des moules pour lingotières à brames, mieux adapté aux lois des échanges calorifiques et de matière.

Es wird ein durch vollkommene Rekonstruktion (1) entstandener, periodisch arbeitender Doppelkammertrockenofen mit den Betriebskenn-daten beschrieben. Er dient zum Trocknen der Kerne und Mäntel für das Abgießen der Brammenkokillen. Diese Brammen sind von einem Gewicht von 10, 12, 14 und 16 t. Die Dicke des zu trocknenden Formsandes beträgt ca. 16 cm. Die Endtemperatur vom getrockneten Gut soll ca. 450 bis 480 °C erreichen.

Der Entwurf wurde durch Interpretierung von folgenden Erkenntnissen, die für die Leistung maßgebend sind, geleitet:

a) Der allgemein bekannte Zusammenhang der Grenzschichtdicke mit der Geschwindigkeit der Gasströmung entlang der Oberfläche des Trockengutes. Proportionalität (indirekte) zwischen der Grenzschichtdicke und dem Wärme- und Stoffaustauschvorgang, das ist Geschwindigkeit der Wasserabführung. Bis heute arbeiten diese Trockner entweder im ganzen Arbeitsraum oder in seinem mehr oder weniger größe-

ren Teil mit der natürlichen, das ist die durch die Unterschiede im spezifischen Gewicht beherrschte, sonst langsame, Gasströmung, namentlich entlang der Trocknungsgutoberfläche. Unter anderem hängt sie auch mit einer kleineren spezifischen Kalorienbelastung des Arbeitsraumes zusammen. Bei der weiter beschriebenen Konstruktion ist das Prinzip der zwangsläufigen Gasströmung entlang der Oberfläche des zu trocknenden Einsatzes zielbewußt angestrebt. Der Vorgang kann infolgedessen mit einer höheren Kalorienzufuhr betrieben und die Geschwindigkeit der Trocknungsgase in beträchtlich höheren Grenzen beherrscht werden.

b) Die Erfahrung im Bau (2) der Öfen mit Umwälzung und Kenntnisse ihrer Wärmetechnik (3), (4). Die Thermodynamik der Wärmearbeit von diesem Trockner wird zuerst in einfachen Um-rissen anhand des Diagrammes Enthalpie - i und Gasvolumenstromes - \dot{V} bzw. Masse - m in Abb. 1 und mit Hilfe einer Übersicht der Wärmebilanzglieder in Abb. 2 beschrieben. Der der Bilanzhülle des Ofenaggregates Arbeitsraum + Verbrennungs- und Vermischungskam-

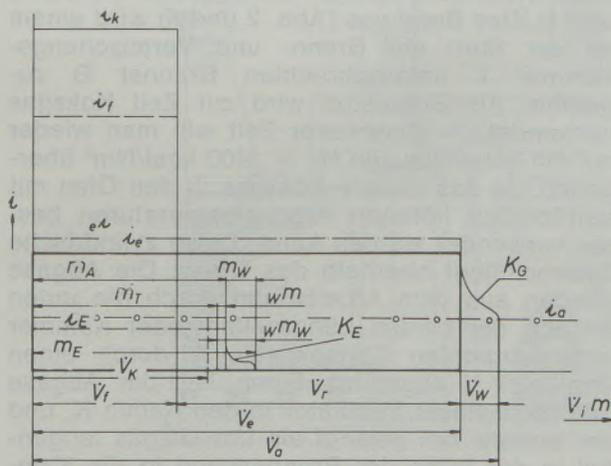


Abb. 1

Thermodynamik der Wärmearbeit eines periodisch arbeitenden Trockeners mit Umwälzheizung

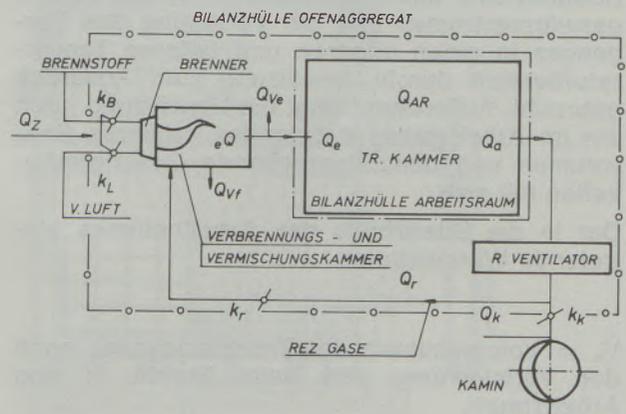


Abb. 2

Schema der Gasbewegungen und ihre Beherrschung mit den Klappen k und den wichtigsten Wärmebilanzgliedern

mer mit Umwälzeinrichtung und zuständigen Gaskanälen durch Brennstoffverbrennung zugeführte Enthalpiestrom (5):

$$\dot{Q}_z = i_k \cdot \dot{V}_f$$

i_k = kalorimetrische Enthalpie der Verbrennungsprodukte; \dot{V}_f = Volumenstrom der Verbrennungsprodukte, bezogen, wie alle Bilanzglieder, auf die Dauer des Vorganges.

Die Wandverluste der Verbrennungsprodukte in der Verbrennungskammer:

$$Q_{Vf} = V_f \cdot (i_k - i_f)$$

i_f = Enthalpie der durch Wandverluste abgekühlten Frischgase vor der Vermischung mit den Umwälzgasen.

Der Enthalpiestrom der Umwälzgasen vor der Vermischung:

$$\dot{Q}_r = i_a \cdot \dot{V}_r$$

i_a = Enthalpie der Abgase aus dem Arbeitsraum (ähnlich wie i_f , e_i und i_e durchschnittliche Enthalpien während des ganzen Vorganges). Verluste auf dem Wege aus dem Arbeitsraum zur Vermischungsstelle sind nicht berücksichtigt.

\dot{V}_r = Volumenstrom der Umwälzgasen.

Der Wärmestrom der Trocknungsgase, das ist die Vermischung von Frisch- und Umwälzgasen:

$$e_i \dot{Q} = e_i \cdot \dot{V}_e; \dot{V}_e = \dot{V}_f + \dot{V}_r$$

Wandverluste des Trocknungsgases auf dem Wege bis zum Arbeitsraum:

$$Q_{Ve} = \dot{V}_e (e_i - i_e)$$

Den Zusammenhang der wichtigsten Größen, insbesondere von der Eintrittsenthalpie in den Arbeitsraum i_e und des umgewälzten Volumensstromes \dot{V}_r , bringt der Zusammenhang des Vermischungsvorganges:

$$\dot{V}_f (i_f - e_i) = \dot{V}_r (e_i - i_a)$$

e_i , i_e = durchschnittliche Enthalpien während des ganzen Vorganges.

Dadurch sind auch die Degradation des Frischgaswärmestromes und die Verlegung des Vorganges in einen engeren und tieferen Temperaturbereich durch Umwälzung zum Ausdruck gebracht. Außerdem bringt die Umwälzung noch ein im Arbeitsraum strömendes größeres Gasvolumen und dementsprechende Geschwindigkeiten mit sich.

Der in die Bilanzhülle des Arbeitsraumes eintretende Wärmestrom:

$$\dot{Q}_e = i_e \cdot \dot{V}_e$$

\dot{V}_e = Volumenstrom der Trocknungsgase nach der Vermischung und beim Eintritt in den Arbeitsraum.

Die Abgasenthalpie = i_a und die im Arbeitsraum übergebene Wärme ist:

$$\dot{Q}_{AR} = \dot{V}_e (i_e - i_a)$$

Das Trockengut hat am Anfang die Masse:

$$m_E = m_A + m_W = m_T + m_{Wf}$$

m_A = Masse des Trocknungsgutes bei Beendigung des Vorganges; m_W = ausgetriebene Feuchte; m_T = trockene Masse; m_{Wf} = Restfeuchte.

Außerdem gilt noch:

$$m_A = m_T + m_{Wf}$$

und die Gesamtwassermenge:

$$m_{Wf} = m_W + m_{Wf}$$

Die Feuchte der Masse m_W übergeht aus dem Trocknungsgut entlang der Temperaturkurve K_E und vergrößert das Trocknungsgasvolumen auf ihrem Wege im Arbeitsraum laut der Kurve K_G um das verdampfte Wasservolumen \dot{V}_W auf \dot{V}_a , so daß der Abgasverlust des Arbeitsraumes

$$\dot{Q}_a = i_a \cdot \dot{V}_a; \dot{V}_a = \dot{V}_e + \dot{V}_W$$

und der Abgasverlust des Aggregates, das ist der Kaminverlust (ohne Verluste auf dem Wege durch den Abzugskanal)

$$\dot{Q}_k = i_a \cdot \dot{V}_k; \dot{V}_k = \dot{V}_f + \dot{V}_W$$

ist.

c) Die Gesetze der wärmetechnisch effektiven Anordnung der Wärmegasströmung (6), Wärmetechnik der periodisch arbeitenden Öfen (7) und anderer Wärmeaustauscher (8). Wie aus der folgenden Beschreibung der Anlage zu entnehmen ist, wurde hier die geradeströmende Anordnung gewählt, das heißt, die Gase bewegen sich entlang der Trocknungsgutoberfläche auf ihrem Wege zwischen dem Eintritt und dem Austritt. Diese Anordnung bringt bekanntlich gegenüber der inneren Rezirkulation der Wärmegase Vorteile in der Wärmeübertragung und ihrer Ausnutzung.

Der Ofen besteht aus zwei Kammern mit dem Einsatz auf zwei ausfahrbaren Herdwagen. Auf jedem Wagen werden zwei bis drei Formen der oben erwähnten Größen untergebracht (Abb. 3 und 4). Das Brenngas (Abb. 2 und 4) wird einem an der Stirn der Brenn- und Vermischungskammer T untergebrachten Brenner B zugeführt. Als Brennstoff wird zur Zeit Koksgas verwendet. In absehbarer Zeit will man wieder auf ein Mischgas von $H_u = 1400 \text{ kcal/Nm}^3$ übergehen, da das teurere Koksgas in den Öfen mit beträchtlich höheren Arbeitstemperaturen besser verwendet werden kann. Diese zylindrische Kammer liegt oberhalb des Ofens. Die Abgase werden aus dem Arbeitsraum durch die unten entlang der beiden Längsseiten jeder Kammer untergebrachten Abgaskanäle A durch einen Ventilator V abgeführt. Einen Teil der Abgase befördert dieser Ventilator in den Kamin K, und der andere Teil gelangt als Umwälzgas tangential in der Nähe der Brennerwand in die Kammer T. Hier verläuft die Vermischung der Frisch- und Umwälzgasen auf die beim Eintritt in den Trocknungsraum verlangte Gastemperatur.

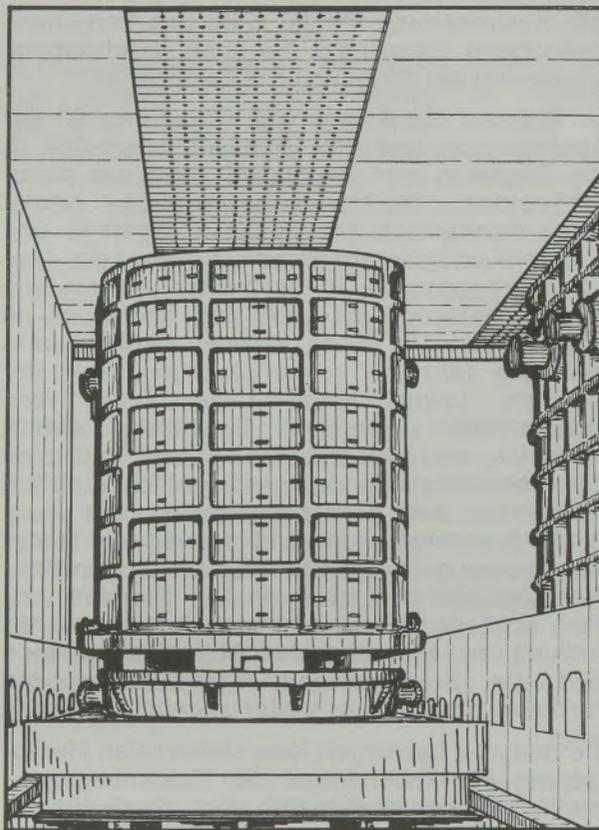


Abb. 3
Innenansicht des Ofens

Beim Austritt aus der Vermischungskammer verteilt sich dieser Gasstrom in zwei zu der senkrechten Ebene symmetrisch angeordneten Hosenkanäle Q, die sich weiter über dem Gewölbe in zwei senkrechte Kanäle L unterteilen.

Zur Zuführung der Trocknungsgase von oben zu jeder von den zwei Trocknungskammern dienen also ein Kanal Q und zwei Kanäle L, die in einen rechteckigen, aus Blech ausgebildeten, auf der ganzen Kammerlänge verlaufenden Verteilkasten S einmünden. Die runden Gasaustrittsöffnungen sind auf der unteren Seite des Kastens S untergebracht. Sie sind aus den gußeisernen, leicht hitzebeständigen Segmenten abgegossen und schneiden mit der Innenseite der flachen Hängedecke ab. Sowohl die Gaseintrittstemperatur als auch die ausströmende Menge sind auf der ganzen Länge des Kastens S gleichmäßig verteilt. Die mit den Thermoelementen gemessene Temperatur läßt sich leicht beherrschen. Die Trocknungsgase strömen mit einer ziemlich großen aufgezwungenen Geschwindigkeit in die Räume zwischen der inneren Mantel- und äußeren Kernoberfläche der Formen ein. In diesen Räumen strömen sie nach unten zu den über dem Unterteil der Formen ausgebildeten freien Austrittsquerschnitten. Bei dieser Bewegung wirken auch ihre Abkühlung und die dadurch natürliche, infolge des Auftriebes hervorgerufene Strömung in der gleichen Richtung mit. Beim Austritt aus der Form stehen die in den Seitenwänden angeordneten Abzugskanäle A nahe beieinander. Die Abgaskanäle sind bis zum Ventilator geometrisch-symmetrisch ausgebaut. Die Intensivierung der Strömung entlang der zu trocknenden Flächen, ihre wärmetechnisch sinnvolle Lösung tragen zur Verbesserung des ganzen Vorganges (in bezug auf Leistung, Homogenität der Trocknung, Brennstoffverbrauch) bei. Obwohl die Kernform nur 30 % des Volumens des zu trocknenden Sandes darstellt, ist infolge ihrer Unterbringung im Inneren

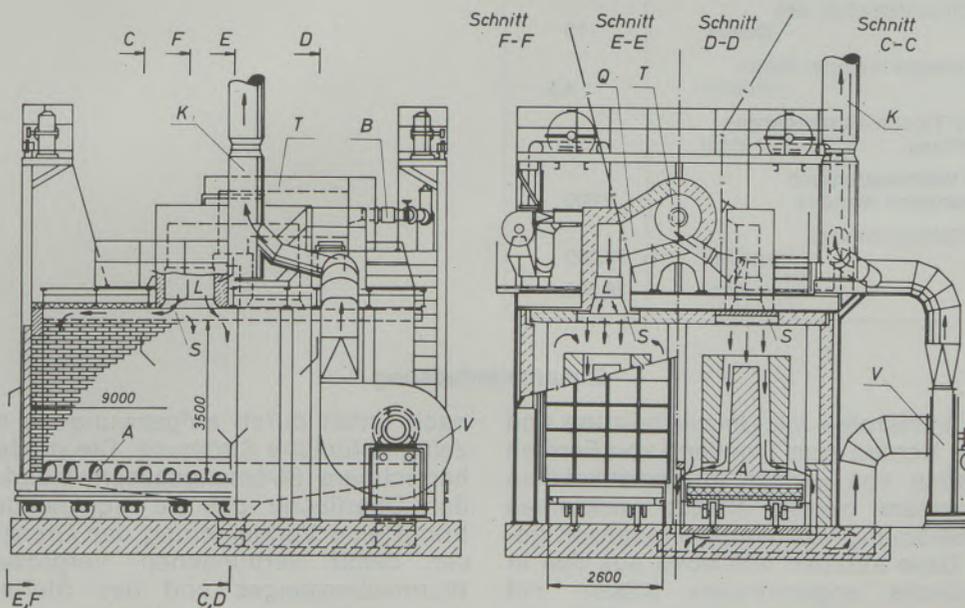


Abb. 4
Gesamtbild der Anlage

Tabelle 1

Die nutzbare Herdwagenfläche $9 \times 2,6 \times 2 =$	m ²	47
Gesamtvolumen von 2 Kammern	m ³	165
Einsatzvolumen (Mantel + Kern)	m ³	68
Installierte kW des Umwälzgas- ventilators		40
Volumen bei 400 °C	m ³ /sec	16,7
Druckhöhe bei 400 °C	mm/WS	120
Trocknungszeit		
mit Brennstoffzufuhr	h	9,5
Abkühlung	h	1,5
Gesamtdauer im Ofen	h	11
Feuchteigenschaften		
Gesamtvolumen des feuchten Formsandes	m ³	31,6
Gesamtgewicht des feuchten Formsandes	t	83,2
Gesamtgewicht der metallischen Hilfsmittel	t	20,0
Anfangsfeuchtigkeit	%	8,2
Endfeuchtigkeit:		
Mantel	%	0,8
Kern	%	1,5
Gesamt	%	1
Gesamtmenge des verdampften Wassers	kg	4.540
Stündliche Leistung der Verdampfung, bezogen auf die Gesamtdauer	kg/h	410
Spezifische Leistung der Verdampfung	kg/h m ³	2,5
Umläufe und Brennerleistung		
Die Zahl der Umläufe der Trocknungsgase im freien Kammerraum	l/min	10
Maximale Schluckfähigkeit des Brenners	Gcal/h	10
Maximale bisherige Kalorienzufuhr im Betrieb	Gcal/h	4,5
Während des Trocknungsvorganges zugeführte Wärme	Gcal	39
Spezifischer Wärmeverbrauch kcal/kg verdampften Wassers		8.800
Spezifische Kalorienzufuhr:		
Herdfäche	kcal/m ²	92.000
Arbeitsraum	kcal/m ³	26.300

ihre Austrocknung für die Güte des Vorganges maßgebend. Dazu trägt die eben beschriebene Anordnung der Strömung beträchtlich bei.

Ein Schema der Anlage vom Gesichtspunkt der Gasbewegung und ihrer Regelung bringt Abb. 2. Die Regelung von Brennstoff- und der dazugehörigen Verbrennungsluftzufuhr erfolgt durch mechanisch gekoppelte Klappen k_B und k_L . Die Kamingasregelklappe k_K und die Umwälzgasregelklappe k_r bestimmen sowohl die Umwälzgasmenge als auch den Überdruck im Arbeitsraum. Alle diese Klappen bleiben während des ganzen Trocknungsvorganges in der gleichen, unveränderten Lage. Diese fixe, experimentell gewonnene Einstellung sichert verlässlich den selbsttätigen Ablauf und eine Nichtüberschreitung der gewünschten Eintrittstemperatur des Trocknungsgases. Die konstante Brennstoffzufuhr und der eigene Trocknungsvorgang erfolgen bei den bisherigen Spitzenleistungen im Laufe von $9\frac{1}{2}$ Stunden, danach schließt sich eine eineinhalbstündige Abkühlung an. Während der Abkühlungsperiode wird die Brenngaszufuhr geschlossen, die Verbrennungsluft aber weiter zugeführt.

Die dadurch hervorgerufene stufenweise Herabsetzung der Feuchtigkeit der Trocknungsgase in einem Temperaturbereich noch ziemlich hoch oberhalb der Verdampfungstemperatur wirkt sich außer in der fortschreitenden Trocknung noch in einer Homogenisierung des verdampften Wassers im Formsand aus.

Der ganze Vorgang im Ofen dauert also elf Stunden und kann unter Umständen noch verkürzt werden. Die technischen Daten und Betriebsergebnisse zeigt die Tabelle 1. Der Ofen erscheint insbesondere zum Trocknen der neuen Formmassen in tieferem Temperaturbereich geeignet.

Zusammenfassung

Ein Doppelkammerofen mit Umwälzheizung und ausfahrbaren Herden zum Trocknen von Formen für das Gießen von großen Brammenkokillen wird nach einem neuen, allseits wirksamen Prinzip der Strömung von Trocknungsgasen gebaut. Diese Gase strömen von oben aus den in der Hängedecke angeordneten Kästen mit runden Löchern versehenen Gußsegmenten. Sie gelangen in den Raum zwischen dem Mantel und dem Kern der Form und strömen in ihm

nach unten durch aufgezwungene und gleichzeitig natürliche Strömung. Die größere, gut beherrschbare Strömungsgeschwindigkeit entlang der Oberfläche des zu trocknenden Sandes bringt eine Verkleinerung der Grenzschicht mit der damit verbundenen Vergrößerung des Wärmeüberganges und des Stoffaustausches unter Verbesserung der Homogenität der Trocknung mit sich, was sich in einer beträchtlichen Leistungssteigerung auswirkt.

Summary

A double oven with a recirculating heating and car bottoms for the drying of moulds for the casting of big ingot moulds is built on basic of a new principle which is effective everywhere concerning the circulation of drying gases. Those gases circulate from the top, off the chambers being fixed to the suspended ceiling, out of the round holes of the cast sections. They enter the space between the shelf and core of the moulds and flow with-

in this space in direction to the bottom in the way of the forced and natural circulation at the same time. The higher circulation speed along the surfaces of the sand to be dried which can easily be controlled leads to a decrease of the boundary layer with the consequently connected increase of the heat and mass transfer by improving the homogeneity of drying which results in an essential capacity increase.

Résumé

On a construit, selon le principe efficace à tous les points de vue de l'écoulement de gaz un four à deux chambres à système de chauffage à recyclage des fumées sortantes et à soles mobiles pour le séchage de moules destinés au moulage de lingotières pour grosses brames. Ces gaz s'écoulent d'en haut à partir des boîtes installées dans la voûte suspendue, dans les segments de moulage pourvus de trous ronds. Ils pénètrent dans l'espace situé entre l'enveloppe et le noyau des

moules et s'écoulent vers le bas en un courant forcé et en même temps naturel. La vitesse d'écoulement plus forte et bien réglable le long des surfaces du sable à sécher, entraîne une diminution de la couche interfaciale et de ce fait l'augmentation du transfert de chaleur et de l'échange de matière, avec une amélioration de l'homogénéité du séchage, ce qui conduit à un accroissement de rendement considérable.

Literaturverzeichnis

1. Černoch, S., Die Fortschritte im Trocknerbau der Graugießereien, III. Trocknungskonferenz, Budapest, 1971, Sect. E. Pap. 6.
2. Černoch, S., Neue Hütte 3 (1958), Nr. 3, S. 157-165.
3. Brunklaus, J. H., Industrieofenbau, Essen, 1969.
4. Černoch, S., Métallurgie Constr. méc. 100 (1968), Nr. 12, S. 656-672; Métallurg. Constr. méc. 101 (1969), Nr. 5, S. 285-297.
5. Černoch, S., Gas - Wärme internat. 16 (1967), Nr. 12, S. 577-583.
6. Černoch, S., Freiberg. Forsch.-H., Abs. B, Nr. 96 (1964), S. 56-83.
7. Černoch, S., J. Iron Steel Inst. 204 (1966), Nr. 4, S. 326-332.
8. Černoch, S., SSü Hung Fa, Radex-Rundschau (1969), Nr. 5, S. 744-754.

DK 669.14.018.298.3 : 621.785.796 : 65.011.44 : 681.31

Technisches Konzept, optimale Betriebsweise und Wirtschaftlichkeit einer Anlage für die kontinuierliche Vergütung von Stabstahl in einem Edelstahlwerk*

Von K. Ebner, K. Blasonig, W. Reitner und R. Türk, Kapfenberg

Struktur des Vergütungsprogrammes; metallurgische Untersuchungen und Überlegungen zum Anlagenkonzept; Optimierung der Anlagenleistung nach Gewicht und Zeit; Beschreibung der Anlage; Einsatz des Elektronenrechners IBM 360 bei der Arbeitsvorbereitung; bisherige Betriebserfahrungen und Wirtschaftlichkeit.

Structure of the heat-treatment-programm; metallurgical investigations and considerations for the plant lay out; optimization of plant efficiency in relation to output and time; description of the plant; planning routing by means of an IBM 360; operational experience and economic results so far gained.

Structure du programme de traitement de trempe et revenu; études métallurgiques et considérations en vue de la conception d'une installation; optimisation de la production de l'installation en poids et en temps; description de l'installation; emploi du calculateur électronique IBM 360 pour la préparation du travail; expérience pratique et rentabilité.

Große Investitionen in den Walzwerken und Schmiedebetrieben der Werksgruppe Kapfenberg machten eine umfassende Neuplanung der Wärmebehandlungsbetriebe notwendig. Dabei waren auch für das Vergüten Vorschläge für eine neue, moderne Anlage auszuarbeiten.

Diese neue Anlage sollte in erster Linie auf das Vergüten von Stabstahl ausgerichtet werden, aber auch die Durchführung anderer Wärmebehandlungsarten, eventuell sogar an anderen Erzeugnissen, ermöglichen. Sie sollte für Stabstahl mit Dicken bis zu 150 mm und Längen bis zu 5000 mm ausgelegt werden und beim Vergüten eine Leistung von etwa 1,7 t je Stunde erbringen.

Zunächst stand die Frage im Vordergrund, ob unser Stabstahl-Vergütungsprogramm, welches durch eine Fülle von Härte- und Anlaßtemperaturen und kleine Losgewichte gekennzeichnet ist, in einer kontinuierlich arbeitenden, vollmechanisierten Vergüeanlage unter wirtschaftlich günstigen Bedingungen überhaupt abgewickelt werden kann. Als Alternative dazu kamen wenig mechanisierte, nur unter großem Personal- und Manipulationsaufwand zu betreibende Ofeneinrichtungen in Betracht.

Die bereits erwähnte Vielfalt von Härte- und Anlaßtemperaturen, Losgrößen und Abmessungen ist aus den folgenden Bildern zu ersehen. So sind in Abb. 1 die Kombinationen von Härte- und Anlaßtemperaturen dargestellt, wie sie in unserem Stabstahl-Vergütungsprogramm vorkommen können. Es ist zu ersehen, daß den meisten zur Anwendung kommenden Härtetemperaturen mehrere Anlaßtemperaturen und um-

gekehrt allen üblichen Anlaßtemperaturen mehrere Härtetemperaturen zugeordnet sind. Für eine übliche Behandlungsfolge, in der nur ein Teil dieser Kombinationen vorkommt, ist die Verteilung des Durchsatzes über die Härte- und Anlaßtemperaturen in Abb. 2 dargestellt. Der Bereich der Härtetemperaturen erstreckt sich von 840 bis 1050 °C, wobei die am häufigsten angewendete Temperatur 860 °C ist. Der Bereich der Anlaßtemperaturen reicht von 520 bis 740 °C, der Großteil des Stabstahles wird jedoch bei Temperaturen zwischen 580 und 660 °C angelassen.

		Härtetemperatur in °C											
		820	840	860	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1050
Anlaßtemperatur in °C	460		●								●		
	480		●	●									
	500		●	●				●				●	
	520	●	●	●				●		●		●	●
	540	●	●	●				●			●		
	560		●	●						●	●	●	
	580	●	●	●				●		●	●	●	
	600	●	●	●				●		●	●	●	●
	620		●	●				●		●	●	●	●
	640			●		●	●	●		●	●		●
	660			●		●		●		●	●	●	●
	680		●	●				●		●	●	●	●
	700		●	●		●		●		●		●	●
	720			●				●		●			●
740							●		●			●	

Abb. 1

Kombinationen von Härte- und Anlaßtemperaturen des Stabstahlprogrammes

* Diese Arbeit wurde im Rahmen einer Vortragsreihe der Eisenhütte Österreich mit Berichten aus Arbeiten auf den Gebieten der Forschung, Produktion und Betriebswirtschaft am 23. November 1972 vorgetragen.

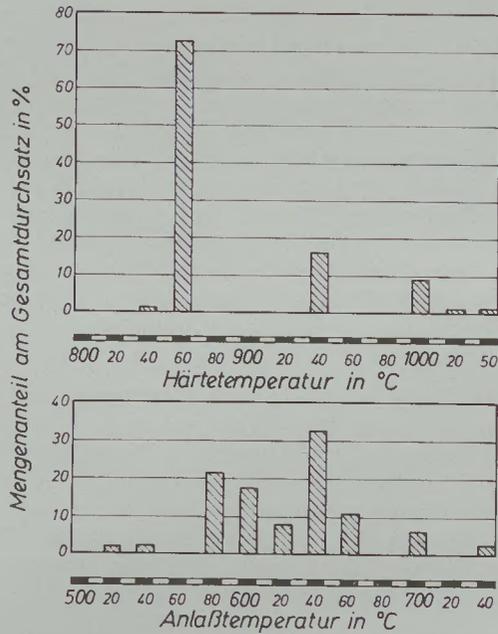


Abb. 2

Mengenverteilung einer Behandlungsfolge des Stabstahlprogrammes über den Härte- und Anlaßtemperaturbereich

In Abb. 3 hingegen ist die mengenmäßige Verteilung über die Abmessungen sowie über die Losgrößen wiedergegeben. Die Schwerpunkte liegen bei Abmessungen um 30, 90 und 120 mm. Auffallend sind die kleinen Losgewichte, die nur in wenigen Fällen 2500 kg übersteigen.

Will man die personalaufwendige, konventionelle Art des Vergütens, bestehend aus der Härtung, einem anschließenden Entspannungsglühen, der Sortierung für das Anlassen und dem Anlassen in satzweise beschickten Öfen, vermeiden, so bietet sich vorerst ein kontinuier-

liches Verfahren unter Verwendung von hintereinandergeschalteten Durchlauföfen für das Härten und Anlassen an. Solche Öfen sind für hohe Leistungen bei stets gleichbleibendem Programm ideal und haben noch den Vorteil, zusätzlich für Glühbehandlungen bestens geeignet zu sein. Für ein stark wechselndes Vergütungsprogramm sind sie jedoch wegen ihrer schlechten Ausnützung auf Grund langer Umstellzeiten unzuweckmäßig.

Für uns kam daher nur eine Anlage in Frage, die genügend beweglich ist, um die zu erwartenden häufigen Umstellungen der Temperaturen und Behandlungszeiten ohne wesentliche Beeinträchtigung ihrer Leistung mitmachen zu können. Am weitestgehenden wird diese Forderung von einer Ofenanlage erfüllt, welche aus Rollenherd-Kammeröfen mit den erforderlichen Abschreckeinrichtungen besteht. Für deren Auslegung gibt es zahlreiche Möglichkeiten, die im Rahmen der Planungsarbeiten eingehend auf ihre Zweckmäßigkeit für unsere Belange überprüft worden sind.

Um Grundlagen für den Aufbau und die Bemessung der erforderlichen Aggregate zu erhalten, war eine Untersuchung der wärmetechnischen und metallurgischen Gegebenheiten des Vergütungs Vorganges notwendig. Wird beim konventionellen Vergüten der Stabstahl kalt in einen auf Härte- bzw. Anlaßtemperatur befindlichen Ofen eingesetzt, so muß bei spannungsrißempfindlichen Stählen vor dem Härten eine flüchtige Glühung bzw. vor dem Anlassen eine Entspannungsglühung vorgenommen werden. Um bei einer kontinuierlichen Vergütung das Glühen und Entspannen weglassen zu können, bieten sich folgende Möglichkeiten an: Entweder man läßt das Material langsam in den auf Härte- oder

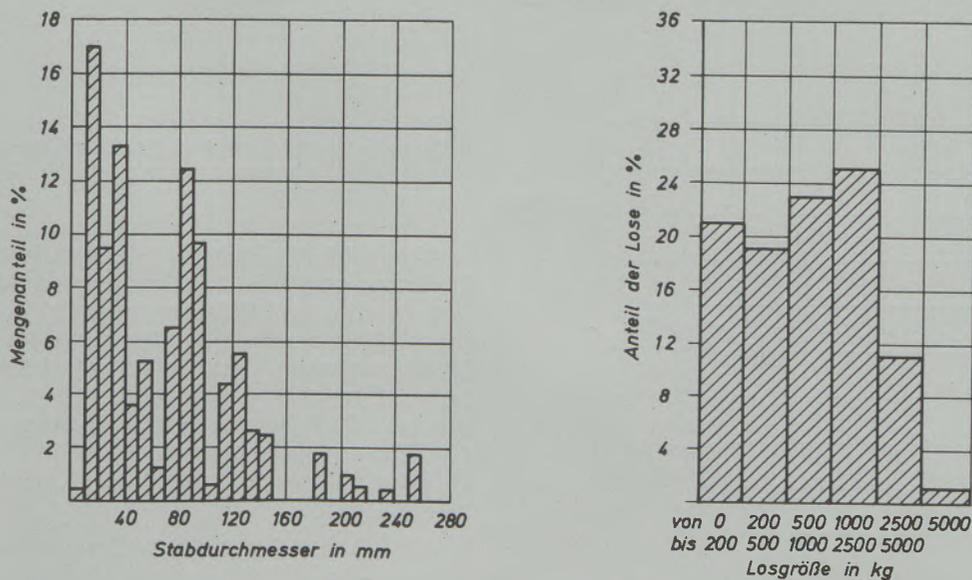


Abb. 3

Mengenverteilung einer Behandlungsfolge des Stabstahlprogrammes über die Abmessungen und Losgrößen

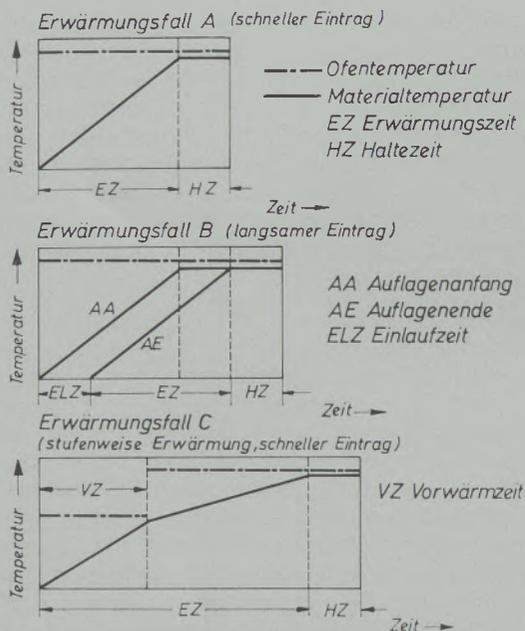


Abb. 4

Schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Verlaufes bei verschiedenen Erwärmungsfällen

Anlaßtemperatur befindlichen Ofen einlaufen oder man stellt die erste Ofenkammer auf eine niedrigere Temperatur, beim Härteofen z. B. knapp unterhalb A_{c1} , trägt aber das Material rasch ein.

Im Falle des bei rißunempfindlichen Stählen möglichen raschen Einlaufes des kalten Materials in den auf Behandlungstemperatur befindlichen Ofen setzen sich, wie Abb. 4 zeigt, die metallurgisch notwendigen Ofenverweilzeiten aus der erforderlichen Erwärmungszeit EZ, bestehend aus Anwärm- und Durchwärmzeit, und der Haltezeit HZ zusammen. Diese Erwärmungs-

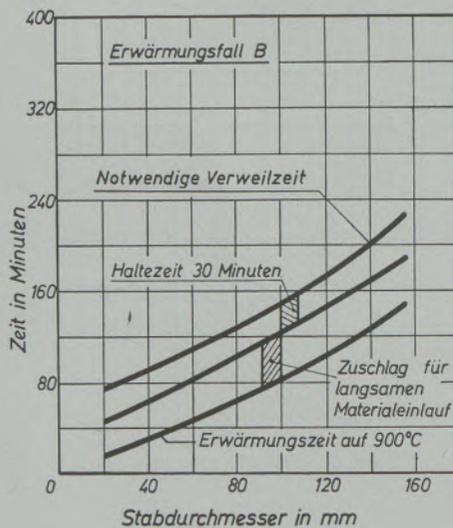


Abb. 5

Zusammensetzung der notwendigen Verweilzeit für Stabstahl verschiedener Abmessungen im Härteofen

art wird künftig als Erwärmungsfall A bezeichnet. Im Erwärmungsfall B hingegen, der sich für rißempfindliche Stähle empfiehlt, läuft das Material langsam in den Ofen ein, wodurch sich die Verweilzeiten um den Zeitaufwand für den Materialeinlauf, im Bild durch ELZ gekennzeichnet, erhöhen. Bei stufenweiser Erwärmung von rißempfindlichen Stählen, dem Erwärmungsfall C, setzen sich die Verweilzeiten aus den Teilzeiten für das Anwärmen auf Vorwärmtemperatur, im Bild VZ, und für die weitere Erwärmung auf Behandlungstemperatur sowie der Haltezeit zusammen.

Während die Haltezeiten, unabhängig von der Abmessung und den Erwärmungsbedingungen, im Härteofen mit 30 Minuten und im Anlaßofen mit 2 Stunden angenommen werden können, sind die Erwärmungszeiten vor allem von der Materialstärke und von den eingestellten Ofentemperaturen, aber auch von der Bauart des Ofens und dessen Beheizungsprinzip abhängig.

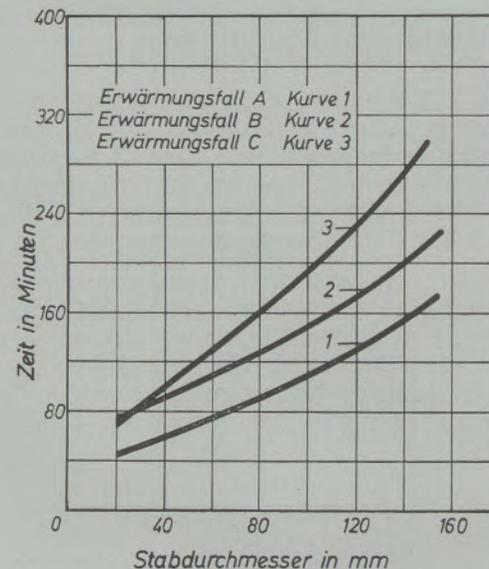


Abb. 6

Notwendige Verweilzeit für Stabstahl verschiedener Abmessungen im Härteofen

In Abb. 5 ist als Beispiel gezeigt, daß sich beim Erwärmungsfall B, d. h. langsamer Materialeinlauf in den auf Härtetemperatur eingestellten Ofen, die notwendige Ofenverweilzeit aus der Erwärmungszeit, dem Zeitaufwand für den langsamen Einlauf und der Haltezeit zusammensetzt. Die erforderlichen Erwärmungszeiten sind nach den Ergebnissen eigener Versuche in entsprechenden Öfen und nach Literaturangaben festgelegt worden.

In Abb. 6 sind für die drei Erwärmungsfälle die notwendigen Verweilzeiten im Härteofen einander gegenübergestellt. Man kann daraus ableiten, daß bei Stählen, für die eine rasche Erwärmung wegen ihrer Rißempfindlichkeit nicht

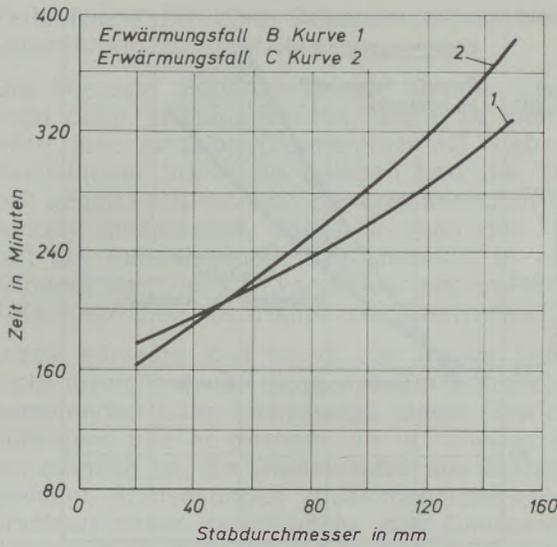


Abb. 7

Notwendige Verweilzeit für Stabstahl verschiedener Abmessungen im Anlaßofen

in Frage kommt, der langsame Materialeintrag der stufenweisen Erwärmung vorzuziehen ist.

Die Abb. 7 zeigt die entsprechenden Verhältnisse im Anlaßofen. Da der rasche Eintrag gehärteten Materials in einen auf Anlaßtemperatur befindlichen Ofen für die meisten Stähle unseres Programmes wegen Spannungsrißgefahr nicht vertretbar ist, sind hier nur die notwendigen Verweilzeiten für die Erwärmungsfälle B und C einander gegenübergestellt. Es ist zu ersehen, daß auch im Anlaßofen der Erwärmungs-

fall B etwas kürzere Zeiten erfordert als der Erwärmungsfall C. Der beim Erwärmungsfall B für den langsamen Materialeintrag in Rechnung gestellte Zeitaufwand beruht auf Ergebnissen von gezielten Betriebsversuchen in einem Durchlauf-Rollenherdofen.

Für die Erwärmungsfälle B und C sind nun in Abb. 8 die notwendigen Verweilzeiten im Härte- und im Anlaßofen einander gegenübergestellt. Es ist zu ersehen, daß sich beim Erwärmungsfall B das Verhältnis zwischen Anlaßofen- und Härteofenverweilzeit von 2,5 bei kleinsten Abmessungen auf 1,5 bei großen Abmessungen ändert. Dieses Verhältnis bewegt sich beim Erwärmungsfall C von 2,4 auf 1,3.

Beim geforderten taktweisen Betrieb der Anlage stellt das Verhältnis zwischen Anlaßofen- und Härteofenverweilzeit auch bereits das notwendige Verhältnis zwischen den Ofenkammern im Anlaß- und im Härteofen dar. Mit Rücksicht auf die bereits gezeigte Mengenverteilung unseres Stabstahlprogrammes ist in beiden Erwärmungsfällen die Festlegung des Verhältnisses zwischen Anlaßofen- und Härteofenkammern mit 2:1 optimal, zumal es sich stets um ein aus ganzen Zahlen gebildetes Verhältnis handeln muß. Dies bedeutet, daß für den gesamten Abmessungsbereich das Verhältnis der Härteofenverweilzeit zur Anlaßofenverweilzeit 1:2 beträgt. Wie sich diese Tatsache in bezug auf die notwendigen Verweilzeiten auswirkt, ist in Abb. 9 dargestellt, in welcher der Verweilzeit im Anlaßofen die doppelte Verweilzeit im Härteofen gegenübergestellt ist. Dieses Bild zeigt links die Verhältnisse beim Erwärmungsfall B mit langsamem Materialeintrag und läßt erkennen, daß

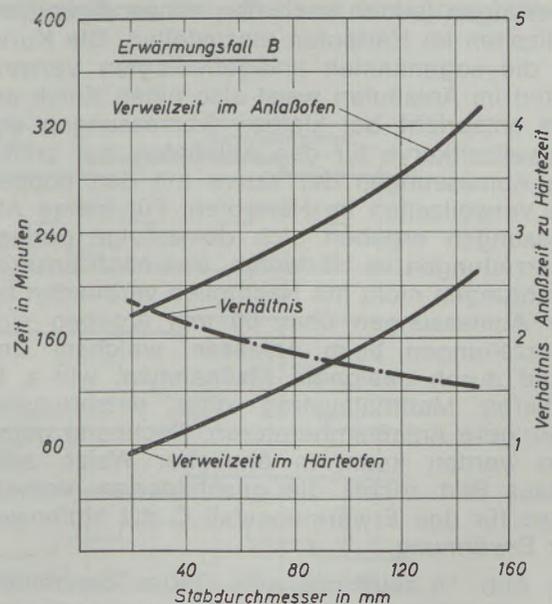
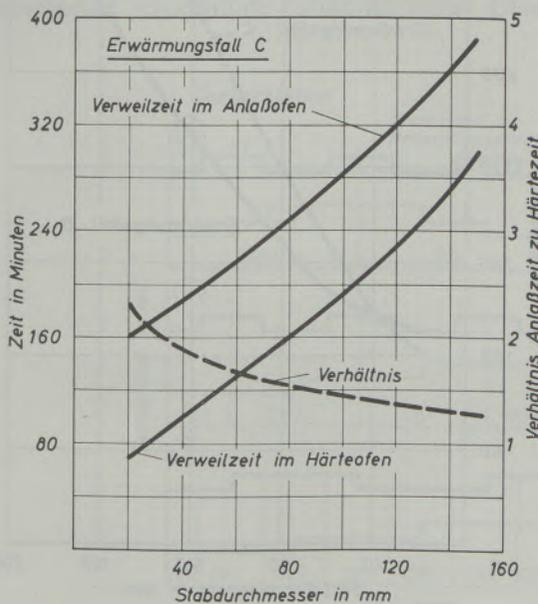


Abb. 8

Verhältnis der notwendigen Verweilzeiten im Anlaßofen zu jenen im Härteofen in Abhängigkeit von der Abmessung

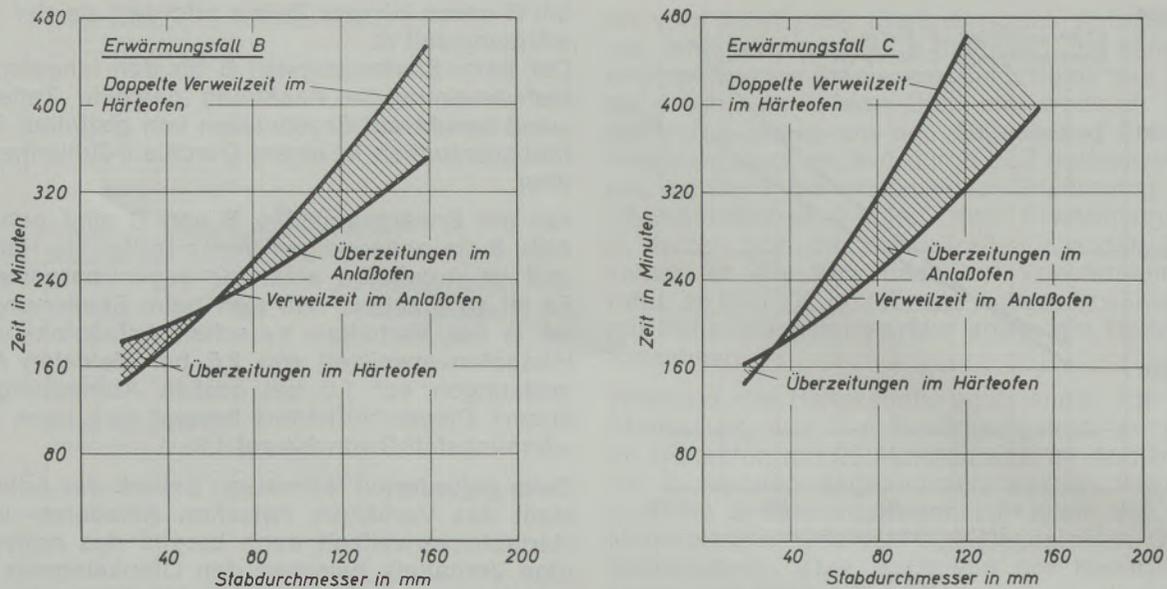


Abb. 9

Notwendige Verweilzeiten im Härte- und im Anlaßofen in Abhängigkeit von der Abmessung

1. für Abmessungen unter etwa 60 mm die doppelte notwendige Verweilzeit im Härteofen unterhalb der notwendigen Verweilzeit im Anlaßofen liegt und daß sich
2. für Abmessungen über etwa 60 mm mit zunehmender Stärke unnötig lange Verweilzeiten in den Anlaßöfen ergeben.

Um einen kontinuierlichen Betrieb auf der Anlage zu gewährleisten, muß daher die Schlußfolgerung aus diesen Gegebenheiten sein, die tatsächlichen Verweilzeiten in den Öfen bei kleinen Abmessungen nach den erforderlichen Verweilzeiten im Anlaßofen, bei größeren Abmessungen jedoch nach den notwendigen Verweilzeiten im Härteofen einzustellen. Die Kurve für die sogenannten anlagebedingten Verweilzeiten im Anlaßofen weist also einen Knick auf und entspricht bei kleinen Abmessungen der Verweilzeitkurve für den Anlaßofen, bei größeren Abmessungen der Kurve mit den doppelten Verweilzeiten im Härteofen. Für kleine Abmessungen ergeben sich demzufolge geringe Überzeitungen im Härteofen, was nach unseren Erfahrungen nicht mit Nachteilen verbunden ist. Für Abmessungen über 60 mm ergeben sich Überzeitungen beim Anlassen, welchem Umstand durch geeignete Maßnahmen, wie z. B. früheren Materialaustrag oder entsprechend niedrigere Anlaßtemperaturen, Rechnung getragen werden kann. In ähnlicher Weise zeigt dieses Bild rechts die geschilderten Verhältnisse für den Erwärmungsfall C mit stufenweiser Erwärmung.

Die Abb. 10 zeigt nun eine Gegenüberstellung der abmessungsabhängigen, anlagebedingten Verweilzeiten im Anlaßofen, wie sie sich für die Erwärmungsfälle B und C unter Berücksichtigung obiger Überlegungen ergeben. Es ist dar-

aus ein deutlicher Zeitvorteil für den Erwärmungsfall mit langsamem Materialeintrag gegenüber jenem mit stufenweiser Erwärmung zu ersehen, weshalb der erstere allen weiteren Betrachtungen zugrunde gelegt worden ist.

In weiterer Folge war die Ermittlung jener Betriebsweise der Anlage notwendig, die eine optimale Leistung gestattet. Da sich die Leistung aus dem durchgesetzten Gewicht und der hierfür erforderlichen Zeit errechnet, war zunächst der

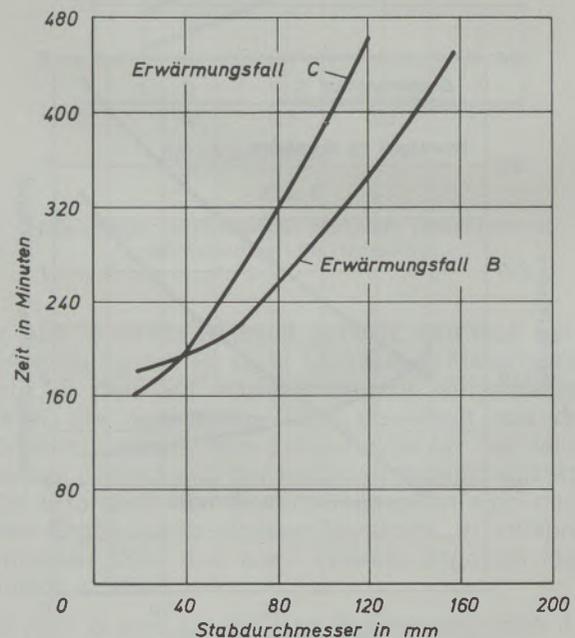


Abb. 10

Anlagebedingte Verweilzeiten im Anlaßofen in Abhängigkeit von der Abmessung

Zeitaufwand für eine Behandlungsfolge einer Optimierung zu unterziehen.

Die kürzeste Behandlungszeit könnte theoretisch dann erreicht werden, wenn es möglich wäre, jede einzelne Ofenkammer mit Stabstahl einheitlicher Stärke zu belegen und die Taktzeit genau entsprechend der erforderlichen Verweilzeit einzustellen. Dabei ist unter der Taktzeit die Aufenthaltszeit des Materials in einer Kammer des Ofens zu verstehen, also bei einem 2-Kammer-Ofen die Hälfte der Ofenverweilzeit.

Diese kürzeste Zeit ist in der Praxis jedoch nicht erreichbar, da die zur Wärmebehandlung kommenden Lose keineswegs ideale Gewichte aufweisen und es deshalb nur in seltenen Fällen möglich ist, die Ofeneinsätze aus Stabstahl gleicher Abmessungen zusammenzustellen. Es erschien daher zweckmäßig, das Dimensionsprogramm in Bereiche mit in sich einheitlichen Taktzeiten, sogenannte Dimensionsbereiche, zusammenzufassen. Durch diese Maßnahme kann man einerseits eine günstige Herdflächenbelastung erzielen, andererseits allzu häufige Taktzeitänderungen, die zu Zeitverlusten führen, vermeiden.

Die Unterschiede in den Stahlmarken und in den geforderten mechanischen Werten verursachen in einer kontinuierlichen Anlage aber auch häufige Änderungen der Härte- und Anlaßtemperaturen, was wiederum mit Zeitverlusten verbunden ist. Es mußte also jener Weg gefunden werden, bei welchem der Zeitaufwand für Änderungen von Taktzeiten sowie von Härte- und Anlaßtemperaturen am kleinsten ist. Diese drei Merkmale können bekannterweise auf sechs verschiedene Arten gereiht werden. Bei Anwendung der ersten, in Abb. 11 gezeigten Kombination, wir nennen diese Sortiersystem 1, wird das vorliegende Programm zunächst nach Dimen-

sionsbereichen, dann innerhalb der einzelnen Dimensionsbereiche nach Anlaßtemperaturen und zuletzt innerhalb jeder Anlaßtemperatur nach Härtetemperaturen sortiert. Die Behandlung in der Anlage erfolgt dann so, wie dies im Bild für zwei Härtetemperaturen, drei Anlaßtemperaturen und zwei Dimensionsbereiche schematisch dargestellt ist. Es wird zunächst für den ersten Dimensionsbereich die erste Anlaßtemperatur mit den beiden dazugehörigen Härtetemperaturen gefahren, dann wird auf die zweite Anlaßtemperatur dieses Dimensionsbereiches umgestellt, und wiederum kommen die dazugehörigen Härtetemperaturen zur Anwendung. Erst nach Erledigung aller drei Anlaßtemperaturen wird auf den zweiten Dimensionsbereich übergegangen. Auch für diesen Dimensionsbereich werden innerhalb der einzelnen Anlaßtemperaturen die dazugehörigen Härtetemperaturen gefahren. In gleicher Weise würde bei weiteren Dimensionsbereichen vorzugehen sein.

Je nach angewendetem Sortiersystem sind unterschiedlich häufige Umstellungen der Härte- und Anlaßtemperaturen notwendig, was aus der Anzahl der Stufen in den entsprechenden Linien ersichtlich ist. Die dafür aufzuwendende Zeit hängt von der Anzahl dieser Änderungen und von der Größe der Temperaturdifferenzen ab. Außerdem ergeben sich unterschiedlich oft Taktzeitänderungen, bedingt durch Änderungen des Dimensionsbereiches, was im Bild einerseits durch die Beschriftung mit Dimensionsbereich 1 bzw. Dimensionsbereich 2 und andererseits durch die dazwischenliegenden senkrechten Linien gekennzeichnet ist. Es war also notwendig, die sechs Sortiersysteme in dieser Hinsicht zu vergleichen. Dieser Vergleich soll anhand eines Programmbeispiels aus der Praxis angestellt werden. Wie sich errechnen läßt und

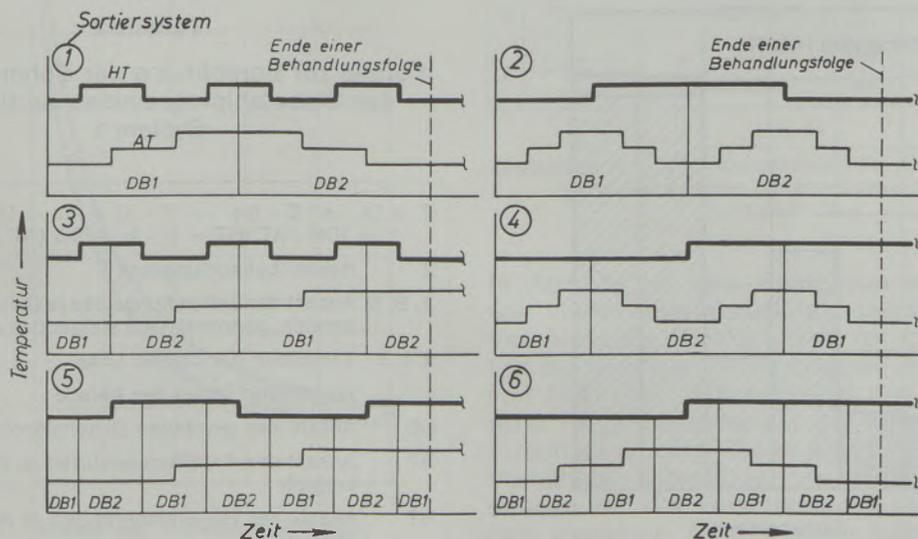


Abb. 11

Behandlungsfolgen bei zwei Härtetemperaturen (HT), drei Anlaßtemperaturen (AT) und zwei Dimensionsbereichen (DB); schematisch

Tabelle 1

Häufigkeit der Änderungen von Taktzeit, Härte- und Anlaßtemperatur für die verschiedenen Sortiersysteme

Sortier-system	Anzahl der Änderungen der				
	TZ	HT	AT	HT + AT	TZ + HT + AT
1	2	27	24	51	53
2	2	15	36	51	53
3	18	27	8	35	53
4	12	5	36	41	53
5	36	9	8	17	53
6	36	5	12	17	53

TZ = Taktzeit, HT = Härtetemperatur, AT = Anlaßtemperatur

dies Tab. 1 zeigt, sind je nach Sortiersystem 2 bis 36 Änderungen der Taktzeit, 5 bis 27 Umstellungen der Härtetemperatur und 8 bis 36 Änderungen der Anlaßtemperatur notwendig, wobei die Gesamtsumme der Änderungen in allen Systemen gleich groß ist. Mit zunehmender Anzahl von Dimensionsbereichen würden sich diese Zahlen wesentlich vergrößern.

Weil Taktzeitänderungen meist einen größeren Zeitaufwand erfordern als Temperaturumstellungen, sind die Sortiersysteme 1 und 2 den anderen Systemen überlegen. Von diesen beiden Möglichkeiten ist dem System 1 der Vorzug zu geben, weil es die geringere Anzahl von Anlaßtemperaturänderungen erfordert, auf die Temperaturgenauigkeit in den Anlaßöfen aber größerer Wert gelegt werden muß als im Härte-

ofen, wo in den meisten Fällen eine gewisse Temperaturspanne zur Verfügung steht. Die Überlegenheit der Sortiersysteme 1 und 2 ist besonders deutlich aus der Abb. 12 zu erkennen, der die Zahlen aus Tab. 1 zugrunde gelegt sind. Sie zeigt eine Gegenüberstellung der bei Anwendung der verschiedenen Systeme notwendigen Umstellzeiten, wobei der Wert für das Sortiersystem 1 100% entspricht. Die im Bild dargestellten verschieden großen Leerzeiten verlängern die Gesamtbehandlungszeiten, für deren Berechnung mathematische Zusammenhänge erarbeitet worden sind.

Für das als optimal erkannte Sortiersystem 1 berechnet sich die Gesamtbehandlungszeit Z nach der in Tab. 2 gezeigten Formel. Ausführliche Erläuterungen hiezu finden sich im Anhang unter Pkt. 1.

Die Untersuchungen zur Optimierung der Be-

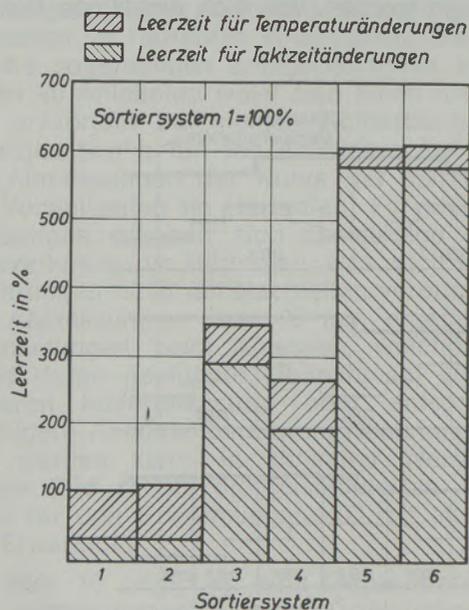


Abb. 12

Leerzeiten eines Programmbeispiels bei den sechs Sortiersystemen

Tabelle 2

Formel zur Berechnung der Behandlungszeit des Stabstahlprogrammes, sortiert nach System 1

$$Z = [A \cdot a + B \cdot b + \dots + N \cdot n] + [(z - 1) \cdot n] + [DB \cdot AT (HT - 1) \cdot t_1 + DB (AT - 1) \cdot t_2]$$

Z Gesamtbehandlungszeit

A, B, N Anzahl der Behandlungslose je Dimensionsbereich, geordnet nach steigenden Abmessungen

a, b, n Taktzeiten der obigen Lose

z Anzahl der Zonen der Anlage

DB Anzahl der gewählten Dimensionsbereiche

AT Anzahl der Anlaßtemperaturen je Dimensionsbereich

HT Anzahl der Härtetemperaturen je Anlaßtemperatur

t₁, t₂ Zeitaufwand für eine mittlere Härte- bzw. Anlaßtemperaturänderung

handlungszeit waren nun noch durch die Festlegung der günstigsten Anzahl von Dimensionsbereichen und deren Grenzen zu vervollständigen. Bei einer Zusammenfassung des Stabstahlprogrammes in Dimensionsbereiche muß sich die Taktzeit für dieselben nach den anlagebedingten Verweilzeiten für die größte darin vorkommende Abmessung richten. Das hat jedoch zur Folge, daß die Ofenverweilzeiten für alle anderen Abmessungen zu lang werden. Die Summe dieser Überzeitungen wird, wie die Abb. 13 veranschaulicht, mit zunehmender Anzahl von Dimensionsbereichen kleiner und hängt außerdem von der Wahl der Grenzen dieser Bereiche ab. Die Anwendung von mehr als drei oder vier Dimensionsbereichen ist jedoch nicht zweckmäßig, weil die nur noch unwesentlich größere Einsparung an Überzeitungen durch einen zunehmenden Zeitaufwand für Temperaturumstellungen aufgehoben wird.

Wie in den vorangegangenen Betrachtungen bereits angedeutet, wurde also eine Unterteilung unseres Stabstahlprogrammes für die Vergütungsanlage in drei Dimensionsbereiche, nämlich 0 bis 60 mm, 60 bis 110 mm und 110 bis 150 mm, festgelegt.

Als zweiter Schritt zur Erzielung der optimalen Leistung war die Optimierung des durchzusetzenden Gewichtes notwendig. Die einzelnen Auflagen müssen also derart zusammengestellt werden, daß sie das höchstzulässige Gewicht

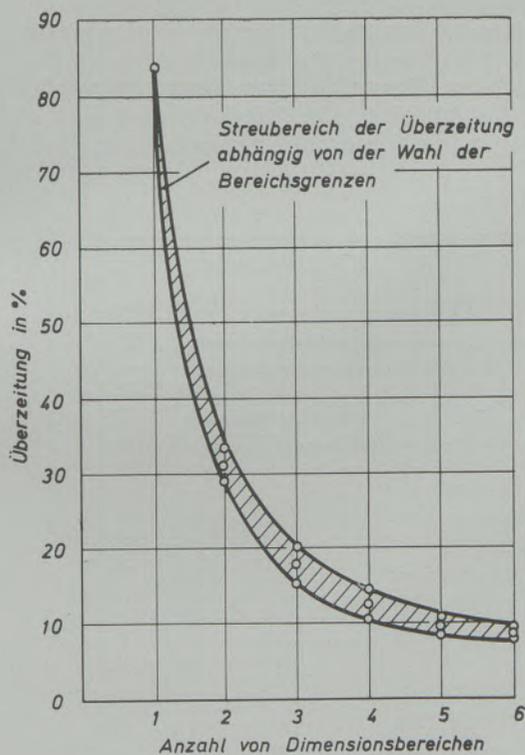


Abb. 13

Überzeitungen gegenüber der idealen Behandlungszeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Dimensionsbereiche

aufweisen. Die Kriterien für ein maximales Auf-lagengewicht sind:

- Die Belastbarkeit der Herdrollen in Abhängigkeit von der Temperatur im Härteofen.
- Die zulässige Stapelhöhe - wichtig bei Stabstahl mit kleinen Querschnitten - zur Erzielung einer guten Durchwärmung.
- Die installierte wärmetechnische Leistung der Öfen sowie
- die Auslegung der mechanischen Antriebe.

Diese Kriterien wurden bei der Festlegung der zulässigen Rollgangbelegung in kg/m Herdlänge berücksichtigt.

Nach der erfolgten Festlegung des zweckmäßigsten Verhältnisses von Härteofen- zu Anlaßofenkammern in der Größe von 1:2 sowie der Erarbeitung einer optimalen Betriebsweise für die Behandlung unseres Stabstahlvergütungsprogrammes konnte nun die eigentliche Planung der Anlage in Angriff genommen werden. Es mußte dazu kritisch untersucht werden, welcher Anlagentyp unter Berücksichtigung der vorhandenen räumlichen Aufstellungsmöglichkeiten, des richtigen Materialflusses sowie der Investitionskosten der geeignetste ist und wie die Dimensionierung der gewählten Anlage zur Erzielung eines günstigen Ausnutzungsgrades zu erfolgen hat.

Typ	Härteöfen	Anlaßöfen	10m Herdbreite		15m Herdbreite	
			L in kg/h	η	L in kg/h	η
I	[Diagram]	[Diagram]	765 bis 800	0,868	1030 bis 1200	0,795
II	[Diagram]	[Diagram]	1530 bis 1600	0,832	2060 bis 2460	0,754
III	[Diagram]	[Diagram]	1530 bis 1600	0,815	2060 bis 2460	0,730
IV	[Diagram]	[Diagram]	1530 bis 1600	0,815	2060 bis 2460	0,730
V	[Diagram]	[Diagram]	2290 bis 2400	0,787	3080 bis 3680	0,695

Abb. 14

Nennleistung L_n und Ausnutzungsgrad η für Anlagentypen mit verschiedenen Kombinationen von Härte- und Anlaßöfen

In Abb. 14 ist eine Reihe von Kombinationen von Härte- und Anlaßöfen, jeweils mit einem Verhältnis der Ofenkammern von 1:2, dargestellt. Für die gezeigten Anlagentypen mit Herdbreiten von 1000 bzw. 1500 mm sind nun anhand mehrerer Programmbeispiele die Ausnutzungsgrade errechnet worden. Diese ergeben sich aus dem Verhältnis Istleistung zu Nennleistung und streuen für die verschiedenen Programme bei den einzelnen Anlagentypen bestimmter Herdbreite so geringfügig, daß deren im Bild gezeigte Mittelwerte ohne Risiko für die Dimensionierung der Anlage herangezogen werden konnten. Der

für jeden Anlagentyp geringere Ausnutzungsgrad bei größerer Herdbreite ist darauf zurückzuführen, daß bei breiteren Öfen durch die gegebene Programmstruktur weniger oft die volle Herdbelegung erzielt werden kann.

In diesem Bild ist auch angegeben, in welchen Grenzen sich die Nennleistungen bei 4 m langen Stäben für die gewählten Dimensionsbereiche bewegen. Die der Berechnung der Ausnutzungsgrade zugrunde gelegten Istleistungen sind anhand verschiedener Programmbeispiele bereits nach einer Methode ermittelt worden, welche auf der gefundenen optimalen Betriebsweise aufbaut. Nach derselben Methode erfolgt heute laufend mit Hilfe der EDV die optimale Verplanung der Vergütungsprogramme auf die Anlage.

Aus dem Bild ist zu ersehen, daß für eine geforderte Istleistung von etwa 1,7 t/Stunde Anlagen der Typen II, III und IV mit 1500 mm Herdbreite und des Typs V mit 1000 mm Herdbreite in Frage kamen. Eine Anlage vom Typ V schied aus Kostengründen von vornherein aus. Von den Typen II bis IV mit etwa gleichen Leistungen, Ausnutzungsgraden und Investitionskosten wurde auf Grund der gegebenen räumlichen Verhältnisse dem Typ III der Vorzug gegeben.

Die errichtete Anlage, in Abb. 15 schematisch dargestellt, hat eine Gesamtlänge von 74,5 m, wobei der Härteofen und die Anlaßöfen je etwa 15 m lang sind. Die in zwei Kammern geteilten Öfen ermöglichen unter Berücksichtigung der Pendelwege die Behandlung von maximal 5 m langen Stäben. Das Pendeln des Materials in den einzelnen Kammern soll das Durchbiegen der Herdrollen verhindern und die Temperaturgleichmäßigkeit im Wärmgut verbessern. Die lichte Breite der Öfen beträgt 1,5 m, die maximale Belegungshöhe liegt bei 0,6 m.

Da aus dem Härteofen auch austenitische Stähle abgeschreckt werden, wurde er für eine maximale Wärmguttemperatur von 1150 °C ausgelegt. Dies erforderte die Verwendung eines hochkobaltlegierten Werkstoffes für die Herdrollen. In den Anlaßöfen, die wegen ebenfalls vorgesehener Normalisierbehandlungen für eine maximale Wärmguttemperatur von 900 °C ausgelegt wurden, genügte hingegen die Verwendung von Herdrollen aus Chrom-Nickel-Stahl.

Infolge der Notwendigkeit, innerhalb der einzelnen Dimensionsbereiche Stäbe unterschiedlicher Abmessungen gleichzeitig zu behandeln, wobei an den besonders gefährdeten dünnen Stäben örtliche Überhitzungen vermieden werden müssen, war es naheliegend, die Öfen mit einer Beheizung mit zwangsweiser Rauchgasumwälzung auszurüsten. Der Härteofen wurde dazu mit Hochgeschwindigkeitsbrennern bestückt, da eine Rauchgasumwälzung durch Gebläse wegen der geringen Haltbarkeit der Flügelräder bei Temperaturen über 900 °C nicht zu empfehlen ist. Die Anlaßöfen haben jedoch eine Beheizung mit Quenumwälzung durch Ventilatoren erhalten, zumal im eigenen Haus bereits positive Erfahrungen mit diesem Beheizungsprinzip gewonnen werden konnten.

Um den erforderlichen taktweisen Betrieb der Anlage zu ermöglichen, mußte diese mit einem komplizierten Antriebssystem ausgerüstet werden. Dieses gestattet einen regelbaren, langsamen Einlauf des Materials in die Öfen, das Pendeln in den einzelnen Ofenkammern, ein taktweises Übersetzen des Materials, einen regelbaren, schnellen Materialaustrag aus dem Härteofen sowie den Materialaustrag aus den Anlaßöfen. Die möglichen Bewegungsabläufe in der Anlage sind ebenfalls aus dem Bild zu ersehen. Sie erfolgen automatisch, d. h. nach Ein-

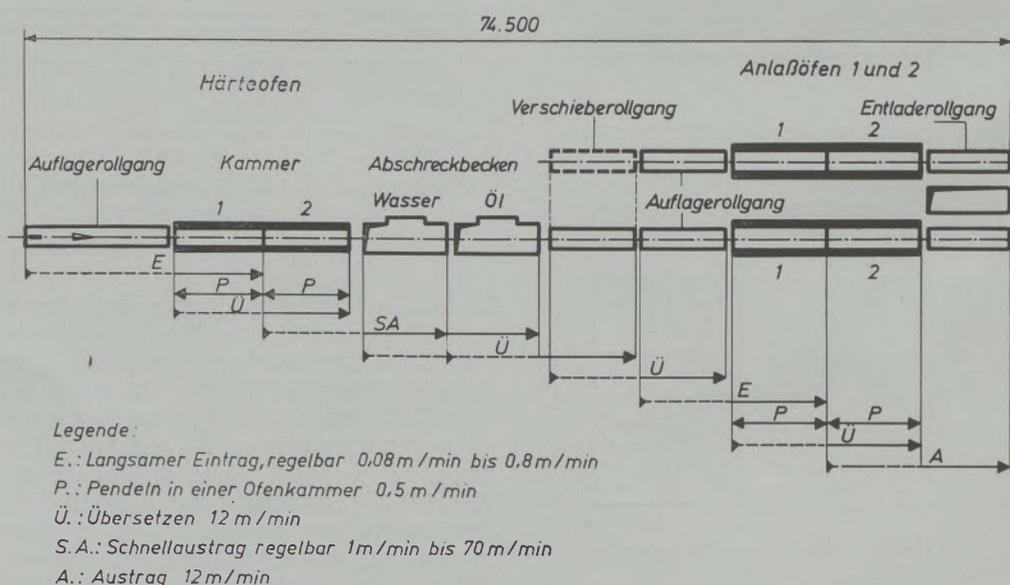


Abb. 15

Schematische Darstellung der kontinuierlichen Vergütanlage und deren Arbeitsweise

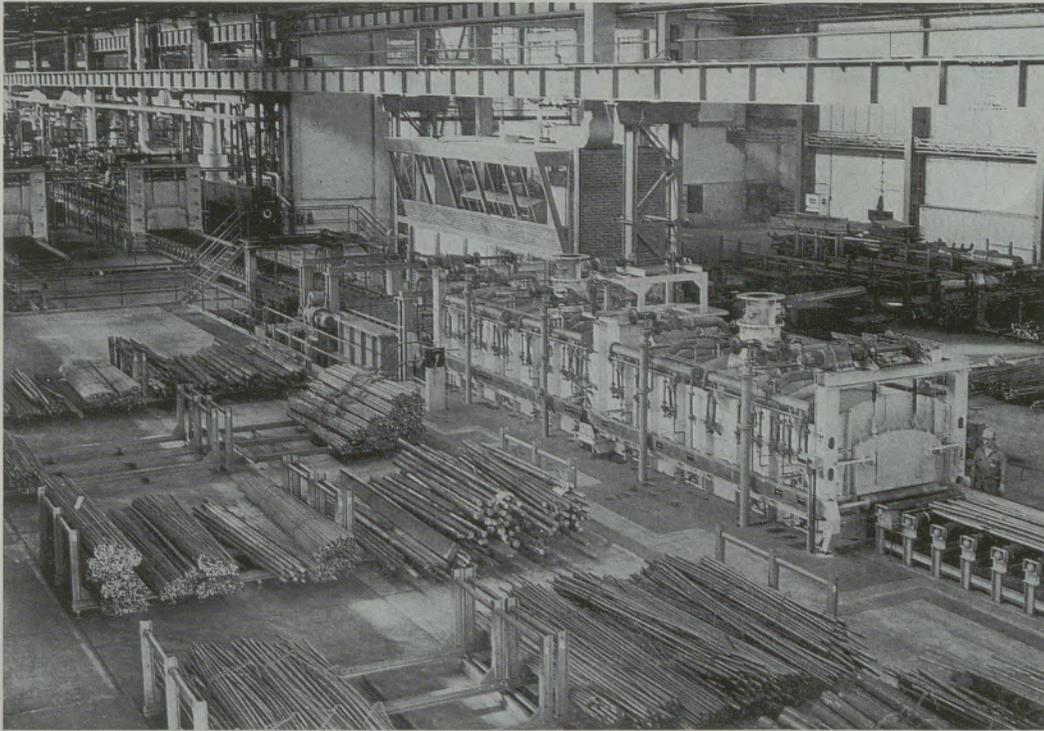


Abb. 16

Gesamtansicht der Vergüteanlage: Im Vordergrund der Härteöfen

stellung der Einlaufgeschwindigkeiten und Taktzeiten für die Härte- und Anlaßöfen sowie der Tauch- und Abtropfzeiten laufen alle Bewegungsvorgänge ohne Eingriffe von außen ab. Die eingebauten Verriegelungen gewährleisten einen störungsfreien Materialtransport.

Die nun folgenden Bilder sollen die Anlagenbeschreibung unterstützen.

Die Abb. 16 zeigt eine Gesamtansicht. Im Vordergrund ist der Härteofen zu sehen, daran anschließend die Wasser- und Öl Härtebecken. Im Hintergrund sind der Verschieberollgang sowie

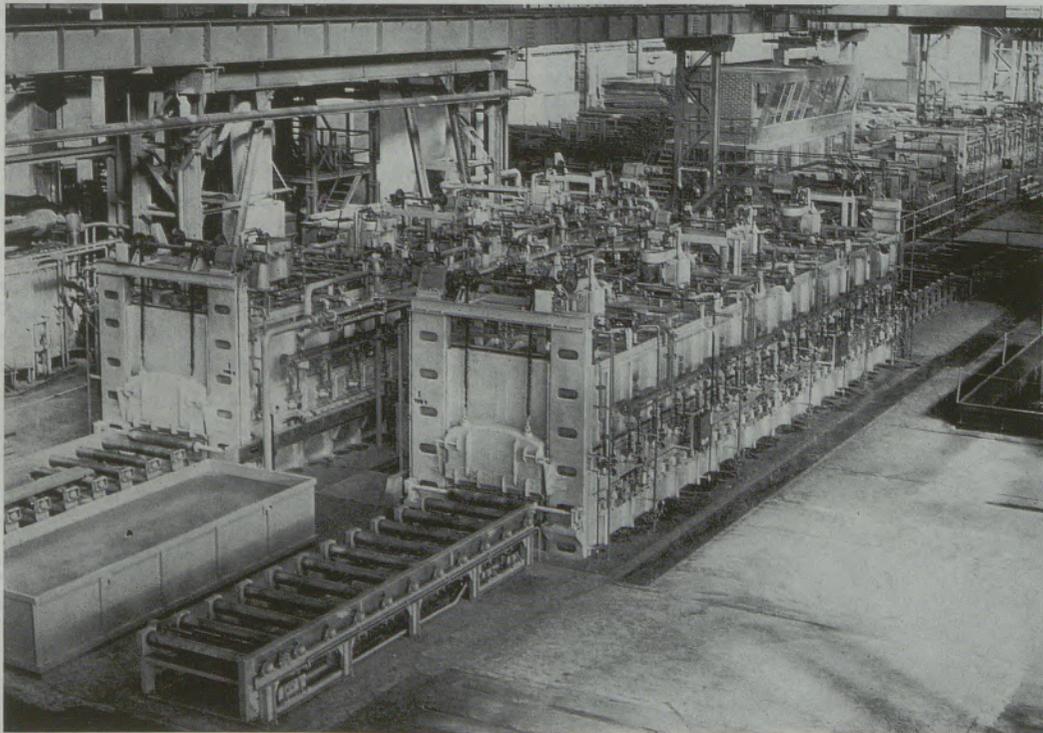


Abb. 17

Gesamtansicht der Vergüteanlage: Im Vordergrund die Anlaßöfen

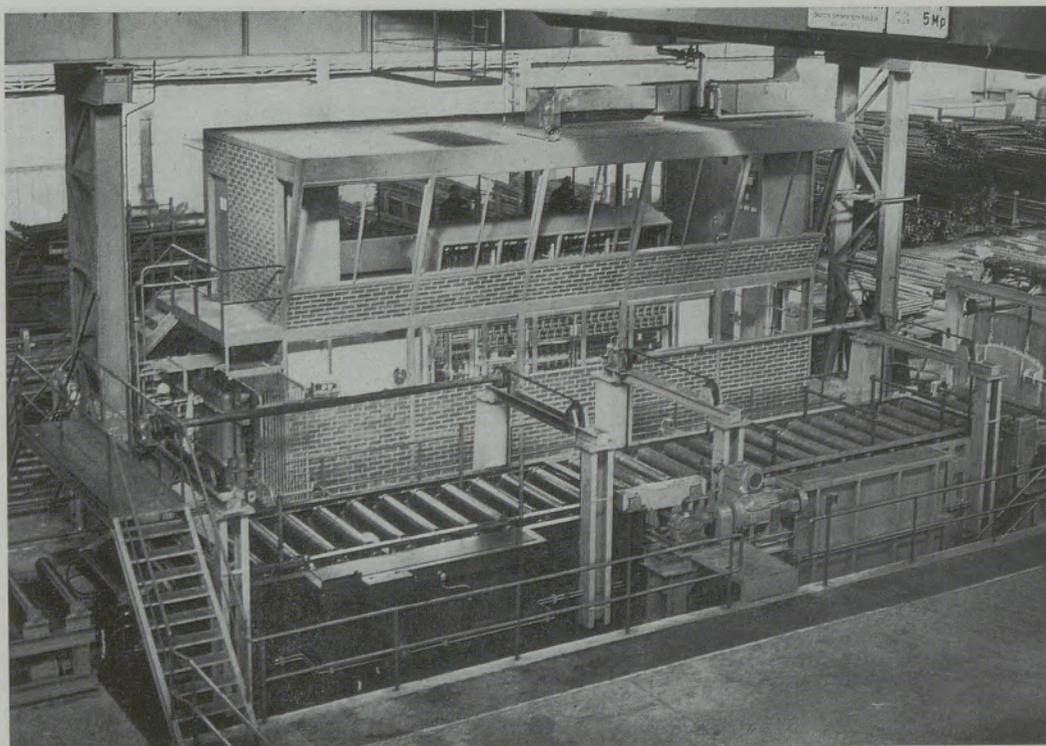


Abb. 18

Einrichtungen für das Abschrecken in Wasser oder Öl: Im Hintergrund die Steuerbühne

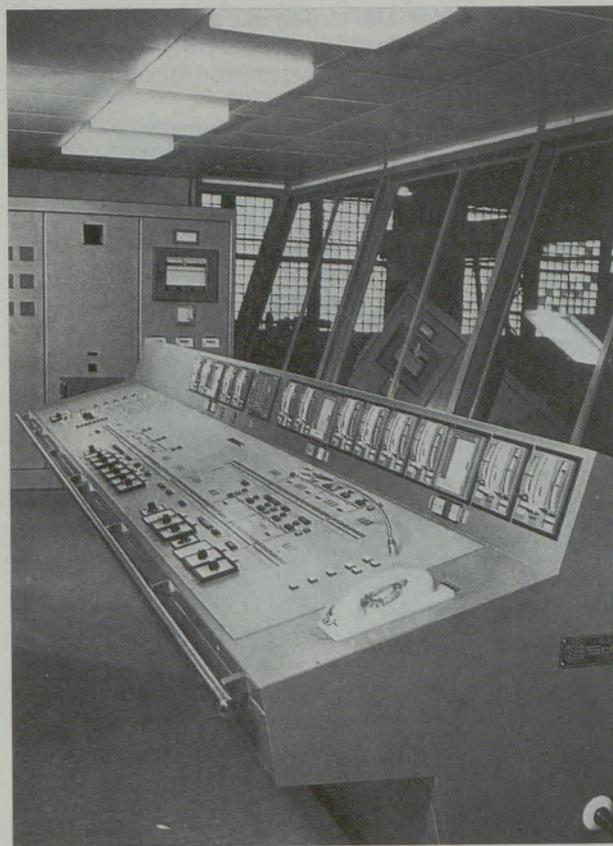


Abb. 19

Steuerpult der Vergüeanlage

die beiden Anlaßöfen mit ihren Einlaufrollgängen zu erkennen. Eine Ansicht von der Auslaufseite her zeigt die Abb. 17 mit den Anlaßöfen im Vordergrund. Zwischen den Auslaufrollgängen ist ein Wasserbecken zu sehen, welches für das Abschrecken anlaßspröder Stähle dient. Die Abb. 18 gibt die beiden Abschreckbehälter wieder. Beide sind mit hydraulisch absenkbar Rollgängen ausgerüstet, wodurch ein Auf- und Abschwenken des Materials im Abschreckmedium ermöglicht wird. Dahinter befindet sich die Steuerbühne. Das Steuerpult, in dem alle zum Betrieb der Anlage notwendigen Geräte zusammengefaßt sind, wird in Abb. 19 gezeigt. Der Bedienungsmann kann alle Bewegungsvorgänge an einem Leuchtbildschema auf diesem Steuerpult verfolgen. Diesem Mann obliegen auch Einstellung und Überwachung der Temperaturen für die einzelnen Ofenzonen.

Auf Grund der Vielgestaltigkeit unseres Vergütungsprogrammes ist ein besonderer Aufwand im Zusammenhang mit der Arbeitsvorbereitung für die Vergüeanlage gegeben. Diese wird daher auch über einen Elektronenrechner des Typs IBM 360 durchgeführt, wofür wir ein entsprechendes Rechenmodell erstellt haben. Eine ausführliche Beschreibung dazu findet sich im Anhang unter Pkt. 2.

Sowohl der Härteofen als auch die Anlaßaggregate erbringen infolge der Rauchgasumwälzung tatsächlich die erwartete hohe Temperaturgleichmäßigkeit. Bei Stählen, deren Härtebar-

keits- und Durchhärtungsverhalten von der Er-schmelzung und den Abmessungen nahezu un-abhängig sind, liegen die erzielten Festigkeits-werte — die Eingabe der richtigen Wärmebe-handlungsdaten in den Computer vorausge-setzt — in einem Streubereich von etwa 30 bis 60 N/mm².

Seit der mit Beginn des Jahres 1971 erfolgten Inbetriebnahme der Anlage hat sich gezeigt, daß die Istkosten für die Anlagen-Betriebsstunde mit den Planzahlen gut übereinstimmen und die Wärmebehandlungskosten gegenüber früher ganz wesentlich niedriger liegen. Diese Kosten-senkung beträgt beim Vergüten etwa 40 % und ist auf den Wegfall von Vorglüh- und Zwischen-entspannungsbehandlungen sowie auf einen besonders geringen Personalbedarf zurückzu-führen.

Anhang

1. Der erste Klammersausdruck der in Tab. 2 gezeigten dreiteiligen Formel $A \cdot a + B \cdot b + \dots + N \cdot n$ gibt jene Zeit an, die für den Durchgang aller Behandlungslose durch die erste Kammer des Härteofens notwendig ist. Darin bedeuten die Großbuchstaben die Anzahl der Auf-lagen innerhalb der steigend gereihten Dimen-sionsbereiche, die Kleinbuchstaben die dazu-gehörigen Taktzeiten.

Der zweite Klammersausdruck $(z - 1) \cdot n$ stellt den Zeitaufwand für den Durchgang der letzten Auflage durch die restlichen Zonen der Anlage dar, wobei z die Anzahl der Anlagenzonen, be-stehend aus den Ofenkammern und der Härte-strecke, bedeutet. Darin sind auch jene Warte-zeiten enthalten, die sich bei fallend gereihten Dimensionsbereichen beim Wechsel von Be-reichen mit größeren zu Bereichen mit kleineren Abmessungen ergeben.

Der dritte Klammersausdruck dient schließlich zur näherungsweisen Berechnung des für Härte- und Anlaßtemperaturänderungen erforderlichen Zeitaufwandes. Hier bedeuten die Ausdrücke DB die Anzahl der vorkommenden Dimen-sionsbereiche, AT die Anzahl der Anlaßtemperaturen je Dimensionsbereich, HT die Anzahl der Härte-temperaturen je Anlaßtemperatur und schließlich t_1 bzw. t_2 jene Zeiten, die für eine mittlere Tem-peraturänderung im Härte- bzw. im Anlaßofen notwendig sind. Die Größe dieses Klamm-erausdruckes ist, wie aus der Formel ersichtlich, einerseits von der Häufigkeit der vorzunehm-enden Änderungen und andererseits vom Ausmaß derselben abhängig.

Entsprechende Formeln sind auch für die an-deren fünf Sortiersysteme entwickelt worden. Sie unterscheiden sich von der Formel für das Sortiersystem 1 in ihren zweiten und dritten Klammersausdrücken, also in erster Linie in der Größe der Umstellzeiten.

Die beiden ersten Klammersausdrücke werden

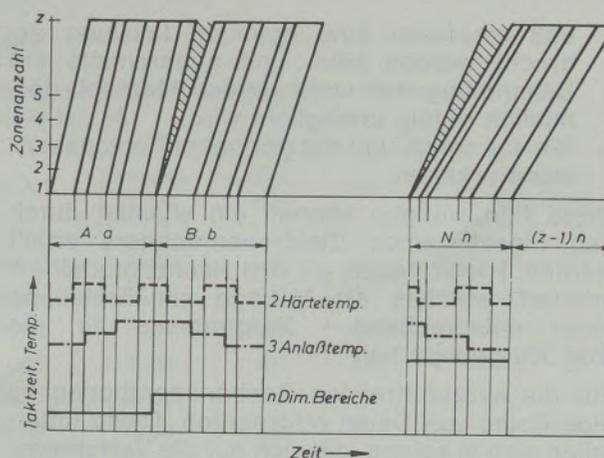


Abb. 20

Schematische Darstellung der Behandlungsfolge nach Sortiersystem 1

für das Sortiersystem 1 auch durch die schema-tische Darstellung in Abb. 20 erläutert.

Im unteren Teil des Bildes ist dargestellt, daß

- das Stabstahlprogramm in n Dimen-sionsbereiche unterteilt ist und diese nach stei-genden Abmessungen gereiht sind,
- innerhalb jedes Dimensionsbereiches die drei Anlaßtemperaturen eine Ordnung mit möglichst kleinen Temperaturänderungen aufweisen und
- auch die Härte-temperaturen innerhalb jeder Anlaßtemperatur derart geordnet sind.

Im oberen Teil dieses Bildes ist der Zeitaufwand für den Durchsatz des Stabstahlprogrammes durch die aus z Zonen bestehende Anlage dar-gestellt. Diese Zeit setzt sich, wie aus der vor-hin gezeigten Formel zu ersehen war, aus der Durchsatzzeit aller Auflagen durch die erste Zone der Anlage, das ist $A \cdot a + B \cdot b + \dots + N \cdot n$, und der Durchsatzzeit der letzten Auflage durch die restlichen Anlagenzonen, das ist $(z - 1) \cdot n$, zusammen. Die unterschiedliche Neigung der im Bild eingezeichneten Balken soll die verschie-denen Taktzeiten für die einzelnen Dimen-sionsbereiche darstellen.

Aus dem Bild ist zu ersehen, daß bei der ge-wählten steigenden Reihung der Abmessungen bei Dimensionsbereichswechsel in der ersten Zone der Anlage keine Leerzeiten auftreten, wohl aber in den weiteren Zonen in zunehmen-dem Ausmaß, erkenntlich am Breiterwerden der schraffierten Flächen. Würde man hingegen die Reihung der Dimensionsbereiche nach fallen-den Abmessungen vornehmen, so wären die Verhältnisse genau umgekehrt, keine Leerzeiten in der letzten Zone, wohl aber solche in allen anderen Zonen.

2. Für die Arbeitsvorbereitung sind folgende Gesichtspunkte zu beachten:

- Sie muß alle metallurgischen Erfordernisse berücksichtigen.
- Sie muß die Arbeitsunterlagen so erstellen,

daß einerseits eine optimale Leistung erbracht werden kann und andererseits die Behandlung des vorliegenden Materials terminlich richtig ermöglicht wird.

- Sie soll rasch und mit geringem Personalaufwand erfolgen.

Diese Forderungen können am ehesten durch den Einsatz eines Elektronenrechners erfüllt werden. Hiefür haben wir das Rechenmodell erarbeitet, welches als Vorlage zur Erstellung eines entsprechenden Programmes für die IBM 360 gedient hat.

Für die auszuführenden Rechenoperationen ist eine Reihe von Daten erforderlich. Diese unterteilen sich in solche, die sich auf die Verfahrenstechnik beziehen und nur einmal in den Elektronenrechner eingegeben werden müssen, wir nennen sie „einmalige Angaben“, und solche, welche sich auf die einzelnen Aufträge beziehen und daher immer neu einzugeben sind, von uns als „laufende Angaben“ bezeichnet.

Unter die einmaligen Angaben fallen z. B. Härte- und Anlaßtemperatur, Abschreckmedium, Tauchzeit usw., unter die laufenden Angaben z. B. Kostenträger, Stahlmarke, Abmessungen, Gewicht usw.

Während die einmaligen Angaben vom Betrieb mittels lochfähiger Belege der EDV zur Verfügung gestellt worden sind und in der gleichen Form, falls erforderlich, ergänzt bzw. korrigiert werden können, erfolgt die Bekanntgabe aller laufenden Angaben mittels Lochkarten. Der Großteil der darin enthaltenen Daten wird von anderen Lochkarten übernommen, die im Werk als Lieferbelege gebräuchlich sind. Die Arbeitsvorbereitung durch den Elektronenrechner, die sogenannte „Optimierungsrechnung“, wird einmal wöchentlich durchgeführt und liefert die Arbeitsunterlagen für die folgende Woche. Sie beginnt mit der Zuordnung der einmaligen und laufenden Angaben für alle Aufträge und wird mit der Sortierung des vorliegenden Materials nach Behandlungswochennummern, Wärmebehandlungsarten und Dimensionsbereichen fortgesetzt. Fehlen für einen Auftrag irgendwelche Daten, so wird derselbe aus der Optimierungsrechnung ausgeschieden und in einer ent-

sprechend gekennzeichneten Liste ausgewiesen. Der nächste Schritt ist die Ermittlung des Gesamtgewichtes aller Aufträge mit gleichem Behandlungstyp. Aufträge haben dann gleichen Dimensionsbereich angehören und z. B. beim Vergüten gleiche Härtetemperatur, gleiches Abschreckmedium und gleiche Anlaßtemperatur erfordern. Von der Optimierungsrechnung werden nunmehr alle Aufträge solcher Behandlungstypen ausgeschieden, deren Gewichte in Summe eine sogenannte Mindestmenge nicht erreichen. Der Zweck dieser Maßnahme ist die Erzielung einer möglichst hohen Anlagenleistung.

Die für die Leistungsoptimierung notwendige Zeitoptimierung erfolgte durch die Auswahl des zweckmäßigsten Sortiersystems 1, die Gewichts-optimierung durch die Festlegung von zulässigen Rollgangbelegungen. In Abhängigkeit davon stellt nun die IBM 360 die einzelnen Auflagen zusammen. Es wird also nicht mehr der Bedienungsmannschaft überlassen, die Zusammenstellung der Auflagen willkürlich vorzunehmen.

Die gesamte Leistungsoptimierung umfaßt drei Rechengänge. In den ersten Rechengang werden alle jene Aufträge einbezogen, die aus Termingründen unbedingt berücksichtigt werden müssen.

Die im ersten Rechengang auch ermittelte Behandlungszeit wird nun der zur Verfügung stehenden Zeit gegenübergestellt. Ergibt dieser Vergleich offene Kapazität, so werden Aufträge mit späteren Terminen in entsprechender Menge in einen zweiten Rechengang miteinbezogen. Dieser wird in der gleichen Weise wie der erste Rechengang durchgeführt.

In einem dritten Rechengang wird schließlich versucht, alle nicht vollen Auflagen durch weitere Aufträge mit späteren Terminen aufzufüllen, wobei jedoch keine neuen Auflagen gebildet werden dürfen.

Die folgenden Tabellen zeigen jene Arbeitsunterlagen, die der Elektronenrechner als Ergebnis der Optimierungsrechnung ausdrückt.

Die Tab. 3 enthält alle jene Aufträge, für welche

Tabelle 3

Lose mit unvollständigen Angaben für die Planungswoche Nr. 36

Kostenträger	Qual.-Nr.	Qualität	MA	Abmess. in mm	Gew. in kg	PW	Wbh-Art	Vorschrift in kp/mm ²	Fehl. D.
1469897 700 02 01	3107 A	INC 5	1	42,00	302	36	V	55 - 75	Schl.
1483398 740 01 01	7013 A	KM 60	1	160,00	3705	35	N	-	D. Ber.
2228899 955 01 01	4122 B	CMO	6	38,00	38	36	V	80 - 90	Schl.
2262212 740 01 01	4101 B	ACE	1	165,00	3140	36	V	70 - 85	D. Ber.

MA = Materialart, geschlüsselt; z. B.: 1 = Rundmaterial, PW = Planungswoche, Wbh-Art = Wärmebehandlungsart; z. B.: V = Vergüten, Fehl. D. = Fehlende Daten, Schl. = Schlüssel-Nr., D. Ber. = Dimensionsbereich

Tabelle 4

Von der Behandlung in der Vergüteeanlage ausgeschiedene Lose für die Planungswoche Nr. 36

Kostenträger	Qual.-Nr.	Qualität	M.-Art	Abmess. in mm	Gew. in kg	PW	Wbh-Art	Vorschrift in kp/mm ²
2202198 720 02 01	4287 A	DCMS	6kantig	32,00	40	36	V	45 – 60
2202198 720 03 01	4287 A	DCMS	6kantig	46,00	47	36	V	45 – 60
2241168 700 01 01	5267 A	XV 135	rund	32,00	669	36	V	85 – 100
2264091 700 01 01	3599 A	KWZA	rund	31,50	465	36	V	70 – 85
2637180 714 01 01	4225 A	2 MN	4kantig	34,92	700	36	N	–
2639151 700 01 01	5268 A	XV 140	rund	14,00	490	36	V	85 – 100
2673694 700 01 01	4287 A	DCMS	rund	12,00	75	36	V	45 – 60
2673694 700 02 01	4287 A	DCMS	rund	16,00	80	36	V	45 – 60
2673694 700 03 01	4287 A	DCMS	rund	19,00	69	35	V	45 – 60

M.-Art = Materialart, PW = Planungswoche, Wbh-Art = Wärmebehandlungsart; z. B.: V = Vergüten

zur Optimierungsrechnung notwendige Daten fehlen. Für die Planungswoche 36 z. B. enthält die Tabelle sechs Aufträge. Für den ersten und dritten Auftrag fehlten im Speicher die geforderten Festigkeitsspannen, beim zweiten und vierten Auftrag überschritten die Abmessungen die festgelegte Maximaldimension von 150 mm.

Die in der Tab. 4 enthaltenen Aufträge hätten aus Termingründen bei der Optimierungsrechnung berücksichtigt werden müssen. Weil sie jedoch Behandlungstypen angehören, deren Auftragsgewichte in Summe die Mindestmenge nicht erreicht hatten, wurden sie ausgeschieden und müssen in anderen Öfen behandelt werden. Die Tab. 5 enthält die genauen Arbeitsanweisungen für die Beschickung der Anlage. Sie wird auch bei der Vorbereitung des zu behandelnden Materials und bei der Härteprüfung ver-

wendet. Aus dem Beispiel der Planungswoche 36 ist zu ersehen, daß der erste Auftrag mit einem Gesamtgewicht von 4805 kg in Form der beiden Teilmengen von je 2306 kg und der Restmenge von 193 kg auf die Auflagen Nr. 1, 2 und 3 aufzuteilen ist.

Die Tab. 6 enthält alle notwendigen Angaben für die Anlagensteuerung. Die eindeutige Zuordnung des Arbeits- und des Steuerprogrammes wird durch die Auflagennummern erreicht. Die Tab. 7 gibt schließlich die in jeder Planungswoche durchzusetzenden Mengen und die dazu notwendigen Zeiten je Wärmebehandlungsart und in Summe wieder. Dadurch ist eine genaue Vorschau über die Beschäftigung der Anlage gegeben. Die ausgewiesene freie Kapazität kann für die Wärmebehandlung anderer Erzeugnisse genutzt werden.

Tabelle 5

Arbeitsprogramm der Vergüteeanlage für die Planungswoche Nr. 36

Aufl.-Nr.	Kostenträger	Qual.-Nr.	Qualität	PW	M.-Art	Abmess. in mm	Stabanz.	Gew. in kg	LA	Vorschrift in kp/mm ²	TZ in Min.
VERGÜTEN											
001	2698414 700 01 01	4299 A	VCN 150	39	rund	26,0	131	2306	T	100 – 120	55
002	2698414 700 01 01	4299 A	VCN 150	39	rund	26,0	131	2306	T	100 – 120	55
003	2698414 700 01 01	4299 A	VCN 150	39	rund	26,0	11	193	R	100 – 120	55
003	4241284 534 01 01	4299 A	VCN 150	36	rund	55,0	11	252		100 – 120	55
004	2730620 700 01 01	3589 A	KW 20	41	rund	30,0	98	1865	T	75 – 90	55
005	2730620 700 01 01	3589 A	KW 20	41	rund	30,0	69	1313	R	75 – 90	55

PW = Planungswoche, M.-Art = Materialart, LA = Losart, T = Teil, R = Rest, TZ = Taktzeit

Tabelle 6

Steuerprogramm für die Planungswoche Nr. 36

Auflagen-Nr.	Taktzeit in Min.	Härteofen Temp. in °C		Abschr. Med.	Tauchzeit in Sek.		Abtr.-Zeit in Sek.	Anlaßofen 1 Temp. in °C		Anlaßofen 2 Temp. in °C	
		Zone 1	Zone 2		Öl	Wasser		Zone 1	Zone 2	Zone 1	Zone 2
VERGÜTEN											
001	55	860	860	Öl	155		2520	560	560		
002	55	860	860	Öl	155		2520			560	560
003	55	860	860	Öl	330		2400	560	560		
Pendelzeit in der Zone 1 des Härteofens = 33 Min. Temperaturänderung											
004	55	940	940	Öl	180		2520			660	660
005	55	940	940	Öl	180		2520	660	660		

Tabelle 7

Auslastung der Vergüeanlage für die Planungswoche Nr. 36

	Planzeit in Min.	Gew. in kg	Leistung kg/h
Vergüten	2590	92.142	2134
Normalisieren	735	28.687	2341
S u m m e	3325	120.829	2180
Wochenkapazität	10.000		
Freie Kapazität	6675		

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, welche Probleme sich bei der kontinuierlichen Vergütung von Stabstahl ergeben und welche Untersuchungen für die Auslegung einer modernen Produktionsanlage notwendig waren, um die Voraussetzungen für ein sowohl metallurgisch und technologisch richtiges als auch wirtschaftlich optimales Arbeiten

zu gewährleisten. Weiters wird über die Arbeitsvorbereitung durch den Elektronenrechner IBM 360 berichtet und damit ein Beitrag zum praktischen Einsatz solcher Anlagen in Wärmebehandlungsbetrieben geleistet sowie auf die bisherigen Betriebserfahrungen und die Wirtschaftlichkeit hingewiesen.

Summary

The problems of continuous heat treating operations that include hardening and tempering of bars are shown as well as investigations that were necessary for the lay out of a modern bar processing line where the process of heat treatment can be executed at optimal metallurgical, technological, and economic conditions. Further-

more the planning routing by means of a 360 IBM computer is shown and herewith a contribution is given for the practical use of computers in heat treating plants. The operational experience so far gained by the new processing line is pointed out with its economic results.

Résumé

On met en évidence les problèmes qui se posent pour le traitement continu de trempe et revenu de barres d'acier et on expose les points à étudier pour établir le projet d'une installation moderne de traitement industriel, en vue de réaliser les conditions d'un travail optimal aussi bien du point de vue métallurgique et technologique, qu'économique. Des indications sont

ensuite données sur la préparation du travail au moyen d'un calculateur électronique IBM 360, contribuant ainsi à promouvoir l'introduction de telles installations dans la pratique. L'expérience acquise jusqu'à présent dans ce domaine, ainsi que la rentabilité d'exploitation de ces lignes de production sont aussi discutées.

DK 620.193.93 : 620.174.251.2 – 977 : 666.762.018 : 666.94.041.57

DEC D 442 / H 161

Beitrag zur Bewertung des Ansatzverhaltens und der Ansatzbildung in Zementrotieröfen

Von W. Polesnig und W. Zednicek, Radenthein

Einleitende Betrachtung des Ansatzproblems und Besprechung der bisher bei der ÖAMAG Radenthein üblichen Prüfung des Ansatzverhaltens; Beschreibung einer neuen Prüfmethode, genannt Heißbiegefestigkeits-Zement-Ansatztest (HBF-ZAT), und Beleuchtung der Einsatz- und Aussagemöglichkeit dieser Prüfmethode; mineralogische Untersuchungen an mit dieser Methode getesteten Prüfkörpern und Diskussion der Ergebnisse.

Reflections on the problem of clinker coating and comments on the testing of the coating behaviour as applied by ÖAMAG so far; comments on a new testing method called hot modulus of rupture-cement adhesion test HBF-ZAT and considerations on the possibilities of the application and results gained by this method; mineralogical investigations on specimen tested with this method and comments on the results thereof.

Considérations préliminaires sur le problème des garnissages et discussion de l'essai de comportement des garnissages appliqué jusqu'à présent d'une manière courante à l'ÖAMAG à Radenthein; description d'une nouvelle méthode d'essai, appelée essai de résistance à la flexion à chaud des garnissages de fours de cimenterie et indications sur les possibilités d'application et la valeur significative de cette méthode; examens minéralogiques d'éprouvettes soumises à cet essai et discussion des résultats.

Einleitung

Nicht nur Forschung und Betriebsabteilungen der Zementindustrie, sondern auch die Feuerfest-Produzenten beschäftigen sich seit langem mit dem Problem der Ansatzbildung und der möglichen „Züchtung“ eines gleichmäßigen Ansatzes. Während zu starke Ansatzneigung und damit verbundene Ringbildung als Nachteil angesehen wird, da Betriebsstörungen die Folge sein können, schützt ein aus Zementphasen aufgebauter, gut anhaftender dünner Belag das feuerfeste Material vor chemischem und mechanischem Angriff durch den entstehenden Klinker. Außerdem bildet ein solcher Belag eine nicht zu unterschätzende Schutzschicht gegen übermäßige Temperatureinwirkungen auf das Futter, was bei der immer forcierten Arbeitsweise in der Zementindustrie zunehmend an Bedeutung gewinnt. Zahlreiche Autoren (u. a. (1) bis (17)) haben sich mit der Problematik des Zementansatzes auseinandergesetzt. Ausgehend von Überlegungen des Einflusses von der chemischen Seite – wie etwa der Asche oder möglicher vorliegender tiefschmelzender Komponenten – über Reaktionswechselwirkungen von Mineralparagenesen des Zementes mit jenen des feuerfesten Materials bis zu den Einflüssen des Temperaturverlaufes wurde dieses komplexe Gebiet bereits bearbeitet. Phasentheoretische Betrachtungen und Erfahrungen aus der Praxis erweiterten die Kenntnisse bezüglich der Ansatzfreudigkeit eines Brenngutes, und selbst Versuche mit Modellsubstanzen wurden zur Verständlichmachung und Klärung des Phänomens „Ansatz“ herangezogen. Die vorliegende Arbeit soll keine wesentlichen neuen Aspekte in bezug auf die positiven oder negativen Einflüsse zur Ansatzneigung eines Klinkers aufzeigen, sondern sich vielmehr mit einer Prüfmethode

auseinandersetzen, welche sowohl dem Zementfachmann als auch dem Produzenten des feuerfesten Zustellungsmaterials Werte in die Hand gibt, die Aussagen über das zu erwartende Verhalten gestatten.

Grundvoraussetzung für eine derartige Prüfung müssen eine einfache Handhabung, eine rasche Erfassung einer größeren Anzahl von Prüfkörpern und nach Möglichkeit die Verwendung schon vorhandener instrumenteller Einrichtungen sein. Ähnlich wie bei der lange Jahre unveränderten Verschlackungsprüfung DIN 1069 (Juli 1931; seit November 1972 mit Vornorm DIN 51069 verbessert) haften den bisherigen Zementansatzprüfmethode, sofern sie einfach sind, entsprechende Mängel an oder sie konnten sich auf Grund zeitraubender Manipulationen, instrumenteller Neuanschaffungen und des Einsatzes größerer Versuchsmengen des zu prüfenden Materials nicht allgemein durchsetzen, so daß sie nur als Experiment zur Beseitigung bestehender Unzulänglichkeiten zu werten sind, ohne ernsthaft zur Einführung als allgemeine Prüfmethode in Erwägung gezogen zu werden. Ausgehend von diesen Überlegungen, konformgehend mit den bisherigen Erfahrungen und Anregungen aus verschiedenen Publikationen, wurde ein Prüfverfahren entwickelt, das als Heißbiegefestigkeits-Zementansatztest (HBF-ZAT) bezeichnet wird und den angegebenen Forderungen weitgehend nahekammt.

Bisherige Routineprüfungen Radentheins

Die Entwicklung des HBF-ZAT war notwendig geworden, da die langjährige Prüfung, ausgehend von der schon erwähnten DIN-Norm der Verschlackungsprüfung, in Anlehnung an das

Aufstreuverfahren selbst in z. T. bereits modifizierter Form keinesfalls alle wesentlich erscheinenden Aussagen zuließ. Ursprünglich wurden auf Zylinder Rohmehl- oder Klinkerpastillen aufgelegt, diese bei betriebsnahen Temperatu-

23525

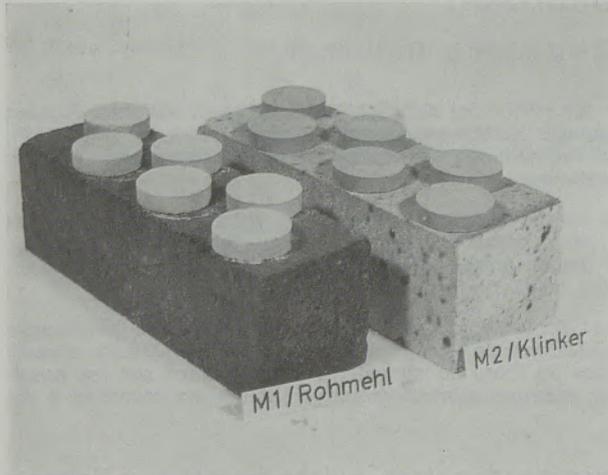


Abb. 1

ren in einem ölgefeuerten, regenerativ beheizten Hochtemperaturlaborofen (HT-Ofen) gebrannt und anschließend am erkalteten Zylinder die Haftung und Wechselwirkung ermittelt. Bei diesem Test war die Prüfanordnung (Zylinder plus Pastille) allseitig erhitzt und bei der Beurteilung völlig ausgekühlt. Um der Praxis etwas näherzukommen, wurden seit 1963 im HT-Ofen Prüfungen an halbierten Steinen durchgeführt, auf die je sechs Zementklinker- oder Rohmehlpastillen aufgelegt wurden (Abb. 1).

Nach Erreichen der Prüftemperatur und einer gewissen Verweilzeit (drei Stunden) sind die Steine glühend dem Laborofen entnommen und senkrecht gestellt worden (Abb. 2).

Nicht haftende Pastillen fielen sofort oder nach sehr kurzer Zeit ab, mäßig haftende nach einer gewissen Zeitspanne und gut haftende Pastillen spiegelten ein sehr gutes Ansatzverhalten wider. Der Vorteil dieser Methode war die Möglichkeit, eine große Zahl von Rohmehlen und Klinkern in relativ kurzer Zeit zu erfassen, mehrere Steinqualitäten unter gleichen Bedingungen bezüglich ihres Ansatzverhaltens zu prüfen und außerdem unter gewisser Einschränkung die Haftung im geprüften Temperaturbereich anzusprechen. Die Beurteilung nach dem beschriebenen Test erfolgt empirisch, und für die prozentuelle Auswertung ist der Zweistundenwert herangezogen worden, d. h. Pastillen, die zwei Stunden haften, werden mit 100 % Haftung eingestuft. Alle früheren „Abfallzeiten“ ergeben einen entsprechend niedrigeren Prozentwert. Auf Grund langjähriger Erfahrungen im Vergleich mit den Ergebnissen aus der Praxis ist folgende Wertungsskala festgelegt worden:

Beurteilung

unbrauchbar
schlecht
mäßig
gut
sehr gut

Ansatzverhalten (%)

0 bis 20
20 bis 30
30 bis 40
40 bis 60
über 60

Die Aussagen gestatten das rasche Auffinden einer geeigneten Steinqualität für einen bestimmten Ofen und ein darin eingesetztes Material. Weiters erhält man Hinweise bezüglich des Verhaltens eines Rohmaterials während des Brandes und den dabei auftretenden Wechselwirkungen mit dem feuerfesten Baustoff und schließlich kann die Neuentwicklung von Zementofensteinen auch im Hinblick auf die Haftungseigenschaften diverser Rohmaterialien und Klinker überprüft werden.

In der Tabelle 1 sind nach dieser Methode ermittelte Resultate an Radentheiner Steinqualitäten, die sich in der Zementindustrie bereits bewährt haben, angeführt. Es muß aber vorweggenommen werden, daß jeder Klinker und jedes Rohmehl bezüglich seiner Ansatz Eigenschaften für sich untersucht werden muß, denn nur dadurch erhält man einen Hinweis auf das spezifische Ansatzverhalten. Die in der Tabelle aufscheinenden Durchschnittswerte stellen eine Zusammenfassung zahlreicher Versuche dar, wobei es sich vorwiegend um Portlandzementklinker handelt, deren Aufbau keine extremen Unterschiede zeigt. Trotzdem ist die Streubreite der Zusammensetzung von Rohmehlen oder Klinkern noch so groß, daß die Einzelprüfung

23456

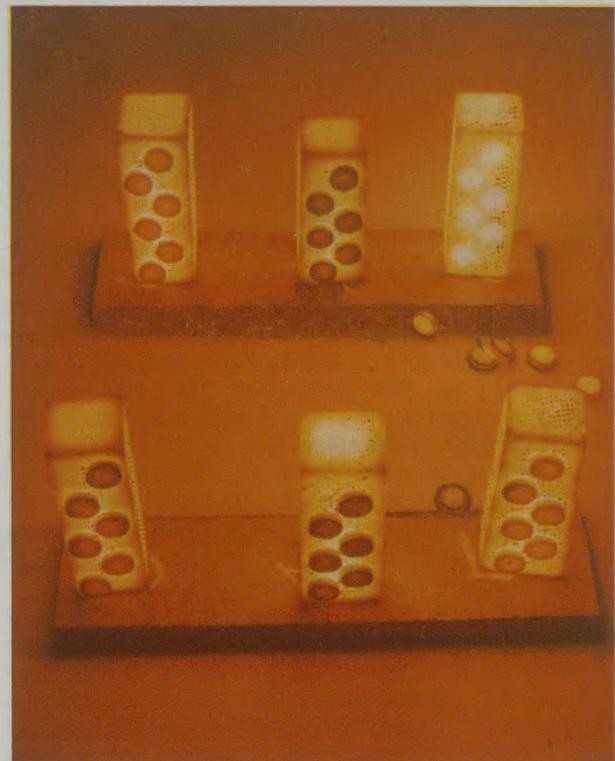


Abb. 2

Tabelle 1
Ansatzverhalten von feuerfesten, basischen Steinen

Steinqualität	Anzahl der geprüften Klinker bzw. Rohmehle	Klinker			Rohmehl			Gesamt ϕ
		1450 °C	1575 °C	ϕ	1450 °C	1575 °C	ϕ	
M 1 = eisenhaltig, Tonerdezugabe	66/55	58,6	92,4	75,5	30,9	58,4	44,7	60,1
M 2 = eisenarm, Tonerdezugabe	42/33	64,4	88,7	76,6	57,1	67,8	62,4	69,5
M 3 = eisenhaltig, Schmelzmagnesia, Tonerdezugabe	7/5	67,1	81,5	74,3	50,7	87,0	68,9	71,6
MC 1 = Magnesitchromstein	66/58	21,1	49,0	35,1	21,8	53,1	37,5	36,3
MC 2 = Magnesitchromstein, eisenarm, hochgebrannt	24/8	35,2	57,4	46,3	64,6	82,8	73,7	60,0
MC 3 = Magnesitchromstein, hohes C/S-Verhältnis	23/22	21,5	26,1	23,8	20,6	44,8	32,7	28,3
M 4 = Schmelzmagnesia, eisenhaltig	38/33	4,9	16,6	10,8	9,5	9,9	9,7	10,2
MC 4 = Magnesitchromstein, phosphatgebunden	—	—	—	—	—	—	—	—

unterschiedliches Ansatzverhalten resultieren läßt. Es sind daher die in der Tabelle 1 festgehaltenen Werte und die daraus abgeleiteten Aussagen als generelle Tendenz aufzufassen und können keinesfalls für einen speziellen Einzelfall Anwendung finden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird bei Feststellung des Ansatzverhaltens für bestimmte Qualitäten eine bessere Ansatzneigung gefunden. Bei den untersuchten Qualitäten handelt es sich teils um langjährig im Einsatz stehende Produkte, die entweder für Bereiche mit erwünschter Ansatzbildung Verwendung finden (M 1, M 2 oder MC 1) oder zum Zwecke der Ansatzverminderung herangezogen werden (M 4 oder MC 3). Teils sind auch Neuentwicklungen ge-

prüft worden, die verbesserte Heißeigenschaften, eine Anhebung der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und auch größere Ansatzfreudigkeit aufweisen und ebenfalls schon zum Einsatz gelangten (M 3 oder MC 2).

Neben den richtungsweisenden Aussagen über Haftungseigenschaften diverser Zementrohmehle und Klinker auf verschiedenen Steinqualitäten läßt sich aber auch der Einfluß des Chemismus ablesen. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse von zwei aus der Praxis stammenden Rohmehlmischreihen, wovon die eine Reihe (A) ohne Zusatz, die andere (B) mit 10 % Kreidetaubmittel versetzt war, aufgezeigt. Die beiden Mischreihen wurden so eingestellt, daß der Tonerdemodul und Kalkstandard unverändert blie-

Tabelle 2
Ansatzverhalten (%) von Rohmehlen mit unterschiedlichem Silikatmodul

Steinqualität	Prüf-temperatur °C	Mischreihe A Silikatmodul			Mischreihe B Silikatmodul		
		2,5	3,0	3,5	2,5	3,0	3,5
M 1	1450	100,0	71,1	0,0	100,0	7,2	— *)
	1575	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	2,4
MC 1	1450	100,0	100,0	72,3	100,0	21,7	— *)
	1575	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
M 4	1450	1,2	0,0	0,0	1,2	0,0	— *)
	1575	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

*) nicht bestimmt

ben, während der Kieselsäuremodul variierte. Über den Einfluß der Moduli und damit des Chemismus auf das Ansatzverhalten hat G. Mussnug (2) sehr ausführlich berichtet, und zahlreiche Autoren kamen zu ähnlichen oder gleichen Resultaten. Auch bei den vorliegenden Testreihen ist eine recht gute Übereinstimmung mit den von Mussnug mitgeteilten Ergebnissen gefunden worden; so zeigt sich sehr deutlich die Zunahme des Haftvermögens mit fallendem Silikat- bzw. Kieselsäuremodul. Darüber hinaus werden auch bei diesem Versuch die den Steinen zugeordneten Funktionen „ansatzfreudig“ (M 1 und MC 1) bzw. „ansatzwidrig“ (M 4) deutlich herausgestellt.

Trotz der allgemein positiven Beurteilung der bisher gehandhabten Prüfmethode muß man bei kritischer Betrachtung Einwände vorbringen, die vor allem in der Feststellung gipfeln, daß die tatsächlich wirksame und wohl auch entscheidende Haftung für einen bestimmten Temperaturbereich nur unter Einhaltung konstanter, praxisnaher Prüftemperaturen ermittelt werden kann. Der bei der Entnahme von glühenden Steinen mit aufgesetzten Zementrohmaterial- oder Klinkerpastillen (Abb. 2) stattfindende Temperaturabfall gewährleistet diese Forderung keinesfalls, und ohne Zweifel werden dabei auch Abschreck- und Kristallisationsvorgänge wirksam, die exakte Aussagen nicht mehr zulassen oder das Resultat zumindest verzerren können. Hiezu kommt, daß keine definitiven Werte erhalten werden, sondern nur empirische Feststellungen mit quasi-objektiven Prozentangaben, die einen Richtwert liefern.

Verbesserte Prüfeinrichtungen

Offensichtlich auf Grund ähnlicher Überlegungen haben sich auch andere Autoren mit diesem Problem auseinandergesetzt und Prüfeinrichtungen konstruiert, die berechtigte Zweifel an den erhaltenen Werten ausschließen sollten.

A. Majdič und H. E. Schwiete (11), (12) konzipierten in Anlehnung an einen Vorschlag der staatlichen Versuchsanstalt in Stockholm (18) zur Prüfung der Haftfestigkeit von Kalkmörteln eine Prüfeinrichtung, die es gestattet, durch Zugversuche die Haftung eines Zementklinkers bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln (Abb. 3). Sie konnten mit Hilfe dieser Apparatur ihre teils theoretischen Betrachtungen über auftretende Schmelzphasen sowie deren Benetzungs- und Adhäsionseigenschaften weitgehend bestätigen. Die von ihnen durchgeführte Prüfung mit zylindrischen Probekörpern, die aus einer Kombination Feuerfestmaterial-Klinker-Feuerfestmaterial bestanden, erfolgte im Temperaturbereich von 800 °C bis 1425 °C, wobei Zugspannungen bis zur Zerstörung angelegt wurden. Es zeigte sich, daß die Haftfestigkeit bei allen untersuchten Steinen (Forste-

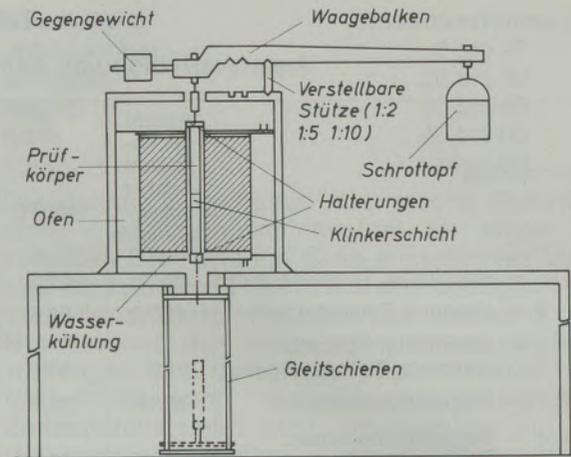


Abb. 3

Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Hafteigenschaften von Zementklinkern nach A. Majdič und H. E. Schwiete (11), (12)

rit-, Magnesit-, Magnesitchrom- und Chrommagnesitsteinen) im Bereich von etwa 1150 °C am größten war. Bei höheren oder niedrigeren Temperaturen ließ sie erheblich nach. Weiters fanden sie, daß die Haftfestigkeit eng mit der Struktur der Steine verknüpft ist und daß bei Magnesitsteinen die Haftung dann herabgesetzt wird, wenn im Klinker alkali- und/oder magnesia-haltige Schmelzphasen auftreten.

Eine ähnliche Einrichtung, welche die Haftung bei konstanter höherer Temperatur abzulesen erlaubt, wurde von D. S. Buist und J. R. Gelsthorpe (15) entwickelt, nur daß hier nicht Zugbeanspruchungen, sondern Schub- und Scherkräfte wirksam wurden. In dieser Apparatur (siehe Abb. 4) konnten gleichzeitig drei Prüfkombinationen getestet werden, wobei auf den Prüfkörper eine Zementklinkerpastille aufgebracht und unter Belastung bei der zu prüfenden Temperatur zehn Stunden gehalten wird. Nach dieser Zeit wird die Belastung gelöst und durch einen Horizontalschub die Haftfestigkeit überprüft. Hinweise bezüglich der Aussagekraft aus diesen Versuchen sind in der zitierten Arbeit nicht zu finden, es wird aber zu-

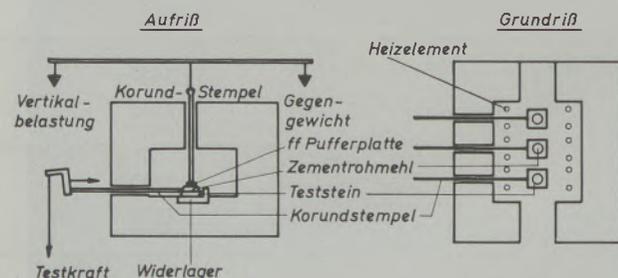


Abb. 4

Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Hafteigenschaften von Zementklinkern nach D. S. Buist und J. R. Gelsthorpe (15)

sammenfassend nach eingehenden mineralogischen Untersuchungen festgestellt, daß Bildung und Haltbarkeit eines Klinkeransatzes von der Entwicklung einer stabilen, kontinuierlichen Reaktionszone im Bereich des Kontaktes abhängig seien. Auch in dieser Arbeit wird auf die Einflüsse der Schmelzphasen des Zementklinkers hingewiesen und ausgeführt, daß diese die Initialreaktion zur Ansatzbildung auslösen. Daraus wird abgeleitet, daß die erste Entwicklung eines Zementansatzes ausschließlich von der Zusammensetzung des Rohmehles und nicht von der des feuerfesten Steines abhängt.

Der Heißbiegefestigkeits-Zementansatztest (HBF-ZAT)

Zur Entwicklung des Tests gaben vor allem die Arbeiten von A. Majdič und H. E. Schwiete (11), (12) den Anstoß. Die Prüfung wird in Analogie zum „hot modulus of rupture“-Test durchgeführt und ist insofern instrumentell von Vorteil, weil es heute praktisch keine Feuerfest-Firmen mehr gibt, die nicht eine derartige Prüfeinrichtung zur Bestimmung von Heißfestigkeitseigenschaften besitzen. Es war naheliegend, mit einer derartigen Apparatur nicht nur feuerfestes Material zu überprüfen. Die Einsatzmöglichkeit dieser Apparatur für den HBF-ZAT ist aber insofern beschränkt, als die Standardausführung dieser Prüfeinrichtung (19) eine zu große Beschickungsöffnung besitzt, die bei Prüfstabwechsel zu unerwünscht hohem Temperaturabfall führt. Eine entsprechende Verkleinerung dieser Öffnung, beispielsweise durch Schamotteziegel, kann eine Abhilfe schaffen. Es stand für die Versuche eine HT-HBF-Einrichtung, wie sie A. Starzacher (20), (21), (22) ausführlich beschrieb, zur Verfügung. Dabei handelt es sich um einen ölbeheizten Ofen mit U-Flammenführung (Abb. 5), dessen Beschickungsöffnung durch Türsteine so verkleinert ist, daß der Temperaturabfall im Prüfraum unbedeutend bleibt. Die Biegevorrichtung besteht aus einem auf den Prüfstab wirkenden Be-

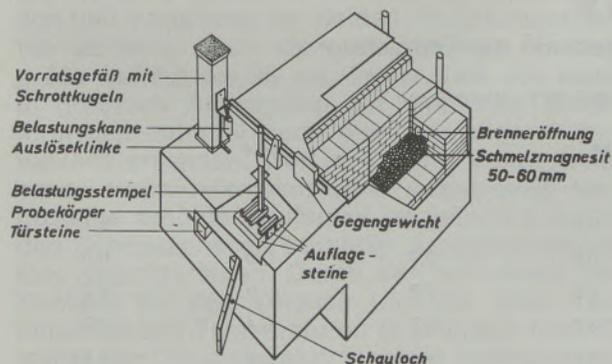


Abb. 5

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

lastungsstempel aus feuerfestem Material, der über ein Hebelsystem durch Auffüllen eines Belastungsgefäßes mit Bleischrott (200 g/sec) eine Laststeigerung bis zum Bruch des Prüfstabes erfährt. Mit Brechen des Stabes wird die Schrottzufuhr automatisch gesperrt.

Als Prüfkombination erschien die zuerst von A. Majdič und H. E. Schwiete (11, S. 99, Bild 13) mit Stäben und zwischengelagertem Zement vorgeschlagene Anordnung als geeignet, um mit dem HBF-ZAT definierte Aussagen über die Haftfähigkeit eines Klinkers zu erhalten. Von Vorteil ist dabei nicht nur die exakte Einhaltung der Temperatur, sondern auch der Erhalt von definierten Festigkeitswerten, die Vergleichsmöglichkeiten zulassen.

Vorbereitung der Prüfkörperkombination (feuerfestes Material – Zement – feuerfestes Material)

Für die Prüfung werden aus einem Stein sechs bis acht Stäbe mit den Abmessungen $25 \times 25 \times 150$ herausgeschnitten, senkrecht in der Mitte zur Längserstreckung durchtrennt, die Schnittflächen gereinigt und an einer der beiden Stabhälften längsseitig eine möglichst durchsichtige, ca. 30 mm vorstehende Wachpapiermanschette aufgeklebt. Im stehenden Zustand werden 6 g normal aufgemahlener Zementklinker eingefüllt, die zweite Stabhälfte ebenfalls mit einem Kleber bis Manschettenhöhe bestrichen, dann in die Manschette eingeführt und auf den eingefüllten Klinker mäßig aufgedrückt, so daß eine stabile, ca. 4 mm starke Klinkerschicht zwischen den beiden Stäben entsteht.

Versuchsdurchführung (siehe Abb. 6): Die sechs bis acht Stäbe werden stehend im HBF-Ofen eingebaut, bei mittlerem Temperaturgradienten von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in oxidierender Ofenatmosphäre auf 1500°C aufgeheizt und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach erfolgtem Einbrennen wird die Temperatur im Prüfraum langsam auf 1330°C gesenkt (Tempe-

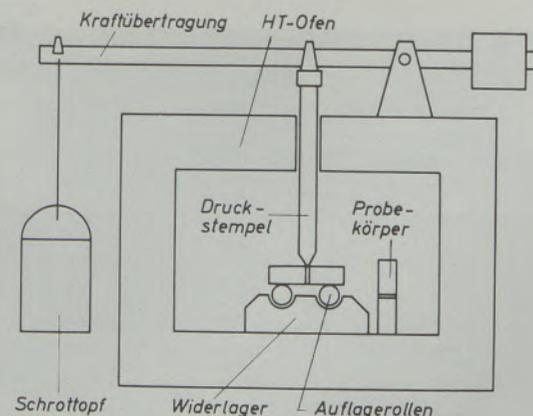


Abb. 6

Prüfeinrichtung für den HBF-ZAT

raturabfall ca. 3 bis 4 °C/min), ein bisher senkrecht stehender Prüfstab auf die Auflagerrollen, die auf einem Widerlager ruhen, gelegt (Auflageabstand 127 mm) und mit Hilfe des Belastungsstempels, der genau auf die Klinkerfüllung drückt, bei 1300 °C bis zum Bruch belastet. Danach wird der nächste Stab aufgelegt und bei 1250 °C abgedrückt usw. bis 900 °C. Prüfungen unter dieser Temperatur werden nicht mehr ausgeführt, da sich ansatzmindernde Reaktionen, wie etwa der $\alpha'(\beta)$ - γ -C₂S-Zerfall, ungünstig auswirken können. Die Prüffolge bei den einzelnen Temperaturen soll nicht zu langsam sein, da sonst der im Temperaturbereich < 1175 °C einsetzende C₃S-Abbau in C₂S und freien CaO (23) die Aussagekraft beeinflussen kann.

Prüfergebnisse:

In Tabelle 3 sind Haftwerte, die mit ein- und demselben Klinker an verschiedenen Steinqualitäten ermittelt wurden, ausgewiesen. Wie daraus ersichtlich, ist bei den Spezialqualitäten auf reiner Magnesitbasis, mit Ausnahme des Schmelzmagnesiasteines M 4, bei relativ hohen Temperaturen eine Haftung erzielbar, während bei den chromerzhaltigen Produkten die Haftung erst bei niedrigeren Temperaturen wirksam wird, d. h., daß der Erstarrungsbeginn der Schmelzphasen bei diesen Qualitäten verzögert ist. Die Heißbiegefestigkeitswerte bestätigen die aus den bisher vorliegenden Versuchen mit Zementrohmehl- und Klinkerpastillen abgeleiteten Ergebnisse, daß die Qualitäten M 1, M 2 und MC 1 diesen Klinker gegenüber ansatzfreudiger sind als MC 3 und M 4. Weiters zeigt sich, daß der von A. Majdič und H. E. Schwiete (11), (12) aufgezeigte Haftungsbereich auch hier vorliegt und die temperaturabhängigen Tendenzen der Ansatzneigung annähernd übereinstimmen. Es scheinen jedoch beim HBF-ZAT die Unterschiede, sofern der untersuchte Klinker vergleichbar ist, etwas deutlicher herauszukommen, was möglicherweise auf die empfindlicher reagierende Biegezugspannung

während des Versuches zurückzuführen ist. Im vorliegenden Fall sind ja bekanntlich Druck- und Zugkräfte wirksam, so daß im übertragenen Sinne von einer Art Kombination der beiden aufgezeigten Verfahren Majdič-Schwiete und Buist-Gelsthorpe gesprochen werden kann.

Mineralogische Untersuchungen

Die bisherigen Ausführungen waren vorwiegend der Versuchsanordnung und den Manipulationen beim HBF-ZAT sowie den daraus abzuleitenden Aussagen gewidmet. Um die Eignung dieser Prüfmethode eingehender studieren zu können, wurden zusätzlich umfangreiche mineralogische Untersuchungen angesetzt, wobei vor allem festgestellt werden sollte, welche Phasen und Gefüge für die Ansatzneigung verantwortlich zeichnen und ob die auftretenden Reaktionsgefüge mit jenen aus der Praxis übereinstimmen. Die Untersuchungen wurden fast ausschließlich im Auflicht vorgenommen, wobei die Erfahrungen, die aus zahlreichen Studien gebrauchter Steine gesammelt wurden, von großem Vorteil waren.

Mikroskopische Untersuchungen gebrauchter Steine zur Feststellung der zwischen feuerfesten Materialien und einwirkendem Zement stattfindenden Wechselwirkungen sind schon in großer Zahl publiziert worden (u. a. (8) bis (10) und (24) bis (30)), und auch Prüfkörper von Laborversuchen wurden auf diese Weise einer näheren Begutachtung unterzogen (z. B. (15)). Gerade derartige Untersuchungen erlauben einen wesentlich besseren Einblick in die Vorgänge während des Betriebsablaufes und führen zu einem umfassenderen Verständnis derselben.

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Mineralparagenesen und Texturverhältnisse im Kontaktbereich der Prüfkörper nach dem HBF-ZAT wurden an jenen Prüfstäben durchgeführt, welche die Werte der Tabelle 3 bei 1100 °C geliefert haben. Bei diesem Versuch ist ein Zementklinker PZ 275 mit den in Tabelle 4 festgehaltenen Kenndaten herangezogen worden. Nach

Tabelle 3

HBF-ZAT Werte in Abhängigkeit von der Temperatur

Prüf- temperatur °C	HBF-ZAT (N/mm ²) auf					
	M 1	M 2	MC 1	MC 3	M 4	MC 4
1250	0,3	0,7	0,0	0,1	0,1	0,1
1200	1,0	4,7	0,0	0,4	0,0	0,0
1150	5,4	4,4	1,2	2,2	n. b.	2,2
1100	5,7	4,2	2,2	2,5	0,4	2,9
1050	12,4	3,9	4,9	1,1	0,4	0,8
900	16,4	3,0	1,8	0,8	2,2	0,4

n. b. = nicht bestimmt

22731

990×

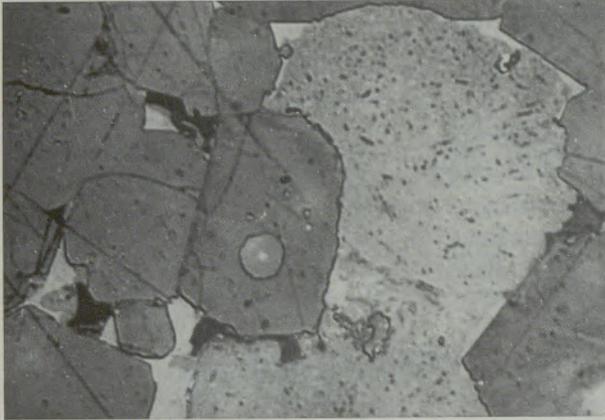


Abb. 8

5 sec. H₂O

C₂S und freien Kalk trat nicht auf, lediglich leichte oberflächliche Korrosionserscheinungen sind zu erkennen. Die mittlere Kristallgröße des C₃S beträgt um 30 μm, was auf Grund der Prüftemperatur zu erwarten war. C₂S ist nach wie vor rundlich ausgebildet, Brownmillerit (C₄AF) und Trikalziumaluminat (C₃A) sind noch gut unterscheidbar (Abb. 8). Glasphasenbildungen waren nicht nachzuweisen. Periklas (MgO) ist praktisch nur in Spuren vorhanden. Die Klinkerschicht ist bei chromerzhaltigen Prüfstäben grünlich gefärbt, wozu bekanntlich schon Spuren von Cr₂O₃ genügen.

Nachdem nachgewiesen werden konnte, daß der Aufbau im Mittelteil der Zementzwischenlage für alle Prüfkörper gleich war und durchaus mit dem Aufbau von Ansätzen aus der Praxis in Einklang stand, sind die Detailuntersuchungen, die nach-

22732

360×



Abb. 9

folgend getrennt für jede Qualität angegeben sind, nur auf die Randzonen der Zementzwischenlage und den Steinkontaktbereich beschränkt worden. Die Reihenfolge der Beschreibung ist so gewählt worden, daß sie mit jener der Tabelle 3 übereinstimmt. Es zeigte sich schon bei der Präparierung der Anschliffe, daß im Falle der Prüfkörperkombination mit M 4 die Klinkereinlage fast keine Haftung besaß und bei den Qualitäten M 1 und M 2 örtlich im Kontaktbereich Zerrieselungserscheinungen (u. v. a. (34) bis (40)) auftreten (Abb. 9). Der Schnitt für den Anschliff ist so gelegt worden, daß stets die Probenmitte erfaßt wurde, um Randeffekte auszuschließen.

Kontaktzone Klinker – M 1

An Hand einer Übersichtsaufnahme (Abb. 10) soll der Kontaktbereich aufgezeigt werden. Die obere Hälfte des Bildes zeigt die Klinkerzwi-

22733

6×



Abb. 10

10 min. H₂O

schenlage, die untere Hälfte den M1-Prüfstab. Durch Langzeitätzung (zehn Minuten mit H₂O) werden einzelne Bereiche schon sehr gut sichtbar, so erkennt man den bei allen Qualitäten im gleichen Aufbau vorliegenden Mittelteil mit der sehr homogenen Verteilung von C₃S und C₂S sowie eine schmale C₂Z-Zone am Kontakt, wie er häufig auch bei gebrauchten Steinen mit anhaftendem Ansatz nachgewiesen werden kann (z. B. auch (8)).

Die Beeinflussung des Klinkers beschränkt sich im wesentlichen auf die C₂S-Zone. Diese ist im Falle des M 1 durchschnittlich 0,7 mm breit. Der Übergang vom normalen Klinkergefüge zum C₂S-Band ist scharf abgegrenzt, der Schmelzphasenanteil nimmt in Richtung Steinkontakt zu, wobei die Vergesellschaftung C₃A und C₄AF sich zugunsten von C₄AF ändert. Nach 0,2 bis 0,3 mm verschwinden C₃A überhaupt und C₄AF wird

22734

510×

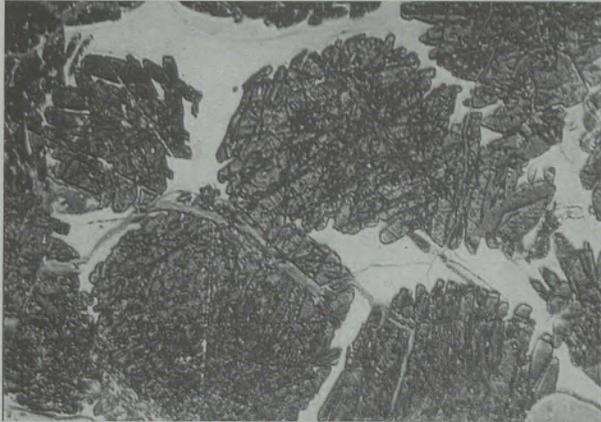


Abb. 11

 $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$

22736

1480×

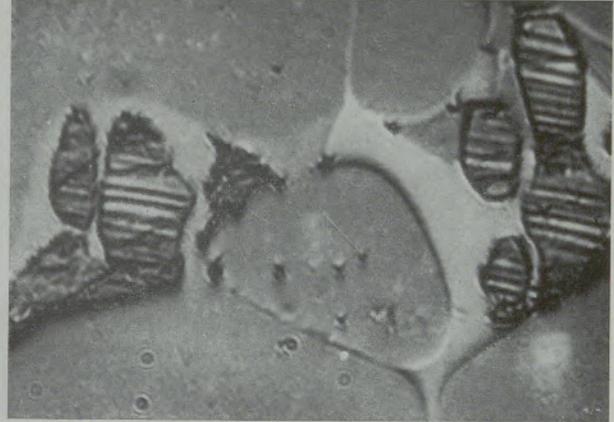


Abb. 13

 $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$

zunehmend Al-ärmer ($\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_2\text{F}$ -Mischkristallreihe). Abb. 11 gibt einen Ausschnitt aus dieser Zone wieder und läßt auch die fiederförmig aufgelockerten C_2S -Ausbildungen erkennen.

Erste Periklasauscheidungen treten etwa ab Mitte der C_2S -Zone auf. Dort, wo der Klinker am M 1 haftet, ist eine Kontaktbildung über $\text{C}_2\text{R}-\text{C}_4\text{AF}$ und z. T. direkt über C_2S zu beobachten (Abb. 12).

Der unmittelbar am Kontakt liegende Steinbereich ist etwas gebleicht, die Periklase zeigen jedoch keine merkbare Veränderung durch Temperatureinwirkung, wie etwa verstärkte Sammelkristallisation. Die für M1-Steine typischen lamellenartigen MR-Entmischungen (Abbildung 17) sind jedoch völlig verschwunden. In den Zwickeln zwischen den Periklasen treten bis ca. 2 mm Tiefe fast ausschließlich $\text{C}_2\text{R}-\text{C}_4\text{AF}$ und C_2S auf (Abb. 13). In 2 bis 3 mm ist lokal Monokalziumaluminat (CA) zu beobachten (Abb. 14) und ab 3 mm eutektoide C_2S -MA-Spinellausscheidungen mit C_2R (Abb. 15). Ca. 5 bis 6 mm entfernt vom Kontakt folgt eine schmale Merwinitzzone (C_3MS_2) und danach Monticellit (CMS), die signifikanten MA-Spinellnester in den

22737

990×



Abb. 14

22738

990×

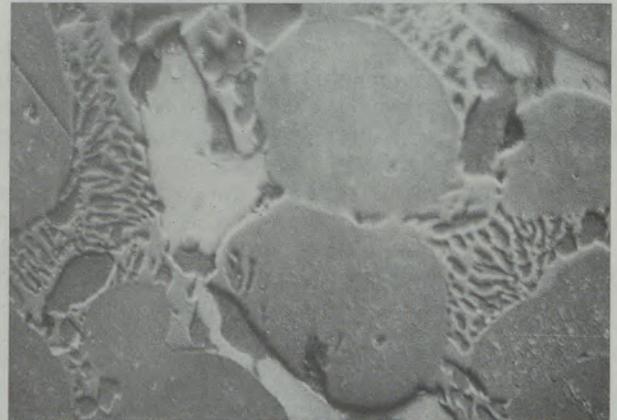


Abb. 15

22735

510×

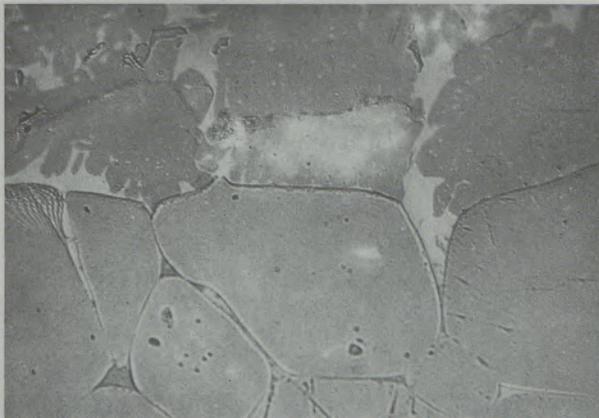


Abb. 12

Zwickeln sowie die leistenförmigen MR-Entmischungen in den Periklasen (Abb. 16, 17). Ab 7 mm kann erstmals Forsterit (M_2S) nachgewiesen werden und von 10 mm an liegt Normalgefüge mit einem M_2S -CMS(Monticellit)-Anteil entsprechend einem CaO/SiO_2 -Verhältnis von 0,6 vor.

22739

510×

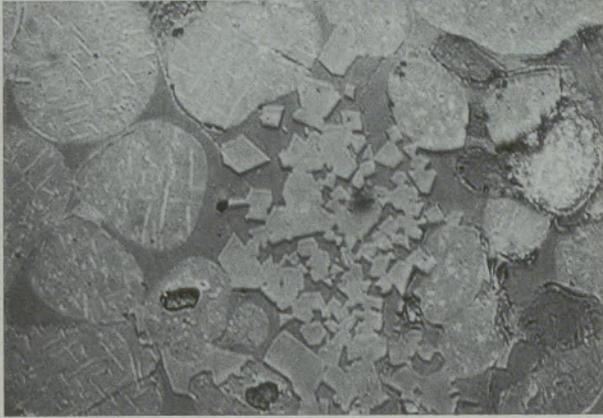


Abb. 16

22741

510×

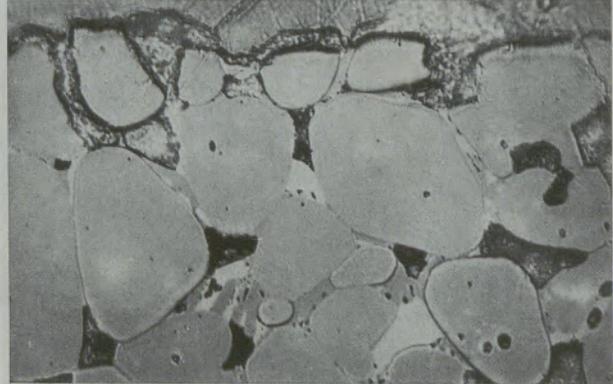


Abb. 18

HNO₃

22740

690×



Abb. 17

H₂SO₄

Kontaktzone Klinker – M 2

Allgemein entspricht die Abfolge vom Mittelteil der Zementzwischenlage über C₂S-Zone zu Steingefüge jener des M 1. Die C₂S-Zone ist 0,5 mm breit, die C₂S-Kristalle sind vorwiegend rundlich ausgebildet. Wiederum ist eine Zunahme der Schmelzphasen zu beobachten, nur daß hier nicht C₄AF, sondern C₃A überwiegt. Im Stein ist zwickelfüllend zuerst C₂S neben CA und etwas C₄AF vorherrschend (Abb. 18), und ab 0,5 bis 1 mm kam es zur Ausbildung eutektoider Gefügebilder von C₂S und MA-Spinell, wie im Falle des M 1. Von 1 bis 4 mm reicht die C₃MS₂-Zone mit allmählichem Auftreten von MA-Spinellnestern und ab 6 mm ist das Normalsteingefüge mit einem CaO/SiO₂-Verhältnis von 0,5 erreicht.

Kontaktzone Klinker – MC 1

Nach Langzeitätzung läßt sich aus der Übersichtsaufnahme (Abb. 19) (zehn Minuten H₂O) wiederum sehr schön die Verteilung der einzelnen Zonen (unbeeinflusster Mittelteil der Zementeinlage, C₂S-Band und Steinteil) ableiten. Die

Klinkereinlage ist auf Grund des Chromgehaltes des Steines während des Versuches grünlich verfärbt worden. Das C₂S-Band ist etwas breiter als bei den beiden zuvor besprochenen Qualitäten (0,9 mm), die C₂S-Kristalle haben andersartige Ausbildung als bei M 1 und M 2. Während sie dort rundlich waren, liegen bei MC 1 amöboide Formen vor (Abb. 20).

Die Schmelzphasen in der C₂S-Zone bestehen

22744

6×

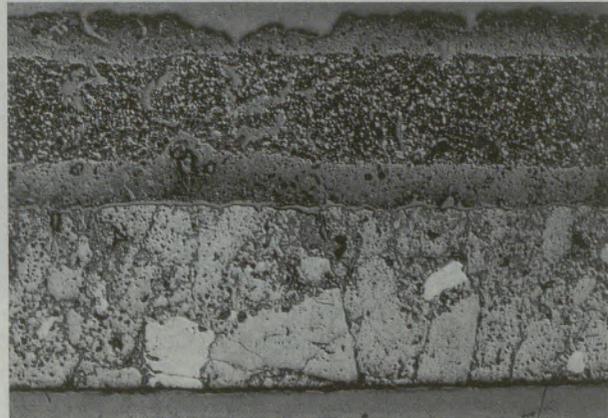


Abb. 19

10 min. H₂O

22745

510×

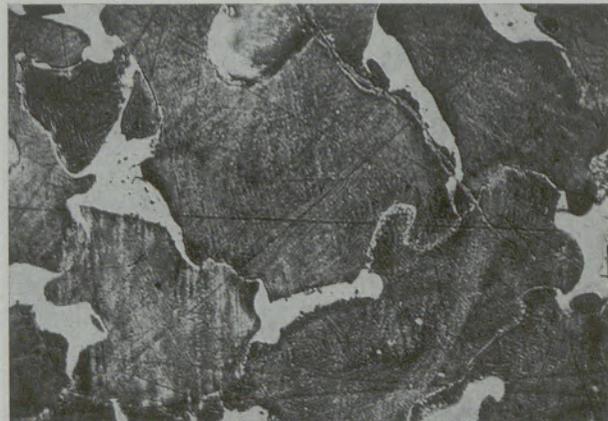


Abb. 20

10 min. H₂O

fast ausschließlich aus C_4AF-C_2R , und nur am Übergang vom Normalklinker zum C_2S -Band kann noch etwas C_3A beobachtet werden. In den Schmelzphasen kam es zur Ausscheidung von Periklasdendriten, wobei die gesamte Zone MgO zeigt.

Bei dieser Prüfkörperkombination fällt der poröse

Steinkontakt auf. Am Kontakt sind etwa 2 mm des Steingefüges, insbesondere im Mehlbereich, aufgelockert. Außerdem wurden die Periklase des Kontaktes stärker beansprucht, was sich durch Porenbildung und Auffüllung derselben dokumentiert. Diese Abbauart erfaßt ca. 2 mm – also konformgehend mit der Auflockerungszone – und wird offensichtlich von den MR-Entmischungen der Periklase ausgelöst. Es scheint dabei eindiffundierendes CaO die MR-Spinelle in C_2R umzubauen, und gleichzeitig eindringende SiO_2 -Anteile geben zu C_2S -Bildung Anlaß (Abb. 21 bis 23).

Die Kontaktbildungen zwischen Klinkeransatz und Stein gehen wiederum sowohl über C_2S als auch über C_2R , nur daß im Falle des chromerzhaltigen Steines in C_2R zusätzlich Cr_2O_3 mit eingebaut wird. Gerade bei dieser Probe ist besonders schön das Eindringen von C_2S -Kristallen in den Steinverband und deren Verankerung abzulesen (Abb. 24). Zwickelfüllend zwischen den Periklasen ist vorerst nur C_2R und C_2S zu finden (Abb. 25). Die ursprünglichen Chromerzkörner werden entweder zu C_2R abgebaut oder es kommt zur Ausbildung von eutektischen Gefügen zwischen C_2S und Chromspinellen (Ab-

22746

180×

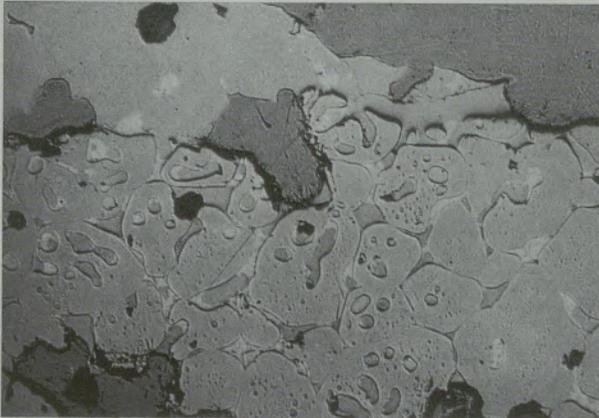


Abb. 21

22749

510×

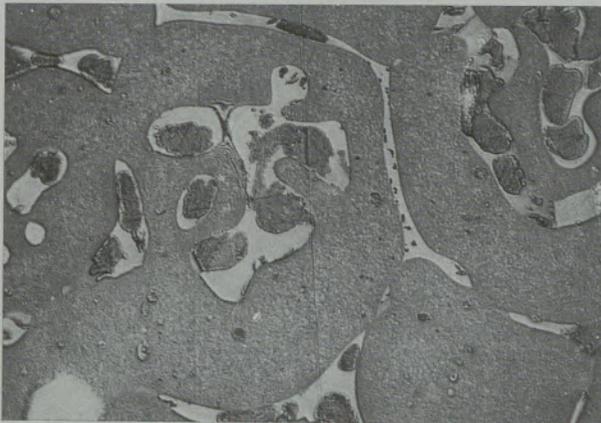


Abb. 22

22747

510×

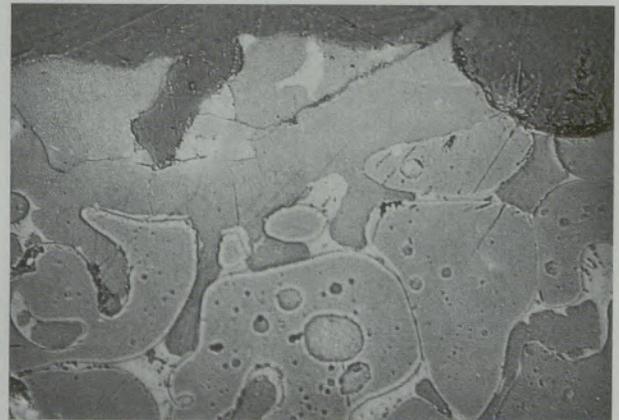


Abb. 24

22750

360×

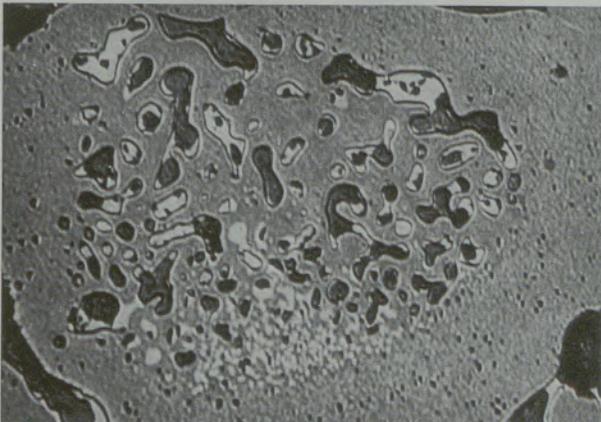


Abb. 23

22748

1480×

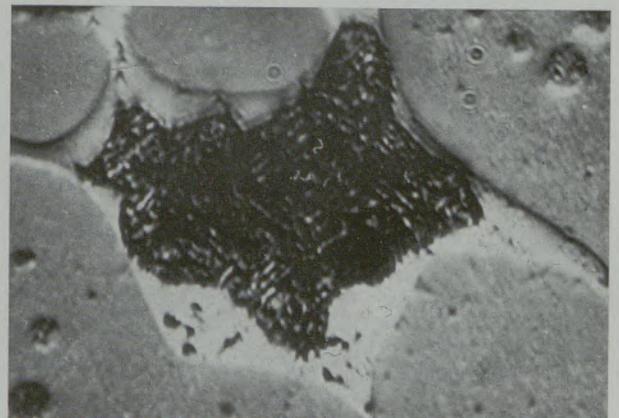


Abb. 25

 $(NH_4)_2Sx$

bildung 26) in Analogie zu den MA-Spinellen des M1.

Von 5 bis 7 mm reicht die C_3MS_2 -Zone und ab 10 mm ist das Normalgefüge mit C_2S und M_2S entsprechend einem CaO/SiO_2 -Verhältnis von 0,5 vorzufinden. Die Periklase der C_3MS_2 -Zone zeigen oberflächlich häufig Sekundärspinellbildungen (Abb. 27).

22751

510×

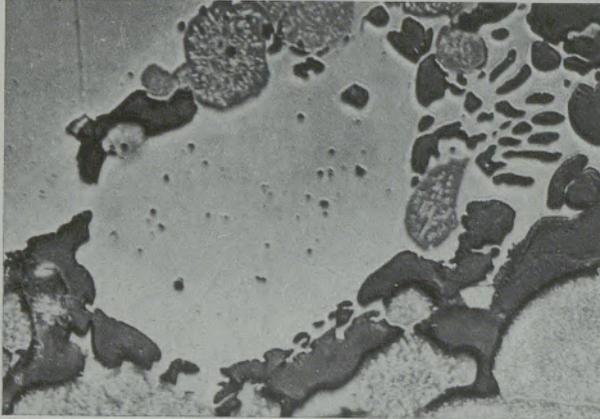


Abb. 26

22752

760×

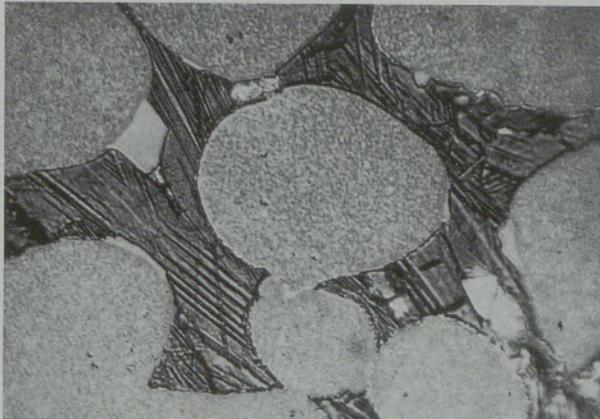


Abb. 27

 HNO_3

Kontaktzone Klinker – MC 3

Schon aus der Übersichtsaufnahme (Abb. 28) kann ermittelt werden, daß die C_2S -Zone etwas breiter als bisher beschrieben ist, und außerdem zeigt sich deutlich die kontaktseitige Zunahme der Porosität im Mehlbereich des Steines, die ausgeprägter als beim MC1 ist. Es bildete sich aber nicht nur ein schmaler poröser Bereich im Stein, sondern auch die kontaktierende C_2S -Zone weist große Porenbildungen auf (Abb. 29, hellgrau = Poren). Die C_2S -Kristalle sind polysynthetisch verzwilligt und ausgeprägt amöboid ausgebildet. Die Breite der Zone liegt um 1 mm. Der Anteil an MgO ist geringer als im Falle des MC1.

Im für die Untersuchung erfaßten Schlibfbereich

22754

6×

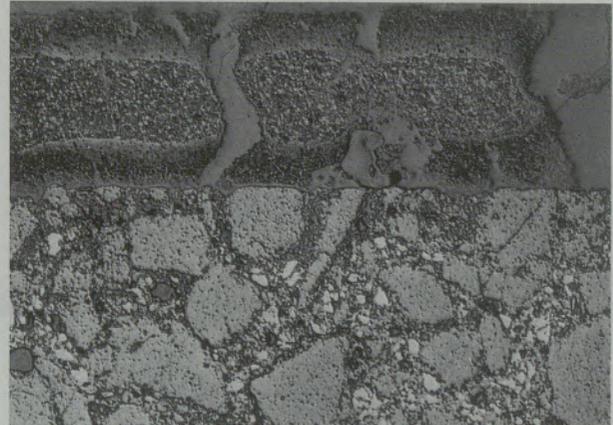


Abb. 28

10 min. H_2O

22755

510×



Abb. 29

 $(NH_4)_2Sx$

22756

760×

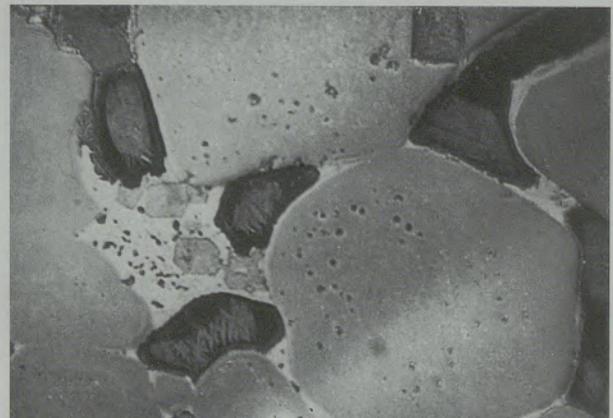


Abb. 30

10 min. H_2O

konnten keine direkten Kontakte des Klinkers mit dem Steingefüge festgestellt werden. In den ersten beiden Millimetern sind die Chromerkörner völlig zu C_2R abgebaut worden, welche mit C_2S vergesellschaftet sind. Lokal tritt eine weitere, nicht näher bestimmbare Phase auf (Abb. 30), die annähernd eigengestaltig in C_2R eingelagert ist (hellgrau). C_2S weist fast durchwegs Modifikationsänderungen auf (Abb. 30 –

dunkle, rundliche Kristalle mit hellem, zwillingslamelliern Kern).

Die Einwirkungstiefe der durch die Kontaktreaktionen hervorgerufenen Veränderungen im Steingefüge kann nicht abgegrenzt werden, da schon ursprünglich C_2S und C_2R im Stein vorgelegen hat.

Kontaktzone Klinker – M 4

Bei dieser Prüfkörperkombination bildete sich während des Versuches keine C_2S -Zone. Die Übersichtsaufnahme (Abb. 31), aufgenommen nach Langzeitätzung (zehn Minuten H_2O), zeigt eine homogen aufgebaute Zementklinkereinlage ohne Kontakt mit dem Stein. Es kam in Kontaktnähe zu keinerlei Anreicherungen von Schmelzphasen und auch keine MgO -Diffusion konnte ermittelt werden, so daß die Klinkerzwischenlage nach dem Versuch praktisch unbeeinflusst erscheint.

Unter dem Mikroskop konnte bei den relativ großen Periklasen der Schmelzmagnesiakörner

22758

6×

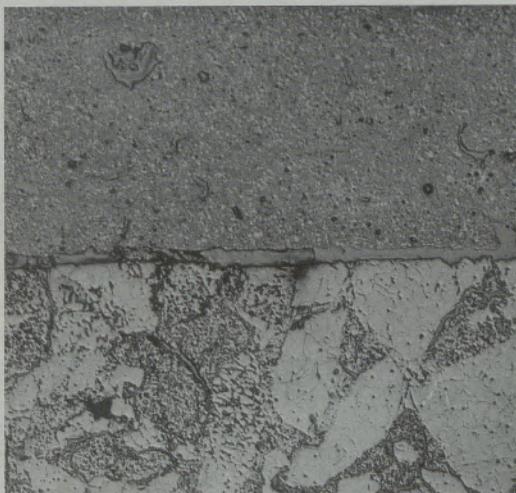


Abb. 31

10 min. H_2O

22759

180×

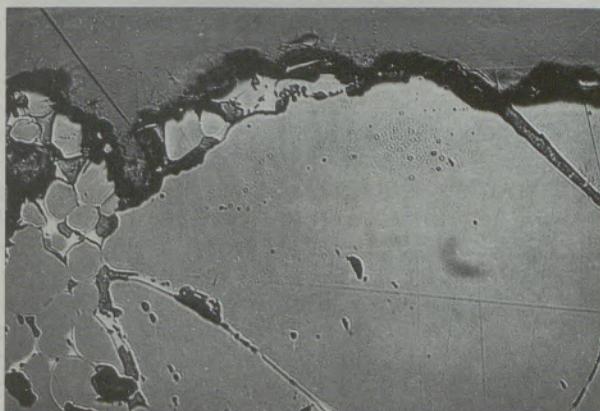


Abb. 32

22760

510×

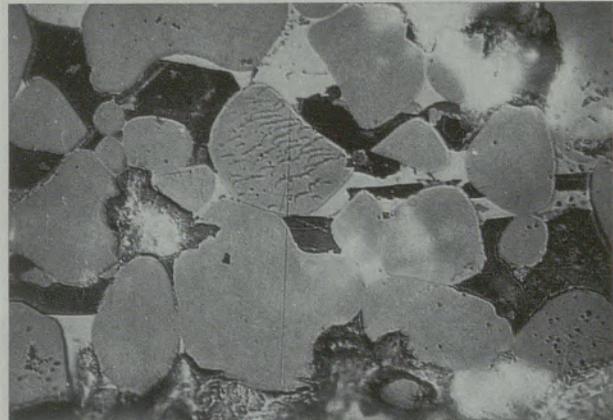


Abb. 33

10 min. H_2O

17534

760×

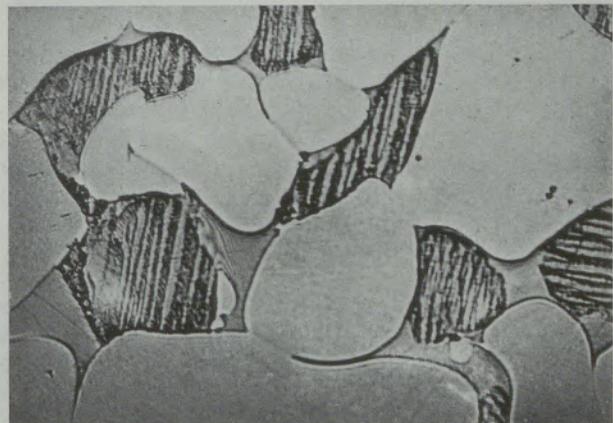


Abb. 34

 $(NH_4)_2S_x$

kein Hinweis auf ein Anhaften von Klinkerphasen gefunden werden (Abb. 32), lediglich der Mehlbereich läßt vorangegangene Wechselwirkungen erkennen, die in den ersten Zehntelmillimetern zu C_3S -Bildungen und akzessorischem Auftreten von C_3A (Abb. 33) neben den Hauptkomponenten C_2S und C_2R führten.

Ab 3 mm tritt C_3MS_2 auf. Die für Schmelzmagnesia typische Ausbildung einseitig ausgerichteter, polysynthetischer Verzwilligung (Abb. 34) gestattet ein ungefähres Ansprechen der Einflußtiefe vom Klinker her, da kontaktnahe C_2S -Kristalle als Durchwachsungszwillinge vorliegen. Demnach wären 3 bis maximal 5 mm beeinflusst.

Kontaktzone Klinker – MC 4

Die beiden Übersichtsaufnahmen (Abb. 35 und 36) zeigen die Klinkerzwischenlage vor und nach der Langzeitätzung mit Wasser (zehn Minuten). Die Zonenabfolge, die ohne Ätzung nicht abgelesen werden kann, ist nach Ätzung deutlich sichtbar.

22761

6×

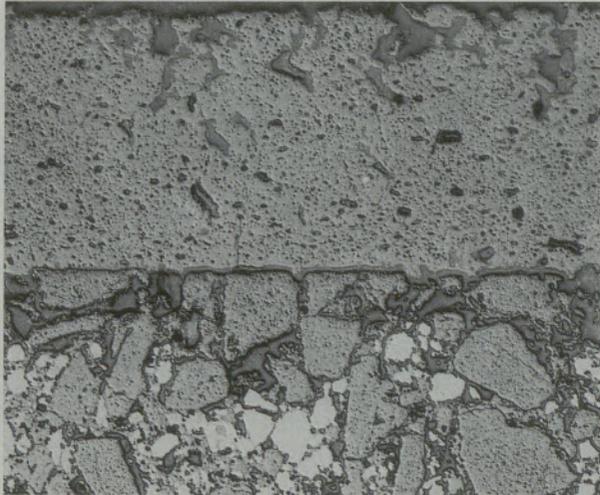


Abb. 35

22762

6×



Abb. 36

10 min. H₂O

Die C₂S-Zone hebt sich sehr gut vom homogenen Mittelteil des Klinkers ab und ist, verglichen mit den bisher beschriebenen Prüfkörperkombinationen, am stärksten ausgeprägt. Die Breite der Zone beträgt ca. 1,2 mm. Die Ausbildung der C₂S-Kristalle entspricht etwa jener vom Kontakt mit MC 1, also amöboid mit einzelnen Poren. Zwickelfüllend ist ausschließlich C₂R zu finden. Außerdem liegen im Verband feinste MgO-Ausscheidungen vor (Abb. 37), die in dendritischer Form im gesamten Klinker (Abb. 38), also auch im Mittelteil, zu finden sind (einzige Ausnahme gegenüber allen anderen Prüfkörperkombinationen). In Kontaktnähe zum Stein treten in der C₂S-Zone starke Rißbildungen auf (Abb. 39).

Am Übergang zum Stein kristallisierten am Rand der C₂S-Zone noch zwei nicht näher bestimmbare Phasen aus, und zwar eine hellgraue, teils nadelige Verbindung, deren Resträume noch von einer dunkelgrauen Phase erfüllt werden (Abb. 40).

Die hellgraue Phase zeigt mit HNO₃ Strukturätzung sowie eine intensive Farbätzung mit fünfprozentiger Al(NO₃)₃. Die Polierhärte ist etwas geringer als von C₂S und das Reflexionsvermögen schwächer als von Periklas.

Der chemisch gebundene Stein (Phosphatbindung, siehe (41)) weist im Kontaktbereich die stärkste Porosität von allen untersuchten Qualitäten auf. Dies ist schon sehr deutlich aus den Übersichtsaufnahmen ersichtlich. Die Chromerzkörner sind bis 2 mm Tiefe weitgehend abgebaut. Die Haftung zwischen Klinker und Periklasen des Steines wird durch C₂R und teilweise Nagelschmidtit (C₇S₂P) bewirkt (Abb. 41). Alle Periklase in dieser Zone sind entmischungsfrei. Ab etwa 0,5 mm treten erste Chromerzrelikte auf. Eine Abgrenzung des tatsächlich vom Klinker beeinflussten Steinbereiches war auch in diesem Falle nicht möglich.

Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Die Überprüfung der Einsatzmöglichkeit eines Ansatztestes in Anlehnung an das Verfahren zur Ermittlung der Heißbiegefestigkeit (HBF-ZAT), welche durch mikroskopische Untersuchungen der dabei stattfindenden Wechselwirkungen zwischen Zementklinker und feuerfestem Material erleichtert wurde, zeigte, daß die gewählte Prüfkörperkombination feuerfestes Material – Zementklinker – feuerfestes Material (Stababmessung 25 × 25 × 150 mm) mit einer Klinkerzwischenlage von 4 mm für die zu erwartenden Aussagen geeignet war. Es konnte der Beweis erbracht werden, daß selbst bei fehlendem Temperaturgefälle der Praxis gleichzusetzende Phasen innerhalb des Klinkers und des Steines auftreten. Der Ansatztest liefert durchaus reproduzierbare Richtwerte für die Praxis.

Nach den mikroskopischen Untersuchungen ist einer der Hauptfaktoren für die im Kontaktbereich wirksam werdenden und die Haftung beeinflussenden Reaktionen der hohe Kalkgehalt des Klinkers. Die in den geprüften Steinen vorliegenden Spinelle (MA-, M(F, Cr)-Spinelle oder Chromerz) werden während der ablaufenden Wechselwirkung instabil, wodurch einerseits eutektoide Gefüge mit C₂S entstehen, andererseits Mischkristallglieder von Dikalziumferrit bis Brownmillerit zur Ausscheidung gelangen. Ist das Eisenangebot in der Kontaktzone vermindert, dann können intermediäre Verbindungen des Zweistoffsystems CaO-Al₂O₃ wie etwa CA gebildet werden. Darüber hinaus läßt auch das CaO/SiO₂-Verhältnis im Stein eine Beeinflussung des Anteiles an Schmelzphasen zu. Die Kontaktzone im Stein weist also zwickelfüllend zwischen den Periklasen vorwiegend C₂R-C₄AF-Mischkristalle und C₂S auf, jedoch kann diese Mineralvergesellschaftung je nach eingesetzter Steinqualität variieren und C₃S, C₄AF, C₃A oder/und CA beinhalten. Die zu die-

22765

760×

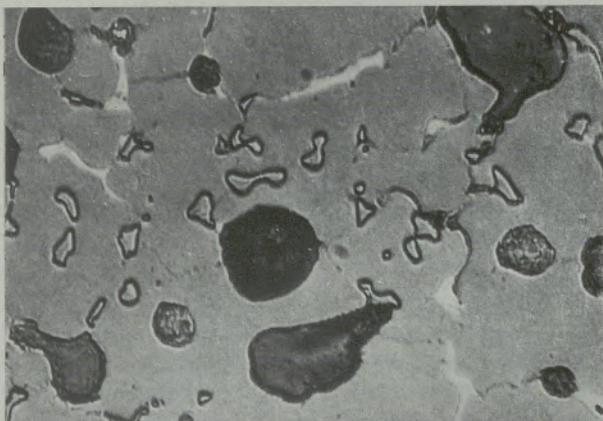


Abb. 37

22768

990×

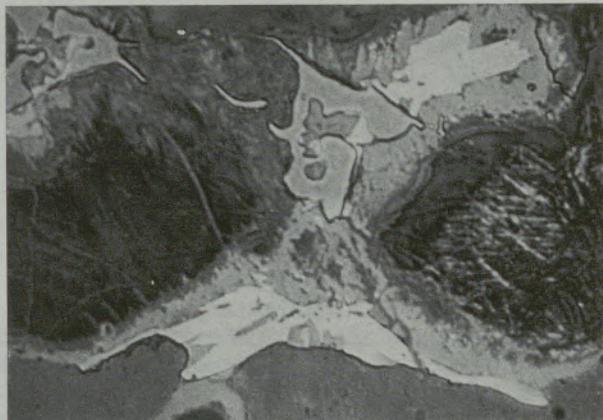


Abb. 40

HNO₃

22763

360×

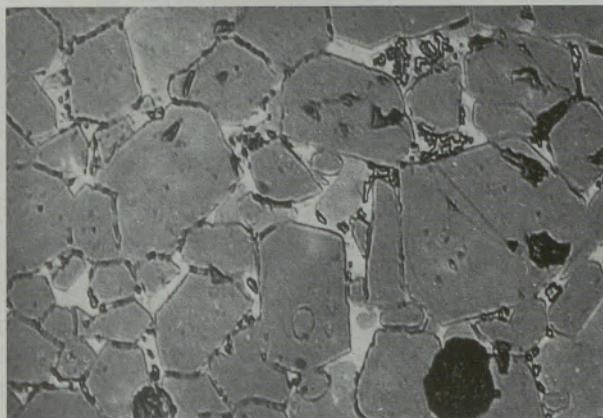


Abb. 38

22769

510×

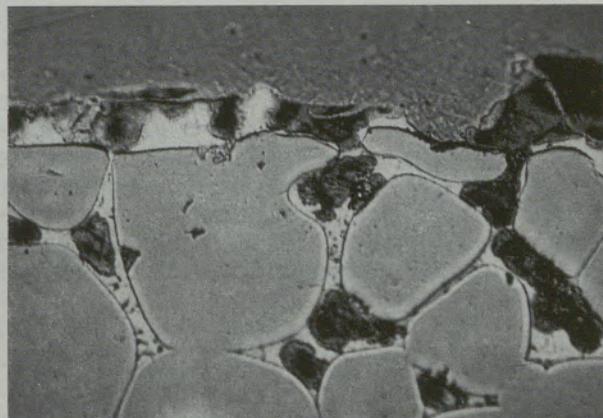


Abb. 41

HNO₃

22766

360×

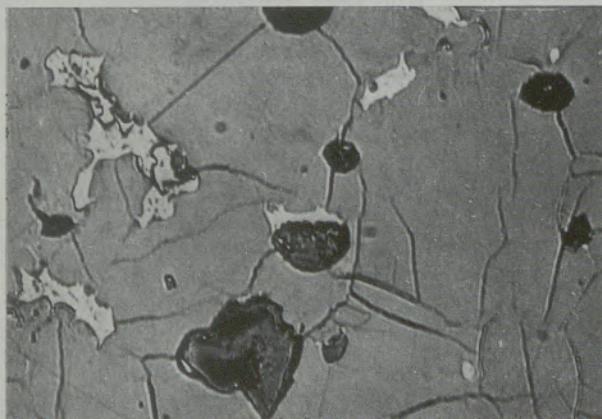


Abb. 39

ser Mineralparagenese führenden Reaktionen bewirken mitunter die Bildung poröser Kontaktzonen, wobei chromerzhaltige Qualitäten stärker dazu neigen.

Gegenüber den im Stein auftretenden Veränderungen findet man unter den gegebenen Versuchsbedingungen an ein und demselben Klin-

ker (PZ 275) fast stets eine nur relativ schmale Beeinflussungszone durch den Stein, und es können je nach Steinqualität schon differenzierbare Unterschiede abgelesen werden. Der Mittelteil der Zementklinkereinlage wird praktisch nicht beeinflusst und zeigt ein Gefüge, wie es auch von Klinkeransätzen aus der Praxis geläufig ist. In der Kontaktzone bildet sich ebenfalls in Analogie zur Praxis häufig ein C₂S-Saum. Die Breite des Saumes, der Anteil der darin enthaltenen Schmelzphasen und deren Abfolge in Abhängigkeit von der Entfernung vom Kontakt spiegeln Beeinflussungsfaktoren wider, die durch unterschiedliche Steinqualitäten gesteuert werden, schon deshalb, weil die Schmelzphasenanteile in dieser Zone in gewissem Ausmaß von den steineigenen Komponenten beeinflusst werden. Hiezu gehört auch das Eindiffundieren von MgO in den Klinker.

Außerdem ist anzuführen, daß die Ausbildung der C₂S-Kristalle im Kontaktsaum von der Steinqualität beeinflusst wird. Im Falle der chromerzhaltigen Steine tritt amöboide Ausbildung auf gegenüber ausschließlich rundlicher C₂S-Kristalle bei Kontakt mit reinen Magnesitqualitäten.

Die mikroskopische Untersuchung der Kontaktnaht läßt die Haftungswirkung einzelner Komponenten eruieren, wobei nachgewiesen werden konnte, daß insbesondere C_2R hervorsteicht, welches als Auffüllung vorhandener freier Räume wirkt. Auch C_2S verankert sich oft ausgezeichnet mit dem Steingefüge.

Die detaillierte Untersuchung verschiedener, speziell für die Zementindustrie entwickelter Steinqualitäten ließ auf Grund der mikroskopisch festgestellten Kontaktreaktionen, die während des HBF-ZAT auftraten, eine Erklärung der nach den Hafteigenschaften aufgestellten Reihung zu. Es zeigte sich beim Ansatztest, daß Magnesit-Spezialsteine wie M 1 bzw. M 2 Qualitäten sind, die schon bei höheren Temperaturen (1250 °C) eine deutliche Haftung erkennen lassen, wohingegen der nach Praxisergebnissen ebenfalls ansatzfreudige, chromerzhaltige MC 1 erst bei niedrigeren Temperaturen (ab 1150 °C) Haftungstendenzen bewirkt. Die Ansatzneigung des beim Versuch verwendeten Portlandzementklinkers war bei den beiden anderen chromerzhaltigen Qualitäten MC 3 und MC 4 deutlich schlechter, und der nach der bisherigen Erfahrung ansatzwidrige M 4 zeigte sehr schlechte und unregelmäßige Haftungseigenschaften. Die mikroskopisch nachgewiesenen Mineralparagenesen, besonders im Kontaktbereich, gestatten Rückschlüsse auf die Ursachen des unterschiedlichen Haftungsverhaltens.

Am M 4 waren nach dem Versuch die geringsten Wechselwirkungen nachzuweisen. Die Schmelzphasenanteile waren gering und ohne Haftungstendenzen, es bildete sich kein C_2S -Saum im Kontaktbereich der Zementklinkerzwischenlage zum Stein, und die gerade noch feststellbare Beeinflussung des Steingefüges reichte bis maximal 5 mm.

Bei M 2 und M 1, die in bezug auf die einwirkenden Reaktionen einander sehr ähnlich sind, scheint für M 2 im erfaßten Temperaturgebiet (1100 °C) der Schmelzphasenanteil geringer gewesen zu sein, wohl eine Folge des vermindernden Fe-Gehaltes im Stein. Die sich im Klinker bei Kontakt mit M 2 bildende C_2S -Zone ist 0,5 mm breit, und es erfolgte eine MgO-Diffusion bis 0,3 mm. Das Steingefüge wurde bis maximal 6 mm Tiefe beeinflußt. Beim M 1 ist der C_2S -Saum 0,7 mm breit, MgO diffundierte bis 0,4 mm, und die Wechselwirkungen im Stein reichen bis maximal 10 mm.

So wie sich die beiden Magnesitsteine ähneln, hat man auch bei den chromerzhaltigen Qualitäten MC 1, MC 3 und MC 4 vergleichbare

Kontaktwirkungen, wobei diese wesentlich ausgeprägter sind als bei M 1 und M 2. Die Ursache hierfür ist wohl im erhöhten Anteil sich gegenseitig beeinflussender Schmelzphasen zu suchen. Der MC 1 zeigt im Klinker eine 0,9 mm breite C_2S -Zone, der MC 3 eine solche von 1,0 mm und beim MC 4 ist sie sogar 1,2 mm breit. Das MgO diffundiert beim MC 1 bis 0,9 mm in den Klinker, beim MC 3 bis 1,0 mm und beim MC 4 wird die gesamte Zementklinkereinlage durchdrungen.

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß offensichtlich chromerzhaltige Produkte bei höheren Temperaturen in Kontakt mit bestimmten Klinkern vermehrte Schmelzphasenanteile bilden können, wodurch die Haftungseigenschaften für diese Klinker in höheren Temperaturbereichen negativ beeinflußt werden. Da die Einflußgrößen der Haftung von Klinker zu Klinker sehr unterschiedlich sind und die einzelnen Faktoren (u. a. Viskosität der Schmelzphasen, Benetzbarkeit der Steinkomponenten, Mineralparagenesen und chemischer Aufbau der Klinker, insbesondere der Anteil an Alkalien oder auch MgO, Moduli etc.) in ihrer Summationswirkung oft unerklärliche Abweichungen vom erwarteten Verhalten mit sich bringen, wird es kaum möglich sein, eine einfache Faustregel für die Beurteilung erwünschter Ansatzneigung aufzustellen. Es haben die bisherigen Erfahrungen vielmehr gezeigt, daß es unerläßlich ist, jeden Klinker und mit ihm das zugehörige Rohmehl detailliert zu untersuchen, wobei gerade mineralogische Überprüfungen von wertvoller Aussagekraft sind. Zur Unterstützung derartiger Aussagen sind Prüfverfahren zur Feststellung der Ansatzneigung von Vorteil. Mit dem HBF-Zementansatztest steht eine einfache Prüfmethode zur Verfügung, die gerade im Hinblick auf die rasante Entwicklung in Richtung Großraumöfen, Einsatz von Öl und Erdgas als Befeuerungsmaterial, Einwirken von überhöhten Temperaturen u. ä. m. rasche Beurteilungen in reproduzierbarer Form zuläßt. Mit Hilfe dieser Methode wird es auch möglich sein, Studien an feuerfestem Material unterschiedlichen Aufbaues (Kornaufbau, Zusammensetzung der Komponenten) und damit bedingter wechselnder physiko-chemischer Eigenschaften zur Ermittlung optimaler Resultate bezüglich der Ansatzbildung durchzuführen. Es steht jedoch außer Zweifel, daß selbst bei Kenntnis optimaler Bedingungen für die Praxis letztlich das Endprodukt, der Zement, entscheidend ist, und damit wird auf diesem Sektor wohl nie eine Normaussage, die überall Gültigkeit besitzt, möglich sein.

Zusammenfassung

Aus der Praxis ist bekannt, daß zur Haltbarkeitssteigerung feuerfester Auskleidungen in Zementrotieröfen die Erzielung eines gewissen Ansatzes vorteilhaft ist. Der Fragenkomplex „Ansatz“ beschäftigt nicht nur Zementfachleute, sondern

auch Hersteller feuerfesten Materials, was in zahlreichen Publikationen seinen Niederschlag fand. Daraus geht hervor, daß bei der Ansatzbildung eine so große Zahl von Faktoren einwirkt, daß eine Faustregel zur einfachen Be-

urteilung kaum gefunden werden kann. Prüfmethoden zur Ermittlung der Hafteigenschaften sind zur Erleichterung konkreter Aussagen schon entwickelt worden. Im vorliegenden Beitrag wird eine neue derartige Prüfmethode vorgestellt, die eine einfache Handhabung bei guter Reproduzierbarkeit bietet. Sie wurde in Anlehnung an die Heißbiegefestigkeitsprüfung feuerfester Materialien (hot modulus of rupture) konzipiert und kann im selben Prüffaggregat durchgeführt werden. Die Prüfmethode wurde als Heißbiegefestigkeits-Zementansatztest, kurz HBF-ZAT, bezeichnet. Durch detaillierte mineralogische Untersuchungen ist nachgewiesen worden, daß dieser Test zur Ermittlung von Richtwerten für die Praxis sehr gut geeignet ist. Es konnte außerdem festgestellt werden, daß es notwendig ist, jeden Klinker getrennt bezüglich

seiner Hafteigenschaften auf verschiedenen feuerfesten Produkten zu prüfen, wobei mikroskopische Untersuchungen einen wertvollen Einblick gewährleisten. Die Besprechung von Prüfergebnissen an für die Zementindustrie entwickelten Radentheiner Steinqualitäten gibt einen Einblick in die möglichen Schlußfolgerungen. Nach den Ergebnissen zeigt sich, daß auch in Zukunft unter dem Gesichtswinkel der Praxis, die verständlicher Weise dem Endprodukt Zement ihre ganze Aufmerksamkeit widmet, optimale, von der Theorie her abgeleitete Verhältnisse zur Erzielung eines erwünschten Ansatzes nicht eingehalten werden können. Es wird stets notwendig sein, jeden Klinker und jedes Rohmehl getrennt zu untersuchen und zu beurteilen.

Summary

Practical experience proved that it is advantageous to achieve a certain clinker coating to increase the life time of refractory lining in cement rotary kilns. The question "coating" not only engages experts of the cement industry but also producers of refractory material and has already been discussed in numerous publications previously. From this fact it can be derived that a great number of factors are decisive for the coating formation that it is hardly possible to find a common clue for a simple evaluation.

Testing methods for the determination of the adhesion properties have already been developed to simplify a concrete statement. In this contribution a new testing method of this kind is presented, being simple in application and it can be adapted easily. This new method was conceived in compliance with the test of hot modulus of rupture for refractory material and

can be carried out with the same facilities. It was designed as hot modulus of rupture-cement adhesion test, called in short HBF-ZAT. Detailed mineralogical investigations showed that this testing is most suitable for the determination of standard values in practical application. Besides it was stated that it is required to test each clinker separately with regard to adhesion properties on various refractory material whereby microscopic examinations are valuable. The discussion on brick qualities as they have been developed by Radenthein for the cement industry gives an outlook on possible conclusions taken in this relation. The results proved that from the point of practical application optimal situations which are derived from the theory for obtaining the desired clinker coating can also in future not be followed up. It always will be necessary to test and judge each clinker and each raw mix separately.

Résumé

L'expérience pratique nous a montré que la formation de garnissages dans certaines proportions était favorable à l'accroissement de durée de vie des revêtements réfractaires des fours rotatifs de cimenterie. L'ensemble de problèmes concernant « les garnissages » préoccupe non seulement les spécialistes de la cimenterie mais aussi les fabricants de produits réfractaires, ainsi qu'en font foi les nombreuses publications parues sur ce sujet. Il en résulte que le nombre de facteurs mis en jeu lors de la formation de garnissages est si grand, qu'il est pratiquement impossible de découvrir une règle directrice permettant de l'expliquer d'une manière simple. Des méthodes d'essai pour déterminer les propriétés d'adhérence ont déjà été mises au point pour faciliter certaines indications concrètes. On décrit, dans le présent travail, une nouvelle méthode d'essai de ce genre dont l'application est simple et qui donne des résultats repro-

ductibles. Cette méthode a été conçue sur le modèle de l'essai de résistance à la flexion à chaud de produits réfractaires (hot modulus of rupture) et elle peut être appliquée avec la même installation. Cette méthode d'essai a été appelée « essai de résistance à la flexion à chaud de garnissages de fours de cimenterie ». On a prouvé, au moyen d'examen minéralogiques détaillés, que cet essai convient très bien à l'obtention de résultats orientatifs pour la pratique. De plus, on a pu établir, qu'il est nécessaire de soumettre chaque clinker séparément à des essais déterminant son pouvoir d'adhésion sur divers produits réfractaires, essais au cours desquels les examens microscopiques donnent des renseignements à ne pas négliger. La discussion des caractéristiques des types de réfractaires mis au point pour la cimenterie par les usines de Radenthein, donne des indications sur les conclusions que l'on peut tirer de tels

essais. D'après les résultats on peut dire, qu'à l'avenir également, si l'on se place du point de vue pratique — et si l'on accorde naturellement toute l'attention qu'il mérite au produit final qui est le ciment — on ne parviendra pas à réaliser

des conditions optimales de formation du garnissage souhaité, comme le prévoit la théorie. Il sera toujours nécessaire d'étudier et d'estimer séparément les propriétés de chaque clinker et de chaque mélange réfractaire.

Literaturverzeichnis

- Hauenschild, R., Beitrag zum Ansatz- und Ringproblem in Zementdrehöfen; Zement **31** (1942), Seite 225–231.
- Mussgnug, G., Ansatzbildung im Zementdrehofen und Futterhaltbarkeit; ZKG, **1**. Jg. (1948), Seite 41–46.
- Konopicky, K., Beitrag zur Frage der Ansatzbildung in Drehöfen; ZKG, **4**. Jg. (1951), Seite 240–245.
- Spangenberg, K., Physikalisch-chemische Vorgänge im Magnesitfutter der Sinterzonen von Drehöfen; ZKG, **4**. Jg. (1951), Seite 317–322.
- Neumüller, H., Auskleidung der Sinterzone von Zementdrehöfen; ZKG, **5**. Jg. (1952), Seite 1–6.
- Strassen, H. zur, Auskleidung der Sinterzone von Zementdrehöfen, II. Teil; Sonderdruck der Zementindustrie, H. 9.
- Baouman, A., Feuerfeste Ausmauerung, Ansatz-, Ring- und Kugelbildung im Zementdrehofen; Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C **1953**, Oktober, Seite 282, und November, Seite 324.
- Sundius, N., Reaktionen und Veränderungen an der Grenzfläche zwischen Klinker und Futter in Zementdrehöfen; ZKG, **6**. Jg. (1953), Seite 1–8.
- Huggett, L. G., Rotary Cement Kiln Linings Refractory Problems in the Burning-Zone; Trans. Brit. Ceram. Soc. **56** (1957), Seite 87–109.
- Brisbane, S. M., E. R. Segnit u. E. R. Segnit u. S. H. Weymouth, The Attack on Refractories in the Rotary Cement Kiln; 1. Teil: Physical and mineralogical changes; 2. Teil: The section $C_2S-M_2S-C_5A_3$ of the System $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$; Trans. Brit. Ceram. Soc. **56** (1957), Seite 237–252 und Seite 253–258.
- Majdič, A., u. H. E. Schwiete, Über die Ansatzbildung im Drehofen; ZKG, **12**. Jg. (1959), Seite 89–101.
- Majdič, A., u. H. E. Schwiete, Haftfestigkeit des Zementklinkeransatzes auf basischen feuerfesten Steinen; ZKG, **15**. Jg. (1962), Seite 45–51.
- Ludwig, R., Der Einfluß mineralogischer und physikalischer Rohmehleigenschaften auf das Brennverhalten im Drehofenbetrieb; Tonind.-Ztg. Nr. 10 (**1966**), Seite 466–471.
- Winkler, H., u. A. Petzold, Einwirkung von Aschen auf die Klinker- und Ansatzbildung beim Zementbrennen, 1. und 2. Mitteilung; Wissensch. Z. Hochschule Architektur und Bauwesen Weimar **13** (1966), Seite 223–228; **14** (1967), Seite 47–54.
- Buist, D. S., u. J. R. Gelsthorpe, Solid-Liquid Reactions and Brick/Clinker Adhesion in Rotary Cement Kilns; Science of Ceram. (**1968**), Seite 255–273.
- Yount Jr., J. G., u. W. H. Powers, Simulated Service Tests of Cement Kiln Brick; Ceram. Bull. Vol. **48** (1969), Seite 716–721.
- Vogel E., u. K. J. Schlesier, Beitrag zu Futter- und Ansatzfragen in Zementdrehöfen; Baustoffindustrie **15** (1972), H. 2, Seite 11–13.
- Siebel, E., Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. 2; Springer-Verlag (**1957**), Seite 326.
- ASTM-Normentwurf C-583-65 T.
- Starzacher, A., Bestimmung der Heißbiegefestigkeit bei hohen Temperaturen; Tonind.-Ztg. **92** (1968), Nr. 7, Seite 259–266.
- Starzacher, A., Prüfung des mechanisch-thermischen Verhaltens von Magnesitsteinen bei hohen Temperaturen; Radex-Rundschau (**1968**), H. 4/5, Seite 285–294.
- Starzacher, A., Heißbiegefestigkeit basischer Steine bis 1850 °C und deren Beeinflussung durch verschiedene Faktoren; Radex-Rundschau (**1972**), H. 1, Seite 57–74.
- Trojer, F., Der gegenwärtige Stand des Phasenaufbaues des Portlandzementklinkers; ZKG, **19**. Jg. (1966), Seite 207–215.
- Forest, J., Beitrag zur Kenntnis der Kontaktreaktion in Zementdrehrohröfen zwischen den Zementklinkern und der Ofenauskleidung; Silicates ind. **26** (1961), Seite 581.
- Trojer, F., Futterzerstörungen durch Alkalisulfid- und -sulfatphasen in Zement-Rotieröfen; Radex-Rundschau (**1961**), H. 2, Seite 546–552.
- Skomorowski, E., Beobachtungen an der Magnesit-Chromit-Ausmauerung in der Sinterzone von Drehrohröfen zum Brennen von Portlandzementklinker; Cement-Wapno-Gips **19** (1964), Nr. 7/8, Seite 183–191.
- Kienow, S., u. M. Seeger, Die Zerstörung basischer Steine in der Sinterzone in Zementdrehrohröfen durch Alkalien, Sulfate und Vanadinverbindungen; ZKG, **19**. Jg. (1966), Seite 555–560.
- Trojer, F., Beeinträchtigung der Auskleidung von Zementdrehrohröfen durch Alkalisulfide und -sulfate (Deterioration of Cement Rotary Kiln Linings by Alkali Sulfides and Sulfates); Amer. Ceram. Soc. Bull. **47** (1968), Nr. 7, Seite 630–634.
- Treffner, W., Diskussionsbeitrag zu Arbeit (28); Amer. Ceram. Soc. Bull. **47** (1968), Nr. 7, Seite 634–636.
- Derie, R., Änderungen an einem Chrom-Magnesit-Stein nach 60 Tagen Drehofenbetrieb; Zement-Kalk-Gips Nr. 6 (**1969**), Seite 265–270.
- Bogue, R. H., The Chemistry of Portland Cement; Book division, Reinhold Publishing Corp. (**1955**).
- Dahl, L. A., Rockproducts, Sept.–Dec. **1938**; Portland Cement Assoc. of USA, Bull. **1** (**1939**).
- Spohn, E., E. Woermann und D. Knoefel, Eine verfeinerte Kalkstandardformel; Zement-Kalk-Gips, **22**. Jg. (1969), H. 2, Seite 55–60.
- Dietzel, A., u. L. Tscheischvili, Über das Zerrieseln von α -Dikalziumsilikat und seine Verhütung; Ber. Dt. Keram. Ges. **30** (**1953**), S. 151–154.
- Consolati, F., N. Skalla u. G. Wieland; Über die Einwanderung von Dikalziumsilikat in basisches Mauerwerk; Radex-Rundschau (**1958**), H. 3/4, Seite 120–122.
- Bartosch, E., Die mikroskopische Untersuchung von zerrieseltem Klinker; Zement-Kalk-Gips **16** (1963), Seite 354–356.
- Niesel, K., u. P. Thormann, Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dikalziumsilikats; Tonind.-Ztg. **91** (1967), Nr. 9, Seite 362–369.
- Lehmann, H., K. Niesel u. P. Thormann, Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dikalziumsilikats; Tonind.-Ztg. **93** (1969), H. 6, Seite 197–209.
- Chromy, S., Zur Umwandlung der Modifikationen Beta-Gamma des Dikalziumsilikats; Zement-Kalk-Gips (**1970**), Nr. 8, Seite 382–389.
- Elstner, I., K. J. Leers u. K. Niesel, Untersuchungen zum Dikalziumsilikat-Zerfall von Hüttenschlacken; Tonind.-Ztg. **94** (1970), H. 8, Seite 317–331.
- Radex-Handbuch der Zementabteilung der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG.