

AS. 424, 4

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM MÄRZ 1974

INHALT

	Seite
Die Pyrolysereaktionen bei der Herstellung und Anwendung pechgebundener feuerfester Steine <i>Von E. Fitzer, W. Fritz, A. Megalopoulos, Karlsruhe, und A. Majdič, Bonn</i>	3
Maßnahmen zur Verbesserung der Kokillenhaltbarkeit <i>Von W. Deilmann und G. Schreiber, Neunkirchen/Saar</i>	21
Elastomechanische Eigenschaften des MgO Eine umfassende und detaillierte Darstellung des Temperatur-, Druck-, Prüfrichtungs- und Probenformeinflusses <i>Von H. Wawra, Freiberg/Sa.</i>	31
Der Begriff des spezifischen Querschnittes in der Werkstoffprüfung <i>Von W. Späth, Speyer am Rhein</i>	42
Einfluß der im Karbonatkern vorgehenden Diffusion auf den Entsäuerungsvorgang von stückigen Karbonaten <i>Von G. Balázsovics, Budapest</i>	55



RAD EX

R U N D S C H A U

HERAUSGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

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

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

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

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

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

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



DK 666.768 : 541.124.7
DEC E 1. E 2 d

Die Pyrolysereaktionen bei der Herstellung und Anwendung pechgebundener feuerfester Steine

Von E. Fitzer, W. Fritz, A. Megalopoulos, Karlsruhe, und A. Majdič, Bonn *

Die Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des Pyrolyseverlaufs von Pechen in Anwesenheit anorganischer Oxide (SiO_2 , Al_2O_3 , Mullit, MgO , CaO) mittels thermogravimetrischer und dilatometrischer Methoden; Ziel dieser Studien ist die Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen für die Herstellung und Anwendung pechgebundener feuerfester Steine.

This report is engaged with investigations on the process of pyrolysis of pitches in the presence of inorganic oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , mullite, MgO , CaO) by means of thermogravimetric and dilatometric methods; objective of these studies is the establishment of scientific principles for the production and application of pitch bonded refractory brick.

On étudie l'évolution de la pyrolyse des goudrons en présence d'oxydes minéraux – SiO_2 , Al_2O_3 , mullite, MgO , CaO – en appliquant des méthodes thermogravimétriques et dilatométriques; le but de cette étude est de recueillir des données scientifiques pour la fabrication et l'emploi de réfractaires à liant goudronné.

1. Literatur und Problemstellung

Bei der Herstellung pechgebundener feuerfester (im folgenden ff genannt) Steine stellt das Binderpech die Bindebrücken zwischen den Oxidkörnern dar. Bei der ersten Verwendung erleidet dieses Pech eine Pyrolyse und bildet damit Bindebrücken, Kornüberzüge und Porenfüllungen aus elementarem Kohlenstoff. Es gibt reichhaltige Literatur über technologische Untersuchungen zur Haltbarkeit der ff-Steine als Funktion verschiedener Herstellungsparameter. Eine gute Übersicht ist von Konopický (1) 1969 gegeben worden.

Auf neuere, in dieser Übersicht noch nicht enthaltene Arbeiten sei im folgenden hingewiesen. E. Greenhalgh und M. E. Moyses (2) haben gezeigt, daß der Benetzungswinkel zwischen einem bestimmten Pech und einer Feststoffoberfläche von der Natur der Oberfläche und der Temperatur abhängt, außerdem von der Verwendung von organischen Benetzungshilfsmitteln, die das Pech teilweise lösen. Die Benetzungshilfsmittel erniedrigen den Benetzungswinkel ganz beträchtlich, so daß eine vollständige Benetzung, die ohne Benetzungsmittel erst oberhalb von 180°C erreicht wird, bei viel niedrigeren Temperaturen auftritt. F. T. Palin und H. M. Richardson (3) haben bei dolomitischen, pechgebundenen oder pech imprägnierten Steinen einen höheren Koksrückstand als bei magnesitischen Steinen gefunden und führen dieses Ergebnis auf die Bildung von Karbonaten als Reaktionsprodukte zwischen dem Dolomit und den Pyrolysegasen aus dem Bindemittel zurück. Die Zersetzung dieser Kar-

bonate (CaCO_3 und MgCO_3) wird zu höheren Temperaturen hin verschoben, wenn der Sauerstoffpartialdruck im System reduziert wird; dadurch können Proben, die bei 1000°C verkocht sind, noch 1 % CO_2 enthalten.

W. C. Brooks u. a. (4) haben schließlich gezeigt, daß mit zunehmendem Porenvolumen der ff-Steine der Koksrückstand des Binde- bzw. Imprägnierungspechs im Stein zunimmt. Soweit mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser von 1 bis $4\ \mu\text{m}$ besitzen, wurde sogar eine lineare Abhängigkeit zwischen Porenvolumen und Koksrückstand gefunden. Je größer aber das Porenvolumen wird, desto kleiner wird die Warmfestigkeit der Steine. Hieraus folgt ein Optimum von 35 bis 45 % Poren im Bereich von 1 bis $4\ \mu\text{m}$ Durchmesser, das eine zufriedenstellende Lebensdauer für die ff-Steine ergibt.

van Gilbert und J. D. Batchelor (5) studierten bei Vergrößerungen bis 20.000 die Mikrostruktur des Koks aus reinem Pech und des Koks an den Oxidoberflächen der ff-Steine. Obwohl sich der Koks aus reinem Pech in Form von Flocken bildet, ergeben sich auf den Oxidoberflächen geschlossene Deckschichten aus Koks.

E. Fitzer u. a. (6) haben mit Hilfe der Thermogravimetrie die Pyrolyse verschiedener Oxid/Pech-Mischungen als Schüttungen unter Variation der Oxidkornfraktion in N_2 -Atmosphäre untersucht; dabei wurde eine Erhöhung des Koksrückstandes gegenüber dem reinen Pech festgestellt.

I. Stefanescu (7) pyrolysierte 13prozentige Pech/Sand-Mischungen von kalziniertem Sand ($< 0,2\ \text{mm}$) und stellte ebenfalls eine Zunahme des Pyrolyserückstandes der Mischung gegenüber dem reinen Pech fest. Dieses Ergebnis wird durch das Kracken der flüchtigen Bestandteile auf der Sandoberfläche erklärt.

Das Pech in den pechgebundenen ff-Steinen stellt die Bindebrücken zwischen den Oxidkör-

* Prof. Dr. techn. habil. E. Fitzer, Dr. W. Fritz, Dr. A. Megalopoulos, Institut für chemische Technik der Universität Karlsruhe, D-75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12.
Prof. Dr.-Ing. habil. A. Majdič, Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, D-53 Bonn, Helmholtzstraße 27; Mitgliedsinstitut der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (A. I. F.).

nen dar. Während der Pyrolyse ist infolge des Masseverlustes eine Körperkontraktion zu erwarten. Weiter ist damit zu rechnen, daß die entstehenden Pyrolysegase einen inneren Blähdruck aufbauen, der eine Ausdehnung des Körpers hervorrufen kann.

Als markantes Ergebnis von Dilatometerstudien zeigen E. R u h u. a. (8) einen Knickpunkt in der Ausdehnung eines teergebundenen Magnesitsteines bei einer Temperatur um etwa 550 °C. Sie erklärten diesen durch eine Erweichung vor der vollständigen Verkokung des Bindemittels. P. B r ä t s c h (9) beobachtete denselben Effekt bei teer- bzw. pechgebundenen ff-Probekörpern auf Dolomitbasis. Er teilt die Längenänderung der Körper während des Brennens in zwei Komponenten auf, wovon die eine durch die reversible thermische Ausdehnung des Dolomit-Füllers hervorgerufen wird, während die zweite Komponente der irreversiblen Körperausdehnung infolge des Blähdruckes der Pyrolysegase zugeschrieben wird. Er weist nach, daß die irreversible Aufblähung im gleichen Temperaturbereich analog zur Gasentwicklung (Gasmenge pro Grad) bei der Pyrolyse des reinen Bindemittels erfolgt (Abb. 1).

Aus der Literaturübersicht ist zu ersehen, daß wohl eine große Reihe von technologischen Untersuchungen über die Haltbarkeit der ff-Steine als Funktion bestimmter Herstellungsverfahren vorliegt, demgegenüber jedoch Grundlagenuntersuchungen fehlen.

Zur Pyrolyse organischer Bindemittel in Kunststoffkörpern liegen Basisuntersuchungen vor

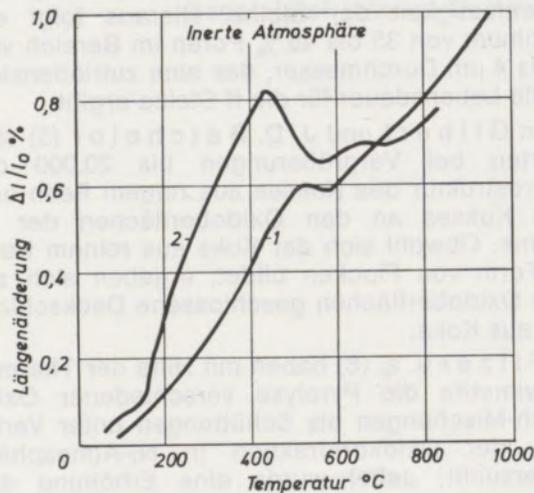


Abb. 1

Ausdehnungsverhalten teergebundener ff-Steine:
1 = Magnesitsteine nach E. R u h u. a. (8)
2 = Dolomitsteine nach P. B r ä t s c h (9)

(10), (11), (12). Dagegen sind systematische Untersuchungen der Pyrolyse bei Anwesenheit von Oxiden nicht bekannt.

Ziel dieser Studien sollte es sein, wissenschaftliche Grundlagen für ein Verständnis des Betriebsverhaltens von ff-Steinen zu erarbeiten,

wodurch einerseits die empirisch entwickelten Herstellungsverfahren verbessert und andererseits optimale Verfahrensbedingungen bei der Anwendung abgeleitet werden könnten.

Die experimentelle Studie teilt sich ein in

- Dilatometer-Untersuchung des Pyrolysevorganges an pechgebundenen Formtypen,
- Pyrolysestudien von Pech und Pech/Oxid-Mischungen bzw. -Formlingen mittels Thermogravimetrie,
- Studien zum Glühverhalten des Pyrolyserückstandes.

2. Experimentelles

2.1 Thermowaage und Dilatometer

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen der Formkörper wurde eine Thermowaage verwendet, die von Hüttinger (13) entworfen wurde (Abb. 2). Die kontinuierliche Verfolgung

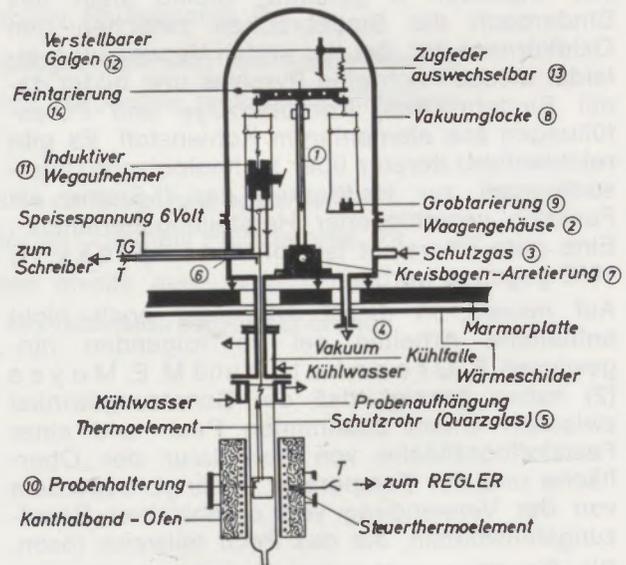


Abb. 2

Thermowaage nach K. J. Hüttinger (13)

der Gewichtsänderung erfolgt über einen induktiven Wegaufnehmer, dessen Ausgangsspannung proportional der Auslenkung des Waagebalkens ist und direkt auf einen Kompensations-schreiber gegeben werden kann. Der Meßbereich der Waage läßt sich durch Einsetzen entsprechender Zugfedern beliebig einstellen.

Für die Durchführung der dilatometrischen Messungen mußte ein genaues und empfindliches Dilatometer entwickelt werden, um eventuelle geringe Effekte im Temperaturbereich der Phasenumwandlungen des Bindemittels erfassen zu können (Abb. 3). Beim Studium des Brennverhaltens pechgebundener, „grüner“ Kunststoffkörper hat sich dieses Dilatometer bereits bestens bewährt (23).

Die Probe ruht auf einer Quarzhalterung, die in den Ofenraum reicht. Die Dimensionsänderungen der Probe werden durch ein dünnes Quarzrohr übertragen, dessen eines Ende auf der Probe anliegt und dessen anderes Ende mit dem Ferritkern

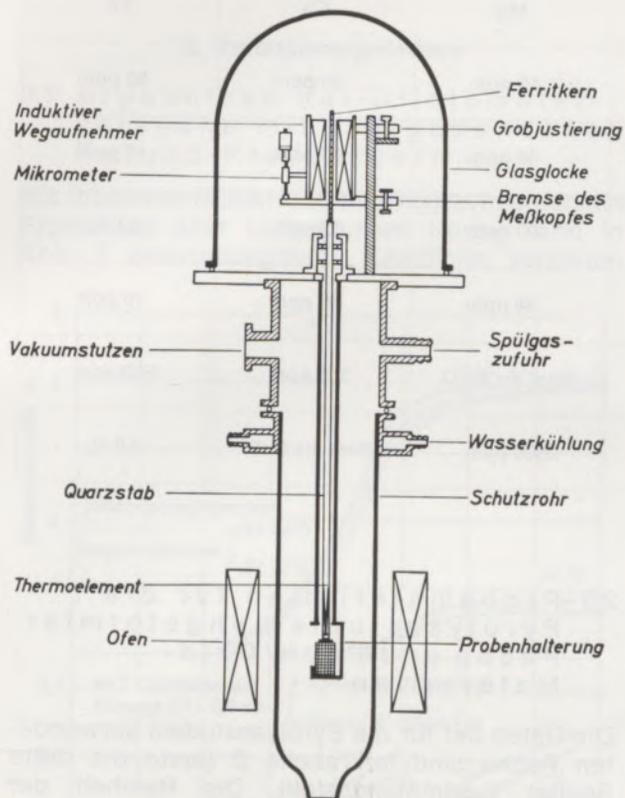


Abb. 3

Vertikal angeordnetes Schubstangendilatometer

eines induktiven Wegaufnehmers in Kontakt ist. Die Erfassung der Dimensionsänderung erfolgt wie bei der Thermowaage. Zur Temperaturmessung ist ein Thermoelement direkt bis in die Spitze des Dilatometertaststabes eingezogen. Zur Eichung ist das Dilatometer mit einer

Mikrometereinrichtung versehen. Schutzgasbetrieb ist vorgesehen und wurde bei allen Versuchen angewandt. Sämtliche Verbindungsflansche sowie die Grundplatte, auf der das Dilatometer aufgebaut ist, werden gekühlt. Der Ofen wird mit Hilfe eines elektronischen Reglers gesteuert, der beliebige lineare Aufheizungsprogramme bis zu einer maximalen Temperatur von 1000 °C erlaubt. Zur Eichung des Dilatometers wurden Messungen an einem feinkörnigen Graphit durchgeführt, dessen Ausdehnung im Temperaturbereich bis 1000 °C bekannt ist. Die maximale Abweichung betrug $\pm 3\%$.

2.2 Probematerialien für Dilatometrie und Thermogravimetrie

Für Dilatometrie und Thermogravimetrie wurde Korund als Modellmaterial verwendet, um eventuelle Nebenreaktionen, wie sie bei basischen Materialien durch Karbonatbildung oder Hydratisierung auftreten können, auszuschließen. Es wurden zwei verschiedene Sorten mit gleicher Kornverteilung, aber unterschiedlicher BET-Oberfläche (0,25 und 0,58 m²/g) verwendet. Tabelle 1 gibt die Kornklassen an.

Tabelle 1

Kornklassenverteilung der zur Formkörperherstellung verwendeten Korund-Pulver

Korngröße mm	Körnungsanteil %
< 0,5	51
0,5 – 1,0	11
1,0 – 2,0	18
2,0 – 3,0	20

Als Bindemittel wurden 7 Gew.-% handelsüblicher Bindeteer (Tabelle 2, Spalte 4) verwen-

Tabelle 2

Kennwerte der verwendeten Bindemittel

	Pech E. P. 55	Pech E. P. 79	Pech E. P. 117	Teer E. P. 21
Erweichungspunkt °C	55	79	117	21,5
E-Koks %	46	54	63	30
Chinolin-Unlösliches %	4	8	6	2,36
Pyridin-Unlösliches %	10	17	18	—
Toluol-Unlösliches %	23	33	37	—
Kohlenstoff %	91,87	—	—	—
Wasserstoff %	4,88	—	—	—
Stickstoff %	1,39	1,09	1,07	—
Sauerstoff %	1,26	1,45	1,06	—

Tabelle 3

Verunreinigungen in den verwendeten anorganischen Oxiden
(spektrographisch bestimmt)

Oxid	Si	Al	Mg	Ca	Fe
Quarz	Rest als SiO ₂	10 ppm	10 ppm	50 ppm	80 ppm
Silicagel	Rest als SiO ₂	20 ppm	40 ppm	60 ppm	10 ppm
Mullit	Rest als 3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂		100 ppm	50 ppm	0,4 %
α-Al ₂ O ₃	20 ppm	Rest als Al ₂ O ₃	30 ppm	60 ppm	10 ppm
MgO	500 ppm	10 ppm	Rest als MgO	300 ppm	200 ppm
CaO	500 ppm	200 ppm	2500 ppm	Rest als CaO	0,6 %

det. Formkörper von 30 mm ϕ × 30 mm Höhe wurden im Gesenk gepreßt.

Das Raumgewicht der hergestellten Körper schwankte von 2,95 bis 3,10 g/cm³, die Porosität von 2,3 bis 5,1 %. Der Rußzusatz betrug ein Drittel der Teermenge. Die Mischungen wurden bei 70 °C gemischt und in einer Matrize bei etwa 80 °C mit einem Druck von 800 kp/cm² verpreßt.

Ein Teil dieser Körper wurde bei einer Temperatur von 350 °C unter N₂-Atmosphäre während 12 Stunden getempert.

2.3 Probematerialien für die Pyrolysestudien ungeformter Pech- und Pech/Oxid-Materialien

Die Daten der für die Pyrolysestudien verwendeten Pech- sind in Tabelle 2 (erste bis dritte Spalte) zusammengestellt. Die Reinheit der Oxidpulver und deren BET-Oberfläche ist in den Tabellen 3 und 4 angegeben.

Die Oxid/Pech-Materialien wurden einerseits durch Warmmischen, andererseits durch Zu-

Tabelle 4

BET-Oberfläche in m²/g der Kornfraktionen der verwendeten Oxide

Körnungen mm	Quarz	Silicagel	Mullit	α-Al ₂ O ₃	Periklas	Schmelzkalk
< 0,032	0,90	50	0,21	43,6	0,39	0,44
0,032 – 0,050	0,27	37,1	0,17	51,4	0,23	0,16
0,050 – 0,071	0,14	38,7	0,13	44,9	0,11	0,15
0,071 – 0,090	0,13	7,6	0,11	45,3	0,10	0,27
0,090 – 0,100	0,12	13,6	0,10	34,0	0,11	0,27
0,100 – 0,200	0,11	0,19	0,07	43,9	0,07	0,17

gabe gleicher Mengen von Pyridin als Benetzungshilfsmittel zu Pech und Kaltmischen mit nachfolgendem Abdampfen des Lösungsmittels (12 Stunden bei 100 °C) hergestellt. Die Einwaagen bei den Pyrolyseversuchen betragen bis zu 2 g.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Ergebnisse der Dilatometerversuche mit teergebundenen Korund-Preßkörpern

Die dilatometrischen und thermogravimetrischen Ergebnisse aller untersuchten Körper sind in Abb. 4 zusammengefaßt. Sämtliche variierten

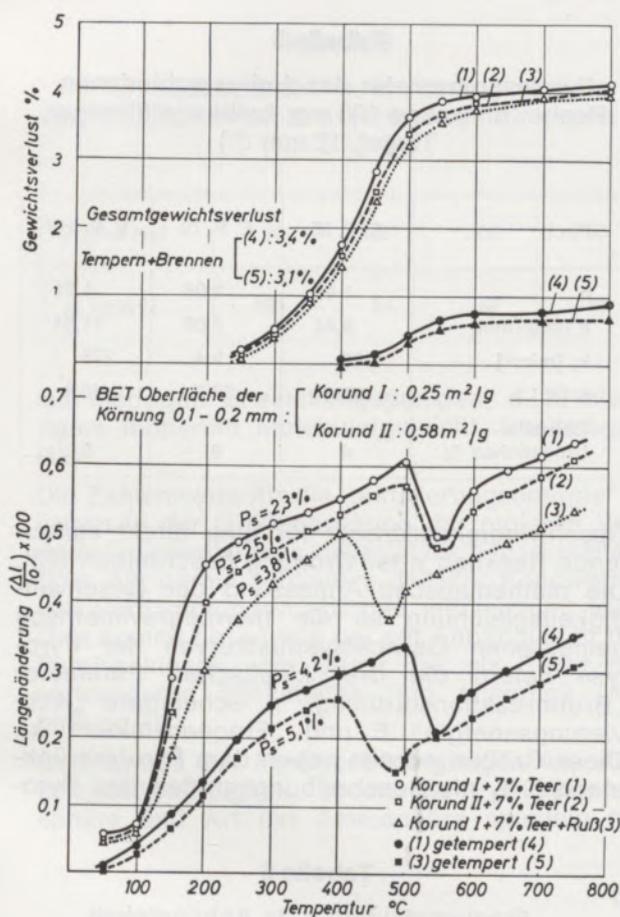


Abb. 4

Gewichtungsverlust und Ausdehnungsverhalten von teergebundenen Korund-Preßkörpern mit 7 % Bindemittel

- (1) Korund BET 0,25 m²/g
- (2) Korund BET 0,58 m²/g
- △ (3) Korund BET 0,25 m²/g + Ruß
- (4) Probe (1) getempert
- (5) Probe (3) getempert

Parameter können sowohl durch die Thermogravimetrie als auch die Dilatometrie analytisch erfaßt werden. Charakteristisch für alle Dilatometerkurven ist eine irreversible Längenänderung vom Beginn des Aufheizens bis in den

Temperaturbereich von 400 bis 500 °C. Daran anschließend lassen sämtliche Körper eine Schrumpfung erkennen, an die sich eine nahezu lineare thermische Ausdehnung anschließt. Die irreversible Ausdehnung ist primär eine Folge des Atmens von Preßkörpern. Diese irreversible Ausdehnung wird durch den Blähdruck der flüchtigen Pyrolyseprodukte verstärkt. Nachdem sich im Körper ein ausreichendes Porensystem für den Abtransport der flüchtigen Pyrolyseprodukte gebildet hat, können diese den Körper verlassen. Das Abströmen der Blähgase setzt bei etwa 250 °C ein, wie an Hand der thermogravimetrischen Kurven verfolgt werden kann (Kurve 1, 2, 3 in Abb. 4).

Etwa mit Beendigung der Körperentgasung erfolgt die Verfestigung des organischen Bindemittels, erkenntlich an der starken Schrumpfung, welche von den Dilatometerkurven angezeigt wird. Oberhalb 600 °C schließlich die reversible Ausdehnung des Füllsystems durch die Schrumpfung des Koksbinders überlagert, aber nicht kompensiert.

Die größten Abweichungen von diesem generellen Verhalten zeigen einmal die Körper mit Rußzusatz, zum anderen die getemperten Körper. Der Rußzusatz zum organischen Pechbindemittel bewirkt eine einschneidende Einengung des Bereiches der flüssigen Phase (14). Die Verfestigung erfolgt bei Temperaturen, die nahezu 100 °C unter der bekannten Verfestigungstemperatur von Pech- oder Teerbindemittel liegen. Durch die Temperung wird bewirkt, daß die irreversible Ausdehnung etwa um den Faktor 2 reduziert wird, während sich der Kohlenstoffrückstand erhöht. Durch den Tempervorgang werden nicht nur die eingefrorenen Spannungen weitgehend abgebaut, sondern es wird auch die Pyrolyse des Teerbinders vorweg erfolgen.

Schließlich sprechen beide Methoden sehr empfindlich auf die offene Porosität des Körpers und der Körner an. Wie die Dilatometerkurven zeigen, kann die für die Praxis unerwünschte irreversible Ausdehnung der Steine über die Porosität gesteuert werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die angewandten Untersuchungsmethoden hervorragend geeignet sind, um für den Einsatz der Steine notwendige Informationen über deren Verhalten beim Aufheizen zu gewinnen.

3.2 Ergebnisse der Pyrolyseversuche mit Pech und Oxid/Pech-Mischungen

Bereits 1970 wurden die ersten Ergebnisse über den Einfluß der Oxidkörner auf die Pechpyrolyse publiziert (6). Bei diesen Versuchen war nur Imprägnierpech E.P. 55 verwendet worden. Der Oxideinfluß wirkte sich in einer Erhöhung des Koksrückstandes von 25 bis 30 auf max. 40 % aus. In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Pech (E.P. 55, 79

und 117, vgl. Tabelle 2) verwendet und außerdem variierte Pyrolysebedingungen (Aufheizgeschwindigkeit, Gasdruck, zusätzlich oxydierende Atmosphäre), um den Einfluß der Oxide gegenüber den Pyrolyseparametern besser erkennen zu können.

3.2.1 Pyrolyseergebnisse der Binderpeche

Bei einer Temperatur von 550 °C ist das Ende der Pyrolyse der flüssigen Phase erreicht; bis zu dieser Temperatur ist ein für sich selbständiges Pyrolysestadium abgeschlossen, was durch einen Haltepunkt in der Gewichtsverlustkurve zum Ausdruck kommt. Abb. 5 zeigt Rückstandskurven für die reinen Pechen.

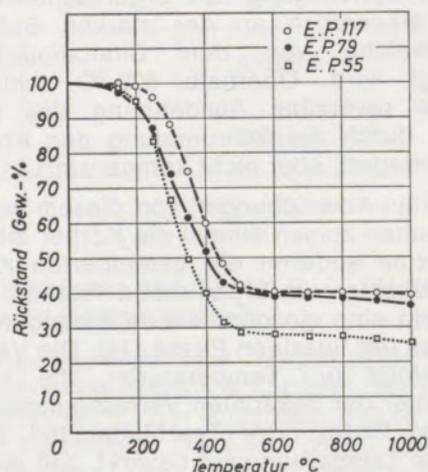


Abb. 5

Thermogravimetrische Ergebnisse reiner Bindepeche bei zeitlinearer Aufheizung

Alle Thermogramme stellen annähernd S-förmige Kurven mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit dar. Wenn man eine große Anzahl von Thermogrammen auszuwerten hat, dann ist der graphische Vergleich praktisch unmöglich. Daher hat man in der Literatur bereits versucht, die Thermogramme durch Zahlen zu charakterisieren, wie z. B. die Halbwertstemperatur T_{50} (Temperatur, bei der 50 % des Gewichtsverlustes eingetreten ist (12)) und die Temperatur des zehnpromzentigen Gewichtsverlustes, T_{10} , bzw. die des neunzigprozentigen Gewichtsverlustes, T_{90} (18). Der Koksrückstand wird zusätzlich angegeben. Diese Zahlen geben wertvolle Informationen über den Pyrolyseverlauf eines Peches, obwohl sie nicht den gesamten Informationsgehalt eines Thermogrammes ausschöpfen. Die quantitative Beschreibung des Reaktionsablaufes erfolgt hier durch reaktionskinetische Parameter, wie „Reaktionsordnung“ (n), „Aktivierungsenergie“ (E) und „Frequenzfaktor“ (k_0) (15). Dabei kann es sich nur um eine „Formalkinetik“ handeln.

Die Berechnung der kinetischen Parameter wurde nach den in der Literatur beschriebenen

Methoden von W. Fritz (15) und nach Freeman und Carroll (16) durchgeführt.

Hierzu wurden die normierten Gewichtsverlustkurven mathematisch approximiert (Näheres siehe (17)).

Die berechneten Werte wurden zur Anpassung als Anfangswerte einer theoretischen Gewichtsverlustkurve verwendet und durch Iteration so lange variiert, bis die theoretische Kurve der experimentellen Kurve bis auf max. $\pm 1,5\%$ Abweichung angenähert war.

Die Untersuchungen und deren Auswertung haben gezeigt, daß sich die Bruttokinetik der Pyrolyse von reinen Pechen formal durch einen

Tabelle 5

Pyrolyseparameter der drei verschiedenen Pechen (Einwaage 100 mg, halbkugelförmiger Tiegel, 12 mm ϕ)

Pech	E. P. 55	E. P. 79	E. P. 117
n	1,44	1,08	1,21
E [kcal/mol]	9,44	7,06	11,51
k_0 [min^{-1}]	125	9,4	278
K [%]	28,0	39,3	40,3
Chinolin-Unlösliches %	4	8	6

Geschwindigkeitsansatz für eine direkt verlaufende Reaktion n -ter Ordnung beschreiben läßt. Die mathematische Anpassung der Geschwindigkeitsgleichung an die thermogravimetrisch gemessenen Gewichtsverlustkurven der Pyrolyse liefern die drei kinetischen Parameter „Bruttoreaktionsordnung“ n , scheinbare „Aktivierungsenergie“ E und „Frequenzfaktor“ k_0 . Diese Größen werden neben dem Pyrolyserückstand K % als Beschreibungsgrößen des Pyro-

Tabelle 6

„Frequenzfaktor“ k_0 in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	1	2,5	5	10	20
k_0 [min^{-1}]	14	14	6	14	19

lysevorganges verwendet. Sie werden durch die Natur der Pechen (Tabelle 5) und die Pyrolysebedingungen geprägt (Tabellen 6, 7, 8 und 9).

In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungsergebnissen konnte bestätigt werden,

daß beispielsweise die „Reaktionsordnung“ mit abnehmendem Erweichungspunkt zunimmt (Tabelle 5); dies wurde dadurch zu erklären versucht, daß Kondensationsreaktionen bei Pechen

Tabelle 7

„Frequenzfaktor“ k_0 in Abhängigkeit vom Gesamtdruck P

P [mm Hg]	30	100	300	750
k_0 [min^{-1}]	5	4	8	9

Tabelle 8

„Frequenzfaktor“ k_0 in Abhängigkeit vom Druck P in leicht oxydierender Atmosphäre ($\text{N}_2/2\% \text{O}_2$)

P [mm Hg]	30	100	300	750
k_0 [min^{-1}]	191	74	47	15

mit niedrigen Erweichungspunkten, d. h. niedrigerem mittlerem Molekulargewicht, überwiegen (18).

Die Zahlenwerte für die „Aktivierungsenergie“ E liegen in der Größenordnung der molaren Verdampfungsenthalpien organischer Flüssigkeiten. Dies läßt darauf schließen, daß der Kennwert E von Verdampfungsvorgängen mitbestimmt wird. Dies kommt besonders bei der Abhängigkeit der Pyrolysekinetik vom Druck des als Schutzgas verwendeten Stickstoffes zum Ausdruck (Abbildung 7).

Den Einfluß der Pyrolysebedingungen wie Aufheizgeschwindigkeit, Druck der Pyrolyseatmosphäre und Art der Atmosphäre spiegeln fol-

gende Zusammenhänge wider: Mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit (Abb. 6) ändert sich der Wert K für den Pyrolyserückstand nicht und der Wert k_0 für den „Frequenzfaktor“ schwankt um einen Mittelwert (Tab. 6), während die „Reaktionsordnung“ abnimmt und die „Aktivierungsenergie“ zunimmt. Auf Grund theoretischer Überlegungen über zusammengesetzte Reaktionen (15) ist bekannt, daß sich diese Parameter der Bruttokinetik bei rascherem Aufheizen immer in gleicher Weise verhalten müssen. Das bedeutet, daß der Ansatz für die Bruttoreaktionsgeschwin-

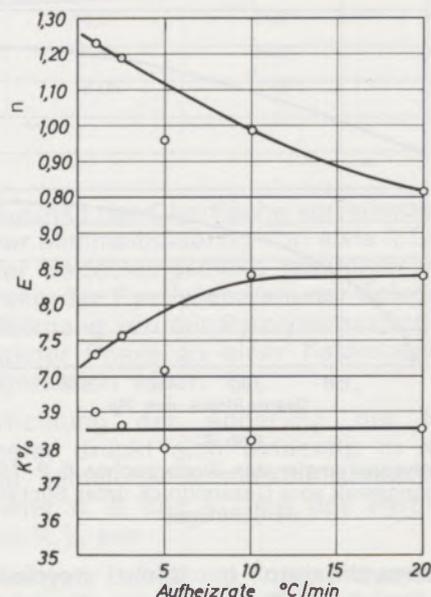


Abb. 6

Pyrolyseparameter des Peches E. P. 79 in Abhängigkeit von der Aufheizrate (N_2 , 760 mm Hg)

digkeit mit entsprechenden Parametern keine Extrapolation zu wesentlich höheren Aufheizgeschwindigkeiten ermöglicht.

Bei Variation des N_2 -Druckes (Abb. 7) ändern sich alle Parameter. Der Wert K für den Pyrolyserückstand fällt mit abnehmendem Druck, weil die Verdampfung erleichtert ist; somit können leicht-

Tabelle 9

Parameter der Pyrolyse unter verschiedenen Atmosphären (Pech E. P. 79); leicht oxydierende Atmosphäre: $\text{N}_2 + 2 \text{ Vol.-% O}_2$

Atmosphäre	CO_2	$\text{CO} + \text{CO}_2$ (9 : 1)	Leicht oxydierend 750 mm Hg	Leicht oxydierend 300 mm Hg	Leicht oxydierend 100 mm Hg	Leicht oxydierend 30 mm Hg
n	0,87	1,00	1,02	1,24	1,46	1,92
E [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	7,35	6,9	7,69	8,48	8,68	9,21
k_0 [min^{-1}]	9,6	11,2	15	47	74	91
K [%]	45,6	40,5	48,4	48,7	45,0	41,0

flüchtige Komponenten abdampfen, ehe sie chemische Kondensationsreaktionen eingehen. Die Veränderung der anderen Parameter n , k_0 und E bestätigt die Einschränkung hinsichtlich einer Extrapolation auf Grund der formalen Bruttokinetik.

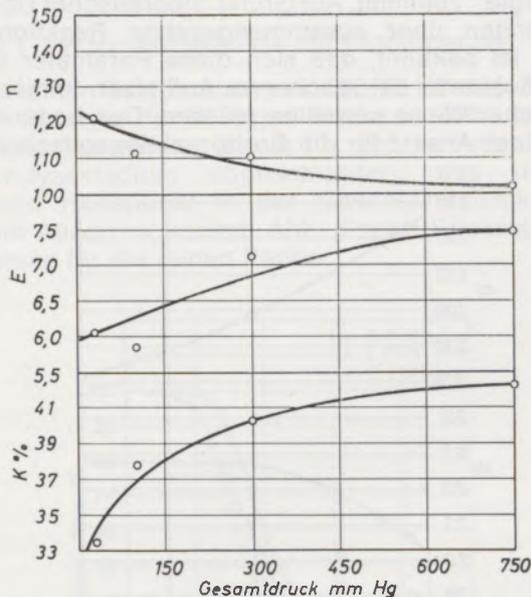


Abb. 7

Pyrolyseparameter des Binderpeches E. P. 79 in Abhängigkeit vom Gesamtdruck unter Stickstoff als Schutzgas

Die Untersuchungen in leicht oxydierender Atmosphäre schließlich ergaben nicht nur höhere Pyrolyserückstände, sondern auch höhere Werte für die bruttokinetischen Parameter n , E und k_0 . Bekanntlich übt der Sauerstoff einen dehydrierenden und vernetzenden Einfluß auf die Reaktionen der Aromaten aus, so

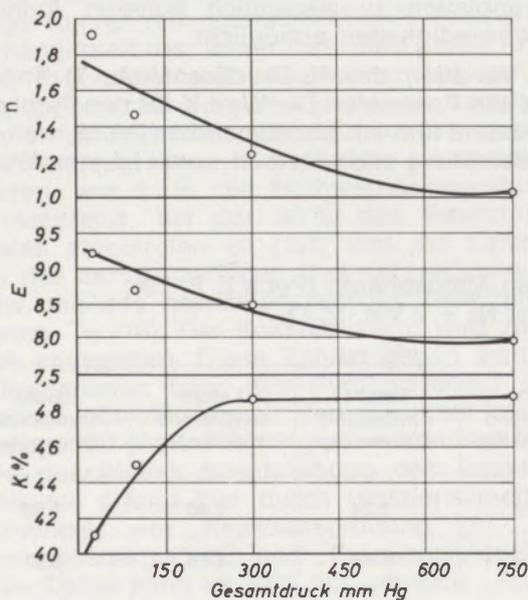


Abb. 8

Pyrolyseparameter in Abhängigkeit vom Gesamtdruck in leicht oxydierender Atmosphäre ($N_2/2\% O_2$)

daß auch hier die chemischen Vorgänge (Vernetzungsreaktion) sowie die physikalischen Vorgänge (Verdampfung) durch die Parameter der Bruttoreaktionskinetik und den Pyrolyserückstand richtig wiedergegeben werden (Abb. 8).

Die diskutierten Pyrolyseparameter sollten damit auch geeignet sein, das Pyrolyseverhalten von Pechen in Gegenwart fester oxidischer Oberflächen zu charakterisieren.

3.2.2 Pyrolyseergebnisse der Oxid/Pech-Mischungen

Der Einfluß der Oxidpulver auf die Pyrolyse wurde mit dem typischen Binderpech E. P. 79 studiert.

Generell wurde gefunden, daß die Oxidanwesenheit die Pyrolyse beeinflusst. Überraschend jedoch ist, daß trotz Variation der Korngröße um etwa den Faktor 10 kein Einfluß der Korngröße vorliegt. Die Parameter schwanken lediglich um einen Mittelwert. In Tabelle 10 sind die Mittelwerte der Pyrolyseparameter für die Pechpyrolysen mit verschiedenen Oxidzugaben zusammengestellt.

Alle Pyrolyseparameter werden gegenüber dem reinen Pech erhöht; die „Reaktionsordnung“ um 0,4 bis 0,7, die „Aktivierungsenergie“ um 1 bis 4 kcal/mol, der „Frequenzfaktor“ um 40 bis 700 min^{-1} und der Pyrolyserückstand um 10 bis 30 %.

Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Pech-Mischungen mit Pyridin weisen die größte Erhöhung der Pyrolyseparameter E und K gegenüber reinem Pech auf.

Den Einfluß der Oxidoberfläche bei gleichem Benetzungsgrad (Variation der Oxidsorte und Korngröße unter Benetzung durch Pyridin) auf die Pyrolyse lassen Abb. 9, in der die Pyrolyse-

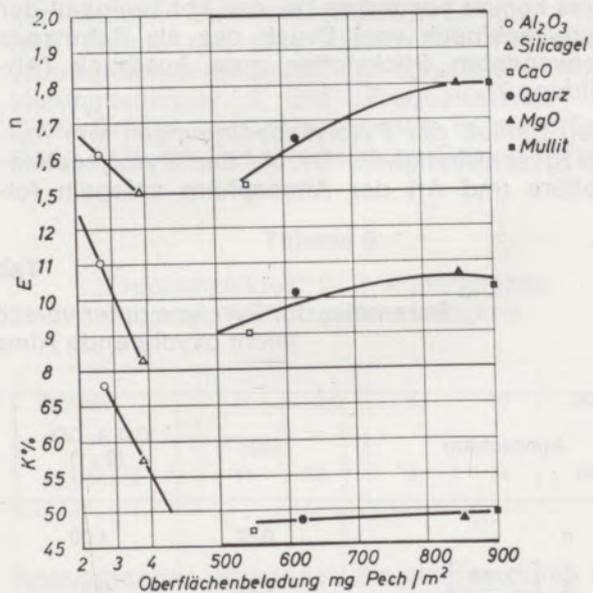


Abb. 9

Parameter der Pyrolyse von Pech/Oxid-Mischungen in Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung (Pyridin als Benetzungsmittel)

Tabelle 10

Pyrolyseparameter für Oxid/Pech-Mischungen mit 10 % Pech E. P. 79
(mit Pyridin als Benetzungshilfsmittel gemischt)

Probe	n	E [kcal/mol]	k_0 [min ⁻¹]	K [%]
Pech E. P. 79 (mit Pyridin)	1,08	7,06	10	39,3
Pech E. P. 79 + Quarz	1,65	10,11	215	48,9
Pech E. P. 79 + Silicagel	1,50	8,26	54	57,4
Pech E. P. 79 + α -Al ₂ O ₃	1,61	11,01	354	68,2
Pech E. P. 79 + Mullit	1,79	10,27	706	49,8
Pech E. P. 79 + MgO	1,80	10,65	546	48,8
Pech E. P. 79 + CaO	1,52	9,05	112	47,5

parameter gegen die Oberflächenbeladung der Oxide in mg Pech/m² aufgetragen sind, und Tabelle 11 erkennen. An Hand des Bildes und der Tabelle sieht man, daß bei den kleinen Oberflächenbeladungen alle Pyrolyseparameter mit zunehmender Beladung abnehmen (BET Oberfläche der Oxide in Tabelle 4). Bei hohen Oberflächenbeladungen bleibt der Pyrolyserückstand konstant, obwohl die kinetischen Parameter variieren. Diese Unterschiede der kinetischen Parameter sind sicherlich auf die Natur der Oxide und deren katalytische Wirkung zurückzuführen (vgl. Änderung der k_0 -Werte in Tabelle 11).

3.2.2.1 Diskussion der Ergebnisse der Pyrolyseversuche mit Oxid/Pech-Mischungen

Der Versuch, die formalkinetische Beschreibung der komplizierten Pechpyrolyse auch für die Oxid/Pech-Mischungen anzuwenden, kann selbst bei Anlegung eines kritischen Maßstabes als gelungen bezeichnet werden.

Primär war zu entscheiden, ob die Gegenwart der festen Oxidoberfläche einen reproduzierbar zu erfassenden Einfluß auf den Pyrolysevorgang ausübt. Es ist durch die Benetzungsversuche und Veränderung der spezifischen Bedeckung gezeigt worden, daß dieser Einfluß direkt mit

dem Ausmaß der Oberfläche korrelierbar ist und ab einer Minimalbeladung von etwa 0,1 μ m nicht von der Bedeckungsdicke beeinflusst wird. Die Änderung der Pyrolyseparameter spiegelt somit den Übergang von der Pyrolysereaktion in quasi homogener Phase zu einer heterogenen Fest/Flüssigreaktion wider.

Die Richtung der Änderung der Pyrolyseparameter drückt sich eindeutig in einer Erhöhung sämtlicher formalkinetischer Pyrolyseparameter n , E und k_0 und des Pyrolyserückstandes K % aus.

Nur eine gute Benetzung durch Verwendung von Pyridin als Benetzungshilfsmittel bringt den Einfluß der Oxide auf das Pech E. P. 79 voll zum Ausdruck. Die „Reaktionsordnung“ wird von 1 auf 1,8, die scheinbare „Aktivierungsenergie“ von 7 auf 11 kcal/mol und der „Frequenzfaktor“ von 10 auf 700 min⁻¹ (70fache Erhöhung) erhöht. Für den Pyrolyserückstand ergibt sich bei α -Al₂O₃ die maximale Zunahme von 39,3 % auf 68,2 %, das sind etwa 30 %. Die allgemein beobachtete Anhebung des Pyrolyserückstandes, aber auch der „Bruttoreaktionsordnung“, der „Aktivierungsenergie“ und des „Frequenzfaktors“ der Pyrolysekinetik durch die Oxide lassen sich möglicherweise dadurch erklären, daß Kondensationsreaktionen der adsorbierten Moleküle begünstigt werden. Neben der Zunahme der obigen Größen mit steigender Be-

Tabelle 11

Frequenzfaktor k_0 in Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung der verschiedenen Oxide

Oxid	α -Al ₂ O ₃	Silicagel	CaO	Quarz	MgO	Mullit
Oberflächenbeladung [mg Pech/m ²]	2,6	3,8	550	620	850	900
k_0 [min ⁻¹]	354	54	112	215	546	706

netzung und spezifischer Oxidoberfläche kann dies im folgenden Abschnitt über die veränderte Pyridinlöslichkeit der Pyrolyserückstände erhärtet werden.

Gesichert ist, daß die Verdampfungsvorgänge zugunsten der chemischen Aufbaureaktionen in flüssiger Phase zurückgedrängt werden, was mit der Erhöhung der „Reaktionsordnung“ und „Aktivierungsenergie“ zumindest nicht in Widerspruch steht. Andererseits steht der katalytische Effekt der Oxidoberfläche im Einklang mit der Erhöhung des „Frequenzfaktors“.

Gegenüber diesem quantitativ erfaßten Einfluß der Oxidoberfläche auf die heterogene Grenzflächenreaktion ist ein qualitativer Einfluß der verschiedenen Oxidsorten nicht reproduzierbar zu erfassen, wenn durch Benetzungshilfsmittel für die Wirksamkeit aller Kornoberflächen gesorgt wird. Dagegen wirkt sich die Oxidart im Ausmaß der Benetzung ohne Hilfsmittel aus.

Vergleichende Pyrolyseversuche von Oxid/Pech-Mischungen, die ohne Benetzungshilfsmittel durch Warmmischen bei 85 °C hergestellt wurden, haben gezeigt, daß in diesem Fall ein Einfluß der Oxidart festzustellen ist. Die Pyrolyseparameter aus diesen Versuchen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Benetzungsaktive Oxide weisen eine ähnliche Erhöhung der Pyrolyseparameter wie bei den Versuchen mit Pyridin als Benetzungshilfsmittel auf.

Als besonders aktiv sind hierbei CaO und Silicagel gefunden worden; offensichtlich handelt es sich um eine Reaktion mit Pechbestandteilen, die als Benetzungshilfsmittel wirken. Hinweise darauf können der Literatur entnommen werden (z. B. CaO mit den sauren Pechbestandteilen ergibt salzartige Verbindungen (19)). Neutrale Oxidoberflächen dagegen (z. B. Al₂O₃, Mullit) sind nicht reaktiv, ebenso verhält sich MgO. Dieses ist ein wichtiger Befund für die tech-

nische Anwendung, weil das bei der Herstellung von ff-Steinen hauptsächlich verwendete MgO eine Benetzungshilfe benötigt.

Andererseits kann die starke Empfindlichkeit der formalkinetischen Pyrolyseparameter auf die Größe der Oxidoberfläche zu einer direkten Aussage über den Benetzungsgrad herangezogen werden. Vergleicht man den katalytischen Effekt der Oxidoberfläche auf die chemischen Aufbaureaktionen im Pech mit dem entsprechenden Einfluß von oxydierenden Gasen, so findet man einen vergleichbaren Einfluß beider, was die Richtung der Veränderung der formalkinetischen Pyrolyseparameter betrifft. Das Ausmaß der Reaktionsbeeinflussung ist jedoch bei den oxydierenden Gasen in Anwesenheit der gut benetzten Oxidoberfläche etwa um den Faktor 1,5 größer als der Einfluß der Oxidoberfläche allein.

3.2.3 Der Einfluß der Pechart und der Pyrolyseatmosphäre im Vergleich zur Oxidzugabe in ungeformten Mischungen

Es wurden Mischungen von Quarz mit 5, 10 und 15 Gew.-% Pech der Typen E. P. 55, E. P. 79 und E. P. 117 unter Zuhilfenahme von Pyridin hergestellt und unter N₂-Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2,5 grad/min pyrolysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 und in Abb. 10 wiedergegeben. Bei letzterer ist der Pechgehalt auf Oberflächenbeladung umgerechnet.

Man erkennt, daß Quarz bei allen Pechen und Pechgehalten eine einheitliche Pyrolyserückstandserhöhung zwischen 8 und 13 % verursacht.

Aber auch die anderen kinetischen Parameter werden erhöht.

Wenn die verschiedenen Pechgehalte durch die Oberflächenbeladung ausgedrückt werden (Abb. 10), dann erkennt man innerhalb der Streubänder gleichbleibende kinetische Para-

Tabelle 12

Pyrolyseparameter für Oxid/Pech-Mischungen mit 10 % Pech E. P. 79 ohne Benetzungshilfsmittel

Probe	n	E [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	k ₀ [min ⁻¹]	K [%]	
Pech (ohne Oxid)	1,08	7,06	10	39,3	
Pechmischungen mit sauren Oxiden	{ Quarz	1,25	8,56	32	41,0
	{ Silicagel	1,48	9,28	67	47,3
Pechmischungen mit amphoteren Oxiden	{ α-Al ₂ O ₃	1,16	7,00	10	51,4
	{ Mullit	1,27	8,22	27	37,8
Pechmischungen mit basischen Oxiden	{ MgO	1,19	8,60	42	41,6
	{ CaO	1,41	9,39	56	42,1

Tabelle 13

Pyrolyseparameter von Quarz/Pech-Mischungen mit verschiedenen Pechen und Pechgehalten

P r o b e	P e c h g e h a l t											
	5 %				10 %				15 %			
	n	E	k _o	K	n	E	k _o	K	n	E	k _o	K
Pech E. P. 55	1,44	9,44	125	28								
Pech E. P. 55 + Quarz	1,83	10,25	620	40	1,69	9,98	737	36	1,73	10,88	706	36,2
Pech E. P. 79	1,08	7,06	10	39,3								
Pech E. P. 79 + Quarz	1,54	8,37	116	48	1,65	10,11	215	48,8	1,53	9,74	150	46,7
Pech E. P. 117	1,21	11,51	278	40,3								
Pech E. P. 117 + Quarz	1,66	10,94	640	53,5	1,66	12,26	688	49,1	1,51	11,82	701	48,2

meter. Die Quarzoberfläche wirkt somit zumindest bis zu einer Beladung um 0,1 g/m² (entsprechend einer mittleren Schichtdicke von 0,1 μm) im Rahmen der experimentellen Meßfehler gleichmäßig auf den Pyrolysevorgang ein. Einen stärkeren Einfluß als die Pechart übt die Pyrolyseatmosphäre auf die kinetischen Parameter aus.

CaCO₃, welches sich bei höheren Temperaturen wieder zu CaO zersetzt (19). Die anderen Oxide bleiben gegen die Pyrolyseatmosphäre inert. So liefert die Thermogravimetrie die üblichen S-förmigen Kurven, die nach den in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Methoden ausgewertet wurden.

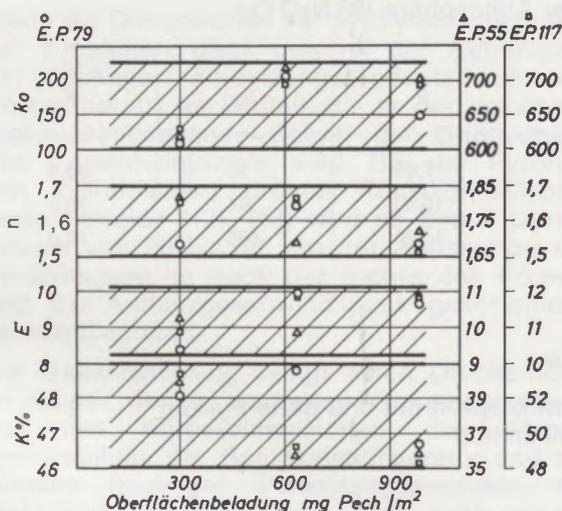


Abb. 10

Einfluß der Quarzoberflächenbeladung auf die Pyrolyseparameter

Die Proben für diese Versuche wurden unter Verwendung von Pyridin als Benetzungshilfsmittel hergestellt, und die Pyrolyse wurde in CO/CO₂-Atmosphäre (CO : CO₂ = 9 : 1) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2,5 °C/min durchgeführt. Eine derartige Atmosphäre liegt etwa im Stahlkonverter während der Blasperiode vor. Wie Abb. 11 zeigt, reagiert CaO (in etwa auch MgO) bei tieferen Temperaturen mit CO₂ zu

Tabelle 14 zeigt die Pyrolyseparameter. Man erkennt, daß der Effekt des anströmenden Gasgemisches aus CO/CO₂ den Oxideinfluß überlagert, so daß bei allen Oxiden, außer CaO und MgO, die mit dem Gas mehr oder weniger reagieren, annähernd dieselben kinetischen Parameter erhalten werden. Der Pyrolyserückstand wird bis etwa 25 % gegenüber reinem Pech erhöht.

Die CO/CO₂-Atmosphäre bringt entsprechend dem Boudouard'schen Gleichgewicht $2 CO \rightleftharpoons C + CO_2$ die Disproportionierung von CO mit

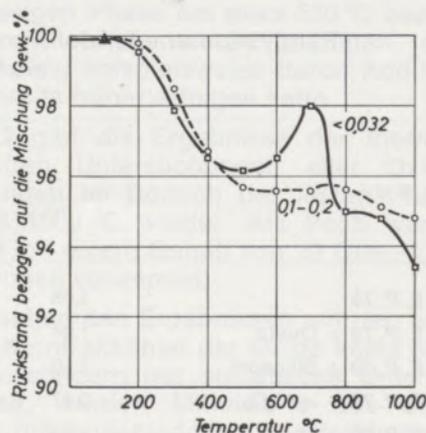


Abb. 11

Pyrolyseverlauf von CaO/Pech-Mischungen in CO/CO₂-Atmosphäre

sich. Die Mischung 9 CO/1 CO₂ ist bei ca. 800 °C mit Kohlenstoff im Gleichgewicht.

Der Einfluß einer leicht oxydierenden Atmosphäre (98 % N₂, 2 % O₂) wurde mit den Oxiden Quarz und Silicagel untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Wie beim

reinen Pech wurde gefunden, daß alle Pyrolyseparameter erhöht werden (vgl. Tabelle 12).

Die Vernetzungsreaktionen durch das oxydierende Gas verursachten in Zusammenarbeit mit der Oxidoberfläche extrem hohe Pyrolyserückstände.

Tabelle 14

Pyrolyseparameter für Oxid/Pech-Mischungen mit 10 % Pech E. P. 79 in Pyridin unter CO/CO₂-Atmosphäre (9 : 1)

Probe	n	E	k _o	K
Pech E. P. 79	1,00	6,90	8	40,5
Pech E. P. 79 + Quarz	1,34	7,88	23	57,1
Pech E. P. 79 + Silicagel	1,40	7,55	28	60,4
Pech E. P. 79 + α-Al ₂ O ₃	1,39	7,50	21	65,5
Pech E. P. 79 + Mullit	1,35	7,67	23	56,8
Pech E. P. 79 + MgO	1,51	9,50	140	63,5
Pech E. P. 79 + CaO	1,62	10,10	175	64,8

Tabelle 15

Pyrolyseparameter für Oxid/Pech-Mischungen mit 10 % Pech E. P. 79 in Pyridin unter leicht oxydierender Atmosphäre (98 N₂/2 O₂)

Probe	n	E	k _o	K
Pech E. P. 79	1,02	7,69	15	48,4
Pech E. P. 79 + Quarz	1,75	10,40	94	70,0
Pech E. P. 79 + Silicagel	1,85	11,20	105	75,0

Tabelle 16

Pyrolyseparameter der Pyrolyse von Formkörpern mit und ohne Pyridin als Benetzungshilfsmittel

P r o b e	Ohne Pyridin				Mit Pyridin			
	n	E	k _o	K	n	E	k _o	K
Pech E. P. 79	1,08	7,06	10	39,3				
Pech E. P. 79 + Quarz	1,04	8,13	20	48,2	1,14	10,27	74	62,0
Pech E. P. 79 + Silicagel	1,10	9,05	52	49,3	1,23	9,27	62	62,9
Pech E. P. 79 + α-Al ₂ O ₃	0,97	6,81	5	58,2	1,26	9,96	80	70,0
Pech E. P. 79 + Mullit	1,04	8,50	22	49,2	1,12	10,04	75	54,5
Pech E. P. 79 + MgO	0,74	8,24	15	51,4	0,98	9,61	46	54,4
Pech E. P. 79 + CaO	0,88	8,57	17	49,0	0,93	10,12	42	57,0

3.2.4 Pyrolyseergebnisse an Formkörpern

Wenn die Formkörper klein sind, kann man davon ausgehen, daß nicht Transportvorgänge (Stoff- und Wärmetransport), sondern die reine Pyrolysekinetik geschwindigkeitsbestimmend ist (12).

Die Formkörper wurden aus Mischungen (10 Gew.-% E.P. 79) hergestellt, die mit und ohne Pyridin präpariert wurden. Die Pyrolyse fand in N_2 -Atmosphäre mit 2,5 grad/min Aufheizgeschwindigkeit statt.

Aus Tabelle 16 ist einerseits die schon beobachtete Erhöhung der Pyrolyseparameter durch die Verwendung von Pyridin als Benetzungshilfsmittel zu erkennen; andererseits sieht man aber auch, wie der Effekt der Oxidoberfläche und der Benetzung durch andere Effekte überlagert wird, nämlich durch die Sekundärpyrolyse aus der Gasphase und durch den erhöhten Druck (1 bis 2 kp/cm² *) der Pyrolysegase im Körper. Beide Effekte bewirken auch einen erhöhten Pyrolyserückstand (gegenüber den nicht geformten Mischungen 10 % Zunahme). Andererseits zeigt die „Reaktionsordnung“ keine Erhöhung gegenüber dem reinen Pech, während sich die starke Temperaturabhängigkeit in einer erhöhten „Aktivierungsenergie“ niederschlägt. Die Erhöhung des Frequenzfaktors ist wesentlich geringer als bei den entsprechend ungeformten Mischungen (vgl. Tabellen 10, 12 und 16).

Wenn die Dimensionen der pyrolysierenden Körper zunehmen, dann gewinnt der Abtransport der flüchtigen Zersetzungsprodukte aus dem Körper heraus an Einfluß, bis er der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruttokinetik des Gesamtvorganges wird. Bei der Pyrolyse von zylindrischen grünen Kunstkohlekörpern beispielsweise (12), (13) wird ab einem Durchmesser von 20 bis 40 mm der Abtransport der Pyrolysegase, je nach der Dichte des Körpers und der Aufheizgeschwindigkeit, geschwindigkeitsbestimmend.

Die Gasentwicklung bringt einen Druckanstieg im Körper, der bei isothermer Brennbehandlung von den Körperdimensionen, der Körperpermeabilität, der Reaktionstemperatur und der Abgabe flüchtiger Zersetzungsprodukte, bei nicht isothermer Brennbehandlung noch von der Aufheizrate, abhängt (11). Bei den eigenen teergebundenen zylindrischen Formkörpern, 30 mm Durchmesser und 30 mm Höhe, war zu erwarten, daß der Gasabtransport die Geschwindigkeit des

*) Der Wert für den inneren Druck ist folgendermaßen abgeschätzt worden:

B. Terwiesch (20) pyrolysierte Pech E.P. 77 unter Druck und fand die Abhängigkeit der Erhöhung des Koksrückstandes mit dem Druck. Die Rückstandserhöhung der eigenen Formkörper den losen Schüttungen gegenüber beträgt etwa 10 %, was näherungsweise auf eine Druckerhöhung im Körper von 1 bis 2 kp/cm² schließen läßt.

Pyrolysevorganges bestimmt. Der Nachweis konnte durch die Anwendung der voranstehenden Auswertungsmethode auf die Gewichtsverlustkurven geführt werden. Der Pyrolysevorgang des reinen Teeres kann durch die Bruttokinetik ähnlich wie bei den Pechen beschrieben werden, wobei folgende Werte resultieren:

Reaktionsordnung	n = 1,16
Aktivierungsenergie	E = 6,64
Pyrolyserückstand bei 550 °C	K % = 30 %

Beim Pyrolysevorgang der Formkörper ist die Approximation zwar möglich, jedoch ergeben sich in diesem Fall negative Werte für den Parameter „Reaktionsordnung“.

Außerdem beträgt die mittlere quadratische Abweichung 5 (bei ungeformten Mischungen 0,5), d. h., daß die experimentellen Kurven zehnfach schlechter als diejenigen in den vorigen Abschnitten durch die kinetischen Parameter approximiert werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die formal-kinetische Beschreibung des Pyrolysevorganges bei größeren Körpern mit den Methoden dieser Grundlagenstudie nicht mehr möglich ist. Andererseits lassen sie erkennen, daß die Erfassung des Oxideinflusses ohne die Grundlagenstudien mit ungeformten Oxid/Pech-Mischungen nicht möglich ist.

3.2.5 Thermogravimetrische Ergebnisse beim Brennen bis 1000 °C

Bei der Pyrolyse von Pechen endet der Existenzbereich der flüssigen Phase bei etwa 500 bis 550 °C, und daran schließt sich die Pyrolyse des aus der Bulk-Mesophase hervorgegangenen festen Rückstandes an.

Der Beginn der Festphasenpyrolyse ist an Hand des Thermogrammes nicht so klar zu erkennen wie durch die physikalischen Eigenschaften der festen Pyrolyseprodukte (21). Mit Hilfe der Dilatometrie an teergebundenen Formkörpern mit oxidischem Füller konnte diese Verfestigung der flüssigen Phase bei etwa 530 °C beobachtet werden. Allerdings wurde gefunden, daß die Verfestigung beispielsweise durch Additive, wie Ruß, bereits früher erfolgen kann.

Abb. 12 gibt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen aller Oxid/Pech-Mischungen im Bereich der festen Phase von 530 bis 1000 °C wieder. Als Pech wurde das E.P. 79 mit einem Gehalt von 10 Gew.-% in den Mischungen verwendet.

Da zwischen den Ergebnissen mit den verschiedenen Kornfraktionen der Oxide keine systematischen, sondern nur statistische Unterschiede auftraten, wurden Mittelwerte aus den Versuchen mit verschiedenen Kornfraktionen jedes Oxides gebildet.

Die Abb. 12 läßt zwei Gruppen von Oxid/Pech-Mischungen mit unterschiedlicher Abhängigkeit

der Rückstandsabnahme mit steigender Temperatur erkennen, nämlich:

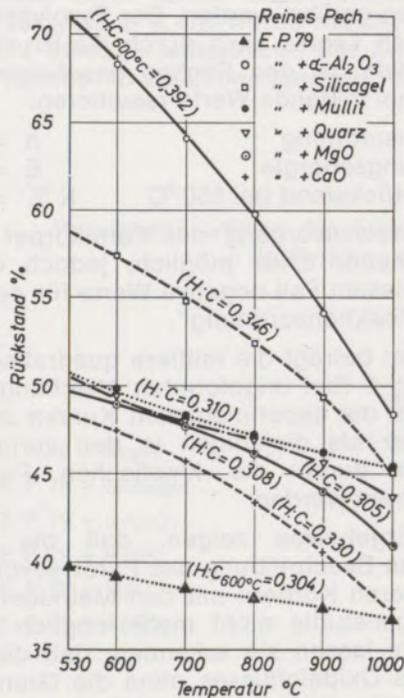


Abb. 12

Pyrolyseverlauf von Oxid/Pech-Mischungen im Temperaturbereich 550 bis 1000 °C (Benetzungshilfsmittel: Pyridin)

Die Rückstandskurven der Mischungen mit den Oxiden Quarz, Mullit, MgO und CaO, die etwa die gleichen spezifischen Oberflächen besitzen, fallen zusammen. Die etwas höheren Gewichts-

verluste der Mischungen MgO/Pech und CaO/Pech können durch die Zersetzung von Spuren von Karbonaten übereinstimmend erklärt werden. Die aufgeführten Oxide weisen alle eine geringe spezifische Oberfläche von etwa 0,3 m²/g auf. Die Oxide mit hoher spezifischer Oberfläche, in der Größenordnung von 50 m²/g, α-Al₂O₃ und Silicagel, weisen demgegenüber eine viel stärkere Gewichtsabnahme in diesem Temperaturbereich auf. Diese ist einerseits auf den höheren Rückstand bei 530 °C zurückzuführen, andererseits kann sie mit den vergleichsweise hohen Wasserstoffgehalten des Pechrückstandes in den Mischungen bei 600 °C korreliert werden.

Es ist bekannt, daß bei der Pyrolyse im festen Zustand überwiegend leichte Kohlenwasserstoffe bzw. Wasserstoff abgespalten werden (10). In diesem Bereich müssen also Rückstände der Flüssigphasenpyrolyse mit hohem Wasserstoffgehalt einen höheren Gewichtsverlust als die mit niedrigem erfahren. Dadurch können jedoch Gewichtsänderungen von 20 bis 25 %, wie sie beispielsweise bei Silicagel oder α-Al₂O₃ auftreten, nicht erklärt werden; das bedeutet, daß bei diesen Oxiden im zweiten Pyrolysebereich, oberhalb von 530 °C, höhere Aromaten abgespalten werden müssen.

4. Diskussion

Aus den Dilatometerstudien lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

Die irreversible Längenänderung während des Aufheizens der Steine ist unerwünscht; sie kann

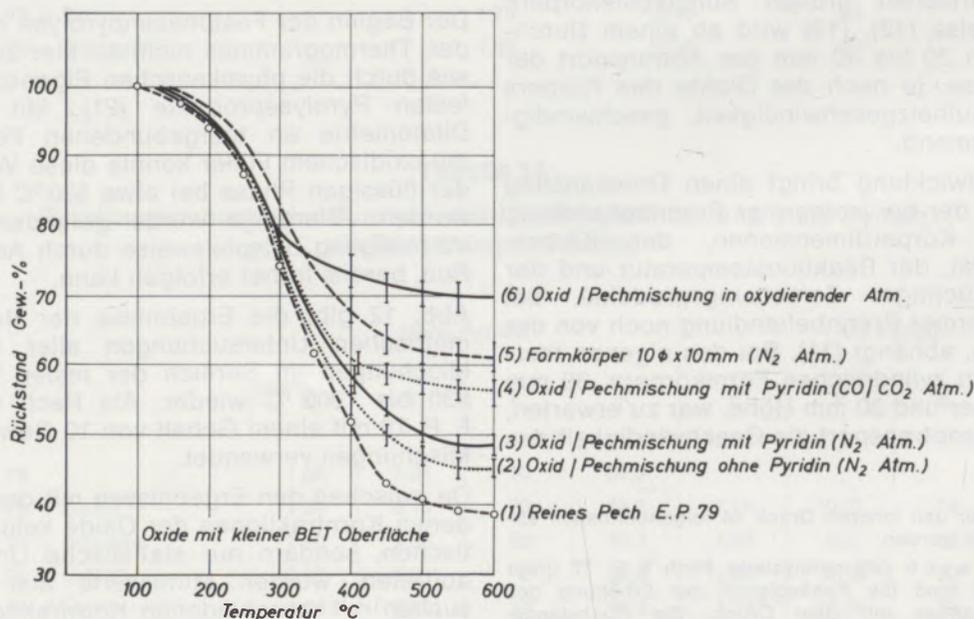


Abb. 13

Pyrolyseverlauf von Pech- bzw. Oxid/Pech-Mischungen (Pech E. P. 79, Oxide mit kleiner spezifischer Oberfläche)

über die Porosität der Steine gesteuert werden, jedoch sind dieser Maßnahme insofern Grenzen gesetzt, als bei zunehmender Porosität mit einer erhöhten Schlackeninfiltration gerechnet werden muß. Als weitere Alternative bietet sich die Temperung an, durch die nicht nur die irreversible Ausdehnung reduziert, sondern auch die Kohlenstoffausbeute erhöht werden kann. Es ist zu erwarten, daß eine Temperung in leicht oxydierender Atmosphäre für beide Effekte günstig ist.

Für eine Ofenausmauerung kann die Schrumpfung der Steine bei 500 °C als äußerst unerwünscht betrachtet werden. Hier bieten sich auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse keine unmittelbaren Konsequenzen an, doch scheint ein Rußzusatz hier keine Lösung zu bieten. Bessere Aussagen bringt die thermogravimetrische Verfolgung der Pyrolyse des Peches bei 550 °C in Gegenwart von Oxiden. Die Vielzahl der komplexen Versuchsergebnisse an ungeformten Pech/Oxid-Mischungen kann mit Hilfe der formalkinetischen Pyrolyseparameter vergleichend diskutiert werden. Daraus ergibt sich folgendes Bild:

Die Oxide wirken primär auf die chemischen Aufbaureaktionen im flüssigen Pech. Der Effekt steigt mit dem Ausmaß der ausgenutzten Oberfläche. Bezüglich der Oberflächenbeladung müssen zwei Bereiche unterschieden werden. Ein Bereich geringer Beladung bis zu einigen mg/m² und ein Bereich großer Beladungen oberhalb 100 mg/m². Im ersten Bereich nimmt der Pyrolyserückstand mit fallender Oberflächenbeladung stark zu (vgl. Abb. 10), und im zweiten bleibt er nahezu konstant. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen von G i r o l a m i (22), der bei kleinen Oberflächenbeladungen von Rußen und porösen anorganischen Füllern eine extreme Erhöhung des Pyrolyserückstandes mit der Beladung feststellte.

Die chemische Natur der Oxide wirkt sich auf diese Flüssigreaktionen nur über das Ausmaß der ausgenutzten Oberfläche durch Benetzungserleichterungen aus. Einen stärkeren Einfluß übt die Natur der Oxide bei der Sekundärpyrolyse und bei der Katalyse des CO-Zerfalles aus. Diese Reaktionen überlagern in der thermogravimetrischen Analyse im Formkörper die Primärpyrolysereaktion in flüssiger Phase. Neben der katalytischen Wirkung auf die flüchtigen Spezies, wobei Mullit und CaO wegen ihres Fe-Gehaltes überragen, tritt auch noch die für CaO und MgO spezifische Reaktion mit CO₂ auf, die zur Karbonatbildung führt.

Demgegenüber wird bei der Thermogravimetrie der Pechpyrolyse im Körper mit dem großoberflächigen α -Al₂O₃ kein Unterschied zu der Pyrolyse in ungeformten Oxid/Pech-Mischungen gefunden. Bei diesem Oxid ist der Einfluß der Oxidoberfläche auf das flüssige Pech so ausgeprägt, daß im Körper durch die Sekundär-

pyrolyse keine weitere Zunahme des Pyrolyserückstandes mehr erfolgt.

Extrem stark ist der Einfluß einer leicht oxydierenden Atmosphäre, in welcher wegen der Vernetzungswirkung gasförmigen Sauerstoffes bis zu 35 % höhere Pyrolyserückstände bei 550 °C resultieren.

Abb. 13 gibt anschaulich und zusammenfassend den Pyrolyseverlauf unter den verschiedenen variierten Pyrolysebedingungen für das Pech E. P. 79 und für Oxid/Pech-Mischungen mit kleiner spezifischer Oberfläche (z. B. Quarz oder Mullit) wieder.

Beim Übergang von reinem Pech zu ungeformten Mischungen findet man eine entscheidende Steigerung der Koksausbeute bei Verschiebung der Abbaureaktionen zu höheren Temperaturen. Der dominierende Einfluß einer oxydierenden Atmosphäre auf die Aufbaureaktionen ist besonders gut ersichtlich.

Es scheint gerechtfertigt, allein auf Grund der Ergebnisse über die Kinetik der Pyrolyse einige grundlegende Rückschlüsse über die Eigenschaften der ff-Steine und deren Bewährung im technischen Einsatz zu ziehen.

Bekanntlich sind geringe Porosität der grünen Steine, hoher Kohlenstoff- bzw. Pechgehalt, gute mechanische Festigkeit und minimale Blähung während des Aufheizens im Konverter wesentliche Forderungen an die Qualität der Steine. Besonders unerwünscht ist eine intermediäre Schrumpfung während des Aufheizens wegen der Dichtigkeit und Haltbarkeit der Zustellung.

Zu allen diesen Punkten lassen sich auf Grund der vorliegenden Untersuchungen Richtlinien zur Erreichung bzw. Verbesserung dieser Eigenschaften ableiten.

Eine wesentliche Erkenntnis der Untersuchungen ist der überragende Einfluß der Benetzung der Oxidoberflächen durch das Pechbindemittel. Steigert man die Benetzung durch Anwendung z. B. von Lösungsmitteln, so wird dadurch nicht nur der Koksrückstand erhöht, sondern auch die Geschwindigkeit der Abgabe flüchtiger Produkte reduziert. Für das technische Problem bedeutet die Erfüllung der Forderung nach hohem Kohlenstoffgehalt, gute Festigkeit durch die gleichmäßige Bindemittelverteilung und vor allem eine geringe Blähung während des Aufheizens. Zweifelsohne hat eine geringe Brennblähung positive Auswirkungen auf die Porosität der gebrannten Körper. Auch ist es offensichtlich, daß eine totale Benetzung und Bedeckung der ff-Teile die gefürchtete Hydratisierung des Kalks beim Lagern der grünen Dolomitsteine mit verhindern hilft.

Aus den Untersuchungen der Pyrolyse in verschiedenen Atmosphären geht die überragende Wirkung einer leicht oxydierenden Atmosphäre bis etwa 500 °C hervor. Es resultieren nahezu

doppelte Koksausbeuten und damit verbunden niedere Bildungsgeschwindigkeiten flüchtiger Produkte. Hieraus ergeben sich dieselben Konsequenzen, wie sie schon anlässlich des Benetzungsverhaltens diskutiert wurden, mit der Einschränkung, daß in Formkörpern hiervon nur die äußeren Randzonen betroffen sind. Einen ähnlich günstigen, jedoch wesentlich schwächeren Einfluß erreicht man durch eine CO/CO₂-Atmosphäre.

In den Untersuchungen mit Formkörpern zeigte sich als eine entscheidende Maßnahme zur Vermeidung der Blähung während des Aufheizens die Temperung der Steine bei etwa 350 °C. Hierbei wurde jedoch nicht nur die irreversible Brennblähung reduziert, sondern auch eine leichte Erhöhung des Koksrückstandes erreicht. Die Temperversuche wurden in N₂-Atmosphäre durchgeführt, und man kann erwarten, daß die Anwendung einer leicht oxydierenden Atmosphäre nicht nur die Koksausbeute weiter ver-

bessert, sondern daß auch die Temperatur des Temperns reduziert werden kann.

Als eine weitere, auch in der Technik diskutierte Alternative bietet sich die Verwendung von Ruß in Mengen von etwa 30 % des Teerbinders an. Mit Hilfe der dilatometrischen Verfolgung des Brennverhaltens der Körper konnte gezeigt werden, daß durch den Rußzusatz zwar nicht die gefürchtete Verfestigungsschrumpfung bei etwa 550 °C verhindert wird, daß aber die Verfestigungstemperatur um mehr als 100 °C gesenkt wird. Als technische Konsequenz wäre vorstellbar, Körper mit Rußzusatz zu entwickeln und gleichzeitig den Temperprozeß bei Temperaturen, welche etwa 50 bis 100 °C höher liegen, durchzuführen. Auf diese Weise stünden für den Konverter Steine zur Verfügung, die keine plastische Phase mehr durchlaufen und deren Ausdehnungsverhalten beim Aufheizen im wesentlichen durch die reversible thermische Ausdehnung des Füllers bestimmt wird.

5. Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß anorganischer oxidischer Teilchen auf den Pyrolysevorgang von Pechen in ungeformten Mischungen und in Formkörpern mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Bei Formkörpern wurde der Pyrolysevorgang zusätzlich dilatometrisch verfolgt.

Zur Auswertung und zum Vergleich der Thermogramme wurden formalkinetische Ansätze und entsprechende formalkinetische Parameter verwendet.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der Verlauf der Pechpyrolyse zwar durch die Pyrolysebedingungen beeinflusst wird, in viel stärkerem Maße jedoch durch die Anwesenheit der Oxide. Es wurde festgestellt, daß nicht sosehr die chemische Zusammensetzung der Oxide für den Pyrolyseverlauf eines Peches entscheidend ist, sondern vielmehr die Oberfläche der Oxide und der Grad der Benetzung durch das Pech.

Die Kinetik der Primärpyrolyse kann auch bei nicht geformten Mischungen, je nach Art der

Pyrolyseatmosphäre (z. B. CO/CO₂-Gemisch und leicht oxydierende Atmosphäre), durch eine Sekundärpyrolyse aus der Gasphase beeinflusst werden (erhöhter Koksrückstand). Auf diese Sekundärpyrolyse kann sich auch die chemische Zusammensetzung der Oxide auswirken.

Bei der Pyrolyse in kleinen zylindrischen Formkörpern ist der Abtransport flüchtiger Pyrolyseprodukte behindert; dies führt durch eine mögliche Sekundärpyrolyse aus der Gasphase zu höheren Koksrückständen. Die Transportvorgänge der flüchtigen Pyrolyseprodukte überdecken den Pyrolysevorgang des Bindepechs. Die thermogravimetrischen Ergebnisse stimmen gut mit denen der dilatometrischen Verfolgung des Pyrolysevorganges überein.

Auf Grund der erzielten Untersuchungsergebnisse lassen sich Angaben über eine optimale Kombination von oxidischem Füllmaterial und Bindepech machen.

Summary

The influence of inorganic oxide particles on the pyrolysis process of pitches was investigated with bulk and shaped material by means of the thermo gravimetry. With shaped pieces the pyrolysis procedure was tested in addition by means of the dilatometry.

To evaluate the thermo graphs and for comparison purposes formal kinetic principles and adequate formal kinetic parameters will be applied.

The test results show that the process of the pitch pyrolysis is for the first influenced by the

pyrolysis conditions but still more by the presence of oxides. It could be observed that for the pyrolysis process of pitch the composition of the oxides is less decisive than the surface of the oxides and the degree of being wetted by the pitch.

It is possible that the kinetics of the primary pyrolysis for non shaped mixes depending on the pyrolysis atmosphere (for instance CO/CO₂-mixture and slightly oxidising atmosphere) can be influenced by a secondary pyrolysis from the gas stage (increased coke residues). It is possible that the chemical composition of the oxides

has also an influence on the secondary pyrolysis.

The removal of volatile pyrolysis products is handicapped in the pyrolysis of small cylindrical shaped pieces. This results in increased coke residues due to a possible secondary pyrolysis from the gas phase. The removal process of the

volatile pyrolysis products engages the pyrolysis process of the binding pitch. The thermogravimetric results are in compliance with the dilatometric results of the pyrolysis process.

It is possible to give indications on the best combination of oxide filling materials and binding pitch due to the obtained test results.

Résumé

On a étudié l'influence de particules d'oxydes minéraux sur la pyrolyse de goudrons, dans des mélanges non façonnés et dans des échantillons façonnés, en utilisant la thermogravimétrie. Dans le cas des échantillons façonnés, la pyrolyse a été suivie de plus par dilatométrie.

Pour l'interprétation et la comparaison des thermogrammes, on a utilisé des postulats et des paramètres rattachés à la cinétique formelle.

Les résultats des essais montrent que l'évolution de la pyrolyse des goudrons subit bien l'influence des conditions de pyrolyse, mais qu'elle est bien plus influencée par la présence des oxydes. On a constaté, que ce n'est pas tellement la composition chimique des oxydes qui détermine l'évolution de la pyrolyse d'un goudron, mais surtout la superficie des oxydes et le degré de mouillage par le goudron.

La cinétique de pyrolyse primaire peut subir, dans le cas de mélanges non façonnés, et selon la nature de l'atmosphère de pyrolyse (par exemple mélange de CO/CO₂ et atmosphère

légèrement oxydante), l'influence d'une pyrolyse secondaire à partir de la phase gazeuse (résidu de coke élevé). La composition chimique des oxydes peut aussi agir sur cette pyrolyse secondaire.

Dans le cas de pyrolyse dans de petits échantillons de forme cylindrique, il y a un empêchement du dégagement des produits de pyrolyse volatils. Il en résulte, du fait d'une pyrolyse secondaire possible à partir de la phase gazeuse, des résidus de coke plus élevés. Les phénomènes de transport des produits de pyrolyse volatils recouvrent le processus de pyrolyse du liant de goudron. Les résultats obtenus par thermogravimétrie sont en bonne corrélation avec les données dilatométriques relevées au cours de la pyrolyse.

En se basant sur les résultats obtenus au cours de ces essais, on peut donner des indications sur la combinaison optimale des oxydes constituant les granulats et le goudron servant de liant.

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft, Bonn, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- Konopicky, K., u. G. Routschka: Feuerfeste Baustoffe für den LD-Konverter (Auswertung der Literatur); *Keramische Zeitschrift* **21** (1969), Nr. 10.
- Greenhalgh, E., u. H. E. Moysé: Contact angle of pitch on carbon; *Third Conf. on Industrial Carbon and Graphite, Society of Chem. Industry, London* (1970), Seite 539–553.
- Palin, F. T., u. H. M. Richardson: A study of the Oxidation Temperature and Amount of Residual Carbon in Coked Tarred Magnesite and Dolomite; *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.* **71** (1972), Seite 37–43.
- Brooks, W. C., R. H. Herron u. C. R. Beechan: Poresize Distribution in BOF Refractories; *Ceramic Bulletin* **49** (1970), Seite 643–646.
- Gilbert, van, u. J. D. Batchelor: Scanning Electron Mikroskopy of BOF Refractories; *Ceramic Bulletin* **50** (1971), Seite 156–159.
- Fitzer, E., M. Frieden, W. Fritz u. A. Majdič: Der Einfluß anorganischer Oxide auf die Pyrolyse von Pech; *Ber. der DKG* **47** (1970), Seite 391–464.
- Stefanescu, I.: Der Backprozeß von Petrolkoks-Kohle-Pech-Mischungen; *Brennstoff-Chemie* **50** (1969), Seite 354–358.
- Ruh, E., R. W. Wallace u. H. C. Willebrock: Thermal Conductivity and Thermal Expansion of Basic Oxygen Furnace Refractories; *Ceramic Bulletin* **45** (1966), Seite 643–645.
- Brätsch, P.: Untersuchungen über Eignung und Verhalten verkokter Teerdolomitsteine mit erhöhten Kohlenstoffgehalten und deren Herstellung; *Dissertation der Technischen Hochschule Clausthal* (1967).
- Fitzer, E., K. Müller u. W. Schäfer: The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon; in Walker: *Chemistry and Physics of Carbon*; 1971, E. Arnold, London, M. Dekker Inc., New York.
- Hüttinger, K. J.: Zur Reaktionskinetik des keramischen Brennvorganges; *Chemie-Ing.-Techn.* **44** (1972), Seite 849.
- Fitzer, E., u. K. J. Hüttinger: Zur Kinetik des Brennprozesses von grünen Kohlekörpern; *Carbon* **7** (1969), Seite 447.
- Hüttinger, K. J.: Kinetische Untersuchungen der Pyrolysevorgänge in thermoplastischen Kohlenstoff-Bindemittel-Formkörpern; *Dissertation, Universität Karlsruhe* (1966).
- Bradford, D. J., E. Greenhalgh, R. Kingshott, A. Senior u. A. Bailey: Interaction of Carbon Black with Coal Tar Pitch; *Third Conference on Industrial Carbons and Graphite, London* (1970), Seite 521–527.
- Fritz, W.: Thermogravimetrische Studie der Kinetik von Pyrolysereaktionen; *High Temperatures – High Pressures* **3** (1971), Seite 191.

16. Reich, L., u. S. Stivala: Dynamic Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA); Kapitel 2 aus dem Buch "Elements of Polymer Degradation", McGraw Hill (1971).
17. Megalopoulos, A.: Eine Studie über die grundlegenden Reaktionen bei der Herstellung und Anwendung kohlenstoffhaltiger feuerfester Steine; Dissertation, Universität Karlsruhe (1973).
18. Hüttinger, K. J.: Bruttokinetik der Pyrolyse von Steinkohleteerpechen und „Kristalline Ordnung“ des festen Rückstandes; Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie **23** (1970), Seite 559.
19. Novikov, A. N., L. V. Kravets: Some features of tar bonded dolomite refractories; Refractories (1965), **4**, 205 (Übersetzung aus Ogneupory).
20. Terwiesch, B.: Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung hochfester unidirektional mit Kohlenstoffasern verstärkter Kohlenstoffkörper; Dissertation, Universität Karlsruhe (1972).
21. Hüttinger, K. J.: Bildung graphitischer Kohlenstoffe durch Flüssigphasenpyrolyse; Chemie-Ing.-Techn. **43** (1971), Seite 1145.
22. Girolami, L.: Effect of aggregate on cooling of binder in petroleum coke-pitch mixtures; Fuel **42** (1963), Seite 229.
23. Fitzer, E., K. J. Hüttinger u. A. Megalopoulos: Dilatometric Studies on the Baking Behaviour of Pitch Bonded Artefacts; Proc. 11th Biennial Conference on Carbon, Gattinburg, Tennessee (1973), Seite 67, sowie Carbon **12** (1974), im Druck.

DK 621.744 : 620.19

Maßnahmen zur Verbesserung der Kokillenhaltbarkeit

Von W. Deilmann und G. Schreiber, Neunkirchen/Saar *

Einfluß der Änderung der Betriebsverhältnisse auf den Kokillenverschleiß; Verbesserung der Kokillenhaltbarkeit durch Änderung der Kokillenform; Erörterung der Kokillenanalyse; Versuche mit Stahleisenkokillen zweiter Schmelzung; Einfluß des Verhältnisses C/Mn_{fr} auf die Kokillenhaltbarkeit; das Verhältnis Kokillengewicht zu Blockgewicht.

Influence of changed operating conditions on the wear of ingot moulds; improvement of mould life by change of mould shape; comments on mould analysis; tests with pig iron moulds; melting; influence of the ratio C/Mn_{fr} on mould life; ratio of mould weight to ingot weight.

Influence de la variation des conditions d'exploitation sur l'usure des lingotières; amélioration de la durée de vie des lingotières au moyen d'une modification de leur forme; importance de la composition des lingotières; essais avec des lingotières en fonte d'affinage de 2ème fusion; influence du rapport C/Mn_{libre} sur la durée de vie des lingotières; rapport du poids de la lingotière au poids du lingot.

1. Einleitung

Die Leistungssteigerung bei der Stahlherstellung und die Erhöhung der Blockgewichte haben zu einer Änderung des Kokillenverschleißes geführt. Da die Kokilleneconomie aber nicht allein die Kostenfrage, sondern auch die Stahlqualität und vor allem die Betriebsorganisation berührt, ist das Thema der Kokillenhaltbarkeit von stets aktuellem Interesse.

Die Einflüsse des Kokillenwerkstoffes, der Kokil-

Angaben darüber in der Literatur teilweise noch sehr widerspruchsvoll sind, so sind die Gründe hierfür darin zu suchen, daß die gegenseitige Überlagerung der einzelnen Verschleißfaktoren noch wenig überschaubar ist. Um optimale Haltbarkeiten erreichen zu können, müssen daher vielfach auch heute noch Kokillenform und -werkstoff durch eigene Betriebsversuche den geänderten Gießgrubenverhältnissen angepaßt werden.

Von den Betriebsbedingungen wirken in erster

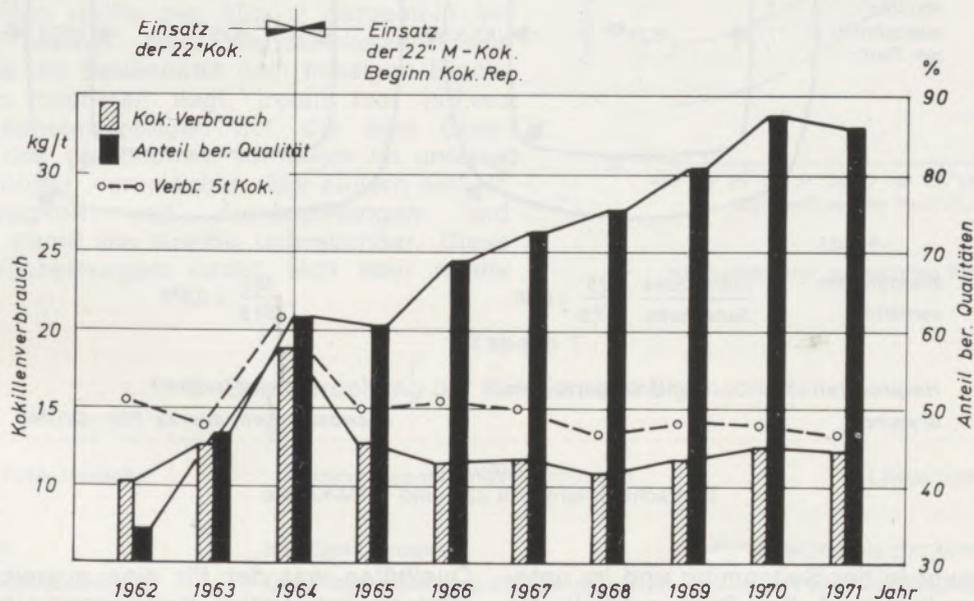


Abb. 1
Jahresdurchschnitt des Kokillenverbrauches

lenform sowie die Herstellungs- und Betriebsbedingungen auf die Kokillenhaltbarkeit sind qualitativ hinreichend genau bekannt. Wenn die

Linie die Blockstandzeit, die Einsatzfrequenz und die Abkühlungsbedingungen auf den Kokillenverschleiß ein. Da diese wiederum sehr stark vom Erzeugungsprogramm abhängig sind, wurde in Abb. 1 der Kokillenverbrauch des SM-Stahlwerkes Neunkirchen dem Anteil an beherrschten vergossenen Qualitäten, bei denen eine

* Zusammenfassung von Vorträgen vor dem Stahlwerksausschuß der Eisenhütte Südwest am 25. November 1970 in Saarbrücken und am 15. Juni 1972 in Neunkirchen.

etwa doppelt so lange Blockstandzeit in der Kokille wie bei unberuhigt vergossenen Blöcken notwendig ist, aus den letzten Jahren gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß zunächst der steigende Anteil an beruhigt vergossenen Qualitäten eine starke Erhöhung des Kokillenverbrauches verursacht hat. Die Maßnahmen, die dazu geführt haben, daß trotz weiteren Anstieges an beruhigt vergossenem Stahl der Kokillenverbrauch wieder auf das normale Ausmaß zurückgeführt werden konnte, sollen nachfolgend näher erläutert werden.

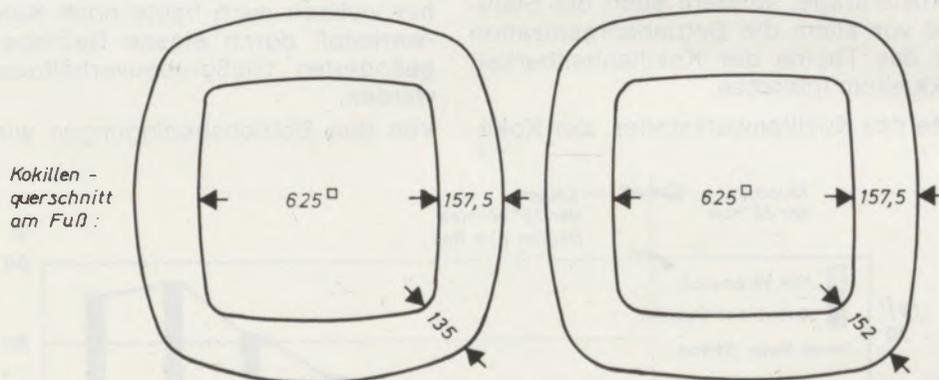
2. Einfluß der Kokillenform

Die zum Ausfall der Kokille führenden Gründe lassen sich in zwei Fehlerscheinungen unterteilen, die unterschiedliche Ursachen haben und an verschiedenen Stellen der Kokille auftreten: die Brandrissigkeit, die auf der Kokillinnen-

wird die Wärmekapazität in der Seitenmitte größer als in der Kante, so daß beim Gießen des Stahles in der Seitenmitte wesentlich mehr Wärme absorbiert wird als im Kantenbereich, wodurch eine größere Ausdehnung in der Seitenmitte eintritt. Trotz der guten Wärmeleitfähigkeit kommt es innerhalb der Kokille zu Temperaturdifferenzen bis zu 100°C zwischen Seitenmitte und Kantenbereich, wie durch Temperaturmessungen an der Kokillenaußenseite festgestellt wurde. Durch diese höhere Ausdehnung in der Kokillenmitte wird eine Biegebeanspruchung im Kantenbereich verursacht (1), die aber durch entsprechende Abkühlung nach dem Strippen der Kokille wieder abgebaut wird. Wegen der dadurch entstehenden ständigen Bewegung in den Kokillenkanten neigen diese Kokillen aber zur Längsrissigkeit. Brandrissigkeit als Ausfallursache tritt bei dieser Kokillenform nur in unwesentlichem Ausmaß auf. Nach Erhöhung des Anteiles an beruhigten

Kokillenbezeichnung: 22"
Einsatzzeit: bis 1964

22"M
ab 1965



Wandstärken -
verhältnis = $\frac{\text{Stärke Ecke } 135}{\text{Seitenmitte } 157,5} = 0,86$

$\frac{152}{157,5} = 0,975$

Hauptausfall -
ursache : Kantenlängsrissigkeit

Brandrissigkeit,
Auswaschungen unteres Kok.-Drittel

Abb. 2
Querschnittsvergleich 22"- und 22"M-Kokille

seite, bevorzugt in der Seitenmitte und im unteren Drittel, auftritt, und die Längsrissigkeit, die meist an den Kokillenkanten zu finden ist. Diese letzte Fehlerart war die Hauptursache für den steigenden Kokillenverbrauch durch den zunehmenden Anteil an beruhigten Güten, die bis 1964 hauptsächlich in 22"-Kokillen vergossen wurden. Die Querschnittsform dieser Kokille gibt das linke Bild (Abb. 2) wieder. Durch die starke Außenbombierung der Kokille ist die Wandstärke in der Seitenmitte größer als in der Kante. Das Stärkenverhältnis beträgt 0,86. Damit

Qualitäten war der für eine ausreichende Abkühlung notwendige Kokillenpark in der Gießgrube nicht mehr unterzubringen. Die Biegebeanspruchungen in den Kanten konnten nicht mehr abgebaut werden, und es kam zum erhöhten Ausfall durch Längsrissigkeit, der den Kokillenverbrauch nahezu verdoppelte. Durch Aufsetzen von Laschen in der bekannten Weise (Abb. 3) konnten diese Kokillen repariert werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß bei einer frühzeitigen Reparatur, die aus Kostengründen angestrebt wurde, nur niedrige Gesamtabguß-

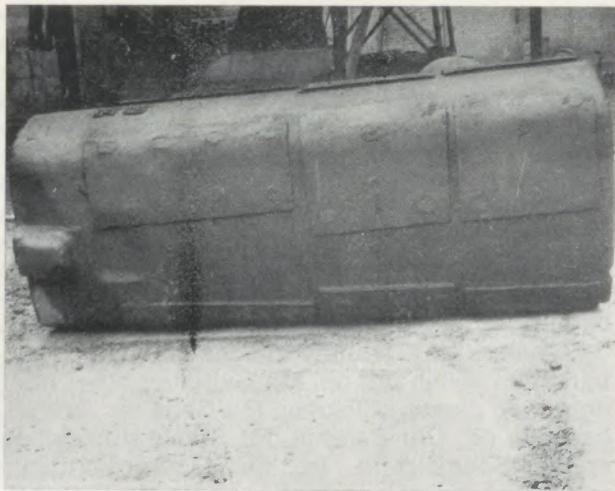


Abb. 3

Reparatur von Längsrissen durch Aufsetzen von Laschen

zahlen erreicht wurden (Abb. 4). Bei dieser Reparaturart ist außerdem zu beachten, daß die zum Befestigen der Laschen notwendigen Bolzen möglichst dicht an den Anriß herangesetzt werden, da andernfalls wegen der größeren Dehnung des Laschenmaterials während des Gießens die Anrisse wieder aufgehen.

Eine wesentliche Verminderung des Kokillenverbrauches konnte erst durch Übergang auf die Querschnittsform 22" M mit gleichmäßiger Kokillenwandstärke erreicht werden, wie sie in der rechten Hälfte der Abb. 2 dargestellt ist. Hierbei beträgt das Wandstärkenverhältnis 0,975. Da die Seitenmitte dem flüssigen Blockkern am nächsten liegt, treten hier höhere Wärmebeanspruchungen auf, die eine Überhitzung des Werkstoffes, vor allem im unteren Kokillendrittel, verursachen. Sie äußern sich in Brandrissigkeit und Auswaschungen und machen damit die Kokille unbrauchbar. Diese Ausfallerscheinungen lassen sich aber relativ

einfach durch Bearbeitung der Innenfläche mittels Ausstemmen oder Ausflämmen und anschließendem Schleifen reparieren.

3. Erörterung der Kokillenanalyse

Längsrissigkeit kann aber auch noch durch einen für die Betriebsverhältnisse ungeeigneten Kokillenwerkstoff verursacht werden. In Tabelle 1 sind die Beanspruchungen der Kokille, die zu den beiden vorherrschenden Fehlerarten führen, und die Werkstoffeigenschaften, die den zu Ausfällen führenden Beanspruchungen standhalten sollen, zusammengefaßt. Zur Verhütung der Brandrissigkeit ist ein weicher, wachstumbeständiger Werkstoff notwendig, während die Längsrissigkeit nur bei Werkstoffen mit höherer Festigkeit vermeidbar ist. Eine Roheisensorte, welche die zur Verhütung der beiden Fehlerarten notwendigen Eigenschaften in sich vereinigt, ist noch nicht realisierbar, es sei denn als Verbundwerkstoff.

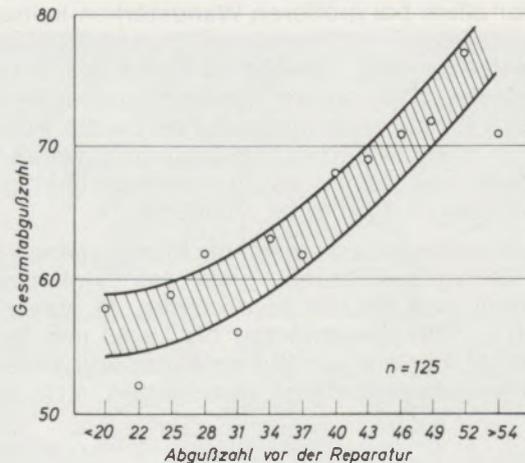


Abb. 4

Haltbarkeit der gelaschten Kokillen

Tabelle 1

Beanspruchung der Kokillen und Eigenschaften

Ausfallursache	Brandrisse und Auswaschungen	Längsrisse
Ausfallort Verschleißursache und Beanspruchungsart	Kokillenninnenseite Überhitzung, Gefügebrauchung durch Umwandlung und Oxydation	durchgehend bis zur Außenseite Überschreiten der Bruchfestigkeit durch Wechsel- und Biegebeanspruchung, wegen ungleichmäßiger Temperaturverteilung im Querschnitt
erforderliche Eigenschaften	Wachstumsbeständigkeit, wenig geb. C hoher Umwandlungspunkt	hohe Festigkeit, niedriger E-Modul
günstigstes Gefüge	ferritisch	perlitisch
Richtanalyse	Mn: ca. 0,50 % Si: 1,5 bis 2,0	Mn: ca. 1,0 % Si: kleiner als 1,0 % Mn/Si: 0,8 bis 1,0
Graphitusbildung	I A 2	I A 2

Die zur Vermeidung der Brandrissigkeit eingesetzten weichen Roheisensorten sind unter dem Namen Hämatit bekannt und durch Si-Gehalte bis ca. 2,0 % gekennzeichnet, wobei der Kohlenstoff hauptsächlich als Graphit vorliegt.

Die heutigen höheren Beanspruchungen verlangen Roheisensorten mit höherer Festigkeit, ohne spröde zu sein, wie sie bei höheren Anteilen gebundenen Kohlenstoffes und perlitischem Grundgefüge erreichbar sind. Diese Roheisensorten haben höhere Mn- als Si-Gehalte und werden heute als Stahleisen bezeichnet, obwohl sie nicht ganz identisch mit den im SM-Ofen als C-Träger eingesetzten Stahleisensorten sind, deren Mn-Gehalte noch höher liegen.

Der Träger der Werkstoffeigenschaften ist das Gefüge der Kokillen, dessen Untersuchung aber recht langwierig und kostspielig ist und sich daher für eine laufende Überwachung der Kokillenerzeugung wenig eignet. Für eine schnelle Beurteilung wird daher meist die Kokillenanalyse zugrunde gelegt, obwohl das Gefüge, das vor allem bei größeren Wandstärken keineswegs homogen ist, damit nicht eindeutig gekennzeichnet wird. Besonders durch die unterschiedliche Wirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung und durch die wechselnden Temperaturbeanspruchungen während des Betriebes kommt es zu ständigen Gefügeänderungen und zur Schichtbildung.

Den Zusammenhang zwischen Roheisenanalyse und Gefügeausbildung gibt das Roheisendiagramm von Maurer wieder (Abb. 5), das zunächst nur für Wandstärken bis zu 30 mm Gültigkeit hat. Für größere Wandstärken und andere Abkühlungsbedingungen verschieben sich die

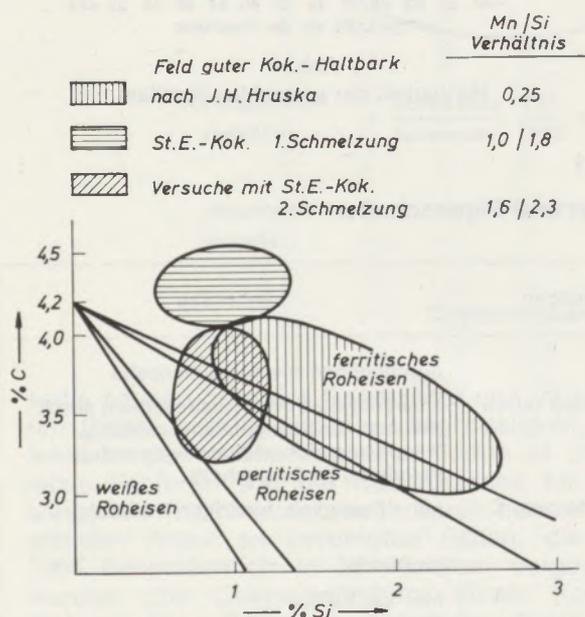


Abb. 5

Gußeisendiagramm nach E. Maurer
Lage verschiedener Kokillenwerkstoffe

Begrenzungslinien zu sinkenden C- und Si-Gehalten hin. Das Feld der guten Haltbarkeiten der Hämatitkokillen erstreckt sich im Roheisendiagramm in einem weiten Bereich im ferritischen Gebiet entlang der Grenze des perlitischen Gebietes. Es läßt damit den Zusammenhang zwischen C- und Si-Gehalten erkennen. Der Mn-Gehalt, der für Hämatitkokillen sehr umstritten ist, liegt normalerweise bei 0,6 %. Eine ausführliche Untersuchung weist aber bereits auf einen kritischen Mn-Gehalt hin, der vom C-Gehalt abhängig ist und bei dem die Maximalmenge des C-Gehaltes als Graphit vorliegen soll. Gute Haltbarkeiten sollen nur bei Mn-Gehalten ober- oder unterhalb dieses kritischen Mn-Gehaltes erreichbar sein (2). Der Bereich der Stahleisenkokillen erster Schmelzung ist im Maurerdiagramm wesentlich enger und liegt bei höheren C-Gehalten. Da in diesem Diagramm der Mn-Gehalt nicht darstellbar ist, erscheinen die Stahleisenkokillen ebenfalls im ferritischen Bereich, obwohl sie ein perlitisches Grundgefüge haben. Bei diesen Kokillen ist sowohl der Mn- als auch der Si-Gehalt für die Gefügeausbildung von Bedeutung; daher wird das Verhältnis Mn/Si als charakterisierende Größe angegeben. Gegenüber der klassischen Anschauung über die Kokillenhaltbarkeit stellt die Einführung der Stahleisenkokille eine völlige Umkehr der bisherigen Meinungen dar, die auf die Änderungen der Betriebsbeanspruchungen zurückgeführt werden muß.

4. Versuche mit Stahleisenkokillen – zweiter Schmelzung

Alle in der Literatur gemachten Angaben über Stahleisenkokillen beziehen sich auf Kokillen, die direkt aus dem Hochofen unter Zugabe von Si-Trägern hergestellt wurden (3). Da in Neunkirchen nur Thomasroheisen im Hochofen hergestellt wird, das für die Kokillenherstellung ungeeignet ist, mußte durch Versuche zunächst festgestellt werden, ob auch mit dem im Kupolofen erschmolzenen Roheisen mit perlitischem Grundgefüge ausreichende Kokillenhaltbarkeiten zu erzielen sind. Das in das Maurerdiagramm eingetragene Feld der Stahleisenkokillen zweiter Schmelzung zeigt, daß der C-Gehalt hierbei niedriger liegt und der Bereich dieser Kokillen bis in das Feld des spröden, melierten Roheisens reichen kann. Aus diesem Grunde ist bei diesen Kokillen eine Neigung zur Längsrissigkeit zu erwarten. Die ersten Versuchskokillen dieses Typs waren aber durchaus erfolgversprechend.

In Anlehnung an die Analyse der in anderen Werken bewährten Stahleisenkokillen wurde für die Versuche folgende Analyse vorgegeben: 1,0 bis 1,6 % Mn, 0,8 % Si. Das entspricht einem Mn/Si-Verhältnis von 1,6. Diese Analysengrenzen ließen sich aber wegen der schwierigen Beherrschbarkeit des Roheisenabbrandes im

Kupulofen und wegen der wechselnden Analysegehalte des eingesetzten Stahleisens nur mit großen Streuungen einhalten. Auf Grund des Mn-Gehaltes konnten daher die Versuchskokillen in drei Gruppen eingeteilt werden: 1. 1,25 bis 1,35 % Mn; 2. 1,5 bis 1,6 % Mn; 3. 1,7 bis 1,8 % Mn; bei Si-Gehalten von ca. 0,8 %.

Die Kokillen der ersten Gruppe überstiegen die Haltbarkeiten der Hämatitkokillen um ca. 35 %. Dabei wurde festgestellt, daß bedeutend weniger Brandrisse auftraten, allerdings nahm das Auftreten an Längsrissen gegenüber Hämatitkokillen zu. Der Reparaturaufwand für diese Kokillen entsprach dem der Hämatitkokillen. Wegen der Härte des Werkstoffes ließen sich aber die aufgetretenen Brandrisse nur schwierig durch Ausstemmen beseitigen. Hierzu mußte das Ausflämmen der Kokillen eingeführt werden, das aber noch wirtschaftlicher ist.

Mit den übrigen Analysengruppen konnten Haltbarkeitsverbesserungen nicht erzielt werden. Die bei gleichen Si-Gehalten höheren Mn-Gehalte von 1,5 bis 1,6 entsprechen einem Mn/Si-Verhältnis von 2,1. Hierbei zeigte sich auch noch eine Verbesserung der Brandrissigkeit, doch traten die Längsrisse so frühzeitig auf, daß ein Fixieren dieser Risse keine zufriedenstellende Haltbarkeit mehr ergab. Diese Längsrisse sind hierbei aber nicht mehr die Auswirkung von Biegebeanspruchungen, sondern müssen auf Überschreiten der Festigkeit während des Gießens zurückgeführt werden. Vielfach treten sie beim Gießen, kurz bevor der Stahl die Haube erreicht hat, auf. Dabei verläuft der Riß fast ausschließlich entlang der Kokillenkante. Eine Erklärung für die Lage der Risse in den Kanten kann in der unterschiedlichen Festigkeit des

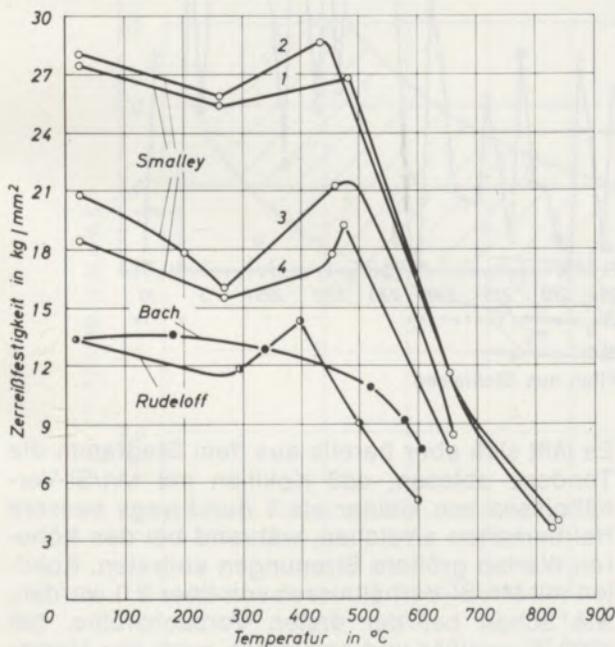


Abb. 6

Die Festigkeit von Gußeisen bei höheren Temperaturen (4)



100X

Oberes Kokilleneende: ledeburitisches Grundgefüge



100X

Kokillenfuß: perlitisches Grundgefüge

Abb. 7 und 8

Gefüge einer Stahleisenkokille zweiter Schmelzung mit Mn/Si ca. 1,9

Roheisens mit steigender Temperatur gesehen werden, wie aus dem Diagramm (Abb. 6) entnommen werden kann (4). Es wurde bereits erwähnt, daß durch Temperaturmessungen zwischen Kokillenkante und Wandmitte eine Temperaturdifferenz von ca. 100 °C festgestellt wurde. Das führt dazu, daß sich wegen des Temperaturminimums in der Kante hier auch das Festigkeitsminimum befindet, so daß an dieser Stelle die Bruchfestigkeit zuerst überschritten wird. Eine weitere Ursache für die Längs-

risse ist das für das Roheisen typische Vorhandensein höherer E-Module bei höheren Roh-eisenfestigkeiten, die einen plastischen Abbau der vorhandenen Spannungen kaum noch zulassen.

Es ist hier zu vermuten, daß auch die Schichtbildung des Gefüges mit den Gefügebestandteilen, die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit und unterschiedliche Festigkeiten haben, zu unterschiedlichen Spannungszuständen innerhalb des Kokillenquerschnittes führen, die dann das Überschreiten der Bruchgrenze bewirken. Gerade bei diesen Kokillen zeigten sich schon starke Gefügeunterschiede innerhalb der Kokillen. Als Beispiel werden die Gefügaufnahmen (Abb. 7 und 8) gezeigt, die von der gleichen Kokille aus dem Kopf- und dem Fußteil stammen. Der Kopfteil zeigt aber bereits weiße ledeburitische Erstarrung, während im Fußteil perlitische Gefügeausbildung vorliegt.

Die Kokillen der Analysengruppe mit den noch höheren Mn-Gehalten konnten im Gußzustand überhaupt nicht eingesetzt werden, da sie schon beim ersten Guß durch Längsrisse ausfielen. Erst durch Glühen bei 1000 °C konnte eine Homogenisierung des Gefüges erreicht werden, die dann normale Laufzeiten der Kokille zuließ.

len (6,3-t-Block) in der Reihenfolge ihrer Erzeugung dargestellt, wobei für jede Kokille das Mn/Si-Verhältnis mitangegeben wurde. Eine Auswertung für die 22"-M-Kokillen brachte ähnliche Ergebnisse. Dieses Diagramm zeigt verschiedene, sehr unterschiedliche Haltbarkeitsperioden. Während die ersten 20 Kokillen noch eine gute Durchschnittshaltbarkeit von über 100 Abgüssen erreichten, tritt anschließend eine Periode von 25 Kokillen mit einer Durchschnittshaltbarkeit von ca. 40 Abgüssen auf. Die überwiegende Zahl der in dieser Periode hergestellten Kokillen ist durch Längsrisse infolge Platzens während des Gießens ausgefallen. Es schließt sich dann wieder eine Periode besserer Haltbarkeiten mit durchschnittlich über 90 Abgüssen an. Nach weiteren 20 Kokillen tritt dann jedoch wieder ein starker Haltbarkeitsrückgang ein.

Für dieses unterschiedliche Verhalten waren Ursachen innerhalb des Stahlwerksbetriebes nicht zu finden. Da für die einzelnen Haltbarkeitsperioden kein bevorzugtes Mn/Si-Verhältnis feststellbar ist, kann geschlossen werden, daß diese Kennzahl allein zur Beurteilung von Kokillen mit perlitischem Grundgefüge bei Herstellung in zweiter Schmelzung nicht ausreicht.

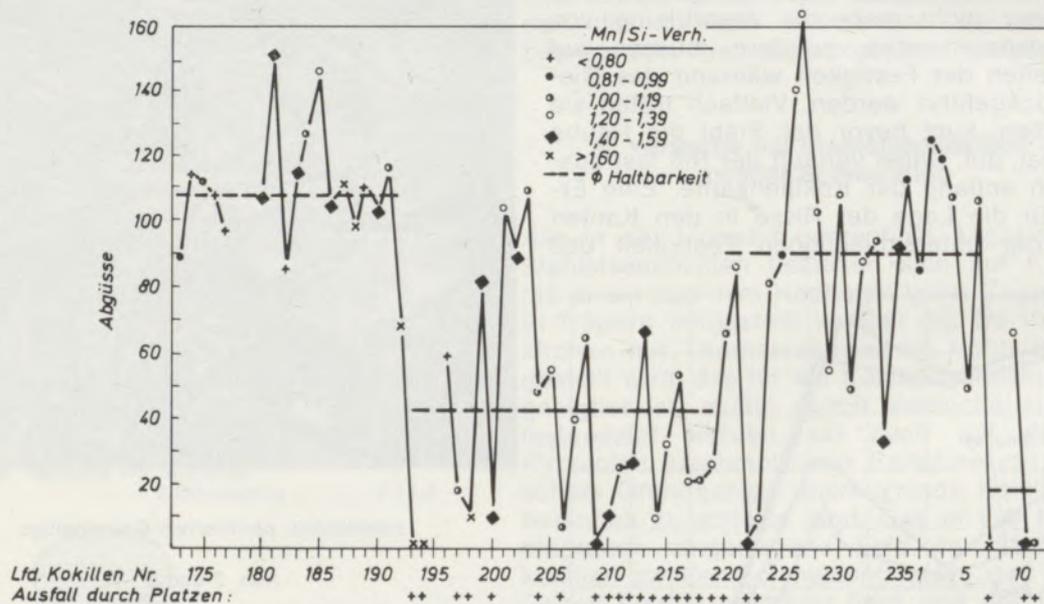


Abb. 9
Haltbarkeit der 27''-Kokillen aus Stahleisen

5. Auswertung weiterer Betriebsversuche

Wegen der guten Ergebnisse der ersten Versuchsreihen wurde ein größerer Betriebsversuch angesetzt, für den die Analysengrenzen folgendermaßen eingeschränkt wurden:

1,0 bis 1,3 % Mn, 0,7 bis 1,0 % Si, entsprechend einem Mn/Si-Verhältnis von 1,0 bis 1,3.

In Abb. 9 sind die Haltbarkeiten der 27''-Kokil-

Es läßt sich aber bereits aus dem Diagramm die Tendenz ablesen, daß Kokillen mit Mn/Si-Verhältnissen von kleiner als 1 durchwegs bessere Haltbarkeiten erreichen, während bei den höheren Werten größere Streuungen auftreten. Kokillen mit Mn/Si-Verhältnissen von über 2,0 wurden, wie schon bei der ersten Versuchsreihe, bei 1000 °C gegläht und erreichten nach der Homogenisierung ausreichende Haltbarkeiten. Lediglich bei den extrem hohen Mn/Si-Verhältnissen

von 2.39 und 2.68 brachte auch die Glühbehandlung keinen Erfolg.

Um den Einfluß des Si-Gehaltes auf die Haltbarkeit von Stahleisenkokillen zu erfassen, wurde in Abb. 10 der Si-Gehalt dem Mn/Si-Verhältnis für Kokillen guter Haltbarkeit (über 100 Abgüsse) und für die mit schlechterer Haltbarkeit (weniger als 50 Abgüsse) gegenübergestellt. Wenn das auch keine streng mathematisch zulässige Methode ist, lassen sich dabei zwei deutlich getrennte Bereiche für die guten und schlechten Kokillen unterscheiden. Sie überlagern sich nur an der Berührungsstelle für Werte des Mn/Si-

Verhältnisses von größer als 1.0. Unterhalb eines Mn/Si-Verhältnisses von 1.0 hatten fast ausnahmslos alle Kokillen eine gute Haltbarkeit. Für diese Kokillen ist also der Si-Gehalt nahezu ohne Einfluß. In jedem Fall sollte aber auf Grund der früheren Versuchsergebnisse der Si-Gehalt 1,5 % nicht überschreiten. Bei Mn/Si-Verhältnissen von größer als 1.0 können gute Kokillenhaltbarkeiten aber nur erreicht werden, wenn die Si-Gehalte nicht größer als 0,8 % sind.

Um Aussagen über den Einfluß des Mn-Gehaltes machen zu können, wurde er in Form des Verhältnisses von C/Mn dem Mn/Si-Verhältnis ge-

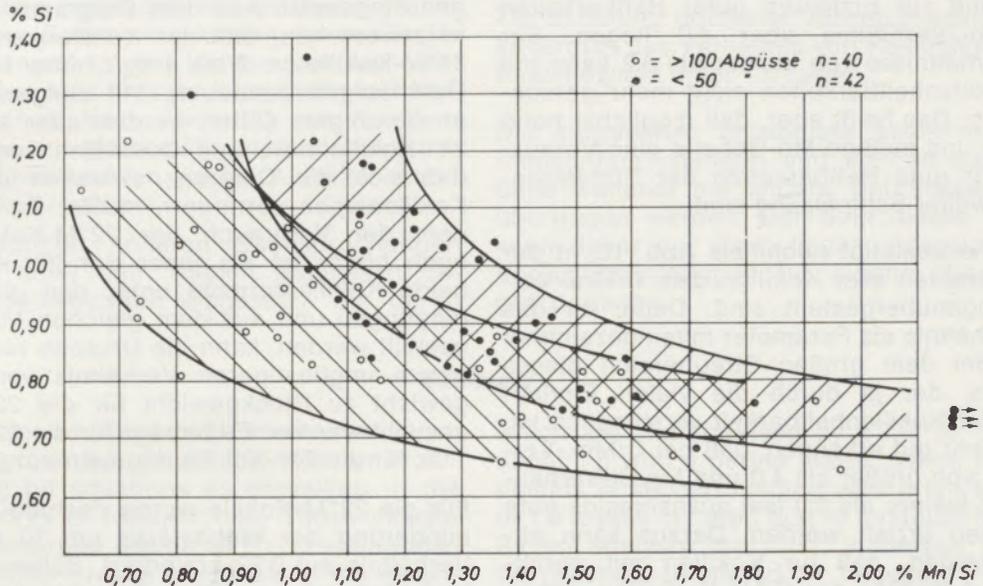


Abb. 10
Mn/Si-Verhältnis in Abhängigkeit vom Si-Gehalt bei guten und schlechten Kokillen

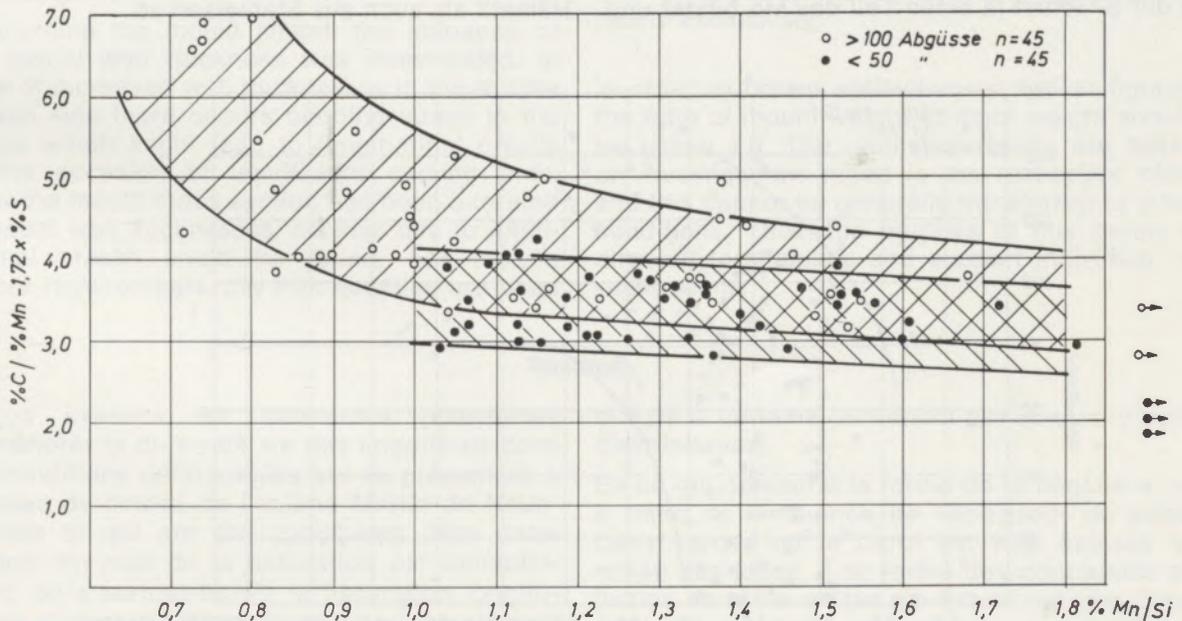


Abb. 11
Abhängigkeit des Mn/Si-Verhältnisses vom Verhältnis C/Mn_r bei guten und schlechten Kokillen

genübertgestellt, da ja die Wirkung des Mn auch noch von der Höhe des C-Gehaltes abhängt. Für die Funktionsgröße C/Mn wurde aber nur der freie, nicht an S gebundene Mn-Anteil ausgewertet (Mn_{fr}). Es wurde dabei unterstellt, daß der gesamte vorhandene S an Mn gebunden ist. Das Diagramm der Abb. 11 zeigt einen eng begrenzten Raum der Kokillen mit schlechterer Haltbarkeit, der den unteren Bereich der guten Kokillenhaltbarkeiten überlagert. Die Analysenbedingungen für die Kokillen mit guter Haltbarkeit lassen sich daraus gut ermitteln. Auch hier treten für Mn/Si-Verhältnisse von kleiner als 1,0 nur gute Haltbarkeiten auf. Bei höheren Mn/Si-Werten muß zur Erzielung guter Haltbarkeiten das C/Mn_{fr}-Verhältnis über 4,0 liegen. Für C/Mn_{fr}-Verhältnisse von kleiner als 3,2 kann mit guten Kokillenhaltbarkeiten nicht mehr gerechnet werden. Das heißt aber, daß möglichst hohe C-Gehalte und mäßige Mn-Gehalte eine Voraussetzung für gute Haltbarkeiten der Stahleisenkokillen zweiter Schmelzung sind.

Das gleiche bestätigt nochmals Abb. 12, in der die Abgußzahlen aller Kokillen dem C/Mn_{fr}-Verhältnis gegenübergestellt sind. Dabei ist das Mn/Si-Verhältnis als Parameter miteingezeichnet worden. Bei dem großen Streubereich dieses Diagramms, der ja durch die vielen Einflußfaktoren der Kokillenhaltbarkeit verständlich ist, läßt sich sehr gut erkennen, daß bei C/Mn_{fr}-Verhältnissen von größer als 4,0 und Mn/Si-Verhältnissen von kleiner als 1,0 fast ausnahmslos gute Abgußzahlen erzielt werden. Daraus kann abgeleitet werden, daß für Kokillen mit perlitischem Grundgefüge das C/Mn-Verhältnis neben dem Mn/Si-Verhältnis die wichtigere Kenngröße ist. Auch durch extrem niedrige S-Werte dürften kaum weitere Verbesserungen zu erzielen sein, da der S-Gehalt ja einen Teil des Mn bindet und

damit zur Verbesserung des C/Mn_{fr}-Verhältnisses beiträgt. Die übliche S-Grenze von 0,1 % darf aber keineswegs überschritten werden.

6. Das Verhältnis Kokillengewicht zu Blockgewicht

Im SM-Stahlwerk Neunkirchen werden zwei Kokillentypen verwendet, die 22"-M- und die 27"-Kokillen, deren Querschnitte gleichmäßige Wandstärken haben. Davon wurde anfangs nur die 22"-M-Kokille zum Abgießen beruhigter Chargen eingesetzt. Aus dem Diagramm der Abb. 1 ist zu ersehen, daß der Kokillenverbrauch der 22"-M-Kokille ca. 2 bis 4 kg/t höher liegt als der Durchschnittsverbrauch. Mit steigendem Anteil an beruhigten Güten werden aber auch in der 27"-Kokille beruhigte Qualitäten vergossen, so daß sich die Differenz zwischen den beiden Kokillentypen verringern müßte. Da aber trotzdem der Verbrauch der 22"-M-Kokille immer noch höher ist als jener der 27"-Kokille und beide Kokillenformate unter den gleichen Bedingungen und aus dem gleichen Material hergestellt werden, kann die Ursache hierfür nur in einem ungünstigeren Verhältnis von Kokillengewicht zu Blockgewicht für die 22"-M-Kokille gesucht werden. Es beträgt für die 22"-M-Kokille 1,09, für die 27"-Kokille dagegen nur 0,98.

Für die 22"-M-Kokille wurde deshalb durch Verminderung der Wandstärke um 10 mm dieses Verhältnis auf 0,92 erniedrigt. Schlechtere Haltbarkeiten oder sonstige Schwierigkeiten traten dadurch nicht ein. Es zeichnet sich aber bereits ein Rückgang des Kokillenverbrauches für die 22"-M-Kokille sowohl bei Herstellung aus Hämatit als auch aus Stahleisen ab.

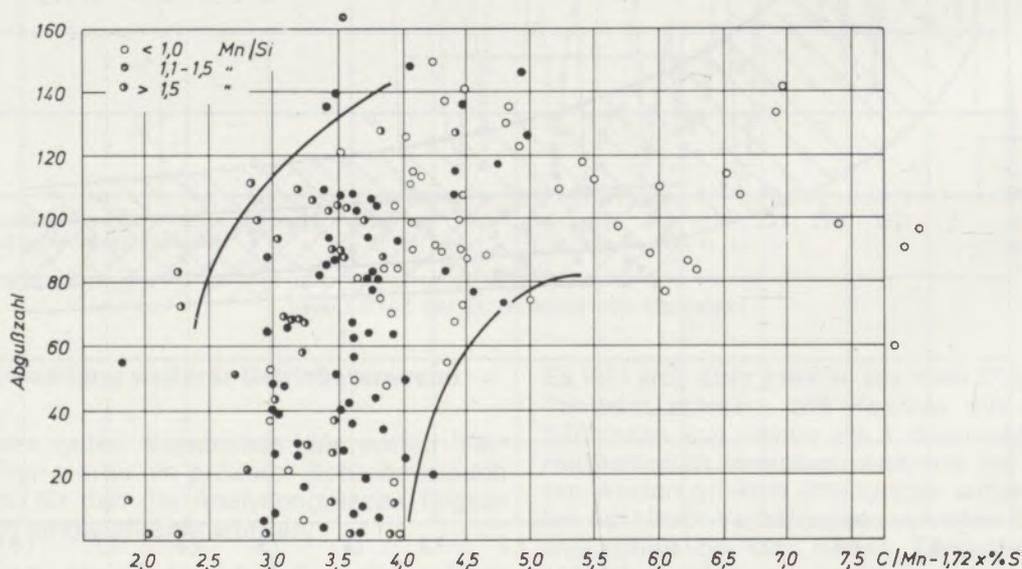


Abb. 12
Abhängigkeit der Kokillenhaltbarkeit vom Verhältnis C/Mn_{fr}

Zusammenfassung

Der vorstehende Bericht behandelt Maßnahmen, die zur Verbesserung der Kokillenhaltbarkeit bei ungünstigen Gießgrubenverhältnissen, wie sie im SM-Stahlwerk Neunkirchen vorliegen, durchgeführt wurden. Dabei wurde neben der Brandrissigkeit vor allem der Längsrissigkeit Beachtung geschenkt. Sie ist im wesentlichen auf zwei unterschiedliche Ursachen zurückzuführen: auf den Einfluß der Kokillenform und auf eine für die Betriebsverhältnisse ungeeignete Roh-eisenanalyse.

Bezüglich der Kokillenform wurde der Einfluß der Wandstärke behandelt. Bei stärkeren Wanddicken in der Seitenmitte kommt es zu Biegebeanspruchungen in den Kanten, die bei nicht ausreichender Abkühldauer Längsrissigkeit hervorrufen können. Nach Änderung des Kokillenquerschnittes auf gleichmäßige Wandstärke traten bei Hämatitkokillen keine Ausfälle durch Längsrissigkeit mehr auf.

Für die heutigen höheren Beanspruchungen werden die unter dem Namen Stahleisen bekannten Roheisensorten eingesetzt, die durch

ein Mn/Si-Verhältnis von ca. 1.6 gekennzeichnet sind und eine perlitische Matrix haben. Bei Herstellung der Kokillen in zweiter Schmelzung traten bei Mn/Si-Verhältnissen von 1.5 Ausfälle durch Längsrisse auf. Durch Analysenbegrenzungen konnten Haltbarkeitssteigerungen gegenüber Hämatitkokillen erreicht werden. Dabei wurde neben dem Mn/Si-Verhältnis das C/Mn_{fr}-Verhältnis als wichtige Kenngröße ermittelt. Für Mn/Si-Verhältnisse von ca. 1.0 und C/Mn_{fr}-Verhältnisse von größer als 4.0 traten fast ausnahmslos gute Kokillenhaltbarkeiten auf.

Zur Erzielung optimaler Verbrauchszahlen sollte außerdem das Verhältnis von Kokillengewicht zu Blockgewicht unter 1.0 liegen.

Die mitgeteilten Ergebnisse basieren auf Betriebsuntersuchungen und können daher nicht ohne weiteres auf andere Betriebsverhältnisse übertragen werden. Der Sinn dieses Berichtes kann daher nur darin liegen, Anregungen und Vergleichsunterlagen für eigene Untersuchungen zu geben.

Summary

The above report deals with measures which serve to improve the mould life with unfavourable casting pit situations as prevailing in the SM steel works of Neunkirchen. Those measures were concerned beside of fire cracking also with longitudinal cracks which are in the essential derived from two different causes, nameiy the influence of the mould shape and the analysis of pig iron as being unsuitable for the operating conditions.

Concerning the mould shape, the influence of the mould wall thickness was investigated. In case of increased wall thicknesses in the middle of wall side there occurs bending stress in the edges which might lead to longitudinal cracks at the occasion of insufficient cooling time. After the mould cross section has been altered to equal wall thicknesses, no loss due to longitudinal cracks could be found. For today's higher requirements, pig iron qualities are used

which are characterised by a Mn to Si ratio of about 1.6 with a perlite matrix. When producing moulds in second melting with a Mn to Si ratio of 1.5 losses occurred due to longitudinal cracks. By an analysis limitation, increased life could be reached compared to hematite moulds. At this occasion the C to Mn_{fr} ratio was ascertained beside the Mn to Si ratio as an important figure. For Mn to Si ratios of about 1.0 and C to Mn_{fr} ratio of above 4.0 good mould life was obtained nearly exclusively.

In order to obtain optimal consumption figures, the ratio of mould weight to ingot weight should be below 1.0. The indicated results are based on investigations made in the respective plant and this cannot be generally transferred to other conditions. Thus, the purpose of this report is directed to stimulate and support individual investigations.

Résumé

On a examiné les différentes possibilités d'améliorer la durée de vie des lingotières dans les conditions défavorables qui se présentent à la fosse de coulée de l'aciérie Martin de Neunkirchen et qui ont été appliquées dans cette aciérie. En plus de la fissuration par échauffement, on a surtout étudié la fissuration longitudinale. Celle-ci doit être attribuée principalement à deux causes différentes: l'influence de la forme de la lingotière et une composition chimi-

que de la fonte ne convenant pas aux conditions d'exploitation.

En ce qui concerne la forme de la lingotière, on a traité de l'influence de l'épaisseur de paroi. Dans le cas où la paroi est trop épaisse au milieu des faces, il se forme des contraintes de flexion dans les arêtes qui entraînent une fissuration longitudinale si la durée de refroidissement est insuffisante. Après modification de la section des lingotières, de manière à obtenir

une épaisseur de paroi régulière, il n'y a plus eu de mise hors service due à la fissuration longitudinale.

Pour les fortes tensions existant à l'heure actuelle, on utilise des fontes d'affinage ayant un rapport Mn/Si de 1,6 et une matrice perlitique. Dans les lingotières de deuxième fusion, on a constaté, pour des rapports Mn/Si de 1,5, une fissuration longitudinale. En limitant la composition chimique des fontes, on a pu obtenir des augmentations de durée de vie par rapport aux lingotières en hématite. On a constaté qu'en plus du rapport Mn/Si, le rapport C/Mn_{libre} était une caractéristique importante. Avec des rap-

ports Mn/Si d'environ 1,0 et des rapports C/Mn_{libre} supérieurs à 4,0, les durées de vie des lingotières sont bonnes, presque sans exceptions.

Pour obtenir des durées de vie optimales, le rapport du poids de la lingotière au poids du lingot doit de plus être inférieur à 1,0.

Les résultats publiés sont basés sur des études en service et ne peuvent donc pas être directement transposés à d'autres conditions d'exploitation. Le présent rapport n'a donc pour but que l'incitation à d'autres recherches et l'obtention de données comparatives.

Literaturverzeichnis

1. Kauth, K.: Stahl und Eisen **60** (1940), Seite 433.
2. Kiesel, K. L.: Der Einfluß des Mangengehaltes auf die Haltbarkeit von Stahlwerkskokillen; Neue Hütte (**1961**), Seite 284–290.
3. Das, R. N., J. Mütz u. K. Röhrig: Die Werkstoffzerstörung von Stahlwerkskokillen aus Gußeisen mit Lamellengraphit während des Einsatzes im Stahlwerk; Stahl und Eisen **89** (1969), Seite 1202–1211.
4. Körös, B.: Metallurgische Einflüsse auf die Kokillenhaltbarkeit; Stahl und Eisen (**1944**), S. 159–169.

DK 539.3 : 546.46-31

DEC A 5259 d

Elastomechanische Eigenschaften des MgO. Eine umfassende und detaillierte Darstellung des Temperatur-, Druck-, Prüfrichtungs- und Probenformeinflusses

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

Erstmalige Bestimmung der Richtungsabhängigkeit des E-Moduls, G-Moduls und der Poissonschen Querkontraktionszahl von MgO unter Berücksichtigung von Prüftemperatur, Druck und Probenform mit Angabe erreichbarer Extremwerte und rund 2000 Zahlenwerten für Optimierungen; u. a. bei 1500 °K Variation des E-Moduls zwischen $30,615 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ([111]-Richtung bzw. <111>-Textur) und $17,918 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ([100]-Richtung bzw. <100>-Textur); des G-Moduls zwischen $8,353 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und $13,620 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und der Poissonschen Querkontraktionszahl zwischen 0,4062 und -0,0452; Unterlegenheit des Rechteckquerschnittes gegenüber dem kreisförmigen Profil bei <110>-Textur bzw. [110]-Richtung der G-Modul-Prüfung mit $7,000 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² gegenüber $9,247 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und bei stark streuender <111>-Textur jedoch Überlegenheit des Rechteckquerschnittes, bei einfacher <111>-Textur bzw. [111]-Richtung wiederum Gleichheit der G-Moduln; mit steigender Temperatur von 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1500 °K Anstieg der Querkontraktionszahl von 0,2878 auf 0,4062 in [100]-Richtung, jedoch starker Abfall von +0,0342 auf -0,0452 in [110]-Richtung; ebenfalls Abfall des E-Moduls der [111]-Richtung von $35,698 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $30,615 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und des G-Moduls von $11,906 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $8,353 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² oder des E-Moduls in der [100]-Richtung von $26,067 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $17,918 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², des G-Moduls von $15,800 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $13,620 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² zwischen 0 °K und 1500 °K; bei Drucksteigerung in [100]-Richtung E-Modul-Anstieg von 24,903 auf $26,045 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und G-Modul-Anstieg von $15,500$ auf $16,000 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², aber Querkontraktionszahlabfall von 0,3055 auf 0,2959 (Werte für Druckerhöhung von $0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² auf $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²). Isotropiewertänderung des E-Moduls von $31,57 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $24,90 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², des G-Moduls von $13,46 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $10,43 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², der Querkontraktionszahl von 0,1701 auf 0,1941 und des Kompressionsmoduls K_i von $16,07 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $13,57 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² bei Temperaturänderung von 0 °K auf 1500 °K; bei Porositätsanstieg von 10 % (Dichteverminderung durch kreisförmige Poren), K-Modul-Abfall von 19,118 %, G-Modul-Abfall von 20,186 % und E-Modul-Abfall von 19,956 %; steigende Temperatur vermindert porositätsbedingten G-Modul-Abfall unter gleichzeitiger Erhöhung des K- und E-Modul-Abfalles.

For the first time determination of the correlation between direction and E-modulus, G-modulus and the value of contraction of diameter as per Poisson, pressure and shape of the sample by indicating obtainable limit values and about 2000 figure values for optimizing; for instance at 1500 °K variation of E-modulus between $30,615 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ([111]-direction or <111>-texture) and $17,918 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ([100]-direction or <100>-texture); of G-modulus between $8,353 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² and $13,620 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² and of the value of contraction of diameter as per Poisson between 0,4062 and -0,0452; inferiority of the cross section of the rectangle in comparison with the circular profile at <110>-texture or [110]-direction of the G-modulus test with $7,000 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² in comparison to $9,247 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², however superiority of the cross section of rectangle with highly spreading <111>-texture, with simple <111>-texture or [111]-direction again equality of the G-modulus; with increasing temperature of 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1500 °K increased value of contraction of diameter from 0,2878 to 0,4062 in [100]direction however heavy decrease from +0,0342 to -0,0452 in [110]-direction; equally decrease of E-modulus of [111]-direction from $35,698 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² to $30,615 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² and of G-modulus from $11,906 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² to $8,353 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² or of E-modulus in the [100]-direction from $26,067 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² to $17,918 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², of the G-modulus from $15,800 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² to $13,620 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² between 0 °K and 1500 °K; with increase of pressure in [100]-direction increase of E-modulus from 24,903 to $26,045 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² and increase of G-modulus from $15,500$ to $16,000 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² but decrease of the value of contraction of direction from 0,3055 to 0,2959 (value for pressure increase from $0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² to $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²); changed isotropic value of E-modulus from $31,57 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² to $24,90 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², of the G-modulus from $13,46 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² to $10,43 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², of the value of contraction of diameter from 0,1701 to 0,1941 and of the compression modulus K_i from $16,07 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² to $13,57 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² by changed temperature from 0 °K to 1500 °K; with increased porosity by 10 % (decrease of density by circular pores), decrease of K-modulus by 19,118 %, G-modulus decrease by 20,186 % and decrease of E-Modulus by 19,956 %; increasing temperature lowers decrease of G-modulus due to porosity at an increase of the K-modulus and E-modulus decrease at the same time.

On détermine pour la première fois la relation entre l'orientation, d'une part, et le module E, le module G et le coefficient de Poisson de contraction en travers de MgO, d'autre part, en tenant compte de la température d'essai, de la pression et de la forme de l'échantillon et en indiquant les valeurs extrêmes pouvant être atteintes ainsi qu'environ 2000 chiffres pour l'optimalisation; entre autres, à 1500 °K, le module E varie entre $30,615 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (direction [111] ou texture <111>) et $17,918 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (direction [100] ou texture <100>); le module G varie entre $8,353 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² et $13,620 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² et le coefficient de Poisson de contraction en travers, entre 0,4062 et -0,0452; la section transversale rectangulaire est inférieure au profil circulaire pour la texture <110> ou la direction [110] de l'essai de module G avec $7,000 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² par rapport à $9,247 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², mais pour une texture <111> fortement dispersée, la section transversale rectangulaires est supérieure, alors que pour une texture <111> ou une direction [111] simple, il y a égalité du module G; avec l'élévation de température de 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1500 °K, accroissement du coefficient de contraction en travers de 0,2878 à 0,4062 dans la direction [100], mais fort abaissement de +0,0342 à -0,0452 dans la direction [110]; de même, abaissement du module E de la direction [111] de $35,698 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à $30,615 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² et du module G de $11,906 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à $8,353 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² ou du module E dans la direction [100] de $26,067 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à $17,918 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² et du module G de $15,800 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à $13,620 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², entre 0 °K et 1500 °K; avec l'augmentation de pression dans la direction [100], accroissement du module E de $24,903$ à $26,045 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² et du module G de $15,500$ à $16,000 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², mais abaissement du coefficient de contraction en travers de 0,3055 à 0,2959 (valeurs pour l'augmentation de pression; de 0 ·

$\cdot 10^{10}$ dyn/cm² à $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²); variation d'isotropie du module E de $31,57 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à $24,90 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², du module G de $13,46 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à $10,43 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², du coefficient de contraction en travers de 0,1701 à 0,1941 et du module de compression K; de $16,07 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à $13,57 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², pour une variation de température de 0°K à 1500°K; avec un accroissement de porosité de 10 % (abaissement de densité dû à des pores circulaires) abaissement du module K de 19,118 %, du module G de 20,186 % et du module E de 19,956 %; l'élévation de température réduit l'abaissement du module G résultant de la porosité, tout en augmentant l'abaissement des modules K et E.

1. Einleitung

Wegen seiner vielfältigen Bedeutung ist man seit langem bei MgO um eine möglichst vollständige und umfassende Ermittlung wichtiger physikalischer, technologischer und chemischer Daten bemüht. Es zeigt sich jedoch ein deutlicher Mangel an wesentlichen Zahlenwerten, wenn man sich von Raumtemperatur entfernt und Einflüsse der Prüfrichtung (bzw. Orientierungseinflüsse im Vielkristallhaufwerk), des Prüfdruckes, der Probenform u. a. m. zu berücksichtigen hat. Unter Berücksichtigung des Rahmens dieser Zeitschrift wird deshalb erstmals in umfassender und zugleich detaillierter Form ein grundlegender Beitrag zu den elastomechanischen Eigenschaften des MgO unter Heranziehung diverser, technisch geläufiger Einflußgrößen gebracht. In drei Einheitstabellen erfolgt dabei zunächst die Angabe der Isotropiewerte und korrelierter Werte, sodann in 14 weiteren Tabellen die Erfassung der Richtungsabhängigkeit unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und Probenquerschnittsform. Polarkoordinaten veranschaulichen auszugsweise wichtige Ergebnisse.

2. Auszugsweise bildliche Darstellung der Isotropiewerte von MgO

Es werden hier vorzugsweise Abhängigkeiten für Elastizitätswerte von Vielkristallhaufwerken mit regelloser Verteilung der Einzelkristallite gebracht. Die in den einzelnen Bildern eingezeichneten Kurven sind als Isotropiewerte das Ergeb-

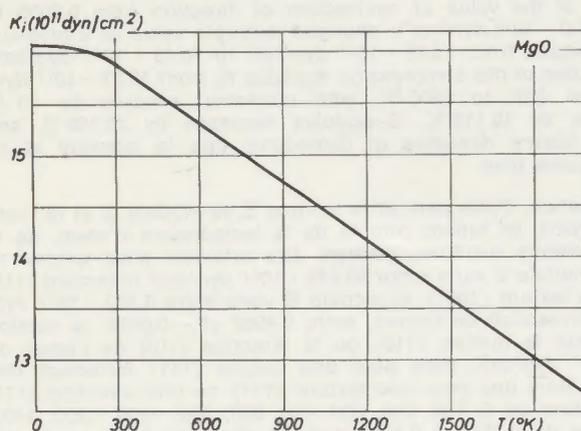


Abb. 1

Kompressionsmodul K_i ; isotroper Vielkristallhaufwerke, bestimmt durch Voigt-Reußsche Mittelung aus Einkristallkonstanten von Magnesiumoxid in Abhängigkeit von der Temperatur

nis der arithmetischen Mittelung der nach Voigt (1) und Reuß (2) (also aus Einkristallkonstanten c_{ik} und Einkristallmoduln s_{ik}) angewandten Berechnungsverfahren. Wählt man

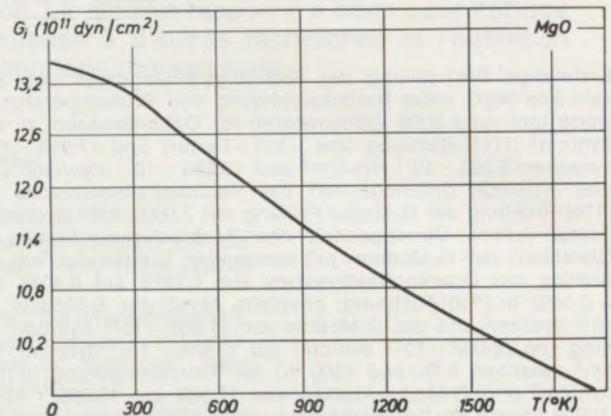


Abb. 2

Elastizitätsmodul E_i ; (E-Modul isotroper Vielkristallhaufwerke), bestimmt durch Voigt-Reußsche Mittelung aus Einkristallkonstanten von Magnesiumoxid in Abhängigkeit von der Temperatur

aus der Vielzahl der Formeln möglicher Berechnungsmethoden bekanntlich diejenigen aus, die zur besten Übereinstimmung mit den einigermaßen verlässlichen Isotropie-Meßwerten führen (z. B. Kröner, Hashin-Shtrikman usw.), dann liegen alle diese Resultate – einschließlich der Voigt/Reuß-Mittelung – in einem sehr engen Bereich mit Mittelwertabweichungen, die technisch kaum ins Gewicht fallen. Letztere Mittelung besitzt den Vorzug relativ einfacher Formeln. Außerdem ist sie, im Gegensatz zu den anderen Berechnungsmethoden, durchgehend in einfacher Form für alle Kristallklassen entwickelt worden, so daß sie auch hier zur Anwendung kommt. Die so erhaltenen Zahlenergebnisse können auch als VRH-(Voigt-Reuß-Hill-)Werte bezeichnet werden, da Hill (3) nachweisen konnte, daß der Isotropiewert tatsächlich zwischen den Voigtschen und Reußschen Resultaten (oberer und unterer Grenzwert) liegen muß. Bei den Voigt-Reuß-Resultaten ist nur die Voraussetzung eines makroskopisch isotropen Werkstückes getroffen worden. Die Hashin-Shtrikman-Werte mit ihren Grenzen liegen zumeist immer innerhalb der durch die Voigt-Reuß-Werte gegebenen oberen und unteren Grenzen. Erstere sind das Resultat theoretisch gut fundierter Anwendungen der Variationsprinzipien für die elastische Energiedichte in homogenen und anisotropen Körpern, ohne allerdings Voraussetzungen über die Körnerstruktur des Werk-

Tabelle 1

Elastische Einkristallkonstanten c_{ik} und aus ihnen durch Voigt-Reuß-Mittelung berechnete Isotropiewerte (Kompressionsmodul K_i , E-Modul, G_i -Modul, Poissonzahl μ_i u. a.) des Vielkristallhauferkes von Magnesiumoxid bei 0, 100, 200 und 300 °K

Elastische Eigenschaft	Symbol	Temperaturen (°K)			
		0	100	200	300
Einkristallkonstante	c_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	30.20	30.10	29.80	29.30
Einkristallkonstante	c_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	9.00	9.00	9.10	9.20
Einkristallkonstante	c_{44} (10^{11} dyn/cm ²)	15.80	15.75	15.70	15.60
Kompressionsmodul	K_i (10^{11} dyn/cm ²)	16.07	16.03	16.00	15.90
Schermodul	G_i (10^{11} dyn/cm ²)	13.46	13.41	13.29	13.08
Youngscher Modul	E_i (10^{11} dyn/cm ²)	31.57	31.46	31.22	30.79
Poissonzahl	μ_i	0.1725	0.1729	0.1748	0.1772
Lamésche Konstante	λ_i (10^{11} dyn/cm ²)	7.091	7.091	7.143	7.181
E-Modul-Anisotropiezahl	E_{111}/E_{100}	1.369	1.371	1.390	1.416
G-Modul-Anisotropiezahl	G_{100}/G_{111}	1.327	1.329	1.345	1.368
Kompressibilität	κ_i (10^{-13} cm ² /dyn)	6.224	6.237	6.250	6.289
Dehnzahl bei Isotropie	α_i (10^{-15} cm ² /dyn)	316.7	317.8	320.4	324.7
Dehnzahl ([111]-Richtung)	α_{111} (10^{-15} cm ² /dyn)	280.1	280.9	281.8	283.6
Drillungszahl bei Isotropie	β_i (10^{-15} cm ² /dyn)	742.7	745.5	752.7	764.6
Drillungszahl ([111]-Richtung)	β_{111} (10^{-15} cm ² /dyn)	839.9	843.6	856.4	877.0
Chung-Buessem-Anisotropiezahl	A' (%)	1.9006	1.9154	2.0700	2.3033
Arbeitsaufnahme (Isotropie)	A_i (10^8 dyn/cm ²)	1364.3	1359.1	1346.1	1325.2
Arbeitsaufnahme nach [111]	A_{111} (10^8 dyn/cm ²)	2728.6	2718.2	2692.3	2650.5
Arbeitsaufnahme nach [100]	A_{100} (10^8 dyn/cm ²)	682.1	679.6	673.1	662.6
Dichtefaktor (K-Modul)	K_1	1.8950	1.8965	1.9033	1.9118
Dichtefaktor (G-Modul)	K_2	2.0224	2.0221	2.0205	2.0186
Dichtefaktor (E-Modul)	K_3	1.9946	1.9947	1.9951	1.9956

Tabelle 2

Elastische Einkristallkonstanten c_{ik} und aus ihnen durch Voigt-Reuß-Mittelung berechnete Isotropiewerte (Kompressionsmodul K_i , E-Modul, G_i -Modul, Poissonzahl μ_i u. a.) des Vielkristallhauferkes von Magnesiumoxid bei 400, 600, 800 und 1000 °K

Elastische Eigenschaft	Symbol	Temperaturen (°K)			
		400	600	800	1000
Einkristallkonstante	c_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	28.50	27.30	26.00	25.00
Einkristallkonstante	c_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	9.30	9.40	9.30	9.30
Einkristallkonstante	c_{44} (10^{11} dyn/cm ²)	15.45	15.12	14.80	14.45
Kompressionsmodul	K_i (10^{11} dyn/cm ²)	15.70	15.37	14.87	14.53
Schermodul	G_i (10^{11} dyn/cm ²)	12.77	12.25	11.76	11.31
Youngscher Modul	E_i (10^{11} dyn/cm ²)	30.13	29.04	27.92	26.94
Poissonzahl	μ_i	0.1801	0.1851	0.1869	0.1910
Lamésche Konstante	λ_i (10^{11} dyn/cm ²)	7.189	7.199	7.025	6.992
E-Modul-Anisotropiezahl	E_{111}/E_{100}	1.459	1.519	1.580	1.631
G-Modul-Anisotropiezahl	G_{100}/G_{111}	1.406	1.460	1.515	1.561
Kompressibilität	κ_i (10^{-13} cm ² /dyn)	6.369	6.508	6.726	6.881
Dehnzahl bei Isotropie	α_i (10^{-15} cm ² /dyn)	331.9	344.4	358.1	371.1
Dehnzahl ([111]-Richtung)	α_{111} (10^{-15} cm ² /dyn)	286.5	292.8	300.0	307.1
Drillungszahl bei Isotropie	β_i (10^{-15} cm ² /dyn)	783.3	816.2	850.1	884.0
Drillungszahl ([111]-Richtung)	β_{111} (10^{-15} cm ² /dyn)	910.2	965.3	1023.6	1079.9
Chung-Buessem-Anisotropiezahl	A' (%)	2.6942	3.2656	3.8829	4.4052
Arbeitsaufnahme (Isotropie)	A_i (10^8 dyn/cm ²)	1293.6	1241.5	1191.9	1146.2
Arbeitsaufnahme nach [111]	A_{111} (10^8 dyn/cm ²)	2587.1	2482.9	2383.9	2292.4
Arbeitsaufnahme nach [100]	A_{100} (10^8 dyn/cm ²)	646.8	620.7	596.0	573.1
Dichtefaktor (K-Modul)	K_1	1.9224	1.9407	1.9479	1.9636
Dichtefaktor (G-Modul)	K_2	2.0163	2.0123	2.0108	2.0074
Dichtefaktor (E-Modul)	K_3	1.9963	1.9973	1.9976	1.9984

Tabelle 3

Elastische Einkristallkonstanten c_{ik} und aus ihnen durch Voigt-Reuß-Mittelung berechnete Isotropiewerte (Kompressionsmodul K_i , E-Modul, G_i -Modul, Poissonzahl μ_i u. a.) des Vielkristallhauferkes von Magnesiumoxid bei 1200, 1400 und 1500 °K

Elastische Eigenschaft	Symbol	Temperaturen (°K)		
		1200	1400	1500
Einkristallkonstante	c_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	24.00	23.10	22.90
Einkristallkonstante	c_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	9.20	9.00	8.90
Einkristallkonstante	c_{44} (10^{11} dyn/cm ²)	14.12	13.80	13.62
Kompressionsmodul	K_i (10^{11} dyn/cm ²)	14.13	13.70	13.57
Schermodul	G_i (10^{11} dyn/cm ²)	10.89	10.54	10.43
Youngscher Modul	E_i (10^{11} dyn/cm ²)	26.00	25.16	24.90
Poissonzahl	μ_i	0.1934	0.1939	0.1941
Lamésche Konstante	λ_i (10^{11} dyn/cm ²)	6.870	6.674	6.615
E-Modul-Anisotropiezahl	E_{111}/E_{100}	1.681	1.717	1.709
G-Modul-Anisotropiezahl	G_{100}/G_{111}	1.605	1.638	1.630
Kompressibilität	κ_i (10^{-13} cm ² /dyn)	7.075	7.299	7.371
Dehnzahl bei Isotropie	α_i (10^{-15} cm ² /dyn)	384.6	397.4	401.6
Dehnzahl ([111]-Richtung)	α_{111} (10^{-15} cm ² /dyn)	314.7	322.6	326.6
Drillungszahl bei Isotropie	β_i (10^{-15} cm ² /dyn)	917.9	948.8	959.1
Drillungszahl ([111]-Richtung)	β_{111} (10^{-15} cm ² /dyn)	1137.0	1187.2	1197.1
Chung-Buessem-Anisotropiezahl	A' (%)	4.9305	5.3208	5.2276
Arbeitsaufnahme (Isotropie)	A_i (10^8 dyn/cm ²)	1103.9	1067.9	1056.5
Arbeitsaufnahme nach [111]	A_{111} (10^8 dyn/cm ²)	2207.9	2135.8	2113.1
Arbeitsaufnahme nach [100]	A_{100} (10^8 dyn/cm ²)	552.0	534.0	528.3
Dichtefaktor (K-Modul)	K_1	1.9729	1.9749	1.9758
Dichtefaktor (G-Modul)	K_2	2.0055	2.0051	2.0049
Dichtefaktor (E-Modul)	K_3	1.9988	1.9989	1.9990

Tabelle 4

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 0 °K

Elastische Eigenschaft	Symbol	Temperatur	Temperatur		Temperatur	
			1200	1400	1500	1500
c_{11}	30.200	9.000	15.800	[10^{11} dyn/cm ²]		
s_{11}	3.836	-0.881	6.329	[10^{-13} cm ² /dyn]		
c_{12}	9.000					
s_{12}						
c_{44}	15.800					
s_{44}	6.329					
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$						
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	0° 0.2296	0° 15.800	0° 26.067	0° 0.2878	0° 15.800	0° 0.2296
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	5 0.2264	5 15.684	5 26.228	5 0.2859	5 15.741	10 0.2290
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	10 0.2170	10 15.356	10 26.704	10 0.2802	10 15.570	20 0.2254
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	20 0.1827	20 14.303	20 28.531	20 0.2582	20 14.943	30 0.2142
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	30 0.1386	30 13.174	30 31.196	30 0.2244	30 14.074	40 0.1898
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	40 0.1071	40 12.346	40 33.888	40 0.1830	40 13.137	50 0.1510
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	42.5 0.1043	50 11.948	50 35.510	50 0.1390	50 12.268	60 0.1060
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	45 0.1042	54.73 11.906	54.73 35.698	60 0.0976	60 11.550	70 0.0671
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	50 0.1123	60 11.952	60 35.493	70 0.0638	70 11.024	80 0.0424
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	60 0.1576	70 12.223	70 34.361	80 0.0418	80 10.706	85 0.0362
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	70 0.2200	80 12.546	80 33.164	85 0.0361	90° 0.0342	90° 0.0342
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	80 0.2695	85 12.651	90° 32.680	90° 0.0342		
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	85 0.2832	90° 12.688				
$\mu_{(110)}[\bar{i} = 1, j = 2]$	90° 0.2878					
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.						
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	0° 15.800	0° 15.800	0° 0.2296	0° 0.2296	0° 26.067	0° 15.800
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	2.5 15.741	2.5 15.756	5 0.2249	5 0.2310	5 26.228	5 15.684
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	5 15.570	5 15.627	10 0.2109	10 0.2352	10 26.699	10 15.359
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	10 14.943	10 15.148	20 0.1593	20 0.2505	20 28.445	20 14.346
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	20 13.137	20 13.715	30 0.0918	30 0.2707	30 30.731	30 13.345
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	30 11.550	30 12.383	40 0.0415	40 0.2856	40 32.432	40 12.764
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	40 10.706	40 11.645	42.5 0.0360	42.5 0.2873	45° 32.680	45° 12.688
$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	45° 10.600	45° 11.550	45° 0.0342	45° 0.2878		

Tabelle 5

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 100 °K

c_{11}	30.100	c_{12}	9.000	c_{44}	15.750	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$							
s_{11}	3.853	s_{12}	-0.887	s_{44}	6.349	$[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$							
$\mu_{110}[\bar{i}'=1, j'=2]$	0°	0.2302	0°	15.750	0°	25.957	0°	0.2888	0°	15.750	0°	0.2302	
	5	0.2270	5	15.634	5	26.117	5	0.2869	5	15.691	10	0.2296	
	10	0.2176	10	15.305	10	26.593	10	0.2812	10	15.519	20	0.2260	
	20	0.1831	20	14.251	20	28.420	20	0.2590	20	14.892	30	0.2149	
	30	0.1389	30	13.122	30	31.086	30	0.2251	30	14.022	40	0.1904	
	40	0.1073	40	12.294	40	33.781	40	0.1835	40	13.085	50	0.1514	
	42,5	0.1045	50	11.897	50	35.406	50	0.1393	50	12.217	60	0.1062	
	45	0.1044	54,73	11.855	54,73	35.595	60	0.0977	60	11.499	70	0.0671	
	50	0.1125	60	11.901	60	35.389	70	0.0638	70	10.974	80	0.0423	
	60	0.1581	70	12.172	70	34.255	80	0.0417	80	10.656	85	0.0361	
	70	0.2207	80	12.494	80	33.056	85	0.0359	85	10.550	90°	0.0340	
	80	0.2704	85	12.599	90°	32.571	90°	0.0340					
	85	0.2842	90°	12.636									
90°	0.2888												
$G_{110} [10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	0°	15.750	0°	15.750	0°	0.2302	0°	0.2302	0°	25.957	0°	15.750	
	2,5	15.691	2,5	15.706	5	0.2254	5	0.2316	5	26.117	5	15.634	
	5	15.519	5	15.576	10	0.2114	10	0.2358	10	26.588	10	15.309	
	10	14.891	10	15.097	20	0.1597	20	0.2513	20	28.334	20	14.294	
	20	13.085	20	13.663	30	0.0919	30	0.2715	30	30.621	30	13.293	
	30	11.499	30	12.331	40	0.0414	40	0.2866	40	32.323	40	12.712	
	40	10.656	40	11.593	42,5	0.0359	42,5	0.2883	42,5	32.571	45°	12.636	
	45°	10.550	45°	11.499	45°	0.0340	45°	0.2888					
	$G_{110} [10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	0°	15.750	0°	15.750	0°	0.2302	0°	0.2302	0°	25.957	0°	15.750
		2,5	15.638	2,5	15.654	5	0.2290	5	0.2334	5	25.706	5	15.579
		5	15.459	5	15.519	10	0.2146	10	0.2398	10	26.186	10	15.239
		10	14.805	10	15.019	20	0.1611	20	0.2562	20	27.972	20	14.185
		20	12.937	20	13.532	30	0.0905	30	0.2777	30	30.324	30	13.151
30		11.314	30	12.163	40	0.0377	40	0.2930	40	32.085	40	12.553	
40		10.457	40	11.410	42,5	0.0320	42,5	0.2956	42,5	32.342	45°	12.476	
45°		10.350	45°	11.314	45°	0.0300	45°	0.2962					
$E_{110} [10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.		0°	15.750	0°	15.750	0°	0.2302	0°	0.2302	0°	25.957	0°	15.750
		5	0.2307	5	15.578	5	0.2942	5	0.2344	5	25.706	10	0.2334
		10	0.2210	10	15.236	10	0.2882	10	0.2300	10	15.459	20	0.2300
		20	0.1854	20	14.140	20	0.2651	20	0.2187	20	14.805	30	0.2187
		30	0.1395	30	12.975	30	0.2297	30	0.1935	30	13.903	40	0.1935
	40	0.1066	40	12.126	40	0.1862	40	0.1528	40	12.937	50	0.1528	
	42,5	0.1036	50	11.719	50	0.1400	50	0.1053	50	12.046	60	0.1053	
	45	0.1034	54,73	11.676	54,73	35.491	60	0.0966	60	11.314	70	0.0644	
	50	0.1119	60	11.723	60	35.277	70	0.0611	70	10.780	80	0.0386	
	60	0.1598	70	12.000	70	34.092	80	0.0380	80	10.457	85	0.0322	
	70	0.2253	80	12.330	80	32.845	85	0.0320	85	10.350	90°	0.0300	
	80	0.2771	85	12.437	90°	32.342	90°	0.0300					
	85	0.2914	90°	12.476									
90°	0.2962												

Tabelle 6

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 200 °K

c_{11}	29.800	c_{12}	9.100	c_{44}	15.700	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$							
s_{11}	3.915	s_{12}	-0.916	s_{44}	6.369	$[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$							
$\mu_{110}[\bar{i}'=1, j'=2]$	0°	0.2339	0°	15.700	0°	25.542	0°	0.2962	0°	15.700	0°	0.2339	
	5	0.2307	5	15.578	5	25.706	5	0.2942	5	15.639	10	0.2334	
	10	0.2210	10	15.236	10	26.192	10	0.2882	10	15.459	20	0.2300	
	20	0.1854	20	14.140	20	28.060	20	0.2651	20	14.805	30	0.2187	
	30	0.1395	30	12.975	30	30.804	30	0.2297	30	13.903	40	0.1935	
	40	0.1066	40	12.126	40	33.599	40	0.1862	40	12.937	50	0.1528	
	42,5	0.1036	50	11.719	50	35.294	50	0.1400	50	12.046	60	0.1053	
	45	0.1034	54,73	11.676	54,73	35.491	60	0.0966	60	11.314	70	0.0644	
	50	0.1119	60	11.723	60	35.277	70	0.0611	70	10.780	80	0.0386	
	60	0.1598	70	12.000	70	34.092	80	0.0380	80	10.457	85	0.0322	
	70	0.2253	80	12.330	80	32.845	85	0.0320	85	10.350	90°	0.0300	
	80	0.2771	85	12.437	90°	32.342	90°	0.0300					
	85	0.2914	90°	12.476									
90°	0.2962												
$G_{110} [10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	0°	15.700	0°	15.700	0°	0.2339	0°	0.2339	0°	25.542	0°	15.700	
	2,5	15.638	2,5	15.654	5	0.2290	5	0.2354	5	25.706	5	15.579	
	5	15.459	5	15.519	10	0.2146	10	0.2398	10	26.186	10	15.239	
	10	14.805	10	15.019	20	0.1611	20	0.2562	20	27.972	20	14.185	
	20	12.937	20	13.532	30	0.0905	30	0.2777	30	30.324	30	13.151	
	30	11.314	30	12.163	40	0.0377	40	0.2930	40	32.085	40	12.553	
	40	10.457	40	11.410	42,5	0.0320	42,5	0.2956	42,5	32.342	45°	12.476	
	45°	10.350	45°	11.314	45°	0.0300	45°	0.2962					
	$E_{110} [10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	0°	15.700	0°	15.700	0°	0.2339	0°	0.2339	0°	25.542	0°	15.700
		5	0.2307	5	15.578	5	0.2942	5	0.2344	5	25.706	10	0.2334
		10	0.2210	10	15.236	10	0.2882	10	0.2300	10	15.459	20	0.2300
		20	0.1854	20	14.140	20	0.2651	20	0.2187	20	14.805	30	0.2187
		30	0.1395	30	12.975	30	0.2297	30	0.1935	30	13.903	40	0.1935
40		0.1066	40	12.126	40	0.1862	40	0.1528	40	12.937	50	0.1528	
42,5		0.1036	50	11.719	50	0.1400	50	0.1053	50	12.046	60	0.1053	
45		0.1034	54,73	11.676	54,73	35.491	60	0.0966	60	11.314	70	0.0644	
50		0.1119	60	11.723	60	35.277	70	0.0611	70	10.780	80	0.0386	
60		0.1598	70	12.000	70	34.092	80	0.0380	80	10.457	85	0.0322	
70		0.2253	80	12.330	80	32.845	85	0.0320	85	10.350	90°	0.0300	
80		0.2771	85	12.437	90°	32.342	90°	0.0300					
85		0.2914	90°	12.476									
90°	0.2962												

Tabelle 7

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 300 °K

c_{11}	29.300	c_{12}	9.200	c_{44}	15.600	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$						
s_{11}	4.016	s_{12}	-0.960	s_{44}	6.410	$[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$						
$\mu_{110}[\bar{i}'=1, j'=2]$	0°	0.2390	0°	15.600	0°	24.903	0°	0.3065	0°	15.600	0°	0.2390
	5	0.2356	5	15.471	5	25.070	5	0.3044	5	15.535	10	0.2385
	10	0.2255	10	15.108	10	25.567	10	0.2980	10	15.345	20	0.2353
	20	0.1884	20	13.955	20	27.489	20	0.2735	20	14.654	30	0.2240
	30	0.1401	30	12.741	30	30.335	30	0.2358	30	13.708	40	0.1976
	40	0.1051	40	11.864	40	33.265	40	0.1897	40	12.702	50	0.1543
	42,5	0.1019	50	11.446	50	35.057	50	0.1406	50	11.782	60	0.1036
	45	0.1017	54,73	11.402	54,73	35.266	60	0.0945	60	11.031	70	0.0602
	50	0.1107	60	11.450	60	35.039	70	0.0569	70	10.486	80	0.0329
	60	0.1618	70	11.735	70	33.785	80	0.0323				

Tabelle 9

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 600 °K

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$
27.300 4.447	9.400 -1.139	15.120 6.614		0 ⁰ 0.2561 5 0.2523 10 0.2409 20 0.1984 30 0.1414 40 0.0985 42,5 0.0944 45 0.0940 50 0.1051 60 0.1687 70 0.2545 80 0.3205 85 0.3384 90 ⁰ 0.3444	0 ⁰ 0.2561 10 0.2561 20 0.2539 30 0.2426 40 0.1594 50 0.0963 60 0.0429 70 0.0104 80 0.0024 90 ⁰ -0.0002
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 15.120 2,5 15.041 5 14.812 10 13.992 20 11.768 30 9.967 40 9.061 45 ⁰ 8.950	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 15.120 2,5 15.061 5 14.888 10 14.258 20 12.458 30 10.895 40 10.070 45 ⁰ 9.967
				$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 22.485 5 22.661 10 23.185 20 25.246 30 28.398 40 31.773 50 33.905 60 34.157 70 33.882 80 32.386 90 ⁰ 30.233	$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 22.485 5 22.660 10 23.180 20 25.147 30 27.835 40 29.923 45 ⁰ 30.233
				$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$ 0 ⁰ 0.3444 5 0.3418 10 0.3340 20 0.3041 30 0.2582 40 0.2020 50 0.1422 60 0.0859 70 0.0401 80 0.0102 85 0.0024 90 ⁰ -0.0002	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$ 0 ⁰ 0.3444 5 0.3418 10 0.3340 20 0.3041 30 0.2582 40 0.2020 50 0.1422 60 0.0859 70 0.0401 80 0.0102 85 0.0024 90 ⁰ -0.0002
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 15.120 5 14.964 10 14.530 20 13.181 30 11.812 40 10.853 50 10.406 54,73 10.359 60 10.410 70 10.714 80 11.081 85 11.201 90 ⁰ 11.244	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 15.120 5 15.041 10 14.812 20 13.992 30 12.897 40 11.768 50 10.765 60 9.967 70 9.399 80 9.062 90 ⁰ 8.950

Tabelle 10

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 800 °K

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$
26.000 4.739	9.300 -1.249	14.800 6.757		0 ⁰ 0.2635 5 0.2594 10 0.2473 20 0.2019 30 0.1399 40 0.0921 42,5 0.0875 45 0.0869 50 0.0990 60 0.1700 70 0.2653 80 0.3376 85 0.3570 90 ⁰ 0.3635	0 ⁰ 0.2635 10 0.2637 20 0.2621 30 0.2507 40 0.2182 50 0.1597 60 0.0303 70 0.0050 80 -0.0135 90 ⁰ -0.0164
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 14.800 2,5 14.713 5 14.463 10 13.574 20 11.219 30 9.371 40 8.461 45 ⁰ 8.350	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 14.800 2,5 14.735 5 14.546 10 13.861 20 11.942 30 10.317 40 9.476 45 ⁰ 9.371
				$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 21.100 5 21.277 10 21.807 20 23.909 30 27.180 40 30.758 50 33.062 60 33.337 70 33.038 80 31.418 90 ⁰ 29.116	$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 21.100 5 21.277 10 21.802 20 23.807 30 26.590 40 28.786 45 ⁰ 29.116
				$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$ 0 ⁰ 0.3635 5 0.3607 10 0.3521 20 0.3191 30 0.2686 40 0.2066 50 0.1406 60 0.0786 70 0.0281 80 -0.0049 85 -0.0135 90 ⁰ -0.0164	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$ 0 ⁰ 0.3635 10 0.2637 20 0.2621 30 0.2507 40 0.2182 50 0.1597 60 0.0303 70 0.0050 80 -0.0135 90 ⁰ -0.0164
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 14.800 5 14.629 10 14.155 20 12.705 30 11.265 40 10.274 50 9.817 54,73 9.769 60 9.821 70 10.132 80 10.508 85 10.632 90 ⁰ 10.676	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 14.800 5 14.714 10 14.463 20 13.574 30 12.405 40 11.219 50 10.184 60 9.371 70 8.798 80 8.461 90 ⁰ 8.350

Tabelle 11

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 1000 °K

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$
25.000 5.011	9.300 -1.359	14.450 6.920		0 ⁰ 0.2711 5 0.2669 10 0.2544 20 0.2068 30 0.1411 40 0.0897 42,5 0.0845 45 0.0838 50 0.0970 60 0.1742 70 0.2772 80 0.3545 85 0.3751 90 ⁰ 0.3820	0 ⁰ 0.2711 10 0.2717 20 0.2707 30 0.2599 40 0.1630 50 0.0863 60 0.0226 70 0.0150 80 -0.0240 90 ⁰ -0.0270
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 14.450 2,5 14.358 5 14.093 10 13.156 20 10.724 30 8.862 40 7.960 45 ⁰ 7.850	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 14.450 2,5 14.381 5 14.180 10 13.457 20 11.463 30 9.810 40 8.966 45 ⁰ 8.862
				$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 19.957 5 20.134 10 20.664 20 22.779 30 26.117 40 29.835 50 32.267 54,73 32.559 60 32.241 70 30.528 80 28.798 90 ⁰ 28.120	$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 19.957 5 20.133 10 20.658 20 22.676 30 25.511 40 27.777 45 ⁰ 28.120
				$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$ 0 ⁰ 0.3820 5 0.3789 10 0.3697 20 0.3342 30 0.2798 40 0.2130 50 0.1420 60 0.0753 70 0.0208 80 -0.0147 85 -0.0239 90 ⁰ -0.0270	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$ 0 ⁰ 0.3820 10 0.2717 20 0.2707 30 0.2599 40 0.1630 50 0.0863 60 0.0226 70 0.0150 80 -0.0240 90 ⁰ -0.0270
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 14.450 5 14.269 10 13.768 20 12.252 30 10.771 40 9.767 50 9.308 54,73 9.260 60 9.312 70 9.624 80 10.003 85 10.128 90 ⁰ 10.173	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 14.450 5 14.358 10 14.093 20 13.156 30 11.940 40 10.724 50 9.676 60 8.862 70 8.293 80 7.960 90 ⁰ 7.850

Tabelle 12

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 1200 °K

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$
24.000 5.291	9.200 -1.466	14.120 7.082		0 ⁰ 0.2771 5 0.2728 10 0.2598 20 0.2102 30 0.1410 40 0.0858 42,5 0.0802 45 0.0793 50 0.0933 60 0.1766 70 0.2870 80 0.3691 85 0.3908 90 ⁰ 0.3981	0 ⁰ 0.2771 10 0.2779 20 0.2776 30 0.2671 40 0.2319 50 0.1645 60 0.0818 70 0.0137 80 -0.0260 85 -0.0354 90 ⁰ -0.0385
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 14.120 2,5 14.023 5 13.744 10 12.764 20 10.268 30 8.399 40 7.508 45 ⁰ 7.400	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg. 0 ⁰ 14.120 2,5 14.047 5 13.836 10 13.078 20 11.019 30 9.346 40 8.503 45 ⁰ 8.399
				$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 18.901 5 19.077 10 19.603 20 21.718 30 25.099 40 28.929 50 31.470 54,73 31.778 60 31.443 70 29.649 80 27.853 90 ⁰ 27.153	$E_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ 0 ⁰ 18.901 5 19.076 10 19.598 20 21.615 30 24.481 40 26.800 45 ⁰ 27.153
				$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 2]$ 0 ⁰ 0.3981 5 0.3948 10 0.3849 20 0.3470 30 0.2889 40 0.2177 50 0.1419 60 0.0707 70 0.0126 80 -0.0253 85 -0.0352 90 ⁰ -0.0385	$\mu_{(110)}[i' = 1', j' = 3]$ 0 ⁰ 0.3981 10 0.2779 20 0.2776 30 0.2671 40 0.2319 50 0.1645 60 0.0818 70 0.0137 80 -0.0260 85 -0.0354 90 ⁰ -0.0385
				$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 14.120 5 13.929 10 13.403 20 11.828 30 10.315 40 9.302 50 8.843 54,73 8.795 60 8.847 70 9.159 80 9.539 85 9.666 90 ⁰ 9.711	$G_{(110)}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr. 0 ⁰ 14.120 5 14.023 10 13.744 20 12.764 30 11.507 40 10.268 50 9.211 60 8.399 70 7.836 80 7.508 90 ⁰ 7.400

Tabelle 13

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 1400 °K

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$				
23.100 5.539	9.000 -1.553	13.800 7.246	13.800 7.246					
$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$E_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=3]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 0.2804 5 0.2759 10 0.2626 20 0.2116 30 0.1398 40 0.0818 42,5 0.0758 45 0.0748 50 0.0894 60 0.1770 70 0.2927 80 0.3781 85 0.4006 90° 0.4082	0° 13.800 5 13.603 10 13.063 20 11.459 30 9.935 40 8.926 50 8.471 54,73 8.423 60 8.475 70 8.784 80 9.162 85 9.287 90° 9.332	0° 18.053 5 18.226 10 18.745 20 20.838 30 24.214 40 28.083 50 30.678 54,73 30.994 60 30.650 70 28.817 80 26.992 90° 26.284	0° 18.053 5 18.226 10 18.745 20 20.838 30 24.214 40 28.083 50 30.678 54,73 30.994 60 30.650 70 28.817 80 26.992 90° 26.284	0° 0.4082 5 0.4047 10 0.3945 20 0.3549 30 0.2942 40 0.2198 50 0.1407 60 0.0663 70 0.0056 80 -0.0339 85 -0.0442 90° -0.0477	0° 13.800 5 13.700 10 13.413 20 12.410 30 11.135 40 9.888 50 8.836 60 8.032 70 7.478 80 7.156 90° 7.050	0° 18.053 5 18.226 10 18.745 20 20.838 30 24.214 40 28.083 50 30.678 54,73 30.994 60 30.650 70 28.817 80 26.992 90° 26.284	0° 0.2804 10 0.2813 20 0.2711 30 0.2349 40 0.1642 50 0.0773 60 0.0062 70 -0.0349 85 -0.0445 90° -0.0477	0° 13.800 5 13.604 10 13.068 20 11.521 30 10.154 40 9.424 45° 9.332
$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=3]$	$E_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 13.800 2,5 13.700 5 13.413 10 12.410 20 9.888 30 8.032 40 7.156 45° 7.050	0° 13.800 2,5 13.725 5 13.508 10 12.731 20 10.642 30 8.969 40 8.135 45° 8.032	0° 0.2804 5 0.2735 10 0.2530 20 0.1734 30 0.0595 40 -0.0335 42,5 -0.0441 45° -0.0477	0° 0.2804 5 0.2830 10 0.2910 20 0.3220 30 0.3664 40 0.4027 42,5 0.4068 45° 0.4082	0° 18.053 5 18.226 10 18.740 20 20.736 30 23.594 40 25.927 45° 26.284	0° 0.2799 5 0.2825 10 0.2904 20 0.3211 30 0.3650 40 0.4008 42,5 0.4048 45° 0.4062	0° 13.800 5 13.604 10 13.068 20 11.521 30 10.154 40 9.424 45° 9.332	0° 13.800 5 13.604 10 13.068 20 11.521 30 10.154 40 9.424 45° 9.332	0° 13.800 5 13.604 10 13.068 20 11.521 30 10.154 40 9.424 45° 9.332

Tabelle 14

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 1500 °K

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$				
22.900 5.581	8.900 -1.562	13.620 7.342	13.620 7.342					
$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$E_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=3]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 0.2799 5 0.2754 10 0.2622 20 0.2116 30 0.1404 40 0.0831 42,5 0.0772 45 0.0762 50 0.0907 60 0.1773 70 0.2917 80 0.3764 85 0.3987 90° 0.4062	0° 13.620 5 13.428 10 12.901 20 11.333 30 9.840 40 8.848 50 8.400 54,73 8.353 60 8.404 70 8.708 80 9.080 85 9.203 90° 9.247	0° 17.918 5 18.089 10 18.600 20 20.661 30 23.978 40 27.770 50 30.307 54,73 30.615 60 30.280 70 28.488 80 26.702 90° 26.008	0° 17.918 5 18.089 10 18.600 20 20.661 30 23.978 40 27.770 50 30.307 54,73 30.615 60 30.280 70 28.488 80 26.702 90° 26.008	0° 0.4062 5 0.4028 10 0.3926 20 0.3534 30 0.2934 40 0.2197 50 0.1413 60 0.0676 70 0.0076 80 -0.0316 85 -0.0418 90° -0.0452	0° 13.620 5 13.523 10 13.242 20 12.264 30 11.016 40 9.793 50 8.759 60 7.968 70 7.422 80 7.104 90° 7.000	0° 17.918 5 18.088 10 18.595 20 20.560 30 23.370 40 25.659 45° 26.008	0° 0.2799 10 0.2808 20 0.2808 30 0.2705 40 0.1647 50 0.0787 60 0.0083 70 -0.0325 85 -0.0421 90° -0.0452	0° 13.620 5 13.429 10 12.906 20 11.394 30 10.054 40 9.338 45° 9.247
$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=3]$	$E_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 13.620 2,5 13.522 5 13.242 10 12.263 20 9.793 30 7.968 40 7.104 45° 7.000	0° 13.620 2,5 13.547 5 13.335 10 12.577 20 10.533 30 8.891 40 8.069 45° 7.968	0° 0.2799 5 0.2731 10 0.2527 20 0.1737 30 0.0608 40 -0.0312 42,5 -0.0417 45° -0.0452	0° 0.2799 5 0.2825 10 0.2904 20 0.3211 30 0.3650 40 0.4008 42,5 0.4048 45° 0.4062	0° 17.918 5 18.088 10 18.595 20 20.560 30 23.370 40 25.659 45° 26.008	0° 13.620 5 13.523 10 13.242 20 12.264 30 11.016 40 9.793 50 8.759 60 7.968 70 7.422 80 7.104 90° 7.000	0° 13.620 5 13.429 10 12.906 20 11.394 30 10.054 40 9.338 45° 9.247	0° 13.620 5 13.429 10 12.906 20 11.394 30 10.054 40 9.338 45° 9.247	0° 13.620 5 13.429 10 12.906 20 11.394 30 10.054 40 9.338 45° 9.247

Tabelle 15

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus MgO (300 °K) bei einem Druck von $0 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$				
29.300 4.016	9.200 -0.960	15.500 6.452	15.500 6.452					
$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$E_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=3]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 0.2390 5 0.2356 10 0.2256 20 0.1890 30 0.1415 40 0.1071 42,5 0.1041 45 0.1039 50 0.1128 60 0.1631 70 0.2317 80 0.2857 85 0.3005 90° 0.3055	0° 15.500 5 15.374 10 15.020 20 13.892 30 12.702 40 11.839 50 11.428 54,73 11.384 60 11.432 70 11.712 80 12.046 85 12.155 90° 12.194	0° 24.903 5 25.068 10 25.559 20 27.455 30 30.258 40 33.135 50 34.891 54,73 35.096 60 34.873 70 33.645 80 32.357 90° 31.838	0° 24.903 5 25.068 10 25.559 20 27.455 30 30.258 40 33.135 50 34.891 54,73 35.096 60 34.873 70 33.645 80 32.357 90° 31.838	0° 0.3055 5 0.3034 10 0.2971 20 0.2729 30 0.2359 40 0.1904 50 0.1421 60 0.0967 70 0.0596 80 0.0354 85 0.0292 90° 0.0270	0° 15.500 5 15.436 10 15.251 20 14.576 30 13.650 40 12.663 50 11.758 60 11.019 70 10.481 80 10.158 90° 10.050	0° 24.903 5 25.068 10 25.554 20 27.365 30 29.766 40 31.573 45° 31.838	0° 0.2390 10 0.2385 20 0.2354 30 0.2242 40 0.1982 50 0.1557 60 0.1059 70 0.0630 80 0.0360 85 0.0293 90° 0.0270	0° 15.500 5 15.374 10 15.024 20 13.938 30 12.881 40 12.273 45° 12.194
$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=3]$	$E_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 15.500 2,5 15.436 5 15.251 10 14.575 20 12.663 30 11.019 40 10.158 45° 10.050	0° 15.500 2,5 15.452 5 15.312 10 14.796 20 13.270 30 11.877 40 11.115 45° 11.019	0° 0.2390 5 0.2339 10 0.2191 20 0.1637 30 0.0904 40 0.0351 42,5 0.0291 45° 0.0270	0° 0.2390 5 0.2405 10 0.2452 20 0.2626 30 0.2856 40 0.3030 42,5 0.3049 45° 0.3055	0° 24.903 5 25.068 10 25.554 20 27.365 30 29.766 40 31.573 45° 31.838	0° 15.500 5 15.436 10 15.024 20 13.938 30 12.881 40 12.273 45° 12.194	0° 15.500 5 15.374 10 15.024 20 13.938 30 12.881 40 12.273 45° 12.194	0° 15.500 5 15.374 10 15.024 20 13.938 30 12.881 40 12.273 45° 12.194	0° 15.500 5 15.374 10 15.024 20 13.938 30 12.881 40 12.273 45° 12.194

Tabelle 16

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus MgO (300 °K) bei einem Druck von $0,5 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$

c_{11} s_{11}	c_{12} s_{12}	c_{44} s_{44}	c_{44} s_{44}	$[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$ $[10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}]$				
29.840 3.925	9.235 -0.928	15.750 6.349	15.750 6.349					
$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$E_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=3]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, rechteck.	$\mu_{110}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 0.2363 5 0.2330 10 0.2232 20 0.1872 30 0.1405 40 0.1069 42,5 0.1039 45 0.1037 50 0.1124 60 0.1614 70 0.2283 80 0.2812 85 0.2957 90° 0.3006	0° 15.750 5 15.625 10 15.274 20 14.153 30 12.965 40 12.101 50 11.689 54,73 11.645 60 11.693 70 11.974 80 12.309 85 12.418 90° 12.457	0° 25.475 5 25.641 10 26.133 20 28.033 30 30.831 40 33.691 50 35.430 54,73 35.633 60 35.412 70 34.196 80 32.918 90° 32.403	0° 25.475 5 25.641 10 26.133 20 28.033 30 30.831 40 33.691 50 35.430 54,73 35.633 60 35.412 70 34.196 80 32.918 90° 32.403	0° 0.3006 5 0.2986 10 0.2924 20 0.2688 30 0.2326 40 0.1882 50 0.1410 60 0.0966 70 0.0605 80 0.0369 85 0.0307 90° 0.0287	0° 15.750 5 15.687 10 15.503 20 14.833 30 13.533 40 12.139 45° 11.278	0° 25.475 5 25.640 10 26.128 20 27.943 30 30.340 40 32.139 45° 32.403	0° 0.2363 5 0.2379 10 0.2424 20 0.2592 30 0.2815 40 0.2982 42,5 0.3000 45° 0.3006	0° 15.750 5 15.625 10 15.278 20 14.199 30 13.144 40 12.536 45° 12.457
$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$G_{110}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, allg.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=3]$	$E_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.	$\mu_{100}[\bar{1}^1, j=2]$	$G_{100}[10^{11} \text{ dyn/cm}^2]$, zylindr.
0° 15.750 2,5 15.687 5 15.503 10 14.833 20 12.926 30 11.278 40 10.411 45° 10.302	0° 15.750 2,5 15.703 5 15.564 10 15.052 20 13.533 30 12.139 40 11.375 45° 11.278	0° 0.2363 5 0.2314 10 0.2168 20 0.1623 30 0.0905 40 0.0366 42,5 0.0307 45° 0.0287	0° 0.2363 5 0.2379 10 0.2424 20 0.2592 30 0.2815 40 0.2982 42,5 0.3000 45° 0.3006	0° 25.475 5 25.640 10 26.128 20 27.943 30 30.340 40 32.139 45° 32.403	0° 15.750 5 15.687 10 15.503 20 14.833 30 13.533 40 12.139 45° 11.278	0° 15.750 5 15.687 10 15.503 20 14.833 30 13.533 40 12.139 45° 11.278	0° 15.750 5 15.687 10 15.503 20 14.833 30 13.533 40 12.139 45° 11.278	0° 15.750 5 15.687 10 15.503 20 14.833 30 13.533 40 12.139 45° 11.278

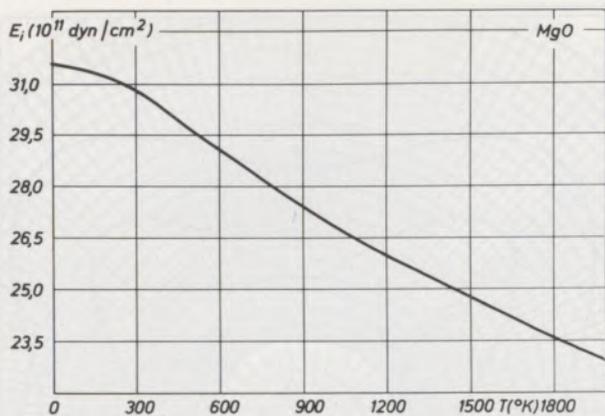


Abb. 3

Schermodul G_i (G-Modul isotroper Vielkristallhaufwerke), bestimmt durch Voigt-Reußsche Mittelung aus Einkristallkonstanten von Magnesiumoxid in Abhängigkeit von der Temperatur

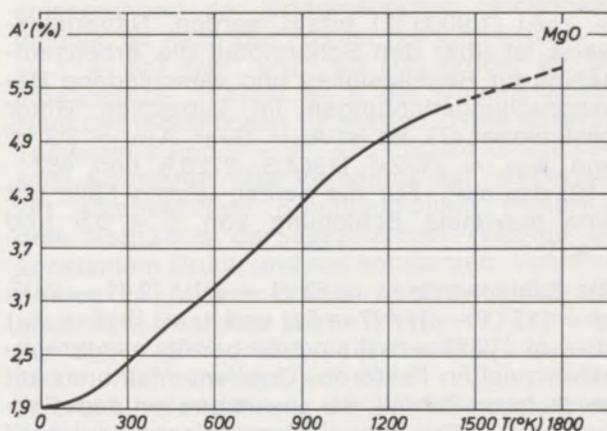


Abb. 5

Grad der kristallographischen Anisotropie (Chung-Buessem-Anisotropiezahl A') von Einkristallen aus Magnesiumoxid in Abhängigkeit von der Temperatur

stoffes zu fixieren. Die betreffenden Werte werden aus zwei Grenzbedingungen berechnet, die man aus Maximum und Minimum der Energiedichte eines passenden Vergleichskörpers erhält. Die oberen und unteren Grenzwerte nähern sich weiter an den Mittelwert an, wenn — Kröner (4) — z. B. außerdem noch angenommen wird, daß die Probe nicht nur makroskopisch isotrop, sondern völlig regellos aufgebaut ist und statistisch homogen in den elastischen Eigenschaften. Am Resultat der Mittelwerte ändert sich jedoch auch hier im obigen Sinne nur wenig. Die Bilder bringen danach VRH-Resultate. Abb. 1 zeigt den Verlauf des adiabatischen Kompressionsmoduls K_i des isotropen Vielkristallhaufwerkes berechnet aus den elastischen Einkristallkoeffizienten. Abb. 3 nennt den analogen Schermodul G_i und Abb. 2 den Elastizitätsmodul E_i . Abb. 4 zeigt den Verlauf der aus diesen Moduln für den Isotropiefall berechneten Poissonschen Querkontraktionszahl $\mu_i = (E_i/$

$2G_i) - 1$ und Abb. 5 den Verlauf der Anisotropiezahl A' (entsprechend Chung-Buessem (5)).

3. Grundlegende Formeln der Tabellen für Isotropiewerte

Diskutiert wird am Beispiel der ersten Spalte der Tabelle 1. Die hierfür gültigen Zahlenwerte stehen hinter der betreffenden Formel in der Klammer. In den ersten drei Zeilen einer Spalte stehen die elastischen Konstanten c_{ik} , in unserem Falle $c_{11} = 30,2 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$, $c_{12} = 9,0 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ und $c_{44} = 15,8 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ (6). Dem folgen die Resultate in der Reihenfolge der hier genannten Formeln. Der Index „i“ bezeichnet dabei stets einen durch die Voigt-Reußsche Mittelung (3) erhaltenen Isotropiewert. Die Indices „111“ und „100“ bringen zum Vergleich Werte in Richtung der Würfelraumdiagonale ([111]) und in Richtung der Würfelkante ([100]). Als erstes Resultat (Zeile 4) ist der Kompressionsmodul $K_i = (c_{11} + 2c_{12})/3$ ($16,07 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$) angegeben. Zeile 5 nennt den durch die Formel $G_i = (1/2) \{ (1/5) (c_{11} - c_{12} + 3c_{44}) + [5c_{44} / (c_{11} - c_{12})] / [4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})] \}$ bestimmten Schermodul ($13,46 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$) und Zeile 6 den Youngschen Modul $E_i = (9K_i G_i) / (3K_i + G_i)$ ($31,57 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$). Die Poissonsche Querkontraktionszahl wird $\mu_i = (E_i/2G_i) - 1$ ($0,1725$) und die Lamésche Konstante $\lambda_i = K_i + (2/3)G_i$ ($7,091 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$). Zum Vergleich ist die E- und G-Modul-Anisotropie E_{111}/E_{100} bzw. G_{100}/G_{111} ($1,369$ bzw. $1,327$) und darunter der Zahlenwert der Kompressibilität $\chi_i = 1/K_i$ ($6,224 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$) genannt. Dem folgen die in der Technik oft gebräuchlichen elastischen Dehnzahlen $\alpha_i = 1/E_i$ ($316,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyn}$), $\alpha_{111} = 1/E_{111}$ ($280,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyn}$) und elastischen Drillungszahlen $\beta_i = 1/G_i$ ($742,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyn}$) sowie auch $\beta_{111} = 1/G_{111}$ ($839,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyn}$). Die Anisotropieindikation $A = 2c_{44} / (c_{11} - c_{12})$ kann nach (5) wesentlich besser durch $A' = 100 [3(A - 1)^2] / [3(A - 1)^2 +$

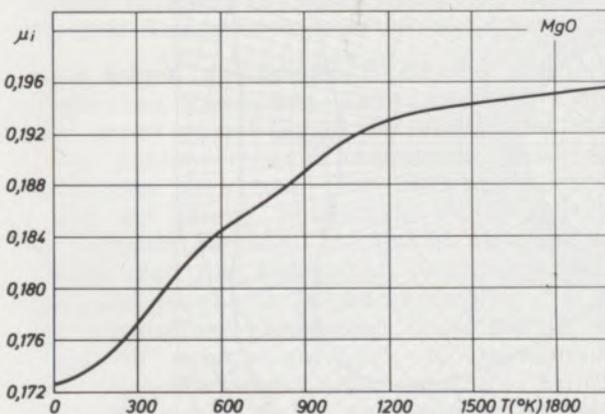


Abb. 4

Poissonsche Querkontraktionszahl μ_i isotroper Vielkristallhaufwerke, bestimmt durch Voigt-Reußsche Mittelung aus Einkristallkonstanten von Magnesiumoxid in Abhängigkeit von der Temperatur

+ 25A] (1,9006 %) erfaßt werden. Näherungsweise ist über den Schermodul die Arbeitsaufnahme für Regellosigkeit und verschiedene Beanspruchungsrichtungen im kubischen Gitter bestimmbar (7). Es ist $A_i = G_i/\pi^2$, $A_{111} = 2G_i/\pi^2$ und $A_{100} = G_i/2\pi^2$ (1364,3, 2728,6 und $682 \cdot 10^8$ dyn/cm²). Für die beiden letzten Fälle gilt eine maximale Schiebung von $\gamma = 0,5$ und $\gamma = 1$.

Die Zahlenwerte $k_1 = [3(1 - \mu)] / [2(1 - 2\mu)]$, $k_2 = [15(1 - \mu)] / (7 - 5\mu)$ und $k_3 = [3(9 + 5\mu)(1 - \mu)] / [2(7 - 5\mu)]$ sind die bereits ausgerechneten zweiten Faktoren (Quotientenfaktoren mit der Poisson-Zahl μ), die zusammen mit dem Faktor $(1 - D)$ den Kompressionsmodulabfall $\Delta K/K = -(1 - D) \cdot k_1$ oder den Torsionsmodulabfall $\Delta G/G = -(1 - D) \cdot k_2$ oder den E-Modulabfall $\Delta E/E = -(1 - D) \cdot k_3$ infolge Dichteabfall von d_0 (röntgenographische Dichte) zu d (tatsächliche Dichte des vorliegenden Werkstoffes) ergeben ($D = d/d_0$; kreisförmige Poren siehe (8), langgestreckte (9)). Diese Abnahmebeträge müßten bei der Realstruktur der Werkstoffe bei Dichteabfall mindestens erreicht werden. Beispielsweise ergibt ein zehnprometiger Dichteabfall ($D = 0,90$) im vorliegenden Beispiel mit $k_1 = 1,895$, $k_2 = 2,0224$ und $k_3 = 1,9946$ einen K-Modulabfall von $\Delta K/K = 18,9\%$, einen Schermodulabfall von $\Delta G/G = 20,2\%$ und einen E-Modulabfall von $\Delta E/E = 19,9\%$. Am größten ist also der G-Modulabfall, am kleinsten der K-Modulabfall bei konstanter Dichteverminderung unter Annahme kreisförmiger Hohlräume.

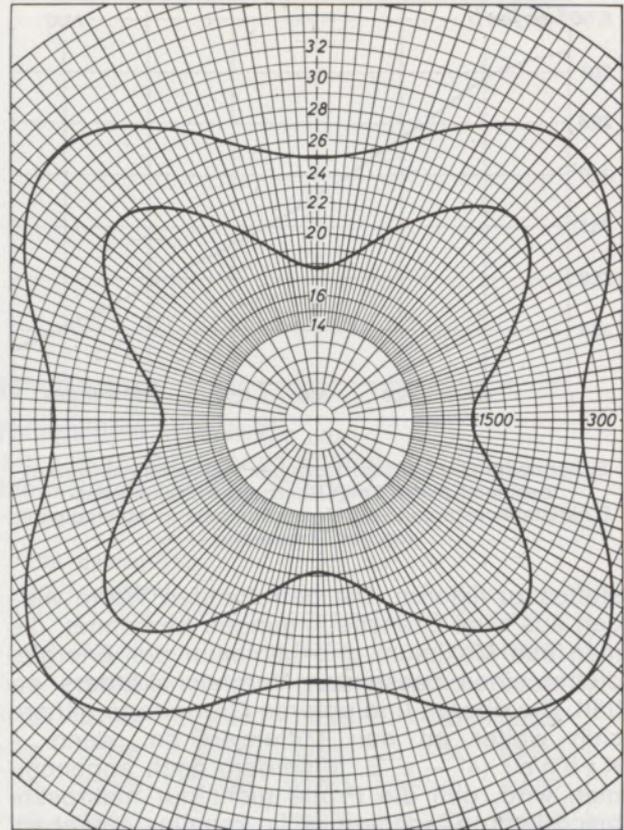


Abb. 6

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E in der (100)-Ebene von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

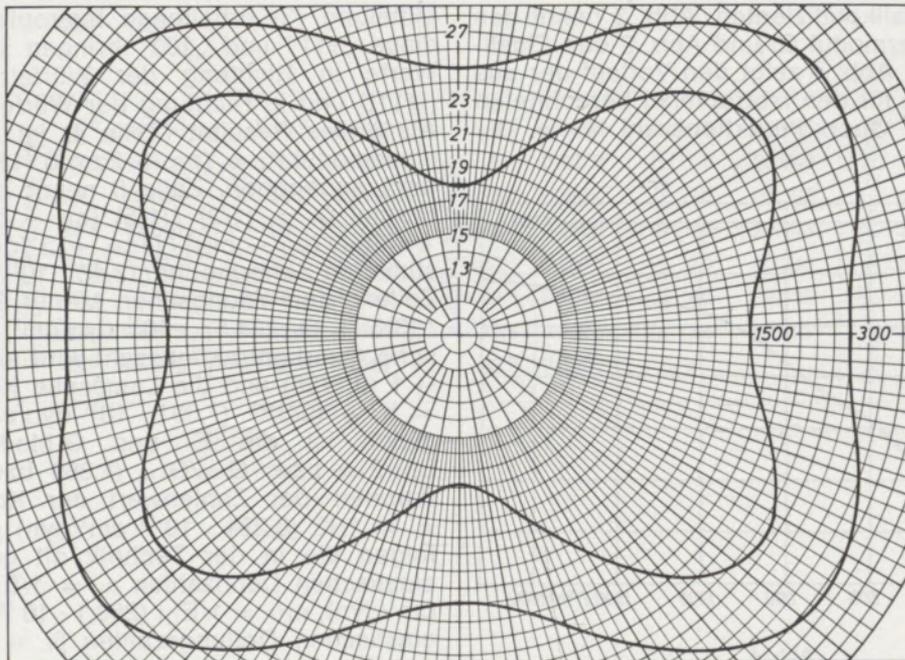


Abb. 7

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E in der (110)-Ebene von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

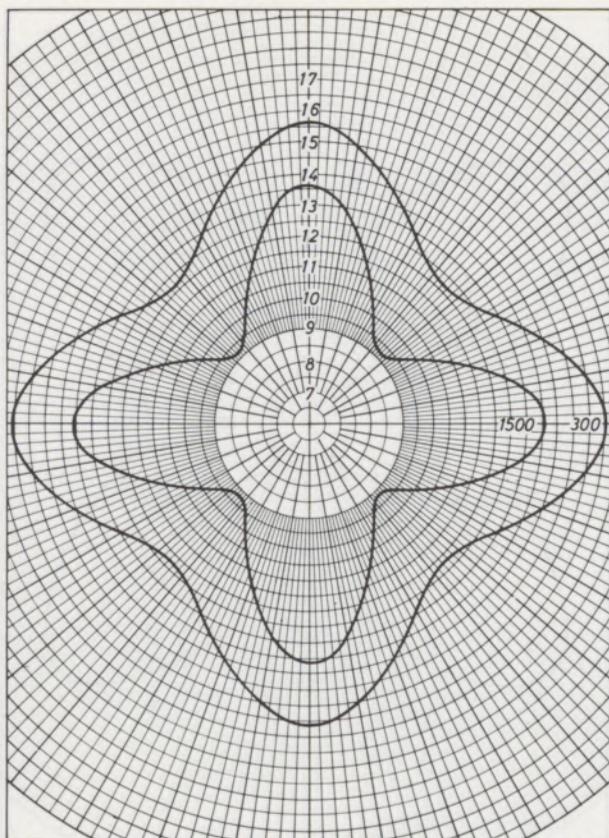


Abb. 8

Richtungsabhängigkeit des Schermoduls G in der (100)-Ebene zylindrischer Einkristalle aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

4. Temperaturabhängigkeit der elastischen Kennwerte von isotropem MgO

Tabelle 1 nennt in der Zahlenwertspalte 1 und den folgenden Spalten die Resultate für die Prüftemperaturen 0 °K, 100 °K, 200 °K und 300 °K (Reihenfolge von links nach rechts). In senkrechter Richtung je Spalte haben wir zunächst die drei Elastizitätskonstanten C_{11} , C_{12} , C_{44} (6).

Dann folgen als zweiter Block die speziellen elastischen Kennwerte. Dem speziellen Interesse bleibt es auf Grund der Vielfalt der möglichen Zahlenvergleiche überlassen, besondere Relationen abzulesen. Hier wird nur auszugsweise auf einige funktionale Abhängigkeiten aufmerksam gemacht. Insgesamt gesehen verändern sich die elastischen Kennwerte durch den oben genannten Temperaturanstieg z. B. bei der Laméschen Konstanten (Isotropiefall) von $7,091 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $7,181 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², bei der Elastizitätsmodul-Anisotropiezahl E_{111}/E_{100} von 1,369 auf 1,416, bei der Schermodul-Anisotropiezahl G_{100}/G_{111} von 1,327 auf 1,368, bei der adiabatischen Kompressibilität κ_i (Isotropiewerte) von $6,224 \cdot 10^{-13}$ cm²/dyn auf $6,289 \cdot 10^{-13}$ cm²/dyn. Die z. B. durch hydrostatische Druckversuche erhaltene isotherme Kompressibilität,

entsprechend der Bridgmannschen Hochdrucktechnik, ist nach der Formel $(\kappa_{is}/\kappa_{ad}) = c_p/c_v = 1 + 3aT (3a \cdot v/\kappa_i \cdot c_v)$ (10) größer als die adiabatische. Hierbei ist a der Volumenkoeffizient der thermischen Expansion, T die absolute Temperatur und $\gamma = a \cdot v/\kappa_i \cdot c_v$ die Grüneisen-Konstante. Das Verhältnis der isothermen zur adiabatischen Kompressibilität entspricht dem Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen. Analog zu obigen Werten verändert sich die elastische Dehnzahl α_i von $316,7 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn auf $324,7 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn (Isotropiefall), α_{111} von $280,1 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn auf $283,6 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn (Werte für die Richtung der Würfelraumdiagonalen), die elastische Drillungszahl β_i (Isotropiefall) von $7,427 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn auf $764,6 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn, β_{111} von $839,9 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn auf $877,0 \cdot 10^{-15}$ cm²/dyn (Werte für die Richtung der Würfelraumdiagonalen). Diesen in der Technik oft verwendeten Werten können als Reziprokwerte die entsprechenden E_i , E_{111} , E_{100} , E_{110} , G_i , G_{111} , G_{100} , G_{110} -Moduln (also wiederum Werte für isotrope Vielkristallhaufwerke bzw. nach der Würfelraumdiagonalen, der Würfelkante oder der Flächendiagonalen orientierte Kristalle usw.) gegenübergestellt werden, wobei letztlich jeder beliebige Winkel erfaßbar ist. Herausgegriffen

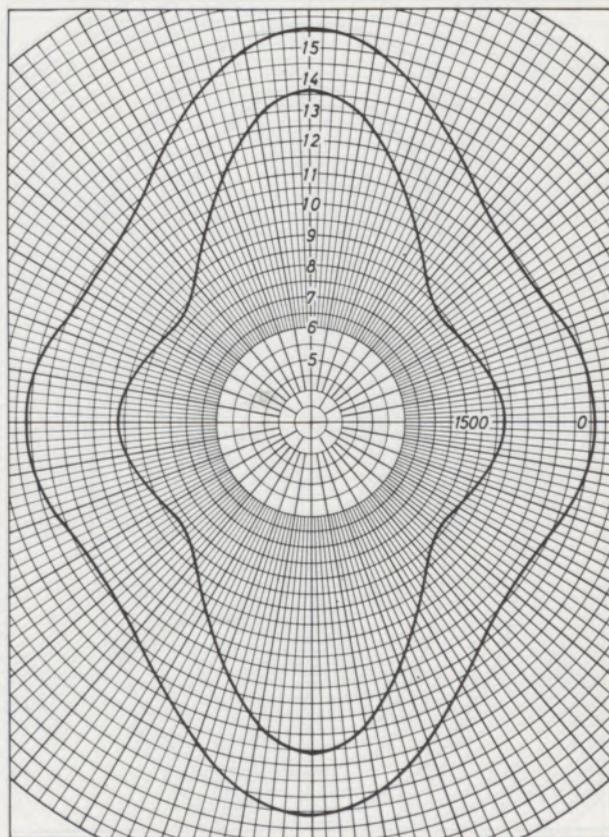


Abb. 9

Richtungsabhängigkeit des Schermoduls G in der (110)-Ebene zylindrischer Einkristalle aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

seien außerdem die durch Dichteabfall im Werkstoff bedingten Verminderungen der elastischen Vielkristallmoduln. Sie werden ausgedrückt durch den Dichtefaktor des Kompressionsmoduls k_1 , der sich von 1,8950 auf 1,9118, des Dichtefaktors des Schermoduls k_2 , der sich von 2,0224 auf 2,0186 und des Dichtefaktors des Youngschen Moduls k_3 , der sich von 1,9946 auf 1,9956 ändert. Diese Faktoren ergeben mit der oben genannten Größe $(1 - d/d_0)$ multipliziert den betreffenden Abfall des Vielkristallmoduls. Tabelle 2 und 3 nennt die analogen Werte für Temperaturbereiche zwischen 400 °K und 1500 °K.

5. Resultate zur Richtungsabhängigkeit der Elastizitätseigenschaften von MgO

In Tabelle 4 sind für die Prüftemperatur von 0 °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 Einkristalles (6). 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.

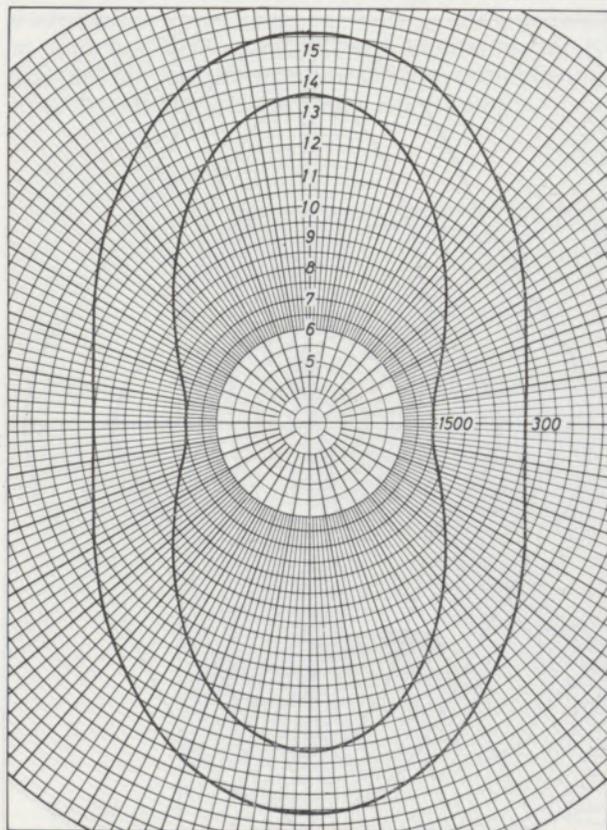


Abb. 10

Richtungsabhängigkeit des Schermoduls G in der (110)-Ebene prismatischer Einkristalle (Querschnitt rechteckig oder stark elliptisch) aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

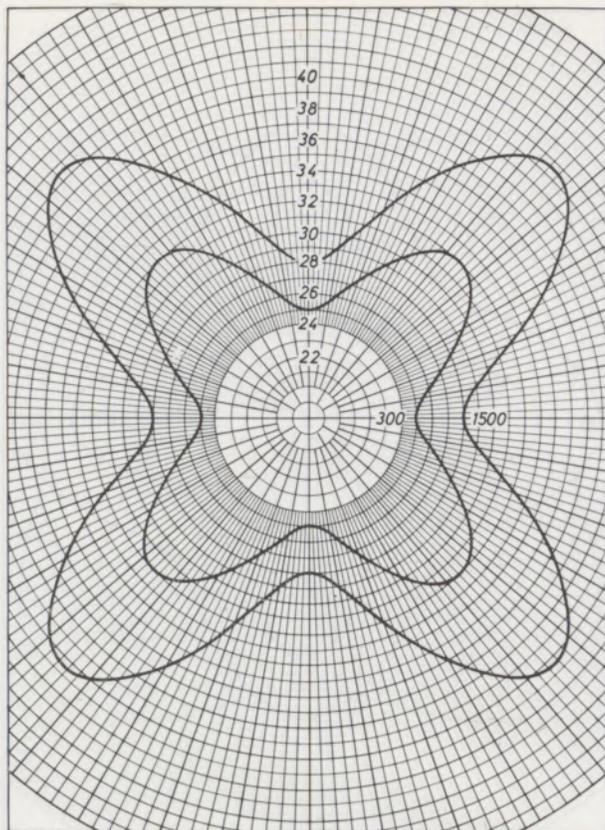


Abb. 11

Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl μ'_{13} in der (100)-Ebene von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

Darunter folgen die Rechenergebnisse in zwei Blöcken zu je sechs Reihen. Jede dieser zwölf Reihen beschreibt eine bestimmte Elastizitätseigenschaft in einer bestimmten Ebene. In den ersten sechs Reihen (Block I) verlaufen die Kurven zwischen 0° und 90° (zwischen positiver Ordinaten- und Abszissenachse) unsymmetrisch, in den zweiten sechs 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 90° je Reihe. Zu den anderen Quadranten ist der Kurvenverlauf rotationssymmetrisch bzw. spiegelbildlich. Die Winkelangaben stehen vor den betreffenden Elastizitätswerten. Vor der Winkelangabe ist die jeweilige Elastizitätskenngröße (E-Modul, G-Modul, Poissonsche Querkontraktionszahl) genannt mit Angabe der Ebene, in der sie variiert.

Zu Block I. 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 0,2296, für 42,5° beispielsweise 0,1043 und für 90° (das ist die [110]-Richtung) 0,2878. Reihe 2 nennt die Zahlenwerte für den G-Modul in der (110)-Ebene

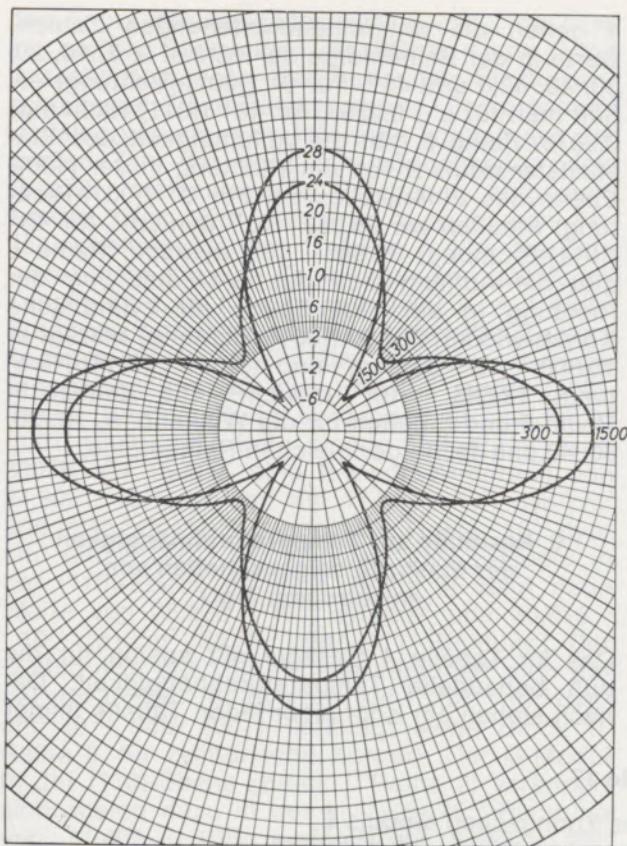


Abb. 12

Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl μ'_{12} in der (100)-Ebene von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

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 $15,800 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², für 54,75° (das ist die [111]-Richtung) $11,906 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und für 90° (das ist die [110]-Richtung) $12,688 \cdot 10^{11}$ 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 drei Richtungen liegen damit Extremwerte. Reihe 3 gibt die Abhängigkeit des E-Moduls von der Richtung in der (110)-Ebene des Einkristalles 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 $26,067 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², für 54,75° (das ist die [111]-Richtung) $35,698 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und für 90° ([110]-Richtung) wird der E-Modul $32,680 \cdot 10^{11}$ dyn/cm².

In [001]-, [111]- und [110]-Richtung liegen damit auch beim E-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 Poissonszahl $\mu'_{[110], i}$ 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 untereinanderstehenden 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 0,2878 und für 90° ([110]-Richtung) 0,0342. Reihe 5 gibt die Richtungsabhängigkeit des G-Moduls in der (110)-Ebene für rechteckige oder stark elliptische Querschnitte des prismatischen Prüfkörpers zum Unterschied zu Reihe 2 (kreisförmige Querschnitte) an. Die Zahlen gelten für die Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90°. Für 0° ([001]-Richtung) erhält man $15,800 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², für 90° ([110]-Richtung) $10,600 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Dieser Fall entspricht einem in der (110)-Ebene variierenden j' bei festem i' in [110]-Richtung. Reihe 6 nennt die Poissonszahl μ'_{13} in Abhängigkeit von der Richtung in der (110)-Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene). Es werden die Zahlen für die Winkel 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70,

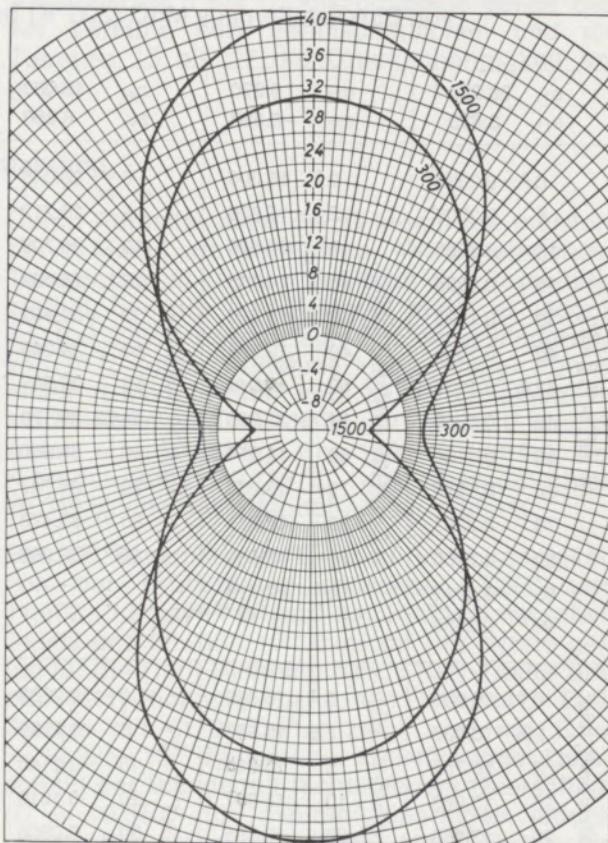


Abb. 13

Richtungsabhängigkeit der Poissonschen Querkontraktionszahl $\mu'_{[110], i}$ in der (110)-Ebene von Einkristallen aus Magnesiumoxid bei 300 °K und 1500 °K

80, 85 und 90° angegeben. Für 0° ([001]-Richtung) erhält man 0,2296, für 90° ([110]-Richtung) 0,0342.

Zu Block II. Die Reihe 1 gibt für die (100)-Ebene und Reihe 2 für die (110)-Ebene den G'-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 15,800 · 10¹¹ dyn/cm² ([001]-Richtung) und 10,600 · 10¹¹ dyn/cm² ([011]-Richtung), im zweiten zwischen 15,800 · 10¹¹ dyn/cm² ([001]-Richtung) und 11,550 · 10¹¹ dyn/cm² (45°-Richtung). Zu beachten sind demgegenüber die Resultate für prismatische Körper ganz bestimmter Querschnittsformen (Block I, Reihe 2: zylindrische Querschnitte, 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 0,2296, für 45° (das ist die [011]-Richtung) 0,0342. 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 untereinanderstehenden 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} 0,2296, für 45° ([011]-Richtung) 0,2878. Reihe 5 gibt die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E von der Richtung in der (100)-Ebene des Einkristalles an. Für 0° ([001]-Richtung) erhalten wir 26,067 · 10¹¹ dyn/cm², für 45° ([011]-Richtung) 32,680 · 10¹¹ dyn/cm². Reihe 6 gibt die Abhängigkeit des G-Moduls von der Richtung in der (100)-Ebene für zylindrische Körper wieder. Für 0° ([001]-Richtung) beträgt er 15,800 · 10¹¹ dyn/cm² und für 45° ([011]-Richtung) 12,688 · 10¹¹ dyn/cm². Die Zahlen in Reihe 5 und 6 gelten für die Winkel 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 45° in der gleichen Reihenfolge.

6. Resultate zur Temperaturabhängigkeit der Elastizitätseigenschaften von anisotropem MgO

Das für Tabelle 4 Gesagte gilt analog für die nun behandelte Temperaturabhängigkeit. Danach stehen am Kopf einer jeden Tabelle immer

Tabelle 17

Richtungsabhängigkeit des Youngschen Moduls E, des Schermoduls G und der Poissonzahl μ in verschiedenen Ebenen von Einkristallen aus MgO (300°K) bei einem Druck von 1,0 · 10¹⁰ dyn/cm²

c ₁₁ 30.380		c ₁₂ 9.270		c ₄₄ 16.000		[10 ¹¹ dyn/cm ²]					
s ₁₁ 3.839		s ₁₂ -0.898		s ₄₄ 6.250		[10 ⁻¹³ cm ² /dyn]					
$\mu_{(110)}[i'=1, j'=2]$	0° 0.2338	G ₍₁₁₀₎ [10 ¹¹ dyn/cm ²], zylindr.	0° 16.000	E ₍₁₁₀₎ [10 ¹¹ dyn/cm ²]	0° 26.045	$\mu_{(110)}[i'=[110], j' \rightarrow (110)=2]$	0° 0.2959	G ₍₁₁₀₎ [10 ¹¹ dyn/cm ²], rechteck.	0° 16.000	$\mu_{(110)}[i'=1, j'=3]$	0° 0.2338
	5 0.2305		5 15.876		5 26.212		5 0.2939		5 15.938		10 0.2332
	10 0.2208		10 15.528		10 26.706		10 0.2879		10 15.755		20 0.2298
	20 0.1853		20 14.413		20 28.609		20 0.2648		20 15.090		30 0.2186
	30 0.1395		30 13.228		30 31.402		30 0.2295		30 14.172		40 0.1934
	40 0.1066		40 12.363		40 34.246		40 0.1861		40 13.189		50 0.1527
	42,5 0.1037		50 11.949		50 35.969		50 0.1400		50 12.282		60 0.1054
	45 0.1035		54,73 11.906		54,73 36.170		60 0.0966		60 11.537		70 0.0646
	50 0.1120		60 11.953		60 35.952		70 0.0613		70 10.993		80 0.0388
	60 0.1597		70 12.235		70 34.747		80 0.0382		80 10.664		85 0.0324
	70 0.2251		80 12.571		80 33.479		85 0.0322		90° 10.555		90° 0.0302
	80 0.2768		85 12.680		90° 32.966		90° 0.0302				
85 0.2911	90° 12.719										
90° 0.2959											
G ₍₁₀₀₎ [10 ¹¹ dyn/cm ²], allg.	0° 16.000	G ₍₁₁₀₎ [10 ¹¹ dyn/cm ²], allg.	0° 16.000	$\mu_{(100)}[i'=1, j'=2]$	0° 0.2338	$\mu_{(100)}[i'=1, j'=3]$	0° 0.2338	E ₍₁₀₀₎ [10 ¹¹ dyn/cm ²]	0° 26.045	G ₍₁₀₀₎ [10 ¹¹ dyn/cm ²], zylindr.	0° 16.000
	2,5 15.937		2,5 15.953		5 0.2289		5 0.2353		5 26.212		5 15.877
	5 15.755		5 15.815		10 0.2145		10 0.2397		10 26.701		10 15.531
	10 15.089		10 15.307		20 0.1610		20 0.2560		20 28.519		20 14.459
	20 13.189		20 13.795		30 0.0906		30 0.2775		30 30.913		30 13.406
	30 11.537		30 12.401		40 0.0379		40 0.2936		40 32.704		40 12.798
	40 10.664		40 11.634		42,5 0.0322		42,5 0.2953		45° 32.966		45° 12.719
	45° 10.555		45° 11.537		45° 0.0302		45° 0.2959				

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 sechs 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 Abhängigkeiten erläutert. Tabelle 7 gibt die Zahlenresultate für eine Temperatur von 300 °K an, Tabelle 14 z. B. für eine von 1500 °K. Auf diese Erhöhung beziehen sich alle folgenden Zahlenangaben dieses Abschnittes. 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 300 °K auf 1500 °K eine E-Modul-Änderung von $24,903 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $17,918 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und in 45° ([011]-Richtung) von $31,943 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $26,008 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Der E-Modul in der (110)-Ebene (Block I, Reihe 3) zeigt dann Werte von $35,266 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und $30,615 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (54,75° oder [111]-Richtung). Der G-Modul in der (100)-Ebene verändert sich dabei von $15,600 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $13,620 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (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 $11,402 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $8,353 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und in der [110] (90°)-Richtung von $12,225 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $9,247 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (gültig für zylindrische Körper). Für rechteckige oder stark elliptische Querschnitte der prisma-

tischen Körper (Block I, Reihe 5) erfolgt beim G-Modul in der (110)-Ebene dann eine Änderung von $10,050 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² auf $7,000 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (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 Poissonzahl μ'_{12} in der (110)-Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene) verändert sich dabei in der [001] (0°)-Richtung von 0,2390 auf 0,2799, in der 42,5°-Richtung von 0,1019 auf 0,0772 und in der [110] (90°)-Richtung von 0,3065 auf 0,4062 (Block I, Reihe 1). Die Poissonzahl $\mu'_{[110],j}$ (feste i' in [110]-Richtung und variierendes j' in der (110)-Ebene) zeigt eine Veränderung von 0,3065 auf 0,4062 in [001] (0°)-Richtung und von 0,0238 auf -0,0452 in der [110] (90°)-Richtung (Block I, Reihe 4). Analog dazu erhalten wir für die Poissonzahl μ'_{12} in der (100)-Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene) für die [001] (0°)-Richtung einen Wechsel von 0,2390 auf 0,2799, und für die [011] (45°)-Richtung von 0,0238 auf -0,0452 (Block II, Reihe 3). Die Poissonzahl μ'_{13} in der (100)-Ebene (i' und j' liegen in dieser Ebene) zeigt Wechsel von 0,2390 auf 0,2799 ([001] (0°)-Richtung) und von 0,3065 auf -0,0452 ([011] (45°)-Richtung). Die Tabellen 5, 6, 8 bis 13 geben die entsprechenden Werte für 100 °K, 200 °K, 400 °K, 600 °K, 800 °K, 1000 °K, 1200 °K und 1400 °K, während die Abbildungen 6 bis 13 auszugsweise einige dieser Verläufe kurz veranschaulichen und die Tabellen 15 bis 17 die Druckabhängigkeit angeben.

Zusammenfassung

Es werden in umfassender und detaillierter Form tabellarisch und in Polarkoordinatendarstellung die elastomechanischen Eigenschaften von poly- und einkristallinem Magnesiumoxid in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck, der Prüfrichtung, der Probenform und isotropem Zustand bestimmt. Für einen Temperaturbereich von 0 °K bis 1500 °K werden damit rund 2000 Elastizitätswerte des E-Moduls, G-Moduls, des Kompressionsmoduls K und der Poissonschen Querkontraktionszahl μ vorgelegt. Die Isotropiewerte des E-Moduls betragen 31,57, 31,46, 31,22, 30,79, 30,13, 29,04, 27,92, 26,94, 26,00, 25,16 und 24,90, des G-Moduls 13,46, 13,41, 13,29, 13,08, 12,77, 12,25, 11,76, 11,31, 10,89, 10,54 und 10,43 und der Poissonschen Querkontraktionszahl 0,1725, 0,1729, 0,1748, 0,1772, 0,1801, 0,1851, 0,1869, 0,1910, 0,1934, 0,1939 und 0,1941 sowie des Kompressionsmoduls K 16,07, 16,03, 16,00, 15,90, 15,70, 15,37, 14,87, 14,53, 14,13, 13,70 und 13,57 jeweils für die Temperaturen 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 und 1500 °K. Alle Moduln sind in 10^{11} dyn/cm² angegeben. Die Anisotropie des MgO steigt in der gleichen Reihenfolge der Temperaturen von $A'(\%) = 1,9006$ über 1,9154, 2,0700, 2,3033, 2,6942, 3,2656, 3,8829, 4,4052, 4,9305, 5,3208 auf 5,2276.

Durch Porosität sinkt der G-Modul am meisten, der K-Modul am geringsten. Mit zunehmender Temperatur sinkt beim G-Modul der Porositäts-einfluß, beim E- und K-Modul steigt er jedoch an. Bei 300 °K bewirkt eine Dichteverminderung von 10 % (unter Annahme kreisförmiger Poren) einen K-Modul-Abfall von 19,118 %, einen G-Modul-Abfall von 20,186 % und einen E-Modul-Abfall von 19,956 %. Bei 1500 °K beträgt der K-Modul-Abfall 19,758 %, der G-Modul-Abfall 20,049 % und der E-Modul-Abfall 19,990 %.

Bei 300 °K variiert der G-Modul in Abhängigkeit von der Prüfrichtung zwischen $15,600$ und $11,402 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und der E-Modul zwischen $24,903$ und $35,206 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (die Werte gelten für die [100]-Richtung bzw. $\langle 100 \rangle$ -Textur und die [111]-Richtung bzw. $\langle 111 \rangle$ -Textur). Eine Stange mit $\langle 110 \rangle$ -Textur zeigt sich mit $G = 12,225 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² bei kreisförmigem Querschnitt der Stange mit rechteckigem Querschnitt ($G = 10,050 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²) überlegen, jedoch liegen bei stark streuender $\langle 111 \rangle$ -Textur die G-Moduln der Stange mit Rechteckquerschnitt höher. Diese Gesetzmäßigkeiten gelten für alle Temperaturen. Die Querkontraktionszahl läßt sich in den genannten beiden Richtungen zwi-

schen 0,3065 ([100]-Richtung) und 0,0238 ([110]-Richtung) in der (110)-Ebene variieren.

Die E-Modul-Maximalwerte je Temperatur betragen 35,698, 35,595, 35,491, 35,266, 34,902, 34,157, 33,337, 32,559, 31,778, 30,994 und 30,615 und die in der gleichen Richtung liegenden G-

Modul-Minimalwerte 11,906, 11,855, 11,676, 11,402, 10,987, 10,359, 9,769, 9,260, 8,795, 8,423 und 8,353 (alles in 10^{11} dyn/cm²; Temperaturreihenfolge wie oben). Die Poissonzahlen in [100]-Richtung steigen, die in [110]-Richtung sinken mit steigender Temperatur.

Summary

The elasto-mechanical properties of poly- and monocristalline magnesiumoxide were determined in a very elaborated and detailed way in tables and by polar coordinate presentation in correlation to temperature, pressure, test direction, shape of sample and isotropic state. About 2000 values of elasticity of E-modulus, G-modulus, compression modulus K and the value of concentration of diameter as per Poisson μ were presented for a range of temperature from 0 °K to 1500 °K. The isotropic values of E-modulus amount to 31.57, 31.46, 31.22, 30.79, 30.13, 29.04, 27.92, 26.94, 26.00, 25.16 and 24.90, of G-modulus 13.46, 13.41, 13.29, 13.08, 12.77, 12.25, 11.76, 11.31, 10.89, 10.54 and 10.43 and of the value of contraction of diameter as per Poisson 0.1725, 0.1729, 0.1748, 0.1772, 0.1801, 0.1851, 0.1869, 0.1910, 0.1934, 0.1939 and 0.1941 as well as the compression modulus K 16.07, 16.03, 16.00, 15.90, 15.70, 15.37, 14.87, 14.53, 14.13, 13.70 and 13.57 always for the temperatures of 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 and 1500 °K. All moduli are indicated by 10^{11} dyn/cm². The anisotropism of MgO increased by the same order of sequence of temperatures from $A' (\%) = 1.9006$ via 1.9154, 2.0700, 2.3033, 2.6942, 3.2656, 3.8829, 4.4052, 4.9305, 5.3208 to 5.2276. Due to porosity G-modulus has the highest decrease and K-modulus the lowest.

At increasing temperature the influence of porosity decreases for G-modulus but increased for E-modulus and K-modulus. There is a decrease of density by 10 % at 300 °K (getting

circular pores), decrease of K-modulus by 19.118 %, decrease of G-modulus by 20.186 % and decrease of E-modulus by 19.956 %. At 1500 °K the decrease of K-modulus amounts to 19.758 %, decrease of G-modulus by 20.049 % and decrease of E-modulus amounts to 19.990 %. At 300 °K the G-modulus varies in correlation to the test direction between 15.600 and 11.402 $\cdot 10^{11}$ dyn/cm² and the E-modulus between 24.903 and 35.206 $\cdot 10^{11}$ dyn/cm² (the values are valid for [100]-direction or $\langle 100 \rangle$ -texture and the [111]-direction or $\langle 111 \rangle$ -texture. A bar of $\langle 110 \rangle$ -texture with $G = 12.225 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² at a circular cross section of the bar is superior to a rectangular section ($G = 10.050 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²) but with highly spreading $\langle 111 \rangle$ -texture the G-modulus of the bar at rectangular cross section are superior. This conformity with natural law is valid for all temperatures. It is possible to vary the value of contraction of diameter in both indicated directions between 0.3065 ([100]-direction) and 0.0238 ([110]-direction) in the plane (110).

The maximum values E-modulus for each temperature amount to 35.698, 35.595, 35.491, 35.266, 34.902, 34.157, 33.337, 32.559, 31.778, 30.994 and 30.615 and the minimum values G-modulus of the same direction amount to 11.906, 11.855, 11.676, 11.402, 10.987, 10.359, 9.769, 9.260, 8.795, 8.423 and 8.353 (all in 10^{11} dyn/cm²; sequence of temperature like above). The values Poisson increase in [100]-direction, those in [110]-direction decrease with increased temperature.

Résumé

On a déterminé, d'une manière générale et détaillée, au moyen de tables et de diagrammes de coordonnées polaires, les propriétés électromécaniques de l'oxyde de magnésium poly- et monocristallin, en fonction de la température, de la pression, de la direction d'essai, de la forme de l'échantillon et de l'état d'isotropie. On présente ainsi, pour un intervalle de température compris entre 0 °K et 1500 °K, environ 2000 valeurs d'élasticité du module E, du module G, du module de compression K et du coefficient de Poisson de contraction en travers μ . Les valeurs d'isotropie du module E sont de 31,57, 31,46, 31,22, 30,79, 30,13, 29,04, 27,92, 26,94, 26,00, 25,16 et 24,90, celles du module G sont de 13,46, 13,41, 13,29, 13,08, 12,77, 12,25, 11,76, 11,31, 10,89, 10,54 et 10,43, celles du coefficient

de Poisson de contraction en travers, de 0,1725, 0,1729, 0,1748, 0,1772, 0,1801, 0,1851, 0,1869, 0,1910, 0,1934, 0,1939 et 0,1941 et celles du module de compression K, de 16,07, 16,03, 16,00, 15,90, 15,70, 15,37, 14,87, 14,53, 14,13, 13,70 et 13,57 pour des températures de 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 et 1500 °K. Tous les modules sont indiqués en 10^{11} dyn/cm². L'anisotropie de MgO croît dans le même ordre des températures de $A' (\%) = 1,9006$ à 1,9154, en passant par 2,0700, 2,3033, 2,6942, 3,2656, 3,8829, 4,4052, 4,9305, 5,3208 et 5,2276. L'abaissement dû à la porosité est le plus fort pour le module G et le plus faible pour le module K. A mesure que la température s'élève, l'influence de la porosité diminue dans le cas du module G, mais elle augmente dans le cas des modules E

et K. A 300 °K, un abaissement de densité de 10 % (en supposant que les pores sont circulaires) entraîne une diminution de 19,118 % du module K, de 20,186 % du module G et de 19,956 % du module E. A 1500 °K, l'abaissement du module K est de 19,758 %, celui du module G est de 20,049 % et celui du module E est de 19,990 %.

A 300 °K, le module G varie en fonction de la direction d'essai, entre 15,600 et $11,402 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² et le module E varie entre 24,903 et $35,206 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² (ces valeurs sont valables pour la direction [100] ou la texture <100> et pour la direction [111] ou la texture <111>). Une baguette à texture <110> avec $G = 12,225 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² à section circulaire est supérieure à une baguette à section rectangulaire avec ($G = 10,050 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²) mais pour une texture <111> fortement dispersée, les

modules G de la baguette à section rectangulaire sont plus élevés. Ces lois sont valables pour toutes les températures. Le coefficient de contraction en travers varie, dans les deux sens indiqués, entre 0,3065 (direction [100]) et 0,0238 (direction [110]) dans le plan (110).

Les valeurs maximales du module E aux différentes températures sont de 35,698, 35,595, 35,491, 35,266, 34,902, 34,157, 33,337, 32,559, 31,778, 30,994 et 30,615 et les valeurs minimales du module G dans la même direction sont de 11,906, 11,855, 11,676, 11,402, 10,987, 10,359, 9,769, 9,260, 8,795, 8,423 et 8,353 (en 10^{11} dyn/cm²; ordre de succession des températures comme ci-dessus). Les coefficients de Poisson dans la direction [100] croissent avec l'élévation de température alors qu'ils décroissent dans la direction [110].

Literaturverzeichnis

1. Voigt, W.: Lehrbuch für Kristallphysik; Teubner-Verlag, Leipzig (1928).
2. Reuß, A.: Z. f. angew. Math. u. Mech. **9** (1929), Seite 49.
3. Hill, R.: Proc. Phys. Soc. A. **65** (1952), Seite 351.
4. Kröner, E.: J. of Mechan. and Phys. of solids **15** (1967), Seite 319.
5. Chung, D. H., u. W. R. Buessem: Anisotropy in single-crystal Refractory Compounds; Vol. 2 (1968); Edit. F. W. Vahldiek, Plenum Press, New York.
6. Wawra, H. H.: Elastizitätskonstanten von Ein- und Vielkristallen; in Vorbereitung.
7. Matthes, K.: Z. f. Metallkunde **43** (1952), Seite 11.
8. MacKenzie, J. F.: Proc. phys. Soc. B. **63** (1950), Seite 2.
9. Rossi, R. C., J. R. Cost u. K. R. Janowski: Influence of the shape of dispersed particles on the elastic behaviours of composite materials; Report of Aerospace Corpor., Los Angeles, Calif., March (1971).
10. Chung, Y. A., u. L. Himmel: J. Appl. Phys. **38** (1967), Seite 2010.

DK 620.1 : 620.194.2

Der Begriff des spezifischen Querschnittes in der Werkstoffprüfung

Von W. Späth, Speyer am Rhein

Einführung und Begründung des Begriffes des spezifischen Querschnittes; Umwandlung üblicher Zeitbruchlinien in die zugehörigen Charakteristiken; praktische Auswertungen von Versuchsergebnissen über Spannungsrißkorrosion; Vergleiche zwischen Zeitbruchlinien und Charakteristiken; meßtechnische Fragen; Anisotropie und Struktur des Gefüges.

Introduction and comments on the definition of the specific cross section; conversion of the usual time break lines into the relating characteristics; practical evaluation of test results on tension crack corrosion; comparison between time break lines and characteristics; questions on technique of measuring; anisotropism and structure.

Introduction et explication de la notion de section spécifique; transformation des lignes courantes de fraction de temps en caractéristiques correspondantes; interprétation pratique de résultats d'essais de corrosion fissurante sous tension; comparaisons entre lignes de fraction de temps et caractéristiques; problèmes de prise des mesures; anisotropie et structure.

Teil I: Spannungskorrosion

Grundlage aller Betrachtungen über das Verhalten der Werkstoffe unter Einwirkung äußerer Belastungen bilden die durch verschiedene Prüfmethoden ermittelten Festigkeitswerte. Theoretische Erörterungen und praktische Folgerungen gründen sich heute so gut wie ausschließlich auf diese vom Werkstoffprüfer ermittelten Gütewerte; sie dienen insbesondere dem Konstrukteur als Grundlage beim Dimensionieren der zu entwerfenden Bauteile.

Aus der Sicht des Konstrukteurs stellen sich jedoch zusätzliche Fragen. Dies gilt beispielsweise beim statistischen Auswerten häufig wiederholter Einzelmessungen, wie in dieser Zeitschrift (1) dargelegt wurde.

Eine Weiterverfolgung dieser Fragen führte zu einer neuen Begriffsbestimmung der mechanischen Güte der Werkstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse des Konstrukteurs. Hieraus ergab sich weiterhin eine neue Darstellung der Ergebnisse von Versuchsreihen.

Die bisher auf verschiedenen Werkstoffgebieten gesammelten Erfahrungen ermutigen zu einer zusammenfassenden Darstellung. In diesem Teil I seien praktisch bedeutsame Probleme der Spannungsrißkorrosion behandelt.

Zunächst sei jedoch auf die verschiedene Arbeitsweise von Werkstoffprüfer und Konstrukteur und hieraus zu ziehende Folgerungen eingegangen.

1. Theoretische Einführung

1.1 Arbeitsweise des Werkstoffprüfers

Der Werkstoffprüfer stellt aus einem zu untersuchenden Werkstoff eine Anzahl von Probe-

stücken her, deren Abmessungen meistens genormt sind. Auf diese Probestücke übt er äußere Kräfte aus, unter deren Wirkung zunehmende Formänderungen entstehen, bis der endgültige Bruch einsetzt. Im üblichen Zerreißversuch werden auf diese Weise E-Grenze, Streckgrenze und Zerreißfestigkeit ermittelt.

In Zeitstandversuchen wird die Zeit bis zum Eintreten endgültigen Versagens beobachtet. Zur Klärung der mit der Spannungsrißkorrosion verknüpften Schädigungen werden solche Versuche unter gleichzeitiger Einwirkung aggressiver Medien durchgeführt. Schließlich wird in Ermüdungsversuchen die Anzahl der bis zum Bruch ertragenen Lastwechsel unter verschiedenen Schwinglasten beobachtet.

In allen diesen Fällen wird anschließend die Prüflast P durch den Anfangsquerschnitt Q der Probestücke dividiert. Als Ergebnis dieser kombinierten Prüf- und Rechenoperationen wird der numerische Wert des Quotienten P/Q , also der je Flächeneinheit des tragenden Querschnittes entfallende Lastanteil, gewonnen. Die so ermittelten Nennbeanspruchungen mit der Dimension kp/mm^2 bzw. N/mm^2 dienen als Grundlage für alle weiteren Erörterungen.

Im besonderen wird zur Auswertung von Zeitstandversuchen die bis zum Bruch ertragene Zeit in Abhängigkeit dieser Nennbeanspruchungen aufgetragen. Die Ergebnisse von Ermüdungsversuchen stellt man durch die Beziehung zwischen Schwingbeanspruchung und Bruch-Lastspielzahl (Wöhlerkurve) dar.

1.2 Arbeitsweise des Konstrukteurs

Die Arbeitsweise des Konstrukteurs ist derjenigen des Werkstoffprüfers gerade entgegengesetzt. Während der Werkstoffprüfer von Probestücken mit vorgegebenem Prüfquerschnitt ausgeht und die aufgebrauchte Last variiert, ist dem

Konstrukteur umgekehrt eine bestimmte zu beherrschende Last vorgeschrieben. Seine Aufgabe besteht darin, einen zu entwerfenden Bauteil so zu dimensionieren, daß diese Last mit möglichst hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb einer bestimmten Betriebszeit (Garantiezeit) ohne Schaden aufgenommen wird.

Je größer die vom Werkstoffprüfer gelieferten zulässigen Nennbeanspruchungen sind, desto kleiner kann der tragende Querschnitt zur Aufnahme der vorgeschriebenen Last gewählt werden. Diese vom Konstrukteur seit jeher durchgeführte Umrechnung der vom Werkstoffprüfer gelieferten Gütewerte kann in eine allgemeine Begriffsbestimmung eingekleidet werden: „Die Güte eines Werkstoffes, heute durch eine steigende Zahlenfolge des je Querschnittseinheit zulässigen Lastanteiles gekennzeichnet, kann grundsätzlich auch durch eine absteigende Zahlenfolge des je Lasteinheit erforderlichen Querschnittes erfaßt werden.“

Den üblichen Festigkeitsangaben, gewonnen aus dem Quotienten P/Q mit der Dimension kp/mm^2 bzw. N/mm^2 , sind gleichberechtigt die „spezifischen Querschnitte“, gewonnen aus dem Quotienten Q/P mit der Dimension mm^2/kp bzw. mm^2/N , gegenüberzustellen.

Auf eine Schwierigkeit bei solchen Umrechnungen ist hinzuweisen. Erfahrungsgemäß hängen die Ergebnisse von Festigkeitsversuchen mehr oder weniger von den Abmessungen der Probestücke ab. Ein unmittelbarer Rückschluß auf das Festigkeitsverhalten von naturgroßen Bauteilen ist daher nicht mit Sicherheit durchzuführen.

Die Aufwendigkeit von Versuchen an Bauteilen, insbesondere längerer Dauer, steht einer endgültigen Klärung entgegen. Dieser Vorbehalt gilt selbstverständlich auch für die aus den Festigkeitswerten errechneten spezifischen Querschnitte.

1.3 Nennbeanspruchung und spezifischer Querschnitt

Die Einführung des spezifischen Querschnittes, ergänzend zu der heute ausschließlich verwendeten Nennbeanspruchung, mag auf den ersten Blick ungewöhnlich anmuten. So wird entgegengehalten:

„Gerade auf dem Gebiet der Festigkeitsrechnung hat man sich seit Jahren, auch international, so eindeutig festgelegt, mit Kennwerten in kp/mm^2 zu rechnen, daß es nach unserer Kenntnis der Sachlage nicht aussichtsreich ist, zu versuchen, auf bezogene Querschnitte in mm^2/kp überzugehen.“

Nach einem anderen Einwand wird befürchtet:

„Die Einführung der reziproken Festigkeitswerte würde bedeuten, daß die DIN- und ISO-Normen, TRD- und AD-Vorschriften

usw. geändert werden müßten. Bekanntlich geschieht dies durch Beschlußfassung der entsprechenden Gremien und würde sich nach Erledigung der Einsprüche über Jahre erstrecken.“

Die Einführung zueinander reziproker Begriffsbildungen ist in Naturwissenschaft und Technik seit jeher üblich und selbstverständlich. Oft bildet man aus zwei der Messung unmittelbar zugänglichen Grundgrößen durch Division hieraus abgeleitete Kennwerte, wobei man entweder die eine oder andere Grundgröße als Bezugsgröße in den Nenner des zu bildenden Quotienten setzen kann. In der Elektrotechnik z. B. wird nebeneinander und gleichberechtigt entweder der Quotient aus Spannung und Strom (Widerstand) oder aber der Quotient aus Strom und Spannung (Leitwert) gebildet. Weitere Beispiele solcher dualer Begriffsfestsetzungen sind: Laufzeit / Geschwindigkeit, Schwingungsfrequenz / Schwingungszeit, E-Modul / Dehnzahl, Härte / Weiche, Viskosität / Fluidität usw.

Zwanglos ist diesen Beispielen das Wertepaar „Nennbeanspruchung/spezifischer Querschnitt“ anzuschließen. Selbstverständlich wird die Rolle der Festigkeitswerte zur verbindlichen Kennzeichnung der Güte der Werkstoffe in keiner Weise berührt. Dies schließt jedoch nicht aus, daß man in bestimmten Fällen, falls dies besondere Vorteile verspricht, nicht diese Festigkeitswerte unmittelbar, sondern deren Kehrwerte, also die spezifischen Querschnitte, einführt.

Schon immer hat man an Stelle von Festigkeitswerten einfache Funktionen, insbesondere deren Logarithmus, eingeführt, ohne daß sich hieraus die Notwendigkeit einer Änderung der verschiedenen Normen und Vorschriften ergeben hätte. In gleicher Weise kann man gemäß $q = 1/\sigma$ an Stelle der Festigkeit deren Kehrwert einführen; zudem gibt dieser so gewonnene spezifische Querschnitt unmittelbar und anschaulich die beim Dimensionieren erforderlichen Maßnahmen an.

Jede Darstellung irgendwelcher Beziehungen, beschränkt auf nur eine von zwei grundsätzlich gegebenen Möglichkeiten, stellt nur eine von zwei gleichberechtigten Projektionen des Sachverhaltes auf die Zahlenebene dar. Durch eine solche Beschränkung begibt man sich mancher Vorteile; bei statistischen Auswertungen kann man durch eine solche Beschränkung zu falschen Schlüssen gelangen (2).

Auf jeden Fall steht nichts im Wege, alle Fragen der Forschung — nicht nur auf die derzeit ausschließlich verwendeten Festigkeitswerte, sondern ergänzend auch auf die zugehörigen spezifischen Querschnitte — zu gründen. Schon die Rationalisierung der Forschung verlangt, daß die Ergebnisse von Untersuchungen, die Tage, Wochen, Monate, ja selbst Jahre in Anspruch

nehmen, nach jeder sich bietenden Möglichkeit ausgewertet werden.

Durch langjährige Tradition erhärtete Denkgewohnheiten können einer solchen Rationalisierung der Forschung nicht im Wege stehen. Zum mindesten hat jeder vom Üblichen abweichende Vorschlag Anspruch auf Darlegung der hierdurch erzielbaren Fortschritte, um so — unter Überwindung von Vorurteilen — zu einer sachlichen und wirklichkeitsgetreuen Beurteilung zu gelangen.

1.4 Die Charakteristiken von Langzeitversuchen

Alle Untersuchungen in Festigkeitslehre, Plastizitätstheorie, Umformtechnik, Versetzungstheorie, die sich heute so gut wie ausschließlich mit den verschiedenen Festigkeitswerten und deren Abhängigkeit von mannigfaltigen Faktoren beschäftigen, sind ohne weiteres auch auf die zugehörigen spezifischen Querschnitte zu gründen. Dies gilt insbesondere für Versuche, deren Ergebnisse erst nach sehr langer Versuchszeit vorliegen.

Zur graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse wird heute die Zeitachse logarithmisch eingeteilt. Auch die jeweils wirksame Nennbeanspruchung, gewonnen aus dem Quotienten P/Q , wird meistens logarithmisch aufgetragen. Man erhält auf diese Weise abfallende Kurven (Zeitbruchlinien, Wöhlerkurven).

Zur nachträglichen Umwandlung solcher Kurven entnimmt man zugehörige Wertpaare von Nennbeanspruchung und Zeit bzw. Lastspielzahl. Anschließend werden die Nennbeanspruchungen in die zugehörigen spezifischen Querschnitte umgerechnet. Allerdings würden sich hierfür meistens sehr kleine Zahlenwerte mit mehreren Nullen nach dem Komma ergeben. Um bequeme Zahlenwerte zu gewinnen, wird daher der spezifische Querschnitt nicht auf eine einzige Lasteinheit, sondern auf ein passendes Vielfaches bezogen, etwa je nach Werkstoffgebiet auf 100 oder 1000 N.

Die Zeitachse wird nicht — wie heute üblich — logarithmisch, sondern arithmetisch eingeteilt. Als Ordinaten trägt man die zugehörigen spezifischen Querschnitte ebenfalls arithmetisch auf. Eine so gewonnene Kurve wird „Charakteristik“ genannt. An Stelle üblicher abfallender Kurven gelangt man zum Beschreiben des gleichen Sachverhaltes zu ansteigenden Kurven, wodurch zusammen mit der linearen Einteilung des Koordinatensystemes manche Vorteile gewonnen werden.

Alle Untersuchungen, die sich heute auf die vom Werkstoffprüfer ermittelten Festigkeitswerte und deren Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren gründen, werden durch die zugehörigen Charakteristiken unmittelbar in die dem Konstrukteur „geläufige Sprache übersetzt“.

2. Praktische Auswertungen

Den internationalen Stand der Erkenntnisse über die Spannungsrißkorrosion, bis zum Jahre 1971 reichend, faßten G. Rehm und U. Nürnberger (3) zusammen.

Es handelt sich hierbei bekanntlich um einen unter dem Einfluß von Zugspannungen ablaufenden elektrochemischen Lokalkorrosionsvorgang. Wesentliche Voraussetzungen sind ein empfindlicher Werkstoff, das gleichzeitige Wirken von Zugspannungen, entweder infolge äußerer Belastungen oder in Form von Eigenspannungen, und schließlich die Einwirkung von Korrosionsmitteln.

Verschiedene Schadensfälle lösten neuerdings systematische Versuchsreihen aus. Die Ergebnisse solcher Versuche werden üblicherweise in einem Diagramm dargestellt, wobei die Zeit bis zum Eintreten des Versagens logarithmisch auf der Abszissenachse aufgetragen wird; als Ordinaten dienen, logarithmisch oder auch arithmetisch eingeteilt, die zugehörigen Nennbeanspruchungen. In manchen Fällen werden die aufgebrauchten Beanspruchungen in Prozenten der Streckgrenze oder auch der Zugfestigkeit angegeben.

Einige im neueren Schrifttum zugängliche Versuchsreihen seien in die zugehörigen „Charakteristiken der Spannungsrißkorrosion“ übertragen.

2.1 Spannungsrißkorrosion kohlenstoffarmer Betonstähle

G. Rehm und U. Nürnberger (4) untersuchten den Einfluß von chemischer Zusammensetzung, Erschmelzungsart, Gefügeausbildung und Kaltverformung an verschiedenen Betonstählen. Korrosionszeitstandversuche wurden vor allem in 30prozentiger, siedender Calciumnitratlösung durchgeführt. Geprüft wurden bei gleichbleibender Belastung zentrisch belastete

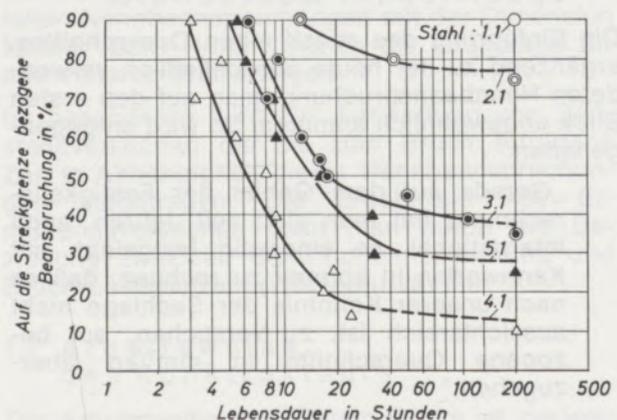


Abb. 1

Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Spannungsrißkorrosion warmgewalzter Betonstähle dünner Abmessungen im Kochversuch mit 30prozentiger Calciumnitratlösung (4)

Zugstäbe vorwiegend dünner Abmessungen von 6 bis 8 mm Durchmesser.

Für alle Proben wurde jeweils die Lebensdauer, d. h. die Zeit zwischen Belastungsbeginn und Bruch, als Maßstab für die Empfindlichkeit des Werkstoffes gewählt. Sämtliche Belastungsspannungen wurden auf die Streckgrenze bezogen, weil für Bewehrungsstähle alle zulässigen Spannungen von dieser Größe bestimmt werden:

„Die Versuchsdauer der Kochversuche in 30prozentiger Lösung betrug bis zu 200 Stunden. Testversuche und Angaben im Schrifttum zeigten übereinstimmend, daß diese verhältnismäßig kurze Versuchsdauer zur Feststellung der Anfälligkeit gegenüber Spannungsrißkorrosion ausreicht.“

Einige kennzeichnende Ergebnisse an warmgewalztem Ausgangswerkstoff für Betonstähle der Sorten III b und IV b sind in (4) in Abb. 2 wiedergegeben, die hier zum Vergleich als Abb. 1 wiederholt sei. Für die verschiedenen Fälle ergeben sich in dieser Darstellung zunächst steil abfallende Kurven, die allmählich in einen flacheren Auslauf einmünden.

Da neben den unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten bei diesen Stählen besonders auch die Verhältnisse bezüglich der Randentkohlung, der Form der Kohlenstoffausscheidung und der Randkorngröße unterschiedlich waren, und diese Einflußgrößen das Ergebnis nach den gemachten Erfahrungen offenbar beträchtlich beeinflussen, ist bei einer Betrachtung der dargestellten Spannungs-Lebensdauer-Kurven diesen Einflüssen besondere Beachtung zu schenken.

Nach (4) sind besonders solche warmgewalzten Stähle beständig, die sowohl im Probenkern als auch am Probenrand einen Kohlenstoffgehalt von mehr als rund 0,10 bis 0,15 % aufweisen, z. B. Stahl 1.1. Diese Stähle waren größtenteils beruhigt; die Randkorngröße war gering.

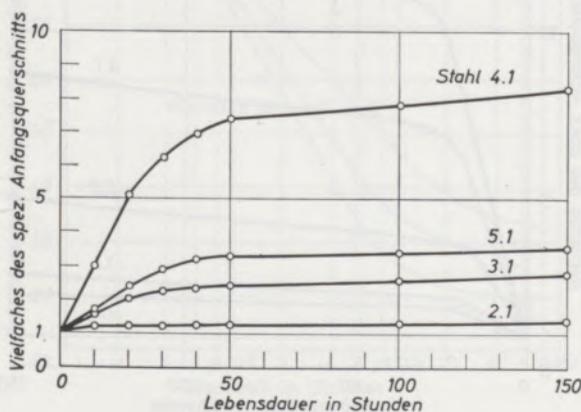


Abb. 2

Umwandlung der Zeitbruchlinien nach Abb. 1 in die zugehörigen Charakteristiken

Eine nur geringe Unbeständigkeit zeigten Stähle, die stellenweise schmale, entkohlte Randbereiche mit Kohlenstoffgehalten um 0,10 % besaßen, z. B. Stahl 2.1.

Entschieden empfindlicher als die bisher genannten Werkstoffe zeigten sich im Kochversuch solche, die zwar einen verhältnismäßig hohen Gesamtkohlenstoffgehalt von mehr als 0,1 %, jedoch einen breiten, stark entkohlten Randbereich mit nur rund 0,05 % C aufwiesen, z. B. Stahl 3.1.

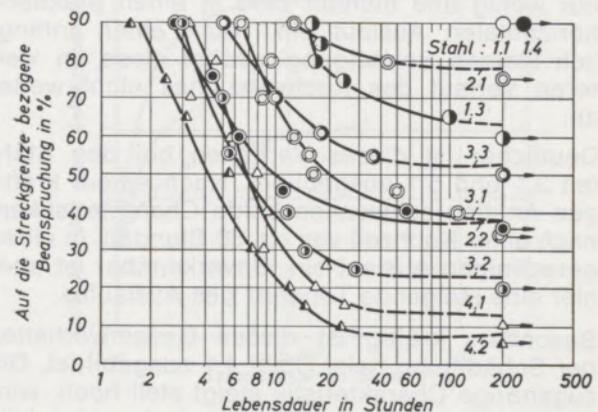


Abb. 3

Einfluß einer Kaltverformung auf die Spannungsrißkorrosion einiger Betonstähle dünner Abmessungen und unterschiedlichen Kohlenstoffgehaltes im Kochversuch mit 30prozentiger Calciumnitratlösung (4)

Besonders anfällig waren Stähle, die zwar einen verhältnismäßig hohen Randkohlenstoffgehalt aufwiesen, dieser jedoch nicht in üblicher perlitischer Form, sondern als grober Zementit infolge einer Entartung des Perlits nach langsamer Abkühlung aus der Walzhitze vorlag, z. B. Stahl 5.1.

Die kürzesten Standzeiten lieferten warmgewalzte Betonstähle, die über den gesamten Querschnitt nur Kohlenstoffgehalte um 0,05 % aufwiesen, z. B. Stahl 4.1. Das Korngefüge dieser Stähle schwankte örtlich sehr stark. Anrisse und Brüche gingen bei diesen Werkstoffen sehr häufig von groben Randkörnern aus.

Zum Vergleich mit dem warmgewalzten Stahl 1.1 wurde der gleiche Werkstoff in schwach oxydierender Atmosphäre entkohlend gegläht. Dabei nahm in einem schmalen Randbereich von höchstens 250 µm der Kohlenstoff sehr stark ab; die Korngröße wurde nur unwesentlich verändert. Durch die entkohlende Glühung nahm die Lebensdauer des an sich beständigen Stahles beträchtlich ab.

Die den Originalkurven in Abb. 1 entsprechenden Charakteristiken sind in Abb. 2 zusammengestellt. Die Lebensdauer ist auf der Abszissenachse linear aufgetragen. Auch die Ordinatenwerte sind linear eingeteilt; sie geben das Vielfache des auf die Streckgrenze bezogenen

zifischen Querschnittes an. Ändert sich durch den Kochversuch die Streckgrenze nicht, dann bleibt auch der zugehörige, zu 1 festgesetzte Anfangsquerschnitt unverändert. Fällt jedoch die Beanspruchung auf 50 % des anfänglichen Streckgrenzwertes, dann steigt der zugehörige spezifische Querschnitt auf 2. Sinkt die Beanspruchung schließlich auf 10 % des Anfangswertes ab, dann steigt der zugehörige spezifische Querschnitt auf das Zehnfache des Anfangswertes an.

Die Charakteristik für den Stahl 2.1 erhebt sich nur wenig und mündet bald in einen praktisch horizontalen Auslauf ein. Nach einer anfänglich kleinen Schädigung wächst diese im weiteren Verlauf des Kochversuches nicht weiter an.

Deutlicher ist dieses Verhalten bei den Stählen 3.1 und 5.1 ausgebildet. Nach einem kräftigen Anstieg schwenken beide Charakteristiken, nach einer Kochzeit von ca. 50 Stunden, in einen geradlinigen Auslauf ein. Unverkennbar ist aber hier eine steigende Tendenz des Auslaufes.

Besonders kräftig ist dieses Gesamtverhalten der Schädigung beim Stahl 4.1 ausgebildet. Die zugehörige Charakteristik steigt steil hoch, wird dann allmählich flacher und mündet, ebenfalls nach 50 Stunden, in einen geradlinigen Auslauf ein, dessen Steigung aber erheblich ist.

Diesen Stahlsorten ist demnach ein gleiches Grundverhalten gemeinsam, allerdings mit hohen quantitativen Unterschieden. Der Schädigungsverlauf im Kochversuch ist in zwei Intervalle aufzuteilen. Nach einem mehr oder weniger steil hochziehenden Anfangsast schwenken die Charakteristiken, nach Ablauf von ca. 50 Stunden Kochzeit, in einen geradlinig auslaufenden Ast ein. Die Steigung dieser Geraden ist bei geringen Schädigungen vernachlässigbar klein, ist aber um so deutlicher ausgeprägt, je höher der Anfangsast ansteigt.

Ein Teil der im warmgewalzten Zustand untersuchten Stähle dünner Abmessungen wurde ferner nach den für Betonstähle üblichen Verformungen durch Verdrillen sowie Ziehen und Walzen einer Prüfung im Kochversuch unterzogen. Der Einfluß unterschiedlicher Arten der Kaltverformung auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten der weichen Betonstähle ist in (4) in der dortigen Abb. 6 zusammengestellt, die hier als Abb. 3 wiederholt ist.

Hieraus wird gefolgert, daß sich eine Kaltverformung durch Kaltverwinden bei der Prüfung im Kochversuch lebensdauerverkürzend auswirken kann. Während bei den warmgewalzten Stählen kaum ein Einfluß der Profilierung festgestellt wurde, trat dieser zumindest bei den verdrillten Stählen deutlich zutage.

Für einige warmgewalzte Proben mit folgenden Behandlungen sind in Abb. 4 die zugehörigen Charakteristiken zusammengestellt.

Stahl	Kohlenstoffgehalt		Behandlung
	Mittel	Randbereich	
3.1	0,11	0,05	gerichtet
3.2	0,11	0,05	kaltverwunden
3.3	0,11	0,05	gezogen und kaltgewalzt
4.1	0,06	0,055	gerichtet
4.2	0,06	0,055	kaltverwunden

Die bereits in Abb. 2 aufgetretene Teilung des Schädigungsverlaufes in zwei voneinander zu trennende Intervalle ist infolge der zusätzlichen Kaltverformung noch deutlicher ausgeprägt, insbesondere für anfällige Stähle.

Der Verlauf der Charakteristiken in Abb. 2 und Abb. 4 für den wenig anfälligen Stahl 3.1 stimmt praktisch überein. Die Charakteristik für den anfälligeren Stahl 4.1 steigt jedoch wesentlich steiler an. Schon nach einer Kochzeit von 20 Stunden schwenkt diese Kurve ziemlich unvermittelt in den geradlinigen Auslauf ein; zudem verläuft dieser Ast im Vergleich zu Abb. 2 in einem höheren Niveau mit merklich größerer Steigung. Noch ausgeprägter zeigt der Stahl 4.2 dieses Verhalten.

Verfolgt man die durch die Kaltverformung eingetretene zusätzliche Schädigung, bezogen auf verschiedene Kochzeiten, durch die zugehörigen spezifischen Querschnitte (entsprechend der Verringerung des zugehörigen Streckgrenzenverhältnisses), so ergibt sich für den Stahl 4.1 folgendes Verhalten: Für kurze Kochzeiten ist die Schädigung verhältnismäßig groß; sie kann

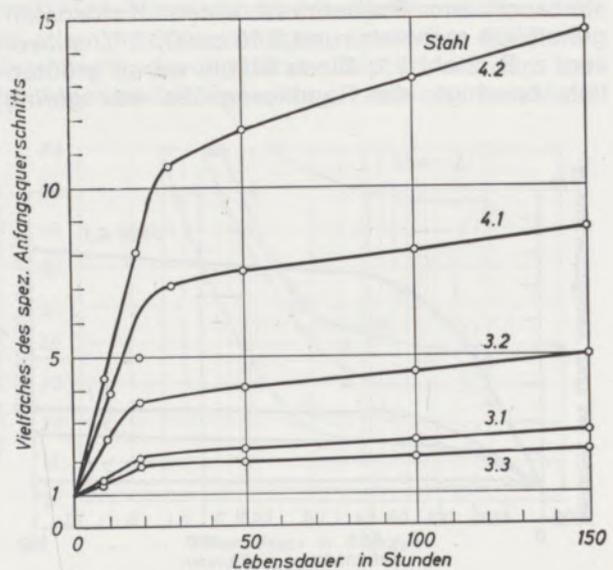


Abb. 4

Umwandlung der Zeitbruchlinien nach Abb. 3 in die zugehörigen Charakteristiken

etwa 40 % erreichen, bedingt durch den Unterschied der spezifischen Querschnitte. Im auslaufenden Ast verringern sich jedoch diese Unterschiede immer mehr, so daß für die Kochzeit von 150 Stunden schließlich ein Unterschied von 7 % zu beobachten ist, bedingt durch den ein wenig höheren auslaufenden Ast.

Bezieht man jedoch die eingetretene Schädigung für bestimmte spezifische Querschnitte auf die jeweils erreichte Lebensdauer, so wird im ansteigenden Intervall der Charakteristiken die Lebensdauer bis um 50 % verkürzt. Anschließend erreicht die Schädigung im Bereich um 50 Stunden Lebensdauer einen Kleinstwert. Innerhalb des geradlinigen Auslaufes beider Charakteristiken steigt die Schädigung wieder an. Infolge des flachen Verlaufes beider Charakteristiken wirken sich kleine Unterschiede des allgemeinen Niveaus erheblich aus, so daß die Lebensdauer in diesem Bereich auf etwa die Hälfte herabgesetzt wird.

2.2 Rohr Stahl in schwefelwasserstoffhaltigen Lösungen und Gasen

H. Schenck, E. Schmidtman und H. F. Klärner (5) untersuchten das Standzeitverhalten von Zugproben eines Rohrstahtes, Mindeststreckgrenze 30 kp/mm², in schwefelwasserstoffhaltigen Lösungen und Gasen. In der dortigen Abb. 5 – hier ebenfalls als Abb. 5 wiedergegeben – sind die Ergebnisse an drei Stahlarten, mit A, B und C bezeichnet, zusammengestellt. Die Standzeit ist logarithmisch aufgetragen; die jeweilige Prüfspannung wird in Prozent der Streckgrenze angegeben. Folgende Schlüsse werden in (5) gezogen:

„Bei einer Gaszusammensetzung von 65 Vol.-% H₂S und 35 Vol.-% N₂ treten in wässrigen Lösun-

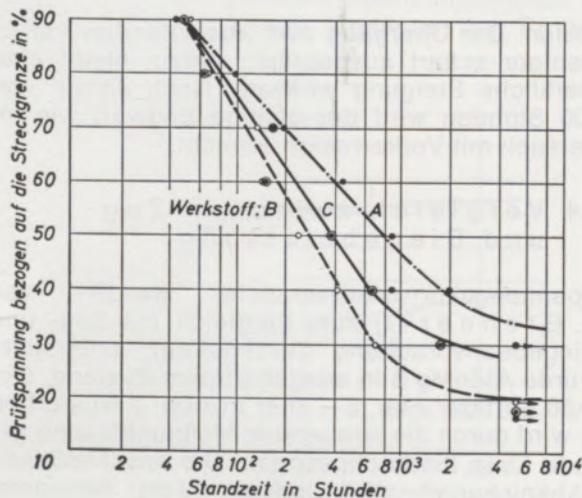


Abb. 5

Einfluß der Zugspannung auf das Standzeitverhalten eines Rohrstahtes (Angriffsmittel: 65 Vol.-% H₂S + 35 Vol.-% N in wässriger Lösung) (5)

gen von 20 °C die ersten Brüche bei Spannungen von 90 % der Streckgrenze je nach Werkstoff zwischen der 29. und 42. Stunde auf. Für die Mittelwerte erhält man eine lineare Abhängigkeit der Standzeit von der Spannung; die Geraden unterscheiden sich je nach Werkstoff in der Steigung und in der Lage. Diese lineare Abhängigkeit gilt im Bereich der Beanspruchung zwischen 90 und 40 % der Streckgrenze. Im unteren Beanspruchungsbereich knicken die

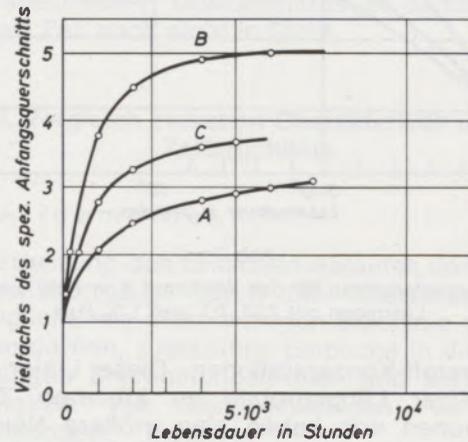


Abb. 6

Umwandlung der Zeitbruchlinien nach Abb. 5 in die zugehörigen Charakteristiken

Kurven ab, wobei eine Grenzspannung auftritt, unterhalb der die Proben nicht mehr zerstört werden. Um diese Grenzspannung näher festlegen zu können, wurde ein neuer Versuch bei niedrigen Spannungen bis zu 5000 Stunden fortgesetzt. Nach 1800 und 2040 Stunden traten noch Brüche bei Spannungen von 30 und 40 % der Streckgrenze auf. Bei einer Spannung von 20 % der Streckgrenze laufen jedoch alle Proben bis zu 5000 Stunden durch, so daß auch für den anfälligsten Werkstoff hier die untere Grenzspannung liegt.“

Die zugehörige Transformation zeigt Abb. 6. Die Standzeit ist linear eingeteilt; die Ordinatenwerte bedeuten das jeweilige Vielfache des spezifischen Querschnitts im Vergleich zum spezifischen Querschnitt, der an der Streckgrenze erforderlich ist.

Die Charakteristik des Werkstoffes A steigt steil hoch und wird allmählich flacher. Aber selbst nach 5000 Stunden ist kein Einschwenken in einen horizontalen Auslauf zu erkennen.

Die Kurve für den Werkstoff B steigt steiler hoch und strebt einem höheren allgemeinen Niveau zu, wobei die Steigung im auslaufenden Ast geringer als im Fall A ist. Die Charakteristik für den Werkstoff C liegt mit einem ähnlichen Verlauf zwischen den beiden Kurven A und B.

Abb. 9 in (5) zeigt die Standzeitkurven für Querproben des Werkstoffes A in Abhängigkeit der angelegten Zugspannung und der Schwefel-

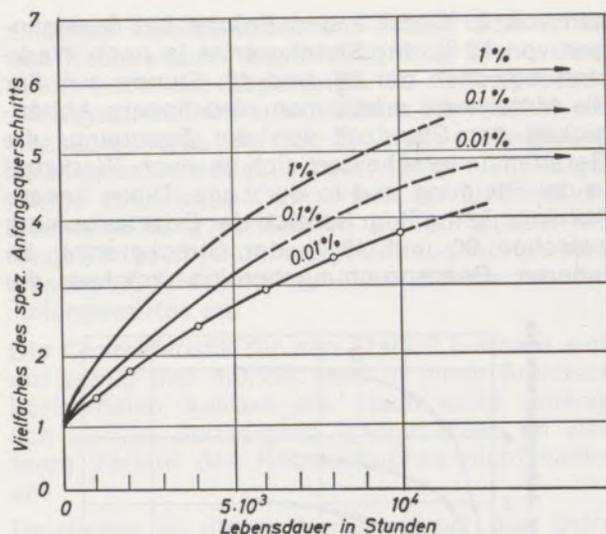


Abb. 7

Charakteristiken für den Werkstoff A in Abb. 5 in Lösungen mit 0,01, 0,1 und 1% H_2S

wasserstoff-Konzentrationen. Diese Linien sind gegenüber Längsproben zu kürzeren Zeiten verschoben und haben eine größere Neigung. Die untere Grenzspannung, die bei Längsproben keine Brüche mehr erzeugt, liegt bei Querproben tiefer.

Auch niedrige Konzentrationen des Schwefelwasserstoffes sind bei Querproben für den Werkstoff gefährlicher. Selbst in der auf 0,01% H_2S verdünnten Lösung und einer Spannung von 90% der Streckgrenze brachen zwei Proben zwischen 308 und 397 Stunden.

Die Zeitbruchlinien für 0,01, 0,1 und 1,0% H_2S stellen sich als zueinander parallele Geraden dar; die zugehörigen Charakteristiken sind hier in Abb. 7 zusammengestellt. Für 0,01% ergibt sich eine verhältnismäßig flach ansteigende Kurve, die jedoch selbst nach 10^4 Stunden eine merklich steigende Tendenz behält. Die Charakteristiken für die beiden anderen Konzentrationen verlaufen in einem schrittweise höheren Niveau. Da die Originalkurven nur bis $5 \cdot 10^3$ bzw. $7 \cdot 10^3$ reichen, wurden die Charakteristiken, gestrichelt gezeichnet, unter Anpassung an den allgemeinen Verlauf für 0,01% extrapoliert.

Über die weiter eingezeichneten horizontalen Pfeile wird später noch berichtet.

2.3 AlZnMg-Legierungen in NaCl-Lösung

D. Brungs und W. Gruhl (6) untersuchten das Verhalten dieser Legierungen unter konstanter Zugspannung in zweiprozentiger NaCl-Lösung. In Abhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen Lebensdauer fällt die zulässige Spannung gemäß einer durch die streuenden Meßpunkte hindurchgelegten ausgleichenden Kurve zunächst ungefähr geradlinig ab, die

dann in einen horizontalen Auslauf abgelenkt wird. Hieraus wird in (6) auf eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Lebensdauer von der Zugspannung zwischen der Streckgrenze und einer unteren Grenzspannung von etwa 12 kp/mm^2 geschlossen; unterhalb dieses kritischen Spannungswertes werden keine Spannungsrißkorrosionsbrüche mehr festgestellt.

Lagert man vor Aufbringen der Zugspannung die Proben in der Lösung (Vorkorrosion), so erhält man eine Verkürzung der Lebensdauer.

Abb. 8 zeigt die zugehörigen Charakteristiken. Die Kurve 1 für die Versuche mit Vorkorrosion steigt zunächst steil hoch, schwenkt dann, etwa nach Ablauf von 10 Stunden, in einen wesentlich flacheren Auslauf ein, der schließlich fast horizontal ausläuft.

Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Kurve für die Versuche ohne Vorkorrosion, allerdings in einem tieferen Niveau infolge Wegfalles der Vorkor-

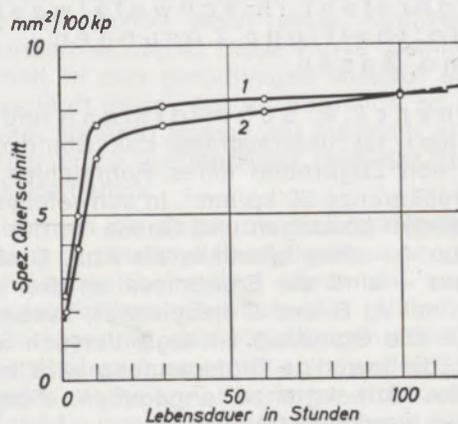


Abb. 8

Charakteristiken einer AlZnMg-Legierung in zweiprozentiger NaCl-Lösung

rosion. Der Übergang zum auslaufenden Ast ist weniger scharf ausgeprägt; zudem bleibt eine merkliche Steigung wirksam. Nach Ablauf von 100 Stunden wird der gleiche Endwert wie im Versuch mit Vorkorrosion erreicht.

2.4 Vergleich zwischen Zug- und Biegebelastung

Spannungskorrosionsversuche wurden von P. Brenner (7) zum Vergleich mit Zug- und Biegebeanspruchung durchgeführt; untersucht wurde AlZnMg 3 in ausgehärtetem Zustand. Gemäß dortiger Abb. 5 – hier in Abb. 9 wiederholt – wird durch die streuenden Meßpunkte eine gerade Linie hindurchgezogen. Die anschließende „Abknickung“ wird jedoch nicht horizontal durch die Streuwerte hindurchgezogen, vielmehr wird eine weiter fallende Tendenz angenommen; dies gilt insbesondere für die Versuche mit Zugbelastung. Aus (7) sei zitiert:

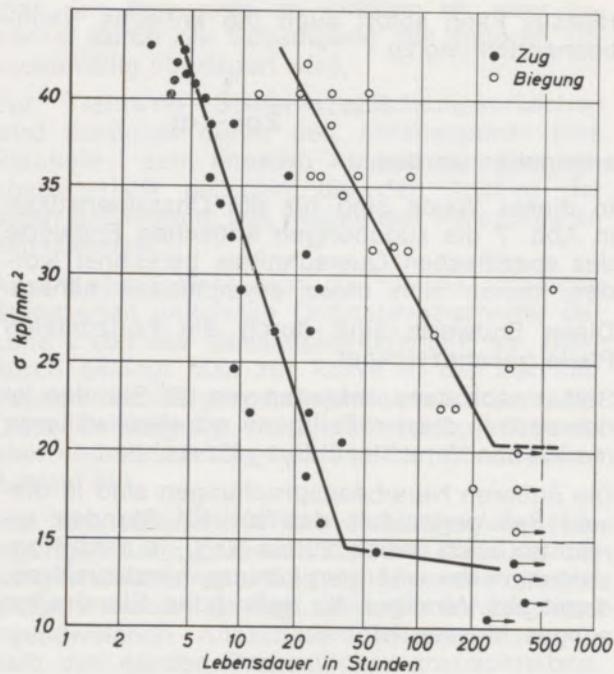


Abb. 9

Spannungskorrosionsverhalten bei Zug und Biegung für eine AlZnMg 3-Legierung (7)

„Es wurde gefunden, daß in beiden Fällen der Logarithmus der Lebensdauer geradlinig von der aufgegebenen Spannung abhängt und die Spannungs-Lebensdauer-Linie bei Biegung gegenüber Zug nach höheren Werten für die Lebensdauer verschoben ist, so daß also zur Erzielung gleicher Lebensdauer bei Zug kleinere Spannungen nötig sind als bei Biegung. Unterhalb etwa 12 kp/mm² (bei Biegung etwas höher) wird die Lebensdauer der Proben infolge Abknickens der Spannungs-Lebensdauer-Linie praktisch unbegrenzt. Hiernach dürfte die Anwendung einer Zugbeanspruchung vorzuziehen sein, da sie bei gleichen Spannungswerten in kürzerer Zeit zu einem Versagen der Proben

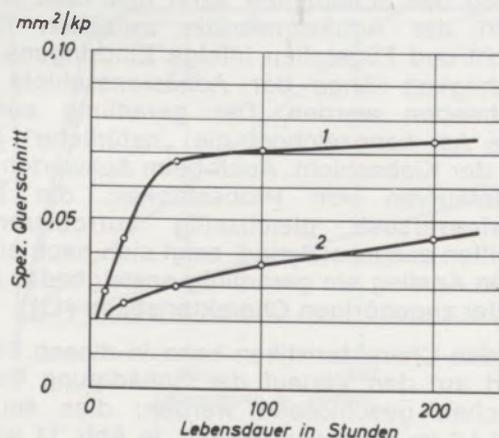


Abb. 10

Umwandlung der Zeitbruchlinien nach Abb. 9 in die zugehörigen Charakteristiken
1 Zug; 2 Biegung

infolge von Ribbildungen führt als eine Biegebeanspruchung.“

Die zugehörigen Charakteristiken zeigt Abb. 10. Die Linie 1 für Zugbeanspruchung steigt steil hoch und schwenkt verhältnismäßig früh in einen flachen, angenähert horizontalen Auslauf ein. Die Linie 2 für Biegebeanspruchung dagegen steigt wesentlich langsamer hoch, behält aber selbst nach 200 Stunden noch eine merklich steigende Tendenz. Ein kritischer Endwert des spezifischen Querschnittes ist demnach in diesem Fall noch nicht in Sicht.

3. Vergleich zwischen Charakteristik und Zeitbruchlinie

3.1 Allgemeines

Die Erfassung des zeitlichen Ablaufes der Spannungsrißkorrosion durch die Charakteristiken ermöglicht, wie diese wenigen Beispiele gezeigt haben dürften, zusätzliche Einblicke in die mannigfaltigen Erscheinungsformen und deren Abhängigkeit von den jeweiligen Versuchsbedingungen.

Die Einführung des spezifischen Querschnittes an Stelle der üblichen Festigkeitswerte liefert mit fortschreitender Schädigung gleichsinnig ansteigende Kennwerte. An Stelle der abfallenden Zeitbruchlinien gelangt man zu ansteigenden Charakteristiken, die einen unmittelbaren Einblick in die mit der Zeit fortschreitenden Schädigungen liefern.

Durch die lineare Einteilung beider Koordinatenachsen wird zudem der „natürliche“ zeitliche Ablauf dieser Schädigungen erfaßt; die durch einfach- oder doppellogarithmische Auftragungen bedingten „Verzerrungen“ werden vermieden. Zwar wird als besonderer Vorteil logarithmischer Auftragungen immer wieder hervorgehoben, daß die Zeitbruchlinien, wenigstens innerhalb des Anfangsstades für hohe Beanspruchungen und entsprechend kleine Lebensdauer, zu Geraden auszustrecken sind, doch gerät man hierdurch in grundsätzliche Schwierigkeiten beim Beurteilen des auslaufenden Astes. Eine geradlinige Extrapolation zur Festlegung technisch bedeutsamer Grenzwerte ist unmöglich. Man behilft sich mit „Abknickungen“, entweder mit horizontalem Auslauf oder mit weiter abfallender Tendenz. Schon wegen der sehr hohen Streuungen in diesem Bereich und des hohen Zeitaufwandes bleibt die Wahl solcher Abknickungen recht unsicher. Infolge des sehr niedrigen Niveaus der Zeitbruchlinien sind schon Abweichungen von Strichstärke in diesem Bereich mit erheblichen Fehleinschätzungen verknüpft.

Ähnliche Schwierigkeiten der Beurteilung des auslaufenden Astes von Langzeitversuchen treten auch beim Entwurf der Wöhlerlinien des

Dauerschwingversuches auf. Auch hier behilft man sich häufig mit horizontalen Abknickungen; sie können aber, wie in (8) gezeigt wird, zu erheblichen Fehleinschätzungen führen.

Noch größere Schwierigkeiten treten beim Beurteilen der abfallenden Zeitbruchlinien bei Versuchen mit erhöhter Temperatur auf. Nach einem Bericht von J. Granacher und H. Wiegand (9) sind in den letzten 20 Jahren rund 130 Veröffentlichungen erschienen, die sich mit den unterschiedlichsten Extrapolationsverfahren beschäftigen, die sich im Grunde alle widersprechen.

Im auslaufenden Ast der Charakteristiken für lange Versuchszeiten kommt jedoch das hier geltende Grundgesetz der Schädigung verhältnismäßig klar zur Anzeige; auch sind einfache mathematische Formeln zur Erfassung dieses Auslaufes aufzustellen. Extrapolationen in durch Messungen nicht belegte Bereiche sind daher unter kontinuierlicher Fortsetzung der verschiedenen Grundformen möglich.

Einige Fälle seien näher betrachtet.

3.2 Hyperbolisch zunehmende Schädigung

In manchen Fällen verlangsamt sich der auslaufende Ast der Charakteristiken kontinuierlich immer mehr, vgl. Abb. 6 und 7. Man gewinnt den Eindruck, daß der auslaufende Ast durch ein einheitliches Schädigungsgesetz beherrscht wird und daß bei weiterer Fortsetzung der Versuche die Charakteristiken sich einem Grenzwert nähern, falls ein solcher tatsächlich existiert.

In diesen Fällen kann der auslaufende Ast der Charakteristiken mit einem Hyperbelast verglichen werden, der sich asymptotisch diesem kritischen Grenzwert nähert. Unter dieser Voraussetzung ist der kritische Endwert des spezifischen Querschnittes, er sei q_D genannt, aus zwei Einzelmessungen mit Versuchszeiten innerhalb des auslaufenden Astes sehr einfach zu berechnen.

Für zwei Einzelmessungen mit den spezifischen Querschnitten q_1 und q_2 mögen sich die beiden Standzeiten t_1 und t_2 ergeben. Dann gilt unter der Voraussetzung eines hyperbolischen Auslaufes:

$$t_1 (q_D - q_1) = t_2 (q_D - q_2)$$

Hieraus folgt:

$$q_D = \frac{t_1 q_1 - t_2 q_2}{t_1 - t_2}$$

Wählt man bei praktischen Auswertungen

$$t_1 = 2 t_2,$$

bestimmt man also die spezifischen Querschnitte für zwei Standzeiten, von denen die eine doppelt so groß ist wie die andere, dann erhält man die sehr einfache Faustformel

$$q_D = 2 q_1 - q_2.$$

Hieraus kann sofort auch die kritische Nennbeanspruchung zu

$$\sigma = 1/q_D = \frac{1}{2 q_1 - q_2}$$

angegeben werden.

In dieser Weise sind für die Charakteristiken in Abb. 7 die zugehörigen kritischen Endwerte des spezifischen Querschnittes berechnet worden, denen sich diese asymptotisch nähern.

Diese Endwerte sind durch die horizontalen Pfeile gekennzeichnet.

Selbst nach Versuchszeiten von 10^4 Stunden ist demnach in diesem Fall noch mit einer weiteren merklichen Verschlechterung zu rechnen.

Die äußeren Nennbeanspruchungen sind in diesem Fall gegenüber den für 10^4 Stunden erreichten noch um ca. 20 bis 30 %, je nach Konzentration der wäßrigen Lösung, herabzusetzen, damit ein Versagen für sehr hohe Standzeiten ausgeschlossen ist.

3.3 Mehrere Schädigungsursachen

Im Verlauf der Charakteristiken treten gemäß Abb. 2 und insbesondere Abb. 4 zwei deutlich unterscheidbare Intervalle bei den dort maßgebenden Versuchsbedingungen auf. Nach einem steilen Anstieg schwenken diese Kurven ziemlich unvermittelt in einen wesentlich flacheren Auslauf ein, der geradlinig mit bestimmter Steigung innerhalb der Versuchszeit und sicher auch darüber zunimmt. Dies legt die Vermutung nahe, daß in diesen Fällen zwei verschiedene Ursachen der Schädigung mit verschiedener Eigengesetzlichkeit wirksam sind.

Ähnliche Erscheinungen wurden beim Auswerten des Alterungsverhaltens von Metallklebverbindungen beim „Kochtest“ durch die zugehörigen Charakteristiken beobachtet (10). Der steile Anstieg der Schädigung kann hier dem Nachlassen der Adhäsionskräfte zwischen Klebschicht und Fügeteilen infolge Eindringens von Feuchtigkeit längs der Adhäsionsschicht zugeschrieben werden. Der geradlinig auslaufende Ast kennzeichnet die „natürliche“ Alterung der Klebschicht. Auch beim Auswerten von Wöhlerkurven von Probestücken, die beim Schwingversuch gleichzeitig korrodierenden Angriffen ausgesetzt sind, zeigt sich nach einem steilen Anstieg ein geradlinig ansteigender Auslauf der zugehörigen Charakteristiken (11).

Aus den Charakteristiken kann in diesen Fällen sofort auf den Verlauf der Schädigung beider Ursachen geschlossen werden; dies sei für Stahl 4.1 im einzelnen gezeigt. In Abb. 11 ist die aus Abb. 4 für diesen Stahl zu entnehmende Charakteristik wiederholt. Es kann angenommen werden, daß die Schädigungsursache, die dem linearen Auslauf zuzuordnen ist, schon von Be-

ginn des Versuches an wirksam ist, aber zunächst durch die Schädigung der anderen Ursache völlig überlagert wird.

Zur Trennung beider Schädigungsursachen wird zunächst durch den Anfangspunkt eine Parallele I zum linearen Auslauf der Gesamtcharakteristik gezogen, die den Anstieg der einen Schädigung von Beginn des Versuches an kennzeichnet.

Anschließend zieht man die für die einzelnen Standzeiten geltenden Ordinatenabschnitte der Linie I von der Gesamtcharakteristik ab. Hierdurch gelangt man zur Kurve II, die also der zweiten Schädigungsursache zuzuordnen ist. Diese Schädigung steigt steil hoch, schwenkt aber verhältnismäßig früh in einen horizontalen Auslauf ein.

Aus dem Zusammenwirken dieser beiden Schädigungen kann demnach die der Messung zugängliche Gesamtschädigung zusammengesetzt gedacht werden. Es liegt nahe, die Schädigung I irgendwelchen Alterungserscheinungen innerhalb des ganzen Probestückes zuzuschreiben, die sich unter den Versuchsbedingungen abspielen. Die Ursache II dagegen ist Vorgängen an der Oberfläche zuzuschreiben, die, etwa durch Passivieren, bald einen Endwert erreichen.

Infolge der verhältnismäßig kleinen Steigung der Linie I ist ein Schneiden mit der Kurve II, wenn überhaupt, erst nach sehr langen Standzeiten zu erwarten.

Würde aber die Schädigung I wesentlich steiler zunehmen, etwa gemäß der Linie I', dann würden beide Schädigungen im Schnittpunkt S

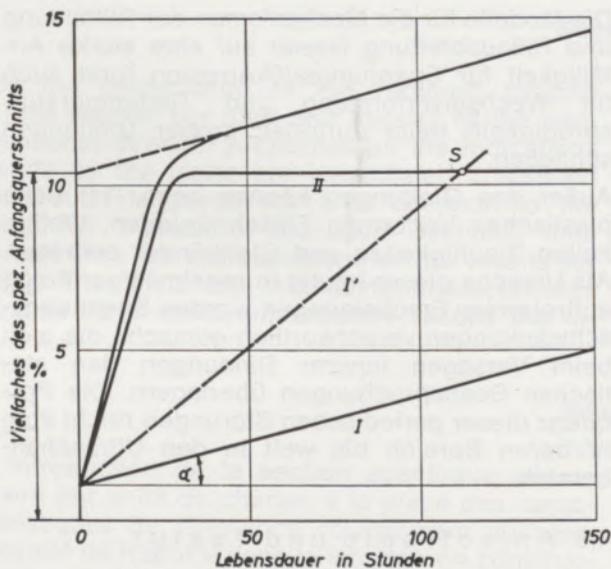


Abb. 11

Trennung der Gesamtschädigung in zwei Komponenten
 I Linear ansteigende Schädigung
 II Steil ansteigende Schädigung mit Einschwenken
 in einen horizontalen Auslauf (Sättigung)

gleiche Beträge erreichen. Nach Überschreiten dieses Schnittpunktes müßte das Bruchbild umschlagen, wie dies im vorher erwähnten Beispiel der Metallklebverbindungen beobachtet wird. Zur weiteren Klärung würden systematische Versuchsreihen an Probestücken mit verschiedenen Durchmessern beitragen.

Unter den in diesem Fall herrschenden Versuchsbedingungen ist demnach, selbst nach sehr langen Versuchszeiten, kein kritischer Endwert zu erwarten. Immerhin ist die für jeden spezifischen Querschnitt erreichbare Standzeit rechnerisch zu überschlagen. Zu diesem Zweck wird der lineare Auslauf der Gesamtcharakteristik nach rückwärts bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse verlängert. Das hierdurch ermittelte Ordinatenstück sei q_0 , die Steigung sei $tg \alpha = c$, dann ist

$$q = q_0 + ct.$$

Hieraus folgt die für verschiedene spezifische Querschnitte (entsprechend auch für verschiedene Nennbeanspruchungen) zu erwartende Standzeit zu

$$t = \frac{q - q_0}{c}$$

3.4 Streuung

Eine besondere Schwierigkeit in der Auswertung von Langzeitversuchen liegt in der sehr hohen Streuung der Ergebnisse bei mehrfacher Wiederholung von Einzelversuchen.

Nach (5) „traten Brüche bei einer Beanspruchung in einer Höhe von 90 % der Streckgrenze nach Zeiten auf, die um einen Faktor von 10 auseinanderlagen. Auffällig ist die Tatsache, daß mit abnehmender Zugspannung die Streuung immer mehr zunimmt. Ungenauigkeiten liegen vor allem in der Ermittlung der unteren Grenzspannung vor, die auch mit drei Proben noch nicht genau festgelegt werden kann.“ In diesem Zusammenhang sei eine Bemerkung aus dem amerikanischen Schrifttum über die Beurteilung von Wöhlerlinien zitiert:

„Dieser ‚Schwanz‘ (der auslaufenden Wöhlerlinien) von anomal großer Länge berechtigt zweifellos zu der Annahme, daß dem Hersteller manchmal die Produktion eines ‚real winner‘ gelingt. Könnte er doch jederzeit solche ‚winner‘ produzieren! Oder – wissenschaftlich ausgedrückt – aus dem Auftreten eines solch ungewöhnlich langen ‚tail‘ ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß das Kollektiv der Versuchsergebnisse eine Untermenge enthält, die sich durch eine ungewöhnlich hohe Haltbarkeit auszeichnet. Allerdings kann als sicher gelten (zum mindesten so sicher wie statistische Auswertungen sein können), daß beim Auftreten eines ungewöhnlich langen Auslaufes das Kollektiv sich nicht aus einer Mischung von Einzelkollektiven zusammensetzt, von denen jedes für

sich durch reine Zufälligkeiten (pure chance) zustande kommt, denn jede Mischung von Einzelkollektiven kann kaum zu einer einheitlichen ‚pure-chance-curve‘ führen.“

Selbstverständlich ist dem Hersteller von Werkstoffen das systematische Produzieren von Chargen mit ungewöhnlich hoher Haltbarkeit – nicht nur unter Wechselbeanspruchung, sondern auch unter Angriffen durch Spannungsrißkorrosion – nicht möglich. Unter der Voraussetzung, daß überhaupt eine kritische Beanspruchung existiert, bei deren Unterschreiten keine Schädigungen mehr auftreten und die Haltbarkeit über alle Maßen wächst, müssen deren Streuungen extrem hoch ansteigen.

Selbst wenn es dem Hersteller gelingen würde, die einzelnen Chargen oder auch die Einzelstücke jeder Charge mit Festigkeitswerten bis auf 1 % genau zu produzieren, so wären trotzdem Streuungen der Lebensdauer im Verhältnis von $1 : \infty$ zu erwarten. Proben, die zufällig geringfügig über der kritischen Grenze liegen, würden beliebig lang halten; andere Proben, deren Gütewerte zufällig nur um 1 % unterhalb der kritischen Grenze liegen, müssen dagegen früher oder später brechen.

Diese extrem hohen Streuungen der Haltbarkeit sind die zwangsläufige Folge der Existenz einer kritischen Grenze, also des horizontalen Auslaufes der zugehörigen Charakteristiken. Aber selbst wenn die Charakteristiken nicht horizontal auslaufen, sondern eine kleine steigende Tendenz aufweisen, sind mit geringen Abweichungen der Gütewerte erhebliche Streuungen der Haltbarkeit zwangsläufig verknüpft.

4. Meßtechnische Fragen

Abschließend sei noch auf einige meßtechnische Fragen beim Verfolgen der Erscheinungen durch Spannungsrißkorrosion eingegangen.

4.1 Eigenspannungen

Nach P. Brenner (7) „sind in der Praxis aufgetretene Risse durch Spannungsrißkorrosion hauptsächlich auf Eigenspannungen und nicht auf die durch äußere Kräfte bewirkten Betriebsbeanspruchungen zurückzuführen. Die Gründe dafür sind, daß die durch örtliche Kaltverformungen entstehenden Eigenspannungen die Streckgrenze der Werkstoffe erreichen können, während die Betriebsspannungen weit niedriger sind, da in der Festigkeitsrechnung Sicherheitsfaktoren gegen Überschreiten der Streckgrenze in der Größenordnung von 1,5 bis 2,0, je nach Verwendungszweck, nachgewiesen werden müssen. Es kommt hinzu, daß die Eigenspannungen dauernd in voller Höhe wirksam sind, während die Betriebsbeanspruchungen nur zeitweise und meist nicht in voller Höhe auftreten.“

Über die in einem vorliegenden Probestück wirksamen Eigenspannungen ist allerdings meistens wenig oder nichts bekannt, da zu deren Bestimmung eine schrittweise Zerstörung (Abdrehen, Ausbohren) erforderlich ist oder Röntgenmessungen, die sehr aufwendig sind, notwendig wären.

In (12) wurde zur Beurteilung der Eigenspannungen vorgeschlagen, Parallelversuche auf Zug und auf Druck durchzuführen. Hierbei treten in Abhängigkeit der Eigenspannungen Unterschiede des überelastischen Verhaltens auf.

Man kann aber auch zwei gleichartige Probestücke unter konstanter Vorlast mit nachfolgender Erhitzung auf Zug bzw. Druck setzen. Das Ausdehnungsverhalten muß hierbei bei Anwesenheit von Eigenspannungen größere oder kleinere Unterschiede zeigen. Dieses letztere Verfahren wird vorteilhaft bei Untersuchungen der Spannungsrißkorrosion in Abhängigkeit der Temperatur angewendet (Kochtest).

4.2 Gleitverteilung beim plastischen Verformen

H. P. Klein (13) weist darauf hin, daß beim plastischen Verformen von Legierungen im Zugversuch trotz gleicher makroskopischer Abgleitung sehr unterschiedliche Gleitungen im mikroskopischen Bereich vorliegen können. Es wird zwischen grober Gleitung mit entsprechend großen Gleitstufen an der Oberfläche, mit langen Versetzungsaufstauungen an den Korngrenzen, und feinen Gleitungen geringerer Höhe der Gleitstufen, verbunden mit gleichmäßiger Versetzungsverteilung in den Körnern, unterschieden.

Die Modelle für die Mechanismen der Rißbildung und Rißausbreitung lassen auf eine starke Anfälligkeit für Spannungsrißkorrosion (und auch für Wechselverformung und Tieftemperatur-sprödigkeit) beim Auftreten grober Gleitungen schließen.

Außer den Gleitungen können nach (14) beim plastischen Verformen Einschnürungen, Welligkeiten, Rauigkeiten und Gleitbänder auftreten. Als Ursache dieser häufig in regelmäßiger Folge auftretenden Erscheinungen werden Spannungsschwankungen verantwortlich gemacht, die sich beim Versagen innerer Bindungen den statischen Beanspruchungen überlagern. Die Frequenz dieser periodischen Störungen reicht vom hörbaren Bereich bis weit in den Ultraschallbereich.

4.3 Anisotropie und Textur

Ein bedeutsamer Einfluß auf die Anfälligkeit für Spannungsrißkorrosion dürfte der Anisotropie und Textur des Werkstückes zuzuschreiben sein.

Das anisotrope Verhalten kann, vgl. G. Was-

sermann und J. Grewen (15), verschiedene Ursachen haben. Bei technischen Prozessen wird das Werkstück in verschiedenen Richtungen unterschiedlich stark umgeformt. Eine geometrische Anisotropie entsteht in gewalzten Blechen schon durch die Änderung der Form der Kristalle – Längung in Walzrichtung –, was dazu führt, daß die Korngröße bei Betrachtung in der Längsrichtung sehr viel größer ist als in Richtung der Blechdicke. Vor allem aber spielen heterogene Gefügebestandteile mit von der Matrix abweichenden Eigenschaften und besonderer geometrischer Anordnungen eine Rolle. So setzen z. B. zeitig in Walzrichtung liegende Einschlüsse (Schlacken, Sulfide, Oxide) vor allem die Querverformbarkeit bei Zugbeanspruchung herab.

Zweifellos ist diesen Erscheinungen der Anisotropie und Textur besondere Beachtung bei der Beurteilung der Anfälligkeit für Spannungs-

rißkorrosion zu schenken. In technischen Werkstücken, so in Rohren, Platten, Blechen, ist je nach Herstellungsprozeß und nachfolgenden Behandlungen mit verschiedenen Ausbildungen zu rechnen. Die hiermit verbundenen Eigenspannungen, besonders aber die Anfälligkeit für elektrochemische Angriffe benachbarter unterschiedlicher Bereiche, begünstigen die Spannungsrißkorrosion.

Eine Beurteilung der Anisotropie kann nach (14) die Verfolgung des „Torsions-Effektes“ liefern. Abweichungen vom isotropen Aufbau eines Haufwerkes von Kristallen bedingen bevorzugte Gleitrichtungen, die beim Belasten eine Drehung des Probestückes um die eigene Achse auslösen.

Ein folgender Teil II wird sich mit dem Ermüdungsverhalten beschäftigen; ein abschließender Teil III ist dem Dauerstandverhalten bei höheren Temperaturen gewidmet.

Zusammenfassung

Durch Einführen des je Lasteinheit erforderlichen spezifischen Querschnittes anstelle der üblichen Festigkeitswerte werden alle Angaben des Werkstoffprüfers unmittelbar in die dem Konstrukteur geläufige Sprache übersetzt. An Stelle üblicher abfallender Zeitbruchlinien zur Darstellung der Ergebnisse von Langzeitversuchen gelangt man zu ansteigenden Charakteristiken, die unmittelbar die Zunahme der Schä-

digung mit der Zeit unter den jeweiligen Versuchsbedingungen erfassen. An verschiedenen Beispielen aus dem Gebiet der Spannungsrißkorrosion werden die zu erzielenden Vorteile erörtert. Auch wird auf einige meßtechnische Fragen eingegangen; auf die Bedeutung der Anisotropie und Struktur für die Anfälligkeit der Werkstoffe für Spannungsrißkorrosion wird hingewiesen.

Summary

By the introduction of the required specific cross section per load unit instead of the conventional strength properties all the indications made by the tester are immediately translated into such language which is common to the engineer. Instead of the usual declining time break lines for representation of the results for long time tests the increasing characteristics are at hand which immediately record the in-

crease of damage by time under the respective test conditions. On basis of various examples from the field of tension crack corrosion the obtainable advantages are discussed. Reply is also given to a few questions of the technique of measuring; reference is made to the importance of anisotropism and structure with regard to the poor conception of the materials against tension crack corrosion.

Résumé

L'introduction de la section spécifique nécessaire par unité de charge, à la place des caractéristiques de résistance couramment utilisées, permet de traduire dans le langage du constructeur toutes les indications présentées par le spécialiste des essais de matériaux. Au lieu des lignes de fraction du temps représentant les résultats des essais de longue durée, on obtient des caractéristiques croissantes qui rendent compte directement de l'augmentation de

l'endommagement avec le temps dans les conditions d'essai données. On met en évidence les avantages que l'on pourrait obtenir de cette manière, d'après des exemples tirés du domaine de la corrosion fissurante sous tension. On examine également quelques problèmes pratiques de prise de mesures; on souligne l'importance de l'anisotropie et de la structure, pour la sensibilité des matériaux à la corrosion fissurante sous tension.

Literaturverzeichnis

1. Späth, W.: Qualitätskontrolle und praktische Bewährung; Radex-Rundschau (1964), Seite 317–323.
2. Späth, W.: Zahl-Maß-Bild, Grundfragen der Meßtechnik; A. W. Gentner Verlag, Stuttgart (1961).
3. Rehm, G., u. U. Nürnberger: Zur Spannungsrißkorrosion kohlenstoffarmer Betonstähle; Stahl und Eisen 91 (1971), Seite 707–717.
4. Rehm, G., u. U. Nürnberger: Untersuchungen über das Verhalten kohlenstoffarmer Betonstähle gegenüber Spannungsrißkorrosion; Stahl und Eisen 91 (1971), Seite 689–698.
5. Schenck, H., E. Schmidtman u. H. F. Klärner: Standzeitverhalten von Zugproben eines Rohrstahtes mit einer Mindeststreckgrenze von 30 kg/mm² in schwefelwasserstoffhaltigen Lösungen und Gasen; Stahl und Eisen 87 (1967), Seite 136–154.
6. Brungs, D., u. W. Gruhl: Beitrag zum Spannungsrißkorrosionsverhalten der AlZnMg-Legierungen; Korrosion 22, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
7. Brenner, P.: Wirklichkeitsnahe Spannungsrißkorrosionsprüfung; Metall 23 (1969), Seite 879–886.
8. Späth, W.: Neue Charakteristiken als Grundlage der Zerrüttungsforschung; Materialprüf. 15 (1973), Seite 23–26.
9. Granacher, J., u. H. Wiegand: Überprüfung von Verfahren zur Extrapolation der Zeitstandfestigkeit warmer Stähle; Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972), S. 699–704.
10. Späth, W.: Zum Alterungsverhalten von Metallklebverbindungen; Adhäsion 17 (1973), Seite 114–121.
11. Späth, W.: Ermüdungsverhalten und Korrosion; Werkstoffe und Korrosion 22 (1971), Seite 593–597.
12. Späth, W.: Bauschinger-Effekt der Metalle und Erweichungsverhalten feuerfester Stoffe; Radex-Rundschau (1971), Seite 526–534.
13. Klein, P.: Die Messung der Gleitverteilung — ein neuer Weg zur Beurteilung von Ermüdungsverhalten, Spannungskorrosionsempfindlichkeit und Tieftemperaturprüfung; Radex-Rundschau (1971), S. 218–221.
14. Späth, W.: Messen und Auswerten der Formänderungen belasteter Metalle: demnächst.
15. Wassermann, G., u. J. Grewen: Texturen metallischer Werkstoffe; 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1962).

DK 552.54 : 549.742 : 539.219.3 : 66.094.8
DEC C 51

Einfluß der im Karbonatkern vorgehenden Diffusion auf den Entsäuerungsvorgang von stückigen Karbonaten

Von G. Balázsovics, Budapest

Auf die Diffusion hinweisende Erscheinungen; die veränderte Differentialgleichung des Entsäuerungsvorganges mit Rücksicht auf die Diffusion; die Anwendungsgrenze der abgeleiteten Lösung; Einfluß der Diffusion auf die Nachentsäuerungsprozesse des gebrannten Karbonats.

Phenomena which remind of the presence of diffusion; the modified differential equation of the decomposition process by taking into consideration the diffusion; limit of application of the deduced solution; influence of the diffusion on the postdecomposition process of the burned carbonates.

Phénomènes indiquant l'existence de la diffusion; équation différentielle modifiée du mécanisme de décarbonatation tenant compte de la diffusion; limite d'application de la solution obtenue; influence de la diffusion sur les mécanismes de postdécarbonatation du carbonate calciné.

1. Einleitung

Mit dem thermischen Entsäuerungsvorgang von stückigen Karbonaten – insbesondere von Kalkstein – befassen sich zahlreiche Studien; z. B. (1), (2), (3). Diese Arbeiten setzen – ausgesprochen oder unausgesprochen – voraus, daß die den thermischen Karbonatzerfall begleitenden Stoffaustauscherscheinungen den Wärmeaustauschvorgang der Entsäuerung nicht stören. Andere Studien – (4), (5) – berücksichtigen nämlich die in der Metalloxidschicht stattfindende Diffusion, rechnen aber mit der im Karbonatkern vorgehenden Diffusion nicht.

Die Meßergebnisse von J. W u h r e r (6) zeigen eindeutig, daß der im Laufe des Brennens im Karbonatkern auftretende Dissoziationsdruck den in der dissoziierenden Grenzschicht herrschenden Druck übersteigt. Diese Tatsache selbst genügt, um die Aufmerksamkeit auf die im Karbonatkern vorgehende Diffusionserscheinung zu richten.

Den Einfluß der Diffusion auf den Entsäuerungsprozeß kann man auch zahlenmäßig nachweisen. Dazu werden die Daten eines klassischen Versuches angeführt (Versuch 3 aus (7)).

Wie im allgemeinen bekannt ist, zeigen die Daten dieses Versuches eine gute Übereinstimmung mit dem Endergebnis der Berechnung der Brennzeit (1).

$$T = \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot b^2}{2 \cdot \lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1} = \frac{460 \cdot 2600 \cdot 0,055^2}{2 \cdot 0,8 \cdot 310} = 7,4 \text{ h}$$

Wenn man jedoch die Detailergebnisse des in der Nähe der Kalksteinoberfläche vorgehenden Entsäuerungsvorganges untersucht, ergibt sich ein bedeutender Unterschied zwischen den Meßergebnissen und den Berechnungen (siehe Abb. 1).

Da die Parameter des Brennens (ϱ_2 , λ_1 , $\Delta \vartheta_1$, ξ_1 , t_1) einwandfrei gemessen wurden, ergibt sich bei der Berechnung der Reaktionswärme:

$$W = \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1 \cdot t_1}{\varrho_2 \cdot \xi_1^2} \dots \text{kcal/kg Kalkstein}$$

In der Berechnung berücksichtigt man den Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche und der Grenzschicht mit linearem Zuwachs von 0 bis $\Delta \vartheta_1$ – entsprechend (3).

Als Meßergebnisse des ersten Abschnittes ergaben sich beim Versuch $\xi_1 = 0,008 \text{ m}$, $\Delta \vartheta_1 = 150^\circ \text{C}$, $t_1 = 1,2 \text{ h}$, und damit ergibt sich die scheinbare Reaktionswärme:

$$W' = \frac{0,8 \cdot 150 \cdot 1,2}{2600 \cdot 0,008^2} = 870 \text{ kcal/kg Kalkstein}$$

Die ca. 100prozentige Abweichung vom tatsächlichen Wert kann mit dem Wärmebedarf der

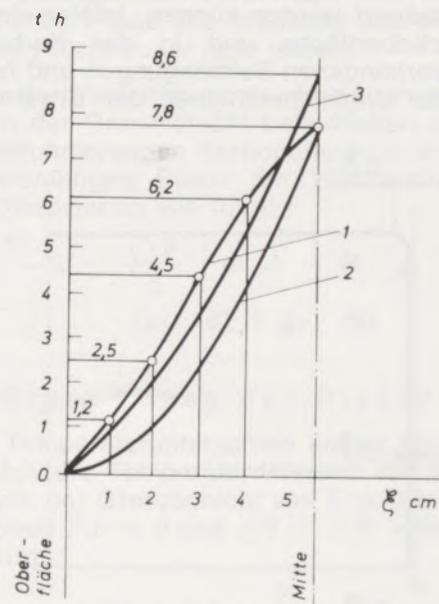


Abb. 1

Vergleich der Meß- und Rechenergebnisse
1. Meßdaten nach (7)
2. Rechenmethode nach (1)
3. Rechenmethode nach (3)

Überhitzung der Reaktionsprodukte nicht gerechtfertigt werden, weil dieser Wert in dieser Brennphase 10 % nicht erreichen kann (4). Der Einfluß der dreidimensionalen Wärmeleitung kann in der Nähe der Steinoberfläche ebenso vernachlässigt werden.

Da die Reaktionswärme einen exakt bestimm- baren Wert hat, ist der virtuelle Zuwachs nur damit gerechtfertigt, daß in der Nähe der Stein- oberfläche nicht nur das dort befindliche Kar- bonat, sondern zusätzlich auch die vom Stein- inneren dorthin diffundierende Karbonatmenge entsäuert wird.

Im weiteren werden die beim Karbonatbrennen auftretenden Erscheinungen vom Standpunkt der im Karbonatkern vorgehenden Diffusion untersucht.

2. Die Vorwärmung des Karbonatstückes

Der im Karbonatstück auftretende Dissoziations- druck ist niedriger als der CO_2 -Partialdruck in den umgebenden Rauchgasen. Das Karbonat- stück ist homogen und es gibt keinen Konzen- trationsunterschied. Deshalb kann keine Diffu- sion im Stein auftreten.

3. Die Entsäuerung des stückigen Karbonats

Sollte der infolge der Temperaturerhöhung auf- tretende Dissoziationsdruck im Stein den CO_2 - Partialdruck der umgebenden Rauchgase er- reichen, beginnt die Dissoziation des Karbonats an der Steinoberfläche. Natürlich kann man nicht voraussetzen, daß alle auf der Steinober- fläche befindlichen Karbonatmoleküle gleich- zeitig entsäuert werden können. Infolge der an der Stückoberfläche und in der Karbonat- struktur vorhandenen Beimengungen und ferner wegen der Ungleichmäßigkeit der Erwärmung

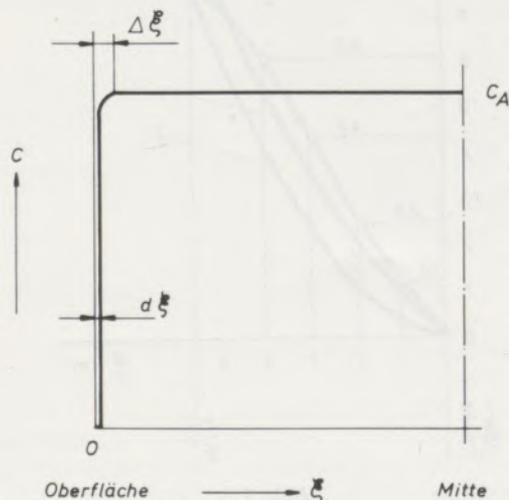


Abb. 2

Die Gestaltung der Konzentration beim Beginn der Dissoziation an der Steinoberfläche

entsäuern anfänglich nur einzelne Moleküle. Ent- steht jedoch ein Konzentrationsunterschied im Karbonatstück, wird ein Diffusionsvorgang zum Ausgleich dieses Unterschiedes hervorgerufen. Diese Diffusion läuft nicht nur in Richtung Stück- oberfläche ab, sondern auch im Steininneren in Richtung der benachbarten, bereits entsäuerten Moleküle. Während eine kontinuierlich zusam- menhängende, vollkommen entsäuerte, unend- lich dünne Schicht von Stärke $d\xi$ entsteht, be- sitzt der sich schon in Entsäuerung befindliche Teil eine endliche Stärke $\Delta\xi$ (Abb. 2).

Mit dem Fortschreiten des Entsäuerungs vorge- an der Steinoberfläche entsteht eine voll- gebrannte Schicht, nach welcher sich die den Konzentrationsausgleich bewirkende Diffusion vom Karbonatkern richtet.

Im Laufe des Brennens wandert die dissozi- ierende Grenzschicht – während eines elemen- taren Zeitabschnittes dt – mit einer elementaren Entfernung $d\xi$ nach dem Steininneren. Diese in das Steininnere gerichtete Wanderung erstreckt sich jedoch auf die volle dissoziierende Grenz- schicht von der Stärke $\Delta\xi$. Diesen Vorgang zeigt die Abb. 3.

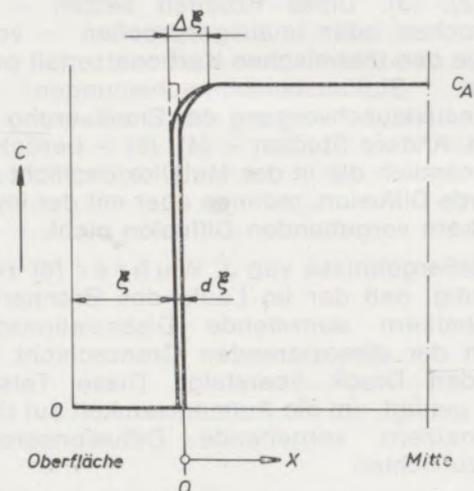


Abb. 3

Die Ausbreitung, Lage und Konzentrationsgestaltung der sich entsäuerten Grenzschicht

Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß der Wärme- verbrauch der reagierenden Grenzschicht eben- so groß ist wie für den Fall, wenn die Reaktion in einer ebenen Schicht von Stärke $d\xi$ (ge- strichelte Linie) stattfindet, wie es auch in den früheren Studien vorausgesetzt wurde. Der größte Teil der Reaktionswärme befindet sich in der Tiefe von ξ , und nur ein Bruchteil dieser Wärme wird zwischen ξ und $\xi + \Delta\xi$ verbraucht. Darum begeht man praktisch keinen Fehler, wenn der Verbrauch der ganzen Wärmemenge bei der Berechnung in der Tiefe von ξ voraus- gesetzt ist. Damit hat der bekannte Zusammen- hang Gültigkeit:

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\Delta\vartheta}{\xi} \cdot dt = -W \cdot \rho_2 \cdot d\xi$$

Diese Gleichung läßt aber den vorher erwähnten Diffusionsvorgang außer Acht. Während eines elementaren Zeitabschnittes dt wandert nämlich nicht nur die Grenzschicht mit einer elementaren Entfernung $d\xi$ nach dem Steininneren, sondern es diffundiert auch eine gewisse Karbonatmenge aus dem Steininneren zur Grenzschicht. D. h. die zur Grenzschicht geleitete Wärmemenge soll die Entsäuerungswärme der in der Stärke $d\xi$ vorhandenen und auch der zu dieser Grenzschicht diffundierten Karbonatmenge decken. Damit man einen durchschaubaren Zusammenhang bekommt, rechnet man in der anfänglichen Phase des Brennens – also in der Nähe der Steinoberfläche – so, als ob der Vorgang in einem einseitig unendlich ausgedehnten Karbonatstück stattfinden würde. Diese Voraussetzung ist zulässig, da sich die Diffusion in dieser Brennphase nur auf die in der unmittelbaren Nähe der Grenzschicht befindlichen Teile beschränkt. Dementsprechend spielen die Steinabmessungen in dieser Phase der Diffusion keine Rolle.

In diesem Fall – wenn man die zur Oberflächenkonzentrationsverminderung notwendige Zeit vernachlässigt – lautet die Gleichung [1] der Konzentrationsverteilung wie folgt:

$$c = c_0 + (c_A - c_0) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad [1]$$

Im vorhandenen Fall ist die Konzentration in der äußeren Metalloxidschicht praktisch gleich Null. So wird die Gleichung [1] in die Gleichung [1 a] umgewandelt. Das Gaußsche Fehlerintegral lautet:

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$c = c_A \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^u e^{-u^2} \cdot du$$

$$u = 0 \quad [1 a]$$

Die Werte dieser Funktion sind aus Abb. 4 zu entnehmen.

Die Stoffstromdichte ist in x m Entfernung von der Steinoberfläche:

$$g_x = D \frac{\delta c}{\delta x} \dots \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung [1 a] ergibt sich:

$$g_x = D \cdot c_A \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \quad [2]$$

Da vorausgesetzt wird, daß die Dissoziation in der ganzen Breite der Grenzschicht ($\Delta\xi$) vorgeht, bleibt die in der Grenzschicht schon vorhandene Konzentrationsverteilung unverändert,

während die Grenzschicht mit einer elementaren Entfernung $d\xi$ nach dem Steininneren wandert. Auf diese Weise – wenn man den Ursprung des Koordinatensystems der Konzentration mit der wandernden Grenzschicht gemeinsam bewegt – ist die Gleichung [2] annähernd verwendbar, ebenso wie bei einem üblichen Fixsystem, auf welches der obige Zusammenhang abgeleitet wurde.

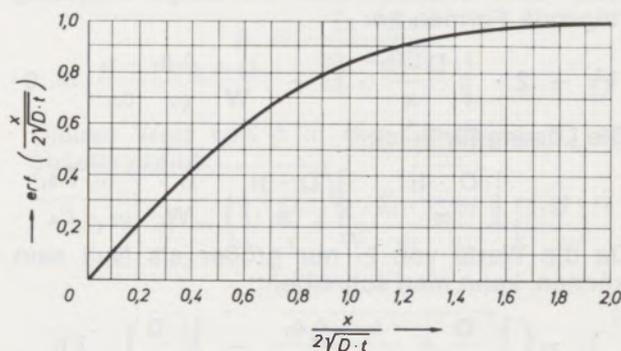


Abb. 4

Die Funktion $\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$

Die zur Grenzschicht ($x = 0$) ankommende Karbonatmenge ist:

$$g_0 = c_A \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \dots \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \quad [3]$$

Aus der Gleichung [3] ist ersichtlich, daß die diffundierende Stoffmenge (g_0) am Anfang der Entsäuerung (wenn t ungefähr Null ist) außerordentlich groß ist. Darum darf man in der anfänglichen Phase des Brennens den Diffusionsvorgang nicht außer Acht lassen.

Unter Berücksichtigung der Entsäuerungswärme der in der Grenzschicht befindlichen und dorthin diffundierenden Karbonatmenge, ergibt sich die elementare Bilanz der Wärmeleitung und der Dissoziation wie folgt:

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\Delta\vartheta}{\delta\xi} \cdot dt = -W \cdot q_2 \cdot (c_A \cdot d\xi + g_0 \cdot dt) \quad [4]$$

3.1. Erste Phase der Dissoziation

(Der Temperaturunterschied ändert sich linear.) Da sich die Temperaturdifferenz mit dem Eindringen der Grenzschicht von $\xi = 0$ bis $\xi = \xi_1$ zwischen $\Delta\vartheta = 0$ und $\Delta\vartheta = \Delta\vartheta_1$ linear ändert (3), wird:

$$\Delta\vartheta = \Delta\vartheta_1 \cdot \frac{\xi}{\xi_1} \dots \text{°C}$$

Setzt man den obigen Ausdruck und Gleichung [3] in die Gleichung [4] ein und trennt die Veränderlichen ab, ergibt sich eine Integration:

$$\frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A \cdot \xi_1} \cdot \int_0^{t_1} dt - \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \int_0^{t_1} \frac{dt}{\sqrt{t}} = \int_0^{\xi_1} d\xi$$

Die Integration durchgeführt, bekommt man:

$$\frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A \cdot \xi_1} \cdot t_1 - 2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t_1}{\pi}} = \xi_1$$

Nach dem Ordnen nimmt die obige Gleichung folgende Formen an:

$$\xi_1^2 + 2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t_1}{\pi}} \cdot \xi_1 - \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1 \cdot t_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A} = 0$$

Die Lösung für ξ_1 ist:

$$\xi_1 = - \sqrt{\frac{D \cdot t_1}{\pi}} \pm \sqrt{\frac{D \cdot t_1}{\pi} + \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1 \cdot t_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}}$$

Da die Werte von ξ_1 nur größer als Null sein können, kann man schreiben:

$$\xi_1 = \left(\sqrt{\frac{D}{\pi} + \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} - \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right) \cdot \sqrt{t_1} \quad [5]$$

Beziehungweise die Brennzeit ausgedrückt:

$$t_1 = \frac{\xi_1^2}{\left(\sqrt{\frac{D}{\pi} + \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} - \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right)^2} \dots h \quad [5 a]$$

Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, daß diese Lösung derjenigen entsprechen würde, die auf Grund der rein wärmetechnischen Überlegungen aufgestellt wurde, wenn die Diffusionszahl D gleich Null wäre, das heißt, keine Diffusion auftreten würde.

In diesem Falle wäre [3]:

$$t'_1 = \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1} \cdot \xi_1^2 \dots h \quad [5 b]$$

Im allgemeinen ist D größer als Null, also ist die Entsäuerung mit Diffusion verbunden. Der nach Gleichung [5 a] sich ergebende Brennzeitbedarf ist größer als der nach Gleichung [5 b] angegebene Wert, da für die Entsäuerung einer größeren Karbonatmenge mehr Zeit bei gleicher Wärmespannung und Wärmeleitfähigkeit benötigt wird. Diese Tatsache ist auch aus den Gleichungen [5 a] und [5 b] ersichtlich. Die Gleichung [5 a], ein wenig umgeändert aufgeschrieben, bekommt man:

$$t_1 = \frac{\xi_1^2}{2 \cdot \frac{D}{\pi} \cdot \left(1 - \sqrt{1 + \frac{\pi}{D} \cdot \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} \right) + \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}}$$

Da $1 - \sqrt{1 + \frac{\pi}{D} \cdot \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}}$ kleiner ist als Null, soll t_1 größer als t'_1 sein.

Aus dem Vergleich der Gleichung [5] mit den Meßdaten kann man z. B. die durchschnittliche Diffusionszahl des Kalksteines bestimmen.

$$\frac{\xi_1^2}{t_1} - \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A} = 2 \left(\frac{D}{\pi} - \sqrt{\frac{D^2}{\pi^2} + \frac{D}{\pi} \cdot \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} \right)$$

Die entsprechenden Werte von Versuch [3] eingesetzt, ergibt ($c_A = 1,0$ vorausgesetzt):

$$\frac{0,019^2}{2,5} - \frac{0,8 \cdot 310}{460 \cdot 2600} = 2 \left(\frac{D}{\pi} - \sqrt{\frac{D^2}{\pi^2} + \frac{D}{\pi} \cdot \frac{0,8 \cdot 310}{460 \cdot 2600}} \right)$$

und daraus $D = 0,113 \cdot 10^{-4} \dots \text{m}^2/\text{h}$.

Ob der erhaltene Wert D – und überhaupt der abgeleitete Zusammenhang – richtig ist, kann mit einer Berechnung bewiesen werden. Dazu stehen die weiteren Meßergebnisse des untersuchten Versuches zur Verfügung. Die entsprechenden Meßwerte eines früheren Abschnittes beim Versuch [3] sind folgende: $t_1 = 1,2\text{h}$, $\xi_1 = 0,008\text{m}$, $\Delta \vartheta_1 = 150^\circ\text{C}$.

Nach Gleichung [5] ist:

$$\xi_1 = \left(\sqrt{\frac{0,113}{3,14} \cdot 10^{-4} + \frac{0,8 \cdot 150}{460 \cdot 2600}} - \sqrt{\frac{0,113}{3,14} \cdot 10^{-4}} \right) \sqrt{1,2} = 0,009\text{m}$$

Entspricht also mit guter Näherung dem gemessenen Wert.

3.2. Die Anwendungsgrenzen der Rechenmethode

Die für den unendlich ausgedehnten Körper geltenden Gleichungen müssen überall da anwendbar sein, wo die Störung der Stoffströmung durch irgendwelchen Umstand noch nicht merklich, d. h. die Konzentrationsverminderung in der Steinmitte noch sehr klein ist. Sollte die Grenzschicht nach t_1 Stunden von der Steinmitte in einer Entfernung x_1 sein, besteht die Anwendbarkeit, wenn die Bedingung $\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}} \geq 1,6$ erfüllt ist. Die Funktion $\text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$ ist nämlich in diesem Bereich praktisch gleich 1.

Da der Ursprung des Koordinatensystems der Konzentration gemeinsam mit der Grenzschicht wandert (also $x_1 = b - \xi_1$), kann man für die Anwendungsgrenze schreiben:

$$\frac{b - \xi_1}{2 \sqrt{Dt_1}} = 1,6$$

Der Wert ξ_1 wird nach Gleichung [5] eingesetzt:

$$b = \left(3,2 \sqrt{D} + \sqrt{\frac{D}{\pi} + \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} - \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right) \cdot \sqrt{t_1} \quad [6]$$

Die zeitliche Anwendungsgrenze der ausgearbeiteten Lösung ist:

$$t_1 = \frac{b^2}{\left(3,2 \sqrt{D} + \sqrt{\frac{D}{\pi} + \frac{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} - \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right)^2} \dots h \quad [6a]$$

In dem untersuchten Fall ist die Anwendungsgrenze:

$$t_1 = \frac{0,055^2}{(3,2 \sqrt{0,113} + \sqrt{0,0358} + 2,07 - \sqrt{0,0358})^2 \cdot 10^{-4}} = 5,5 \text{ h}$$

In dem Versuch bleibt jedoch der Temperaturunterschied nach 2,5 Stunden konstant, und darum sind die vorher abgeleiteten Zusammenhänge – welche nur für linear ändernden Temperaturunterschied gültig sind – nicht anwendbar. Deshalb wird nachträglich auch der Fall des konstanten Temperaturunterschiedes untersucht.

3.3. Die zweite Phase der Dissoziation

(Der Temperaturunterschied bleibt konstant.)
Die Gleichung [4], ein wenig umgeändert aufgeschrieben, wird:

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\Delta \vartheta_1}{\xi} = -W \cdot \varrho_2 \cdot c_A \left(\frac{d\xi}{dt} + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \quad [4a]$$

Die zwei Veränderlichen (ξ und t) stehen miteinander in einem quadratischen Zusammenhang, wie aus den bisherigen Untersuchungen ersichtlich ist:

$$\xi = \beta \cdot \sqrt{t} \text{ und davon } \frac{d\xi}{dt} = \frac{\beta}{2\sqrt{t}}$$

Nach Einsetzen dieser Werte in die Gleichung [4a] und nach Multiplikation der Gleichung mit \sqrt{t} – ergibt sich:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\Delta \vartheta_1}{\beta} = W \cdot \varrho_2 \cdot c_A \left(\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right)$$

Davon ist die charakteristische Gleichung:

$$\frac{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}{2 \cdot \lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1} \cdot \beta^2 + \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \beta - 1 = 0$$

Die obige Gleichung löst man nach β auf:

$$\beta = \sqrt{\frac{D}{\pi} + \frac{2 \cdot \lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} - \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad [7]$$

Da der vorhandene Fall nur eine zweite Phase des Brennens sein kann, sind die Daten des ersten Abschnittes der Entsäuerung in Betracht zu ziehen. In diesem Fall ist also die Bedeutung von β :

$$\beta = \frac{\xi_2 - \xi_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \quad [7a]$$

Diesen Wert von β in die Gleichung [7] eingesetzt ergibt:

$$\xi_2 - \xi_1 = \left(\sqrt{\frac{D}{\pi} + \frac{2 \cdot \lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} - \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right) \cdot (\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}) \quad [8]$$

oder

$$t_2 = \left(\sqrt{\frac{D}{\pi} + \frac{2 \cdot \lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1}{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}} + \sqrt{t_1} \right)^2 \quad [8a]$$

Für die Kontrolle der Formeln wird die nächste bekannte Phase des vorhergenannten Versuches berechnet. Die Meßwerte sind: $\xi_2 = 0,029 \text{ m}$, $\xi_1 = 0,019 \text{ m}$, $t_2 = 4,4 \text{ h}$, $t_1 = 2,5 \text{ h}$, $\Delta \vartheta_1 = 310^\circ\text{C}$.

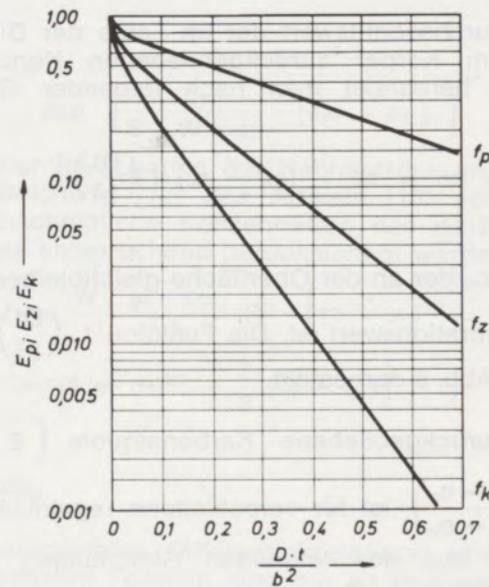


Abb. 5

Die Funktion $f \left(\frac{D \cdot t}{b^2} \right)$ für verschiedene regelmäßige Körper

Nach Gleichung [8 a] ist:

$$t_2 = \left(\frac{0,029 - 0,019}{(\sqrt{0,0358} + 4,15 - \sqrt{0,0358}) \cdot 10^{-2} + \sqrt{2,5}} \right)^2 = 4,5 \text{ h}$$

Was also mit dem gemessenen Wert eine gute Übereinstimmung zeigt.

3.4. Die dritte Phase der Entsäuerung

(Die Konzentration der Steinmitte vermindert sich.)

Das oben Angeführte hat nur für die in der Nähe der Steinoberfläche stattfindende Entsäuerung Gültigkeit. Für die Berechnung der fortgeschrittenen Entsäuerungsphase gibt es keine präzise Lösung, welche die Diffusion entsprechend berücksichtigen würde.

Da die Diffusion mit dem Fortschritt der Zeit eine immer geringere Rolle spielt (die Intensität der Diffusion ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Zeit), kann sie als Näherungslösung in diesem Abschnitt des Brennens in der Berechnung vernachlässigt werden. Man darf aber die Tatsache nicht außer Acht lassen, daß die Konzentration des Karbonatkerns – wegen des in der vorherigen Phase aufgetretenen Diffusionsvorganges – kleiner ist, als es die ursprüngliche Konzentration gewesen war. Es entzog sich nämlich die in der ersten Brennphase zur Grenzschicht diffundierte Karbonatmenge aus dem Steininneren, und dadurch wurde die Karbonatkonzentration dort vermindert. Diese Tatsache haben die Meßergebnisse von W. L a h l (8) bewiesen.

Den Durchschnittswert der im Laufe der Diffusion im Körper zurückgebliebenen Konzentration berechnet man nach folgender Gleichung:

$$c_D = c_0 + (c_A - c_0) f \left(\frac{Dt}{b^2} \right) \quad [9]$$

wobei c_0 der an der Oberfläche gleichbleibende Konzentrationswert ist. Die Funktion $f \left(\frac{Dt}{b^2} \right)$ ist in der Abb. 5 dargestellt.

Die zurückgebliebene Karbonatquote $\left(E = \frac{c_D - c_0}{c_A - c_0} \right)$ ist für verschiedene regelmäßige Körper aus den folgenden Gleichungen bestimmbar.

Prisma mit Kantenlängen $2a, 2b, 2R$:

$$E_P = f_P \left(\frac{Dt}{a^2} \right) \cdot f_P \left(\frac{Dt}{b^2} \right) \cdot f_P \left(\frac{Dt}{R^2} \right)$$

Zylinder mit Radius R und Länge $2b$:

$$E_Z = f_Z \left(\frac{Dt}{R^2} \right) \cdot f_P \left(\frac{Dt}{b^2} \right)$$

Kugel mit Radius R :

$$E_K = f_K \left(\frac{Dt}{R^2} \right)$$

Die obigen Zusammenhänge beziehen sich auf einen Körper mit konstant gehaltenen Abmessungen. Für die Bestimmung der Konzentration des die Abmessungen stets vermindernenden Karbonatkerns steht kein bekannter Zusammenhang zur Verfügung.

Als Näherungslösung kann die Benutzung der Gleichung [9 a] vorgeschlagen werden:

$$c_D \approx c_A \cdot f_K \left(\frac{D \cdot t}{R \cdot (R - \xi_2)} \right) \quad [9a]$$

Da das Verhältnis zwischen den Stein- und Kernoberflächen in dieser Phase schon ziemlich groß ist, muß die nach dem Karbonatkern gerichtete mehrseitige Wärmeleitung unbedingt berücksichtigt werden. Diese dreidimensionale Wärmeleitung kann am einfachsten dann behandelt werden, wenn man die für die Kugel abgeleiteten Zusammenhänge anwendet. Diese Vereinfachung ist bei der Berechnung zulässig, weil die Temperaturverteilung – laut N u s s e l t [9] – in größerer Entfernung von der Oberfläche bei Kugel und Würfel fast gleich ist.

Berücksichtigt man den Wert der durchschnittlichen Konzentration und den für die Kugel geltenden Zusammenhang, ergibt sich für die gesamte Brennzeit:

$$T_B = t_2 + \frac{W \cdot Q_2 \cdot c_D}{\lambda_1 \cdot \Delta \theta_1} \cdot \left[\frac{(R - \xi_2)^2}{2} - \frac{(R - \xi_2)^3}{3R} \right] \quad [10]$$

In dem untersuchten Fall sind die Abmessungen des würfelförmigen Probekörpers $110 \times 150 \times 180$ mm. Aus der Volumengleichheit der Körper ergibt sich für den Radius der Kugel:

$$R = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 1,5 \cdot 1,8}{4 \cdot \pi} \cdot 3} = 0,89 \text{ dm} = 0,089 \text{ m}$$

Die durchschnittliche Konzentration nach Gleichung [9 a]:

$$c_D \approx 1,0 \cdot f_K \left(\frac{0,113 \cdot 10^{-4} \cdot 4,5}{0,089(0,089 - 0,029)} \right) = f_K(0,0096)$$

Aus Abb. 5 ist

$$c_D = 0,7.$$

Mit den oben bestimmten Werten rechnet man die Brennzeit nach Gleichung [10]:

$$T_B = 4,5 + \frac{460 \cdot 2600 \cdot 0,7}{0,8 \cdot 310} \left[\frac{0,06^2}{2} - \frac{0,06^3}{3 \cdot 0,089} \right] = 7,86 \text{ h}$$

was fast genau dem gemessenen Wert entspricht.

In der Betriebspraxis hat die im Karbonatkern vorgehende Diffusion eine größere Bedeutung, als es hier skizziert ist. Denn bei den üblichen Gegenstrom-Brennöfen erreicht man – zwecks einer möglichst wirksamen Wärmeausnutzung – in der Anfangsphase des Brennens eine viel kleinere Wärmebelastung als beim Laborbrennen. Da die Diffusion zeitabhängig ist – die kleinere Wärmebelastung verursacht eine längere Brennzeit –, tritt eine wesentlich größere Diffusionswirkung auf als in dem vorherigen Beispiel (auf Grund des Laborversuches) berechnet wurde. Dieser Umstand ist aus dem Vergleich in der Arbeit von W. Lahl (8) sichtbar (siehe Abb. 6).

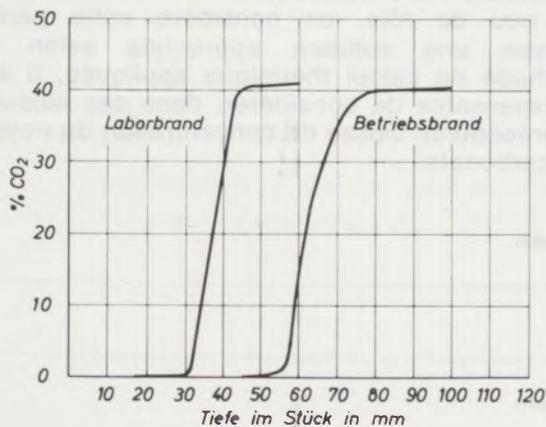


Abb. 6

Die Verteilung des Rest-Kohlendioxids im gebrannten Massenkalk (nach W. Lahl (8))

Natürlich kann sich die Diffusionszahl entsprechend der Temperatur, der Struktur und dem Reinheitsgrad des Karbonatstückes zwischen gewissen Grenzen verändern. Es ist im allgemeinen bekannt, daß die Durchlässigkeit der gebrannten Oxidschicht größer als die des Kar-

bonatkernes ist. Im Verlauf des Brennens bedeutet die Kernkonzentrationsverminderung das Vorhandensein von Oxidmolekülen im Kern. Dementsprechend soll sich die Durchlässigkeit des Kernes im Laufe des Brennens verändern. Das heißt, die Durchlässigkeit ist selbst eine Funktion der Konzentration. Dieser Umstand macht die präzise Behandlung des ohnehin verwinkelten Entsäuerungsvorganges noch schwieriger.

4. Die Nachentsäuerung und die Diffusion

Der größte Teil der aus einer wohldimensionierten Brennzone entweichenden gebrannten Stücke enthält keinen Karbonatkern. Stücke mit größten Abmessungen oder solche, die – infolge der ungleichmäßigen Feuerverteilung – eine schwächere Wärmewirkung erfahren haben, können in kleinerem oder größerem Maß unzerlegtes Karbonat im Kern enthalten. Dieser Kern besitzt – wie aus dem vorher Erwähnten zu ersehen ist – eine geringere Konzentration, als sie ursprünglich war. Dieser Umstand wirkt sich auf die Dimensionierung der Nachentsäuerungszone aus, und darum braucht die in diesem Themenkreis früher veröffentlichte Arbeit (10) eine kleine Korrektur. Denn in der elementaren Wärmebilanz soll die Konzentrationsverminderung des Karbonatkernes berücksichtigt werden.

Dementsprechend nehmen die Gleichungen [7] und [8] des betreffenden Artikels (10) folgende Form an:

$$\frac{c_1}{S \cdot W \cdot c_D} (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}) = \ln \frac{A + \varphi_2}{A + \varphi_1}$$

und

$$\varphi_1 = \frac{A + \varphi_2}{\exp \left[\frac{c_1}{S \cdot W \cdot c_D} \cdot (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}) \right]} - A$$

Bei der Berechnung der Nachentsäuerungzeit in Gleichung [12] des Artikels (10) soll die durchschnittliche Konzentration des Karbonatkernes entsprechend berücksichtigt werden:

$$t_1 = \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot c_D}{\lambda_1 \cdot \Delta \vartheta_1} \cdot R^2 \cdot \left[(1 - \varphi_1)^{2/3} - (1 - \varphi_2)^{2/3} - \frac{2}{3} (\varphi_2 - \varphi_1) \right] \dots h$$

Zusammenfassung

Der im Verlauf des Brennens zwischen dem Karbonatkern und der Metalloxidhülle auftretende Konzentrationsunterschied ruft einen Diffusionsvorgang hervor. Diese Diffusion beeinflusst bei der Entsäuerung den Zeitbedarf und die Konzentration des eventuell zurückbleibenden Karbonatkernes.

Die aufgestellte Differentialgleichung und die abgeleiteten Formeln sind nur im anfänglichen Abschnitt des Entsäuerungsvorganges gültig. In der fortgeschrittenen Entsäuerungsphase gibt es keine bekannte präzise Lösung für die Berechnung des die Abmessungen stets vermindernenden Karbonatkernes, welche die Diffusion entspre-

chend berücksichtigen würde. Da in der fortgeschrittenen Entsäuerungsphase die Diffusion eine geringe Rolle spielt, rechnet man diesen Abschnitt als Näherungslösung nach der übri-

gen wärmetechnischen Rechenmethode. Bei diesen Berechnungen soll man die vorherige Konzentrationsverminderung des Karbonatkernes unbedingt in Betracht ziehen.

Summary

The concentration difference which occurs in the course of burning between the carbonate core and the shell of the metal oxide causes a process of diffusion. This diffusion influences during the decomposition process the time needed and the concentration of the eventually remaining carbonate core.

The stated differential equation and the formula derived thereof are only valid for the initial phase of the decomposition process. There is no known precise solution for the advanced phase of the

decomposition which would adequately consider the diffusion in the carbonate core — which continually reduces its measurements.

Since the diffusion has only a little role in the advanced decomposition phase this phase is calculated as approximate value according to the other calculation method of the heat technique. These calculations must in any case take into consideration the preceding decrease of concentration of the carbonate core.

Résumé

La différence de concentration qui apparaît entre le noyau de carbonate et l'enveloppe d'oxyde métallique au cours de la calcination, met en oeuvre un phénomène de diffusion. Cette diffusion agit, au cours de la décarbonatation, sur la durée de celle-ci et sur la concentration du noyau de carbonate restant éventuellement après l'opération.

L'équation différentielle établie et les formules qui en découlent ne sont valables qu'au stade initial de la décarbonatation. Dans la phase de

décarbonatation avancée, il n'y a pas de solution précise connue pour le calcul du noyau de carbonate qui diminue continuellement, calcul qui tiendrait compte d'une manière satisfaisante de la diffusion. Etant donné que dans la phase avancée de la décarbonatation, la diffusion joue un peu de rôle, on considère cette partie comme une solution approchée selon la méthode de calcul thermique appliquée. Il est indispensable de considérer, dans ces calculs, la précédente baisse de concentration du noyau de carbonate.

Formelzeichen

Zeichen	Dimension	Benennung
a, b	m	Steinabmessungen
c	m^3/m^3	Konzentration
c_A	m^3/m^3	Anfängliche Konzentration des Karbonatstückes
c_D	m^3/m^3	Durchschnittliche Konzentration des Karbonatkernes
D	m^2/h	Diffusionszahl im Karbonat
E	m^3/m^3	Verhältnis zwischen der im Stein zurückgebliebenen und der anfänglichen Karbonatmenge
f_D, f_z, f_k	—	Funktion
g_x, g_o	$m^3/m^2 h$	Stoffstromdichte
R	m	Radius des kugelförmigen Steines
t	h	Zeit
T_B	h	Brennzeit
W	kcal/kg	Reaktionswärme des Karbonatzerfalles
x	m	Entfernung von der Grenzschicht
β	—	Proportionalitätsfaktor
$\Delta \vartheta$	$^{\circ}C$	Temperaturdifferenz der Steinoberfläche — Grenzschicht
λ_1	$kcal/mh^{\circ}C$	Wärmeleitfähigkeit der Oxidhülle
ξ	m	Schichtstärke der Oxidhülle
ρ_2	kg/m^3	Dichte des Karbonates

Literaturverzeichnis

1. Wuhrer, J., u. G. Radermacher, Mathematische Behandlung der Entsäuerung von stückigen Karbonaten, insbesondere von Kalkstein, Chemie-Ingenieur-Technik (1956), S. 328–336.
2. Balázsovcics, G., Wärmetechnische Analyse des Kalkbrennverfahrens, Radex-Rundschau (1958), S. 72–81.
3. Balázsovcics, G., Vereinfachte Berechnung der Entsäuerungszeit beim Kalkbrennen, Radex-Rundschau (1959), S. 492–500.
4. Balázsovcics, G., Theoretische Untersuchung der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge beim Kalkbrennen, Radex-Rundschau (1959), S. 434–454.
5. Balázsovcics, G., Wärmefortpflanzung durch die äußere Metalloxidschicht bei der Dissoziation von stückigen Karbonaten, Radex-Rundschau (1959), S. 714–721.
6. Wuhrer, J., Der Einfluß verschiedener Gase auf die Zersetzung von stückigem Kalkstein, Tonindustrie-Zeitung (1956), S. 100–104.
7. Wuhrer, J., Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Branntkalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Brennen, Zement - Kalk - Gips (1953), S. 354–368.
8. Lahl, W., Über die Verteilung der Restkohlenensäure in gebranntem Kalk, Magnesit und Dolomit, Tonindustrie-Zeitung (1956), S. 76–78.
9. Jakob, M., Heat Transfer (1949), S. 145.
10. Balázsovcics, G., Einfluß des Glühverlustes von Branntkalk auf die Dimensionierung und Konstruktion des Kalkschachtofens, Radex-Rundschau (1970), S. 324–330.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...
 Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...
 Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...

Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...
 Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...
 Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...

La différence de réactivité qui existe entre le verre et certains céramiques...
 La différence de réactivité qui existe entre le verre et certains céramiques...
 La différence de réactivité qui existe entre le verre et certains céramiques...

Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...
 Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...
 Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung ist die, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung...

Index	Titel	Bezeichnung
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

1127

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM JULI 1974

INHALT

	Seite
Stahlgefüge im Licht- und Elektronenmikroskop Von R. Mitsche, K. L. Maurer und H. Schäffer, Leoben	67
Bildung von chromathaltigem Spurrit in Kalkschachtöfen Von F. Trojer, Leoben	108
Studien über verschleißfördernde Einflüsse auf basische feuerfeste Steine in Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen Von G. Mörtl und W. Zednicek, Radenthein	113
Synsedimentäre Eisenspatvererzung von Kleinboden/Zillertal Von H. Wenger, Fügen, Tirol	127



RADEX

R U N D S C H A U

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

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

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

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

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

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



Stahlgefüge im Licht- und Elektronenmikroskop

VORWORT

Die „Eisenhütte Österreich“ hat im Zuge der ständig laufenden Unterrichtung ihrer Mitglieder über die Fortschritte in Technik und Wissenschaft vor längerer Zeit unter der Bereitstellung der erforderlichen Mittel eine Arbeit angeregt, welche dem breiten Kreis der Eisenhüttenleute die Möglichkeiten aufzeigen soll, die sich aus dem sinnvollen Einsatz des Elektronenmikroskopes ergeben.

Die Arbeit wurde vom Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanistischen Hochschule Leoben übernommen und durchgeführt. Die Schlußredaktion erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Unterausschuß für Metallographie des Werkstoffausschusses der „Eisenhütte Österreich“.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Ergebnis dieser Gemeinschaftsarbeit in Form einer kleinen, aber für die erste Unterrichtung ausreichenden Information unter dem Titel „Stahlgefüge im Licht- und Elektronenmikroskop“ herauszubringen.

Die Radex-Rundschau der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G. hat durch die Übernahme und sehr sorgfältige Drucklegung wertvolle Hilfe geleistet, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt wird.

Die „Eisenhütte Österreich“ hofft, ihren Mitgliedern einen brauchbaren Arbeitsbehelf zur Verfügung stellen zu können, und kündigt gleichzeitig einen neuen Band an, der in ähnlicher Zielsetzung wie der erste vorliegende die Möglichkeiten des Raster-Elektronenmikroskopes in der praktischen Anwendung für das gesamte Eisenhüttenwesen behandeln wird.

Prof. Dr. H. Trenkler

DK 669.14 : 620.186 : 620.187.5 : 620.187.3

Stahlgefüge im Licht- und Elektronenmikroskop

Von R. Mitsche, K. L. Maurer, H. Schäffer, Leoben *

Lichtmikroskopische Gefüge der gebräuchlichsten Stähle auf der Basis Eisen-Kohlenstoff werden mit elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahmen verglichen; die einzelnen Stahlgefüge sind sowohl durch verschiedene elektronenmikroskopische Abdruckmethoden auf den geätzten Oberflächen als auch durch elektronenmikroskopische Metallfolien-Durchstrahlungen in verschiedenen zweckmäßigen Vergrößerungen dargestellt; die charakteristischen Merkmale der elektronenmikroskopischen Aufnahmen im Vergleich zum lichtmikroskopischen Bild werden kurz beschrieben; räumliche Skizzen sollen dem Praktiker das Lesen der elektronenmikroskopischen Aufnahmen erleichtern.

Light microscopical structures of the most common types of steel based on iron-carbon, are compared with transmission electron-microscope; the single steel structures are presented as well by various electron-microscopical replica methods of the etched surfaces, as also by electron microscopical thin foil transmission of various useful enlargements; the characteristics of electron-micrographs as compared with the light-micrograph are shortly described; three-dimensional drawings should ease the reading of electron-micrographs for the applicant.

Comparaison de micrographies optiques et électroniques de la structure d'aciers courants au carbone; les structures des différents aciers ont été obtenues par diverses méthodes de répliques prises sur des surfaces attaquées et par transmission de rayonnement à travers des feuilles métalliques, les micrographies électroniques étant reproduites après divers grossissements appropriés; on décrit brièvement les signes caractéristiques des micrographies électroniques par comparaison avec les micrographies optiques; des croquis spatiaux doivent simplifier la lecture des micrographies électroniques par le non spécialiste.

Einleitung

In der Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie haben für metallkundliche Untersuchungen zwei bzw. drei Verfahren größere Bedeutung erlangt:

1. Die indirekten Verfahren für die Wiedergabe der Oberflächenstruktur.
2. Die direkten Verfahren für die Sichtbarmachung der Feinstruktur in den Metallen selbst und einigen Arten von Gitterfehlern.
3. Extraktionsabdrücke als Kombination von 1. und 2. zur Identifizierung von feinen Partikeln und Phasen mittels Elektronenbeugung.

1. Indirekte Verfahren

1.1 Einseitig strukturtreue Abdrücke (Abb. 1.1)

Die Metalloberfläche wird wie bei den üblichen lichtmikroskopischen Präparationsverfahren elektrolytisch oder mechanisch poliert und anschließend mit Ätzlösungen mehr oder weniger stark angeätzt. In einigen Fällen ist es zweckmäßiger, die Oberfläche durch Ionenbeschuss selektiv abzutragen. Bei den genannten Verfahren wird die metallische Oberfläche in Abhängigkeit von Phase, Struktur und Orientierung zur Oberfläche verschieden stark abgebaut. Die Schwierigkeit ist nur, die günstigste Ätztiefe zu erreichen, da eine zu große Ätztiefe einerseits die Ablösung des Abdruckes sehr stark erschwert und andererseits stark im Relief stehende Teile durch Veränderung ihrer Lage zu Fehlinterpretationen führen können.

Ein Lack wird nun als Lösung

a) Formvar oder Mowital 0,1 bis 0,3 % in Chloroform oder

b) 0,1 bis 0,5 % Kollodiumwolle bzw. Zaponlack in Amylacetat über den geätzten Metallschliff gegossen. Durch die Neigung des Schliffes kann der überschüssige Lack abfließen, so daß ein dünner Film bis zu einigen 100 Å auf der Oberfläche verbleibt. Man kann auch den Schliff mit einer bestimmten Neigung zum Flüssigkeitsspiegel aus der Lacklösung ziehen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels versucht man den Lackfilm abzuziehen. Dies ist vor allem bei starker Anätzung meist schwierig. Besser ist es

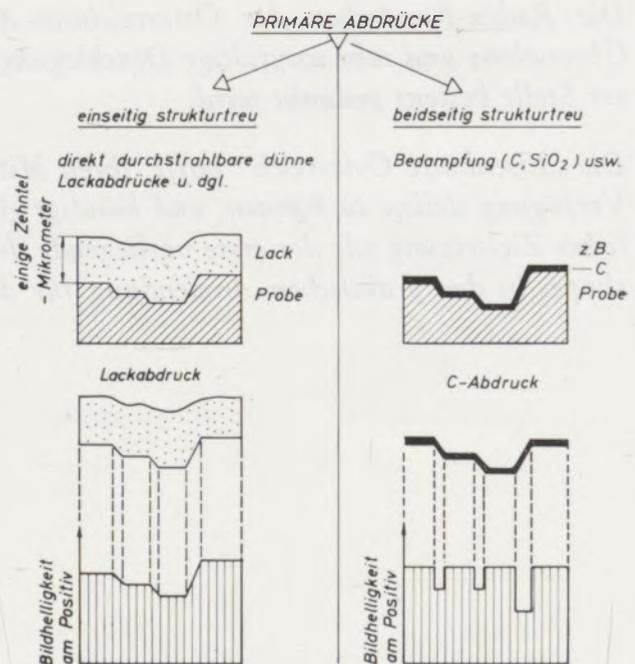


Abb. 1.1, Abb. 1.2
Indirekte Verfahren

* Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung,
Montanistische Hochschule Leoben

z. B., den dünnen Formvar- oder Mowitalfilm mit einem dicken Zaponlack zu verstärken, der dann nach dem gemeinsamen Abheben der beiden Filme vom Schliff im Lösungsmittel Amylacetat wieder aufgelöst wird.

Die Probe bleibt bei diesem Verfahren unbeschädigt. Bei Mißlingen des Ablösens auf diese Weise bleibt nur das Auflösen der Probe in geeigneten Säuren, die den Lackfilm nicht angreifen.

Der Vorteil des Lackabdruckverfahrens ist die Wiedergabe der Höhen und Tiefen des Reliefs. Es läßt sich unterschiedlich zu zweiseitigen strukturtreuen Filmen, z. B. C-Film, feststellen, welche Gefügeteile herausstehen und welche stärker durch die Ätzung angegriffen wurden. Auch scheinen feine und feinste Ausscheidungen im Lackabdruck besser haften zu bleiben als im Kohlefilm, so daß ein Extraktionsabdruck oftmals mit Lackfilmen besser gelingt.

Nachteilig ist das leichte Reißen der mechanisch nicht sehr stabilen Lackfilme. Durch den Schrumpfprozeß beim Trocknen bilden sich oftmals Löcher und feine Risse. Bei Anwendung von Verstärkungsfilmen sind diese oftmals ungenügend gelöst, und es bilden sich Rückstände auf der Folie.

1.2 Beidseitig strukturtreue Abdrücke (Abb. 1.2)

Die Vorbehandlung des Schliffes erfolgt wie unter 1.1, nur wird jetzt die Metalloberfläche im Vakuum mit C, Si, SiO₂, SiO usw. oder auch mit Metallen gleichmäßig bedampft. Es bildet sich ein mehr oder weniger gleichmäßig dicker Film auf dem Relief. Am besten hat sich der C-Film bewährt, da er atomar und nicht in Molekülketten aufgebaut ist, daher ein besseres Auflösungsvermögen gewährleistet und noch dazu eine große mechanische Festigkeit aufweist. Das Ablösen erfolgt wie bei 1.1. Besonders einfach ist jedoch ein elektrolytisches Ablösen des sehr stabilen C-Filmes.

Durch Schrägstellen des Schliffes (Schrägbedampfung) kann eine Kontrastverstärkung auf bestimmten Stellen erzielt werden. Durch rotierende Probenhalter kann eine allseitige Bedampfung durchgeführt werden, wodurch sich manchmal günstige Kontrasteffekte erzielen lassen.

Der Vorteil der Kohlebedampfung ist neben der erwähnten stabilen Filmschicht das gegenüber Lackfilmen bessere Auflösungsvermögen. Die Struktur der Molekülketten des Lackes läßt Objektdetails höchstens bis zu 60 bis 80 Å zu, Kohlefilme bis zu 20 Å.

1.3 Kontrast in amorphen Filmen

Beim Durchgang der Elektronen durch den Film werden die Elektronen größtenteils elastisch an den

schweren Atomkernen gestreut, d. h. die Elektronen erleiden hierbei keinen Geschwindigkeitsverlust.

Die über einen gewissen Winkel gestreuten Elektronen (ca. $1/2^\circ$) werden im Elektronenmikroskop in der Brennebene durch eine Blende (Kontrastblende = Objektivblende) aufgehalten und fehlen dann bei der Bilderzeugung auf dem Bildschirm. Das Bild wird an jener Stelle, wo Elektronen fehlen, dunkler, d. h. Man nennt dies den Streuabsorptionskontrast.

Folgende Punkte erhöhen den Kontrast:

- größere Ordnungszahl der Atome der durchstrahlten Materie;
- größere Filmdicke;
- mehr Atome bei gleicher Schichtdicke, die zur Wechselwirkung mit den Elektronen in der Schicht zur Verfügung stehen (größere Dichte);
- ein kleinerer Aperturwinkel, also kleinere Kontrastblende;
- geringere Elektronenenergie, dies bedeutet kleinere Strahlspannung.

Auf diese Weise versteht sich der Kontrast, der in der Abb. 1.1 und 1.2 als Bildhelligkeit angezeigt ist, als reiner Massenkontrast (Unterschiede in der durchstrahlten Filmdicke).

Schwermetalle, die bei C-Abdrücken mitverdampft oder nachträglich auf C- oder Lackfilme aufgedampft wurden, erhöhen den Kontrast durch stärkere Ablenkung der Elektronen am stärker geladenen Atomkern.

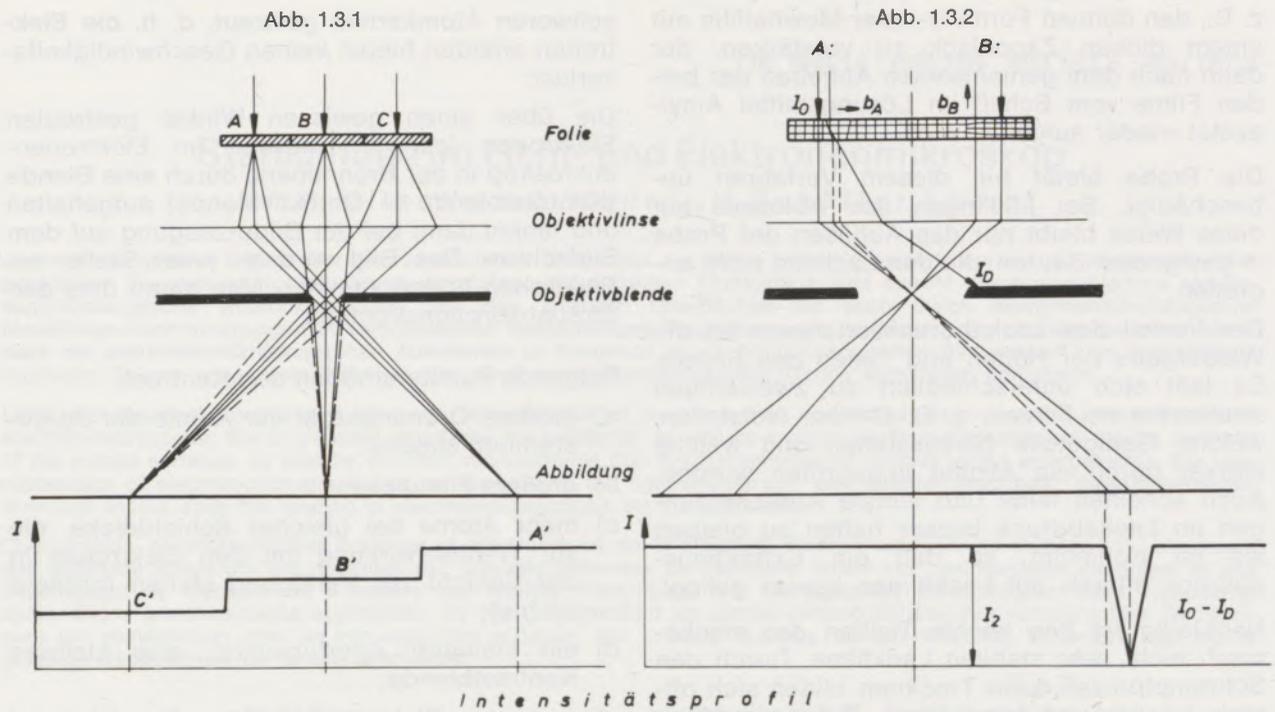
Bei den einseitig strukturtreuen Lackfilmen muß man darauf achten, daß die Schwermetalle auf der Reliefseite aufgedampft werden.

2. Foliendurchstrahlung kristalliner Stoffe

(Abb. 1.3)

Wie die Abb. 1.3 zeigt, kann bei etwa gleichbleibender Dicke amorpher Filme kein Kontrast durch Streuabsorption auftreten. Bei kristallinen Stoffen wird jedoch unter bestimmten Bedingungen (Bragg-Reflexion) bei gleichbleibender Film-Foliendicke eine Beugung der Elektronen am Kristallgitter erfolgen, so daß durch das Fehlen von Elektronen auf dem Bildschirm Kontrastunterschiede auftreten. Wenn die Elektronenwellen λ der Bedingung $n\lambda = 2d \sin \Theta$ (n = ganze Zahl, d = Gitterebenenabstände, Θ = Winkel zwischen Gitterebene und Einfallswinkel der Elektronen) entsprechen, kommt es zur Maximalverstärkung des abgelenkten Strahles.

In Abhängigkeit von der Orientierung des Gitters zum primären Elektronenstrahl sind grundsätzlich alle Übergänge von keiner Beugung bis zum Beugungsmaximum möglich. Es ist dann



Elektronenbeugung in verschiedenen Objektbereichen

Kontrastentstehung an Versetzungen
A: ergibt Kontrast B: ergibt keinen Kontrast

Abb. 1.3
Foliendurchstrahlung

ein Großteil Elektronen im abgebeugten Strahl enthalten. In der Abb. 1.3.1 läßt in einer nahezu planparallelen Folie mit drei eingezeichneten

Körnern das Korn A die Gesamtheit der Elektronen durch, da es zu keiner Beugung kommt. Korn C beugt am stärksten und erscheint daher wesentlich dunkler.

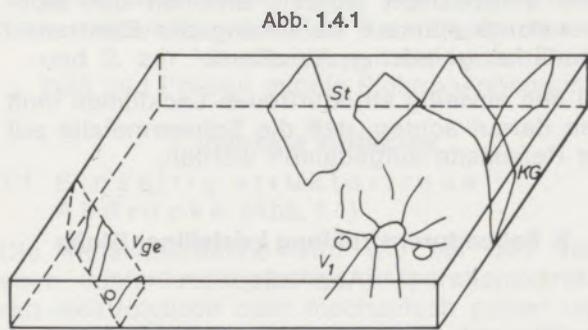


Abb. 1.4.1

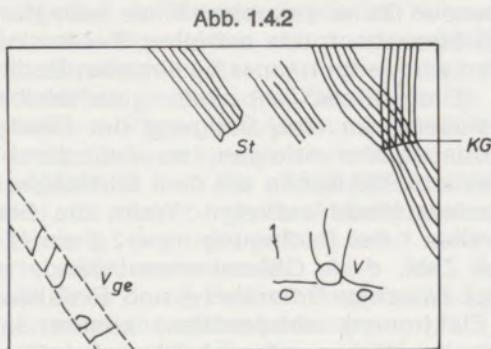


Abb. 1.4.2

- St Stapelfehler
- V Versetzungen als Haufwerk und Versetzungsringe
- V₁ Versetzung nicht im Korn, daher in Abb. 1.4.2 unsichtbar
- V_{ge} Versetzungen in einer Gleitebene
- KG Korngrenze

Auf diese Weise lassen sich z. B. auch Gitterfehler, die an und für sich unter der Auflösungsgrenze eines Elektronenmikroskopes mit ca. 3 bis 10 Å liegen, sichtbar machen.

In der Nähe der in Abb. 1.3.2 in der Folie links eingezeichneten Stufenversetzung gibt es eine Verzerrung des Gitters senkrecht zum Elektronenstrahl, die dann die Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d \sin \Theta$ erfüllt, und die Elektronen aus diesem Bereich werden auf die Kontrastblende = Objektivblende gebeugt. Die Folge ist eine dunkle Linie auf dem Bildschirm. Die Linie ist also nicht die Versetzung selbst, sondern die Gitterverzerrung.

Bei der Versetzung mit eingeschobener Halbebene parallel zur Folienoberfläche ist die Verzerrung der Gitter auch parallel zum Elektronenstrahl. Diese Versetzung kann keinen Kontrast ergeben, sie bleibt unsichtbar.

Die Abb. 1.4.1 zeigt eine räumliche Skizze einer Folie mit einer möglichen Anordnung einiger typischer Gitterfehler in Metallen. In der Abb. 1.4.2 sind die selben Fehler in die Folienebene projiziert, wie sie bei Betrachtung auf dem elektronenmikroskopischen Bildschirm wiedergegeben werden. Manche Gitterfehler fehlen auf Grund der vorher erwähnten ungünstigen Kontrastbedingungen.

3. Extraktionsabdrücke

(Abb. 1.5)

Extraktionsabdrücke sind eine Kombination der indirekten und der direkten Verfahren.

Mit dem Lack- oder Kohlenstofffilm werden kleine Teilchen (Karbide, Oxide, Sulfide u. a. Phasen) aus der Matrix gezogen und liegen dann im Abdruck mehr oder weniger zahlreich eingebettet vor. Die Menge der extrahierten Teilchen hängt von den Auflösungsbedingungen der Teilchen und der Matrix in der Ätzlösung, von der Größe der Teilchen, ihrer Orientierung usw. ab.

Die extrahierte Menge wird selten dem wirklichen Wert entsprechen. Auch ist die Lage der Teilchen auf der Folie nicht immer identisch mit der Lage im Schliff (Abb. 1.5 bei A).

Der Vorteil eines Extraktionsabdruckes liegt in der Möglichkeit einer Identifizierung der Teilchen mittels Elektronenbeugung, da die Beeinflussung durch die weitaus überwiegende Menge vorhandener Matrix bei der Beugung fehlt.

Diese wenigen Vorbemerkungen sollen das Verständnis der folgenden Gefügeabbildungen erleichtern.

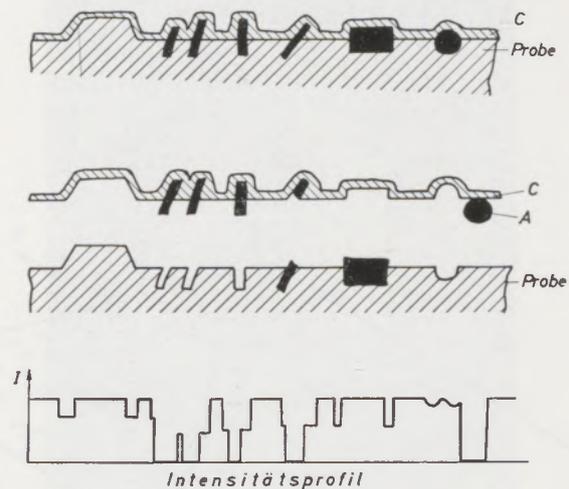


Abb. 1.5

Extraktionsabdruck

LEGENDE

Ä	Ätzgrübchen	RA	Restaustenit
B	Biegelinien	SK	Subkorngrenze
b	Dickeninterferenz	SK _k	Subkorngrenze (Kippkorngrenze)
C	Kohlefilm	SP	Spannungsfelder
BR	Bedampfungsrichtung	ST	Stapelfehler
Elmi	Abb. im Elektronenmikroskop	TR	Troostit
Ex	Extrahierte Teilchen	UZW	untere Zwischenstufe
F	Ferrit des Perlitkornes	V	Versetzungen
K, K ₁ , K ₂ , K ₃	Ferritkörner	V _g	Versetzungen an Grenzflächen
Ka	Karbide	V _{g_e}	Versetzungen in Gleitbändern
KF	Korngrenzenferrit	V _{K_i}	Versetzungen im Korninneren
Kg	Korngrenze	V _{K_g}	Versetzungen in Korngrenzen
KGZ	Korngrenzenzementit	V _{RA}	Versetzungen in Restaustenit
KR	Kratzspuren	V _T	Teilversetzung
L	Löcher in Lackfolie	V _Z	Versetzungsanhäufungen in Zellenform
LF	Lackfilm	ZF	Zementitfilme
Limi	Abb. im Lichtmikroskop	Zg	Zwillinge
LR	Lackreste	ZK	Zementitkugel
LRS	Lackrisse	ZL	Zementitlamelle
M	Martensit	ZP	Zementitplatten (flach liegende Zementitlamellen)
MA	angelassener Martensit	ZW	Zwischenstufe
PK	Perlitkorn		
PP	Perlitpakete		

FERRIT (0,04 % C)

Limi

Reiner Ferrit mit unterschiedlicher Korngröße (ca. 10 bis 200 μm). Die Körner sind wegen ihrer unterschiedlichen kristallographischen Orientierung zur Schliifoberfläche durch die jeweilige Ätzmethode (z. B. Ätzlösungen oder auch Abtragung durch Ionenbeschuß) verschieden stark abgetragen. Die Korngrenzen erscheinen daher stark im Relief.



Abb. 2.1

3 % alkoholische HNO_3 -Ätzung

C-Abdruck

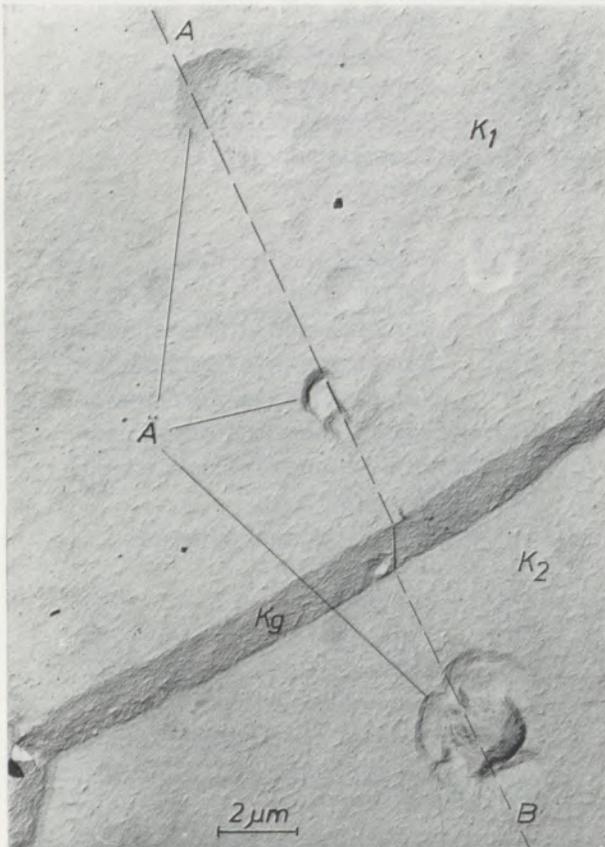
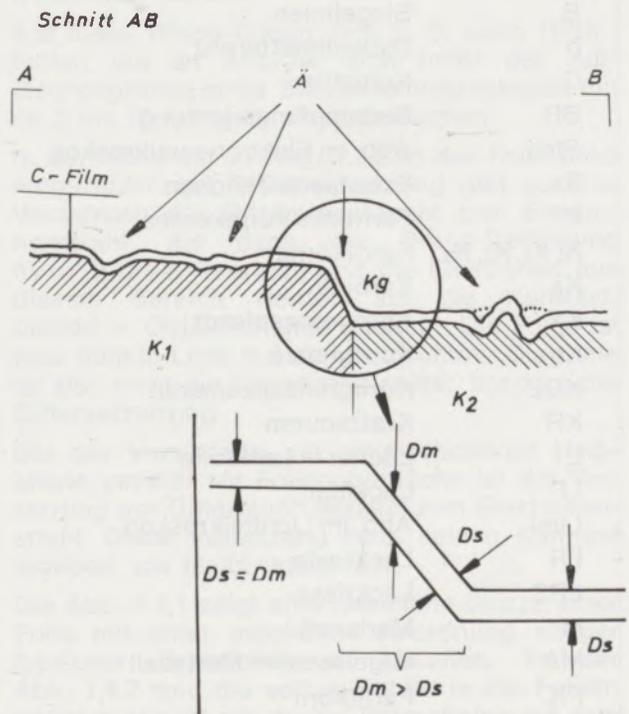


Abb. 2.2 Ionenätzung

Elmi

Prinzipskizze zu 2.2

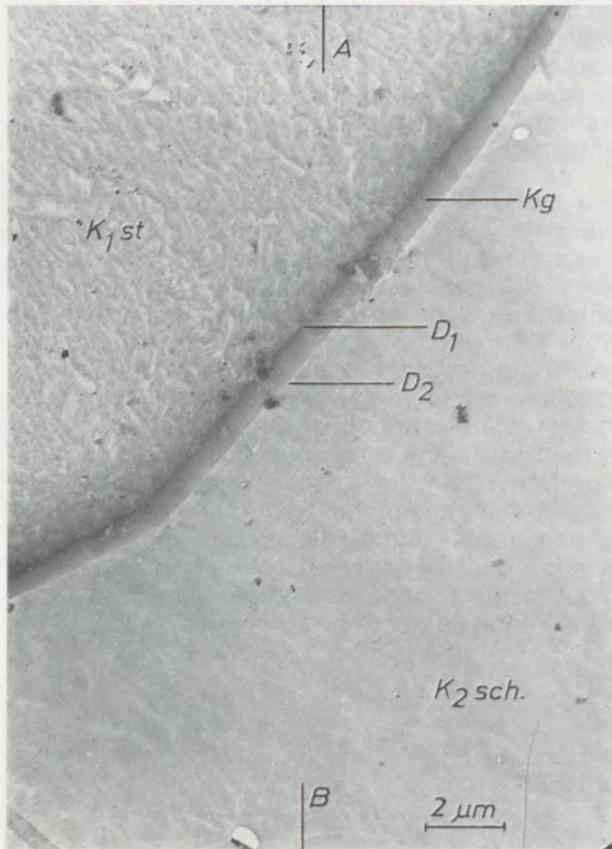


Die Korngrenze in Abb. 2.2 erscheint dunkler, weil bei Kg die Massendicke D_m größer ist als die Schichtdicke D_s .

FERRIT (0,04 % C)

Elmi

Lackabdruck



Räumliches Schema zweier benachbarter Körner zu Abb. 2.3

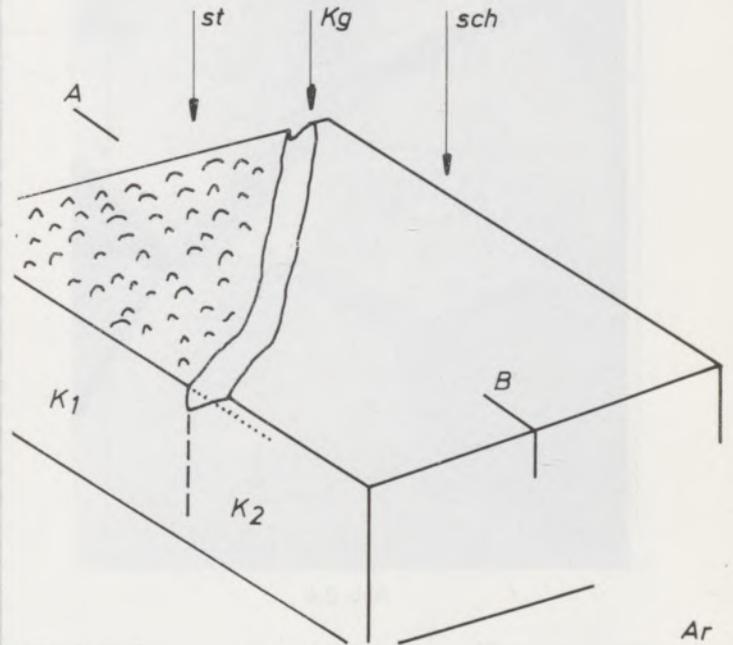
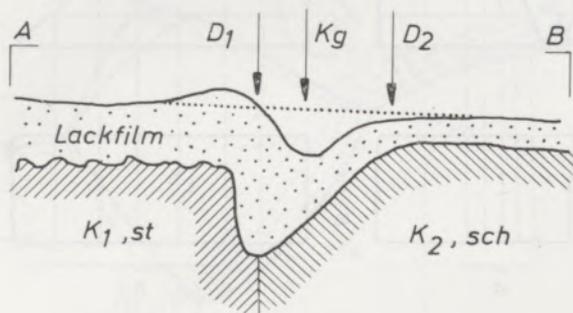


Abb. 2.3

Prinzipskizze

Schnitt A B



- st starker Ätzangriff
- sch schwacher Ätzangriff
- D1, D2 Bereiche verschiedener Schichtdicke des Lackfilms
- K1, K2 Ferritkörner
- Kg Korngrenze
- Ä Ätzgrübchen

Ein ungleichmäßiges Verfließen des Lackes bringt bei D2 eine Verminderung der Filmdicke, was sich in der Aufnahme in einem hellen Saum zeigt.

Bei D1 ergibt die größere Filmdicke eine geringere Transparenz und damit dunkle Bereiche.

Vielfach treten bei Lackfilmen Risse auf (siehe Abb. 2.3, im Bereich der Buchstaben B und D2 feine Risse), die auf örtliche Spannungen im Lackfilm zurückzuführen sind.

FERRIT (0,04 % C)

Elmi

Foliendurchstrahlung

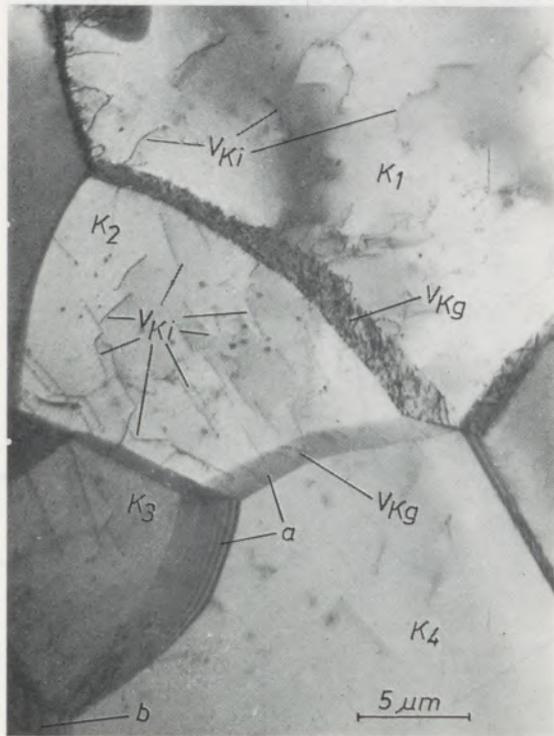


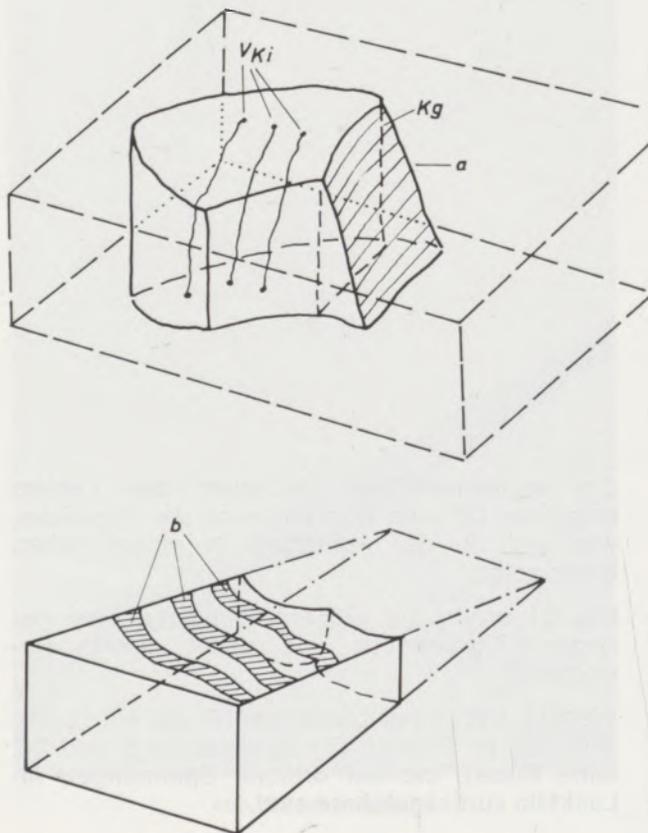
Abb. 2.4

Die Ferritkörner liegen bei der üblichen Foliendicke von einigen Hundert μm meist als plattenförmige Schnitte vor. Dadurch sind auch die Versetzungen aus ihrem Verband im ehemaligen Korn gerissen. Das Bild muß daher nicht der wahren ursprünglichen Versetzungsanordnung entsprechen.

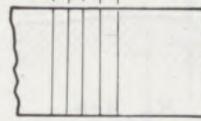
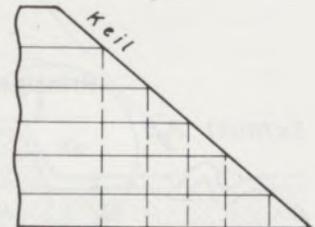
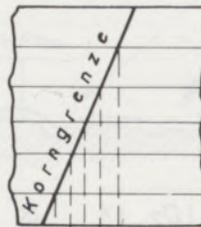
Die elektrolytische Abtragung ergibt selten planparallele Folien, was sich oftmals in Interferenzstreifen äußert. In gleicher Weise ergeben auch die zur Folienoberfläche geneigten Flächen, wie Korngrenzen, Stapelfehler usw. (siehe Abb. 1.4.1 und 1.4.2), durch periodisch oszillierende Interferenz des abgelenkten Elektronenstrahles mit dem durchgehenden Elektronenstrahl parallellaufende Streifen. Die unterschiedliche Helligkeit einzelner Körner oder Kornbereiche wird durch verschiedene Beugungsbedingungen beim Durchgang des Elektronenstrahls durch die Folie hervorgerufen. Wegen der Transparenz der Folie ist es oft nicht möglich, ohne zusätzliche Analysen Ober- und Unterseite der Folie zu unterscheiden.

Prinzipskizze zu 2.4

Korn K_2 , stilisiert



Elektroneneinfallsrichtung



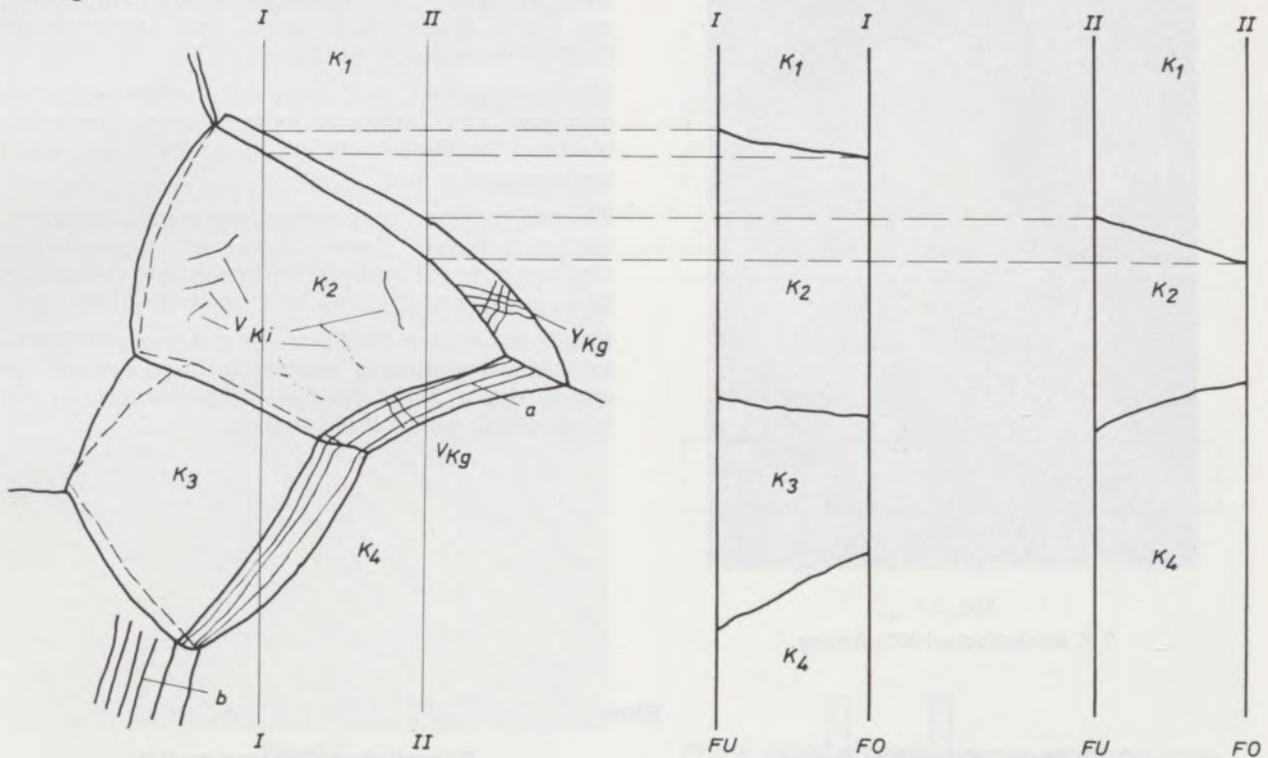
Bild

- V_{Ki} Beispiel von Versetzungen im Korninneren
- V_{Kg} Versetzungen in den Korngrenzen
- a Interferenzstreifen in den Korngrenzen
- b Interferenzstreifen am keilförmigen Kornrand (= Dickenlinie)
- FO Folienoberseite
- FU Folienunterseite
- Kg Korngrenze (Großwinkel-Korngrenze)
- K_1, K_2, K_3 Ferritkörner

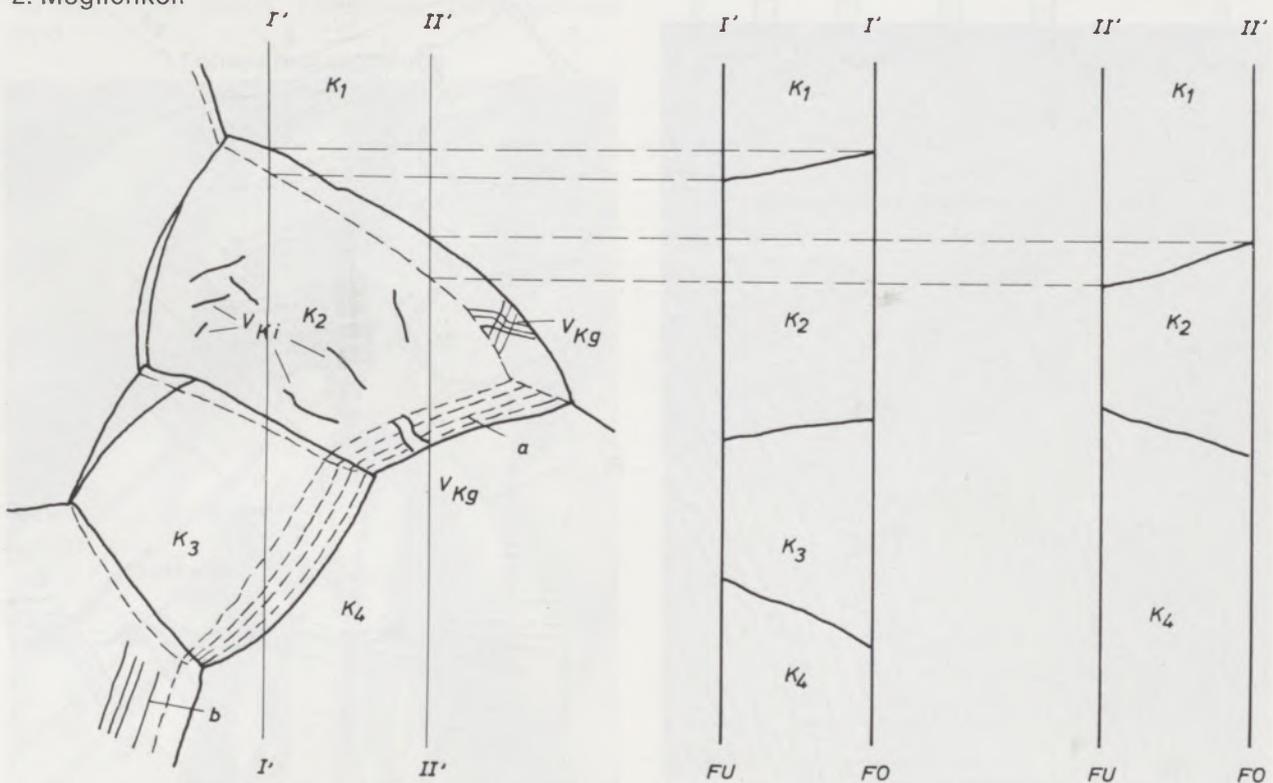
FERRIT

Deutung der Abb. 2.4

1. Möglichkeit



2. Möglichkeit



Durch eine Stereoaufnahme bzw. durch Dunkelfeldanalyse kann geklärt werden, was Ober- bzw. Unterseite ist.

Bei dickeren Folien gibt es manchmal durch inelastische Streuung auf der Unterseite geringeren Kontrast.

PERLIT (0,9 % C) lamellar

Limi



Abb. 3.1
3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Der in Abb. 3.1 gezeigte reine Perlit mit ca. 0,9 % C ist relativ grob und daher schon lichtmikroskopisch auflösbar.

Mit HNO₃ geätzt, wird der Ferrit stärker abgetragen als der Zementit. Die Zementitlamellen bleiben im Relief stehen, wodurch sie meist breiter erscheinen.

Ebenso ergeben unterschiedlich zur Schliffoberfläche geneigte Zementitlamellen geometrisch bedingt eine scheinbare Verbreiterung derselben bzw. eine Verringerung des Lamellenabstandes.

Ein derart grober Perlit ist vor allem in der Dünnsfoliendurchstrahlung schwierig darzustellen. Es wurde deshalb für die Folien durchstrahlung ein feiner Perlit gewählt (Abb. 3.4).

Elmi

C-Abdruck, chrombeschattet

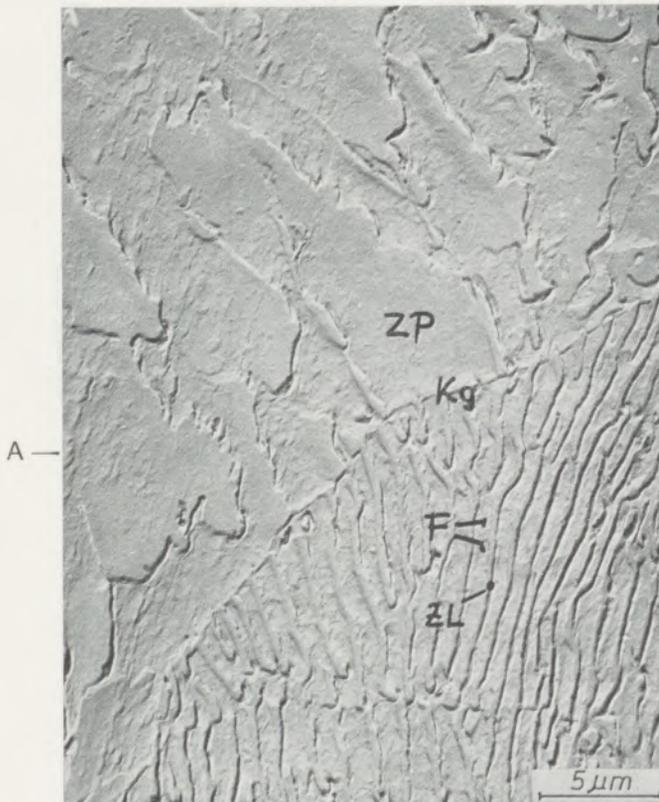
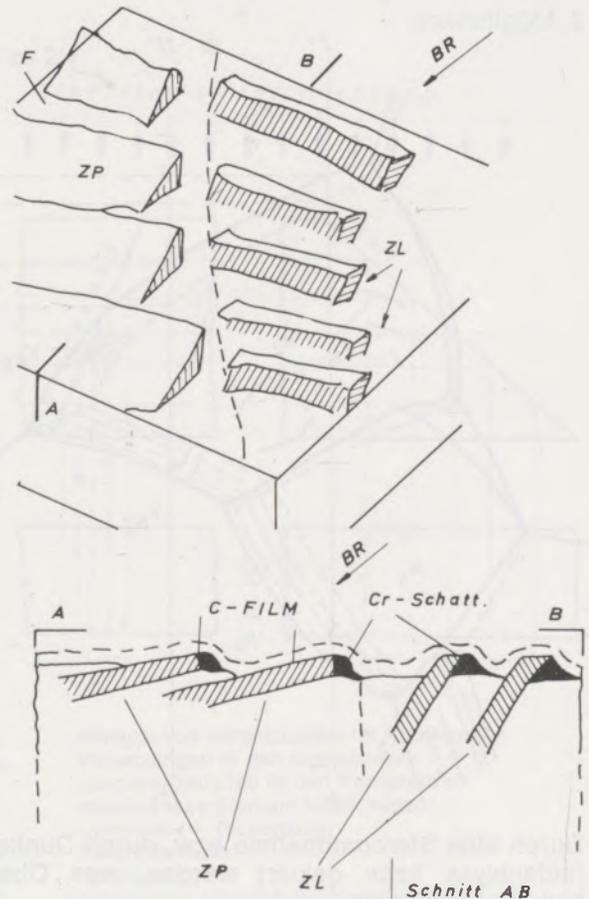


Abb. 3.2

Räumliches Schema zu 3.2



PERLIT
Elmi

Lackabdruck

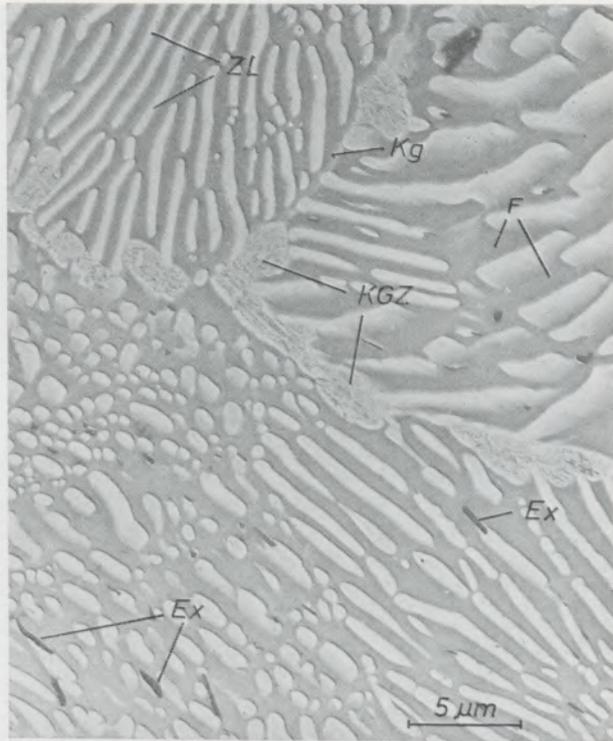


Abb. 3.3

Der Korngrenzenzementit zeigt vielfach eine Struktur, die durch Ätzeffekte hervorgerufen wird.

Foliendurchstrahlung

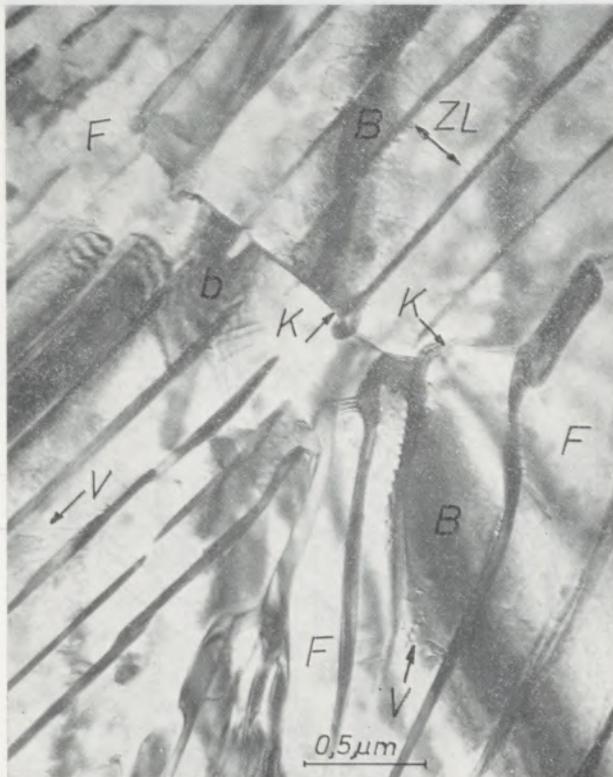
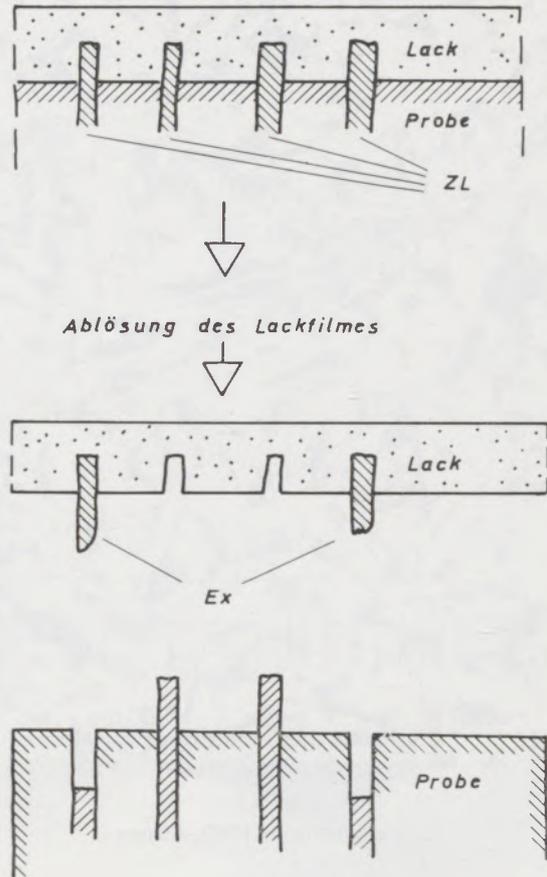
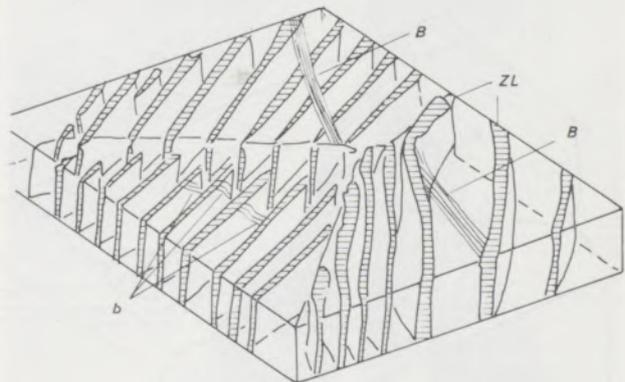


Abb. 3.4

Erklärung der Extraktionen in Abb. 3.3



Räumliches Schema zu Abb. 3.4



- F Ferrit des Perlits
- ZP flach gelagerte Zementitplatten
- Ex Extrahierte Zementiteilchen
- ZL Zementitlamelle
- Kg, K Korngrenze
- KGZ Korngrenzenzementit
- BR Bedampfungsrichtung
- B Biegelinie
- b Dickeninterferenz

FERRIT - PERLIT CK 45

Limi



Abb. 4.1
3% alkoholische HNO₃-Ätzung

Elmi

C-Abdruck, chrombeschattet

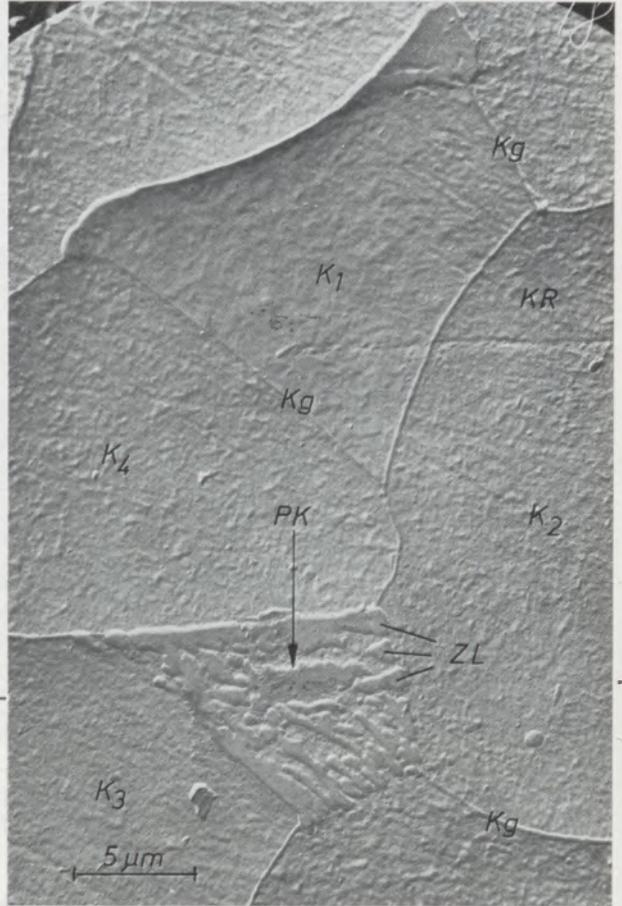
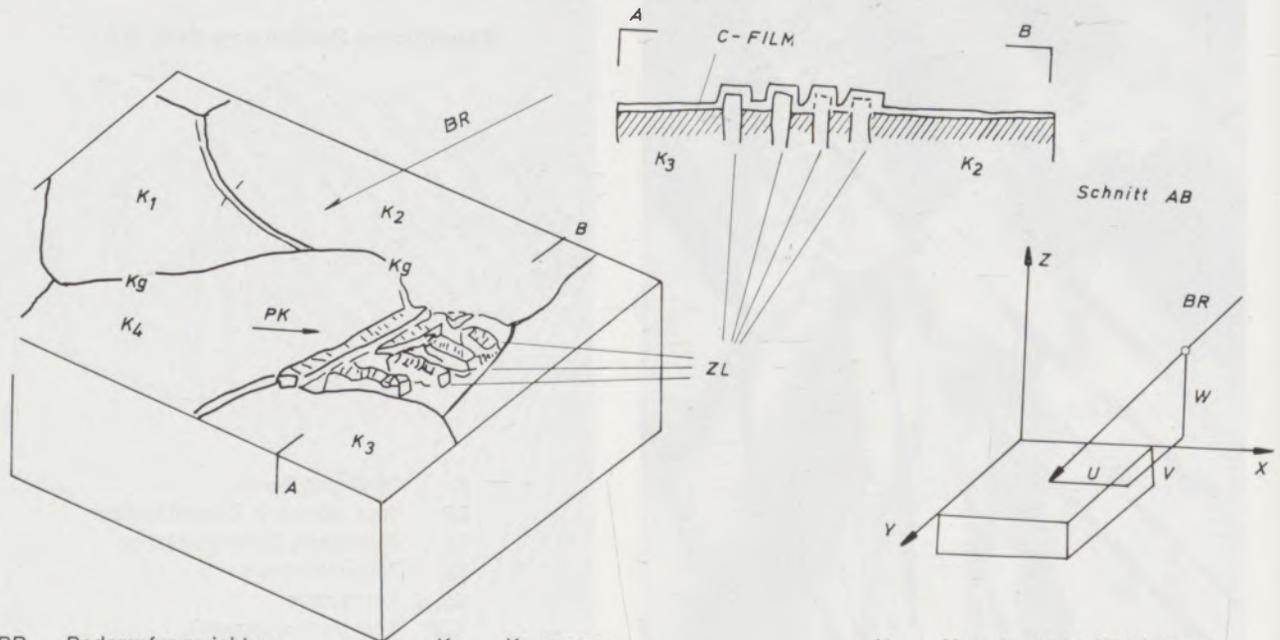


Abb. 4.2

Schemaskizze zu 4.2



BR Bedampfungsrichtung
Ex Extrahierte Teilchen
F Ferrit des Perlitkorns
K₁, K₂ Ferritkörner

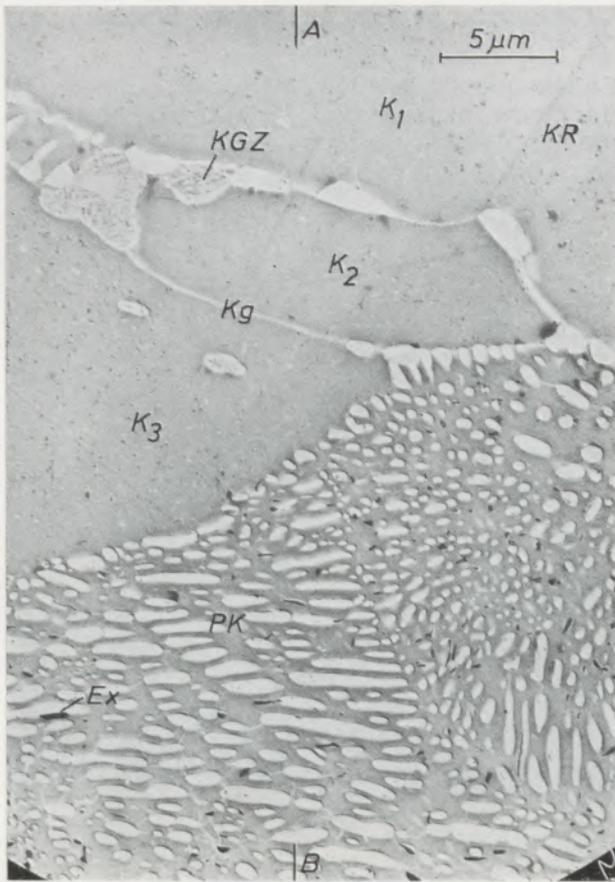
Kg Korngrenze
KGZ Korngrenzenzementit
KR Kratzspuren
PK Perlitkorn

V_{ki} Versetzung im Korninneren
ZL Zementitlamelle
LF Lackfilm

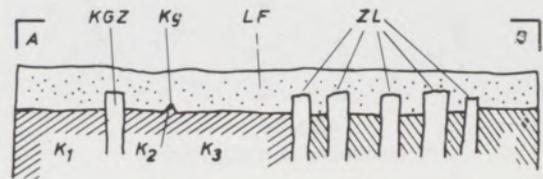
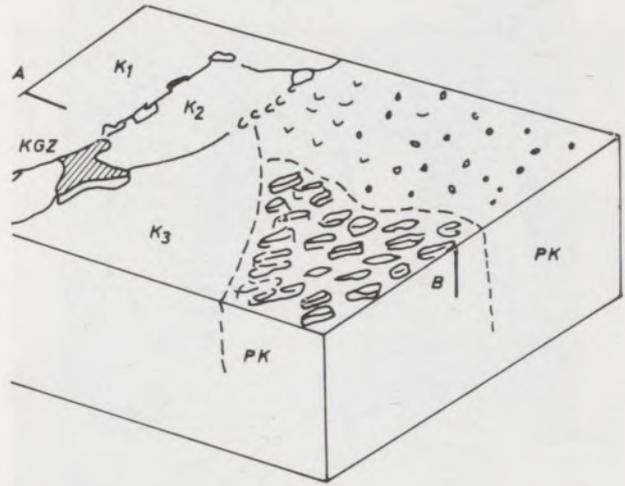
FERRIT - PERLIT CK 45

Elmi

Lackabdruck



Räumliches Schema zu 4.3



Schnitt AB

Foliendurchstrahlung

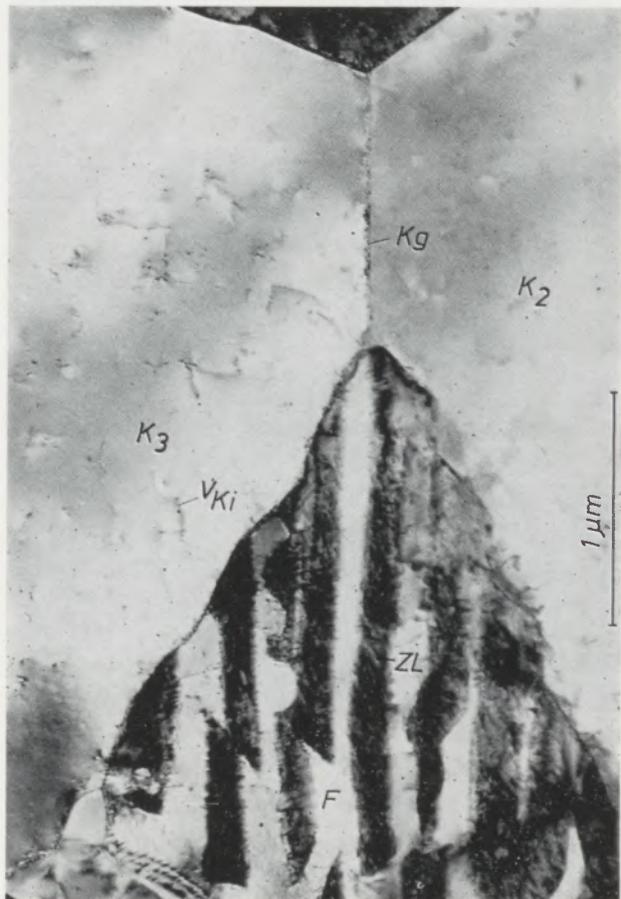
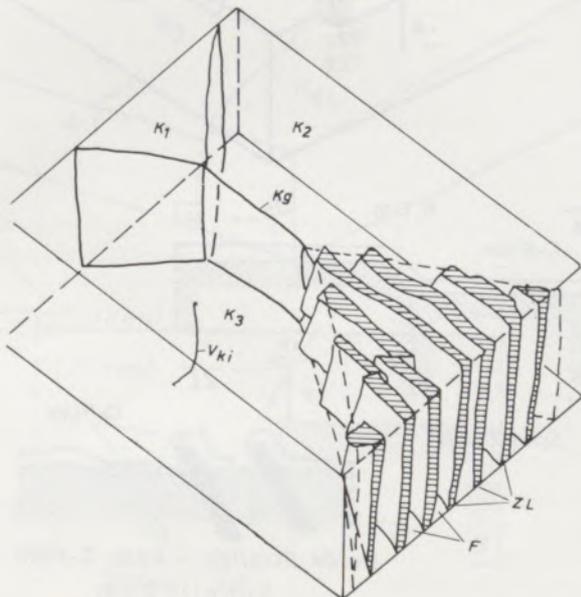


Abb. 4.4

Abb. 4.3

KGZ siehe auch Abb. 3.3

Räumliches Schema zu 4.4



WIDMANNSTÄTTENGEFÜGE (0,11 % C)

Limi

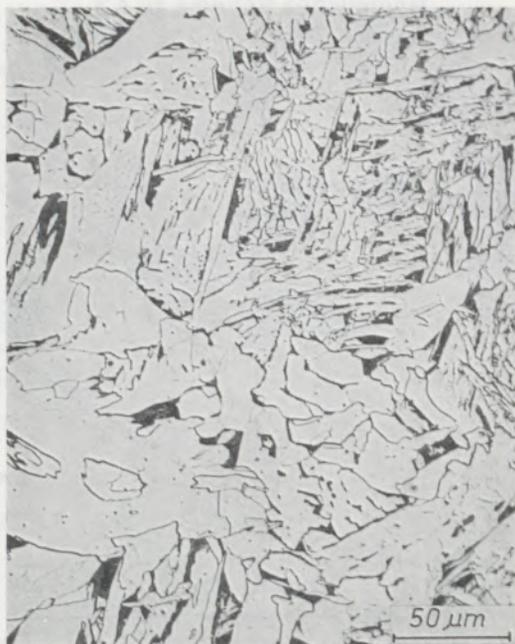


Abb. 5.1
3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Typische Widmannstättenanordnung des vor-eutektoiden Ferrits in einem Stahlguß mit ca. 0,11 % C.

Entsprechend den Abkühlungsbedingungen ist der Ferrit in bestimmten kristallographisch bedingten Winkeln ausgeschieden.

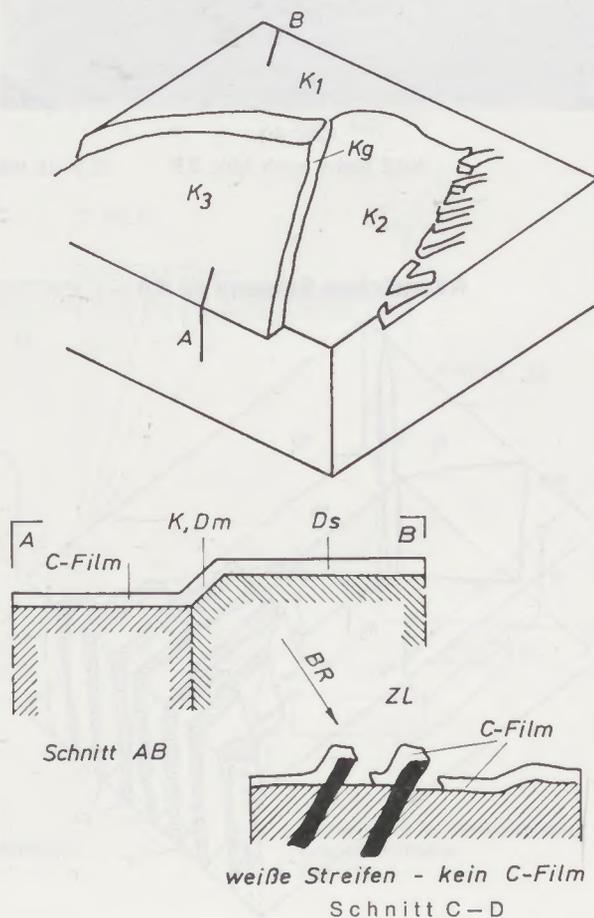
C-Abdruck



Abb. 5.2
Siehe Abb. 2.2 (Prinzip)

Elmi

Detailskizze aus 5.2



Dm Massendicke
Ds Schichtdicke

WIDMANNSTÄTTENGEFÜGE (0,11 % C)

Elmi

Lackabdruck

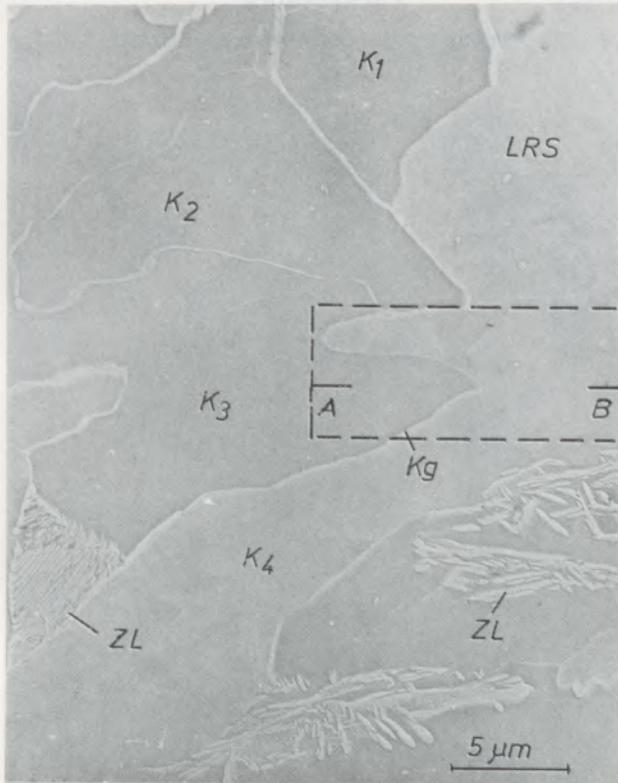


Abb. 5.3

Foliendurchstrahlung

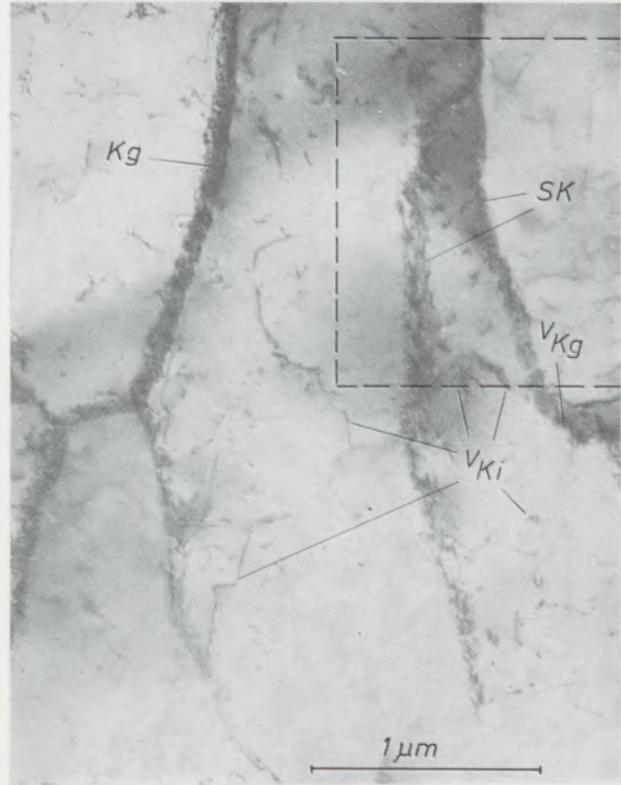
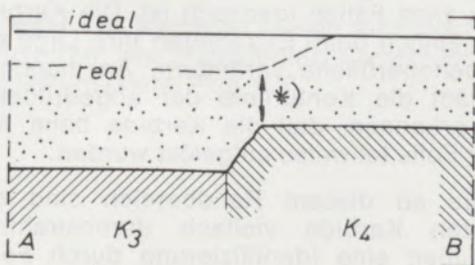
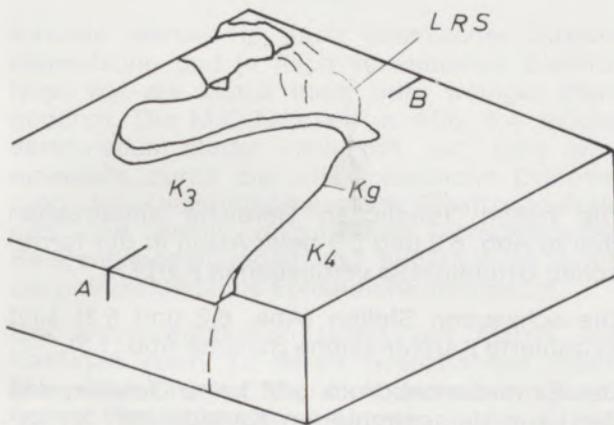


Abb. 5.4

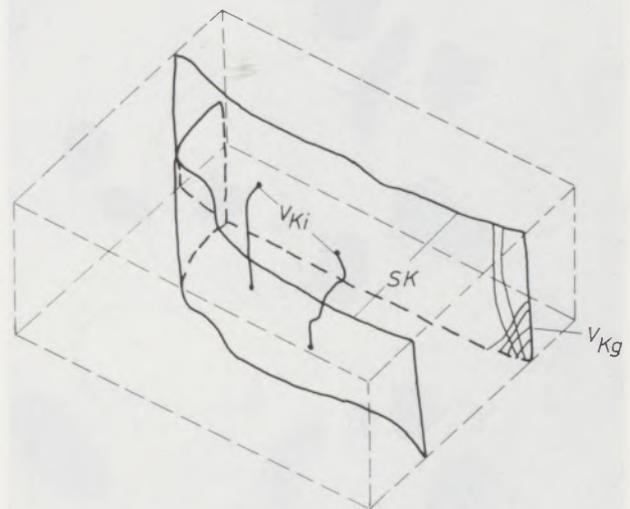
Detailskizze D zu 5.3



Schnitt AB

- BR Bedampfungsrichtung
- K₁, K₂ Ferritkörner
- Kg Korngrenze
- LRS Lackrisse

Detailskizze aus 5.4



*) Geringere Dicke, daher helle Korngrenze

- V_{Kg} Versetzungen an Korngrenzen
- V_{Ki} Versetzungen im Korninneren
- SK Subkorngrenzen
- ZL Zementitlamellen

KÖRNIGER ZEMENTIT 100 CV 6
Wärmebehandlung 990 °/30'/H₂O 680 °/15 h/Luft

Limi



Abb. 6.1
3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

C-Abdruck (Extraktion)

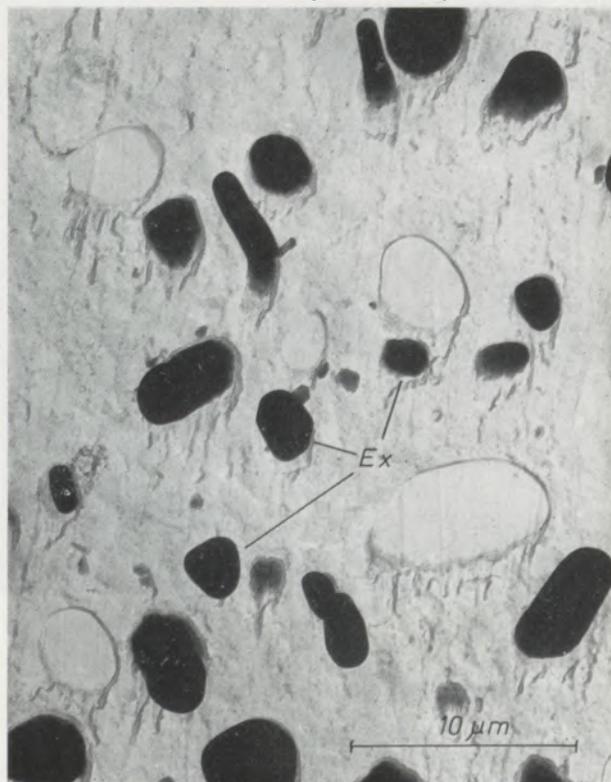


Abb. 6.3

Elmi

Lackabdruck

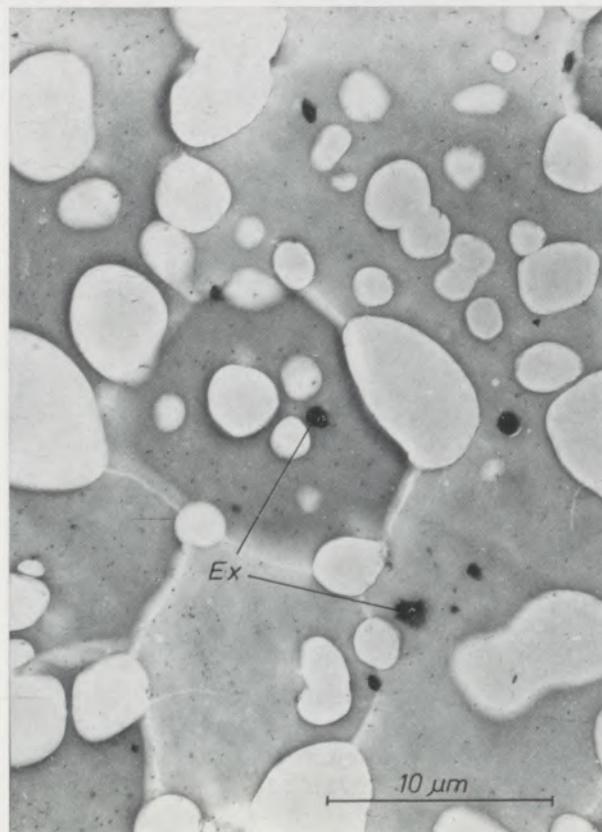


Abb. 6.2

Die hellen, rundlichen Bereiche entsprechen den in Abb. 6.2 und 6.3 beim Ätzen in der ferritischen Grundmasse verbliebenen Karbide.

Die schwarzen Stellen (Abb. 6.2 und 6.3) sind extrahierte Karbide (siehe Schema Abb. 1.5).

Der Extraktionsabdruck gibt keine Gewähr, daß die Lage der extrahierten Karbide mit der ursprünglichen Lage auf der geätzten Schliffoberfläche in allen Fällen identisch ist. Die Karbide können nämlich beim Extrahieren ihre Lage auf der Probenoberfläche verändern. An manchen Stellen läßt die Konturlinie der abgedrückten Karbide erkennen, daß die Karbide beim Ablösen der Folie teilweise aufgelöst wurden.

Besonders an diesem Randbereich sind die extrahierten Karbide vielfach durchstrahlbar und erlauben eine Identifizierung durch Feinbereichsbeugung.

KÖRNIGER ZEMENTIT

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 6.4

Foliendurchstrahlung

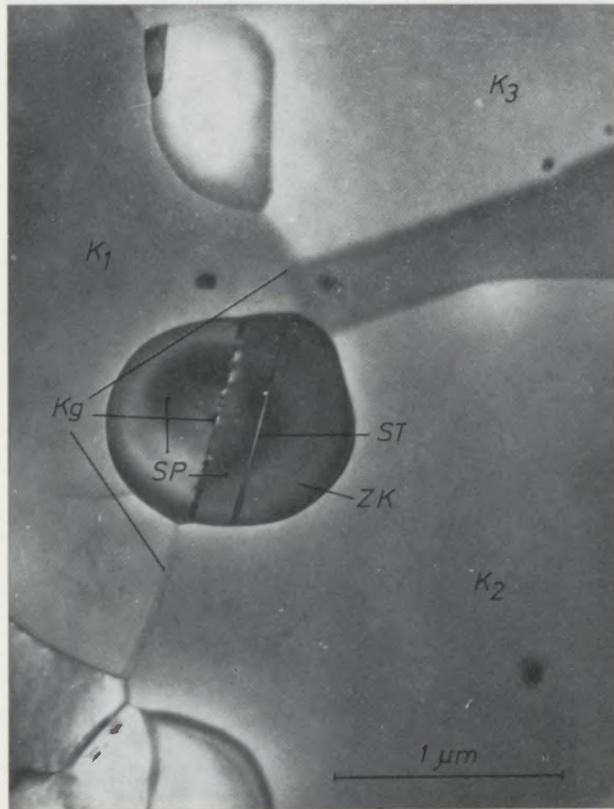


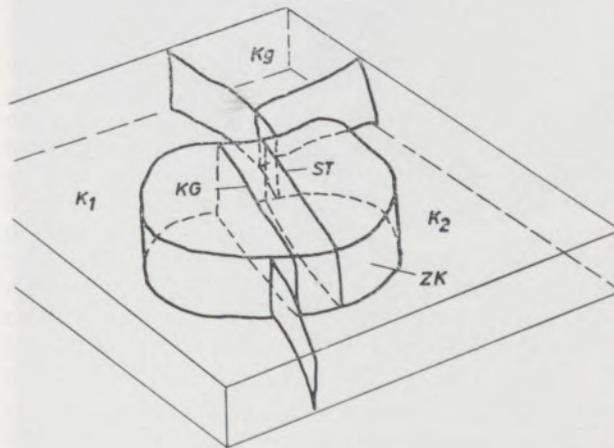
Abb. 6.5

Karbidе werden je nach chemischer Zusammensetzung und je nach verwendeten Elektrolyten wie die Matrix mehr oder weniger stark gedünnt. Die M_3C -Teilchen in Abb. 6.4 weisen verschieden starke Helligkeit auf. Dies wird einerseits durch die unterschiedliche Orientierung der Zementitkörner zum Elektronenstrahl und den damit verbundenen verschiedenen Beugungsbedingungen und andererseits durch die unterschiedliche Foliendicke verursacht.

Die unterschiedlichen Gitter von Matrix und Karbiden rufen an deren Grenzflächen Spannungsfelder hervor, was sich vielfach in zusätzlichen Versetzungsanhäufungen an der Grenzfläche Karbid-Matrix äußert.

In manchen Karbiden lassen sich auch Fehlerstrukturen, wie Stapelfehler, Versetzungen usw., feststellen (siehe Abb. 6.5).

Detailskizze aus 6.5



- Ex Extrahierte Teilchen
- K_1, K_n Ferritkörner
- Kg Korngrenze
- SP Spannungsfelder
- ST Stapelfehler
- V_g Versetzungen an Grenzflächen
- V_{ki} Versetzungen im Korninneren
- ZK Zementitkugel

KORNGRENZENZEMENTIT (ca. 0,1% C)

Limi

Elmi, C-Abdruck



Abb. 7.1

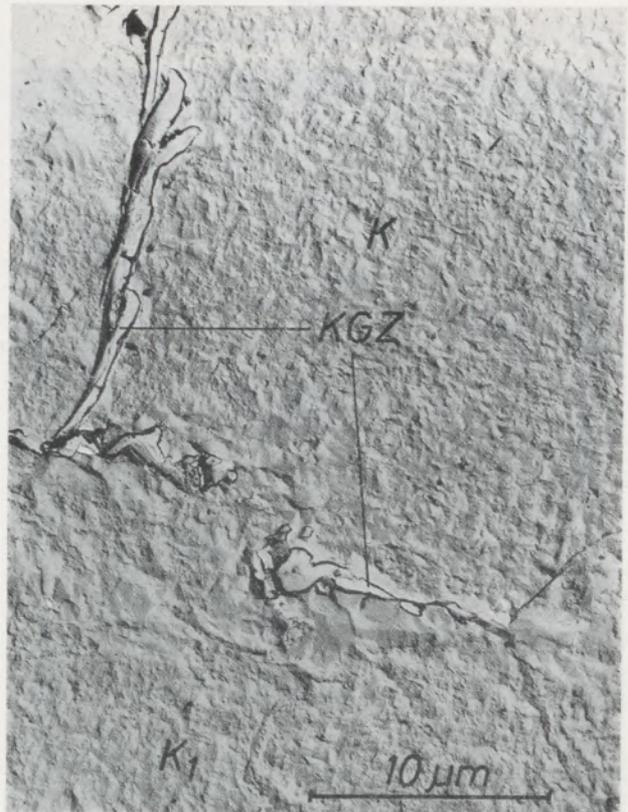
3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Abb. 7.2

Lackabdruck

Foliendurchstrahlung

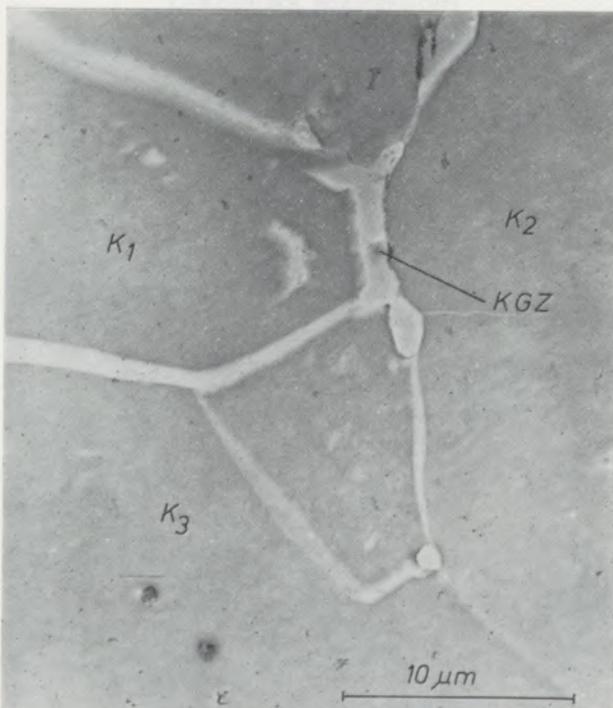


Abb. 7.3



Abb. 7.4

K, K₁ Ferritkörner
 KGZ Korngrenzenzementit
 V_g Versetzungen an Grenzflächen
 V_{ki} Versetzungen im Korninneren
 V_T Teilversetzung

Z_g Zwilling
 ST Stapelfehler
 ZL Zementitlamelle mit Streifenkontrast
 V_{ge} Versetzungen in Gleitbändern

AUSTENITE
Elmi
Foliendurchstrahlung

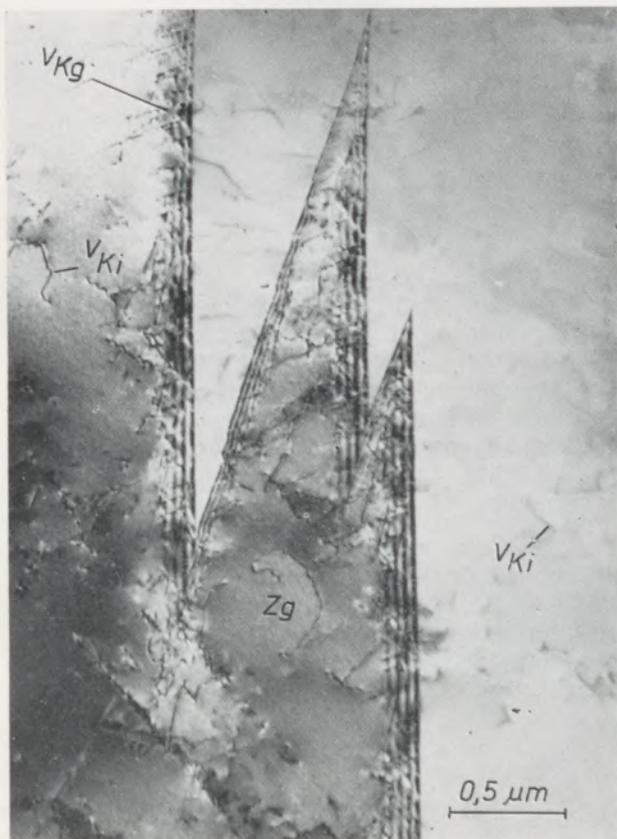


Abb. 8.1
18/8 Stahl

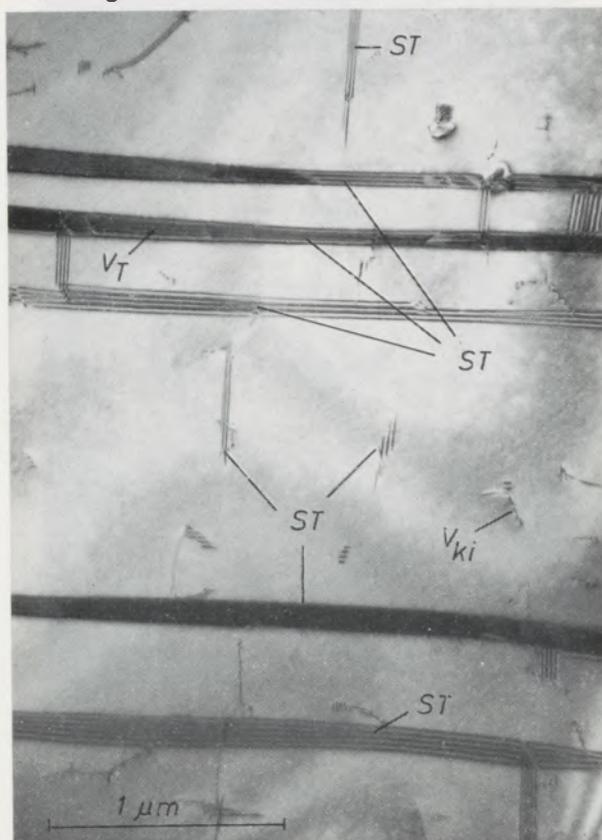


Abb. 8.2
Stahl mit 23 % Ni, 12 % Cr, 5 % Co

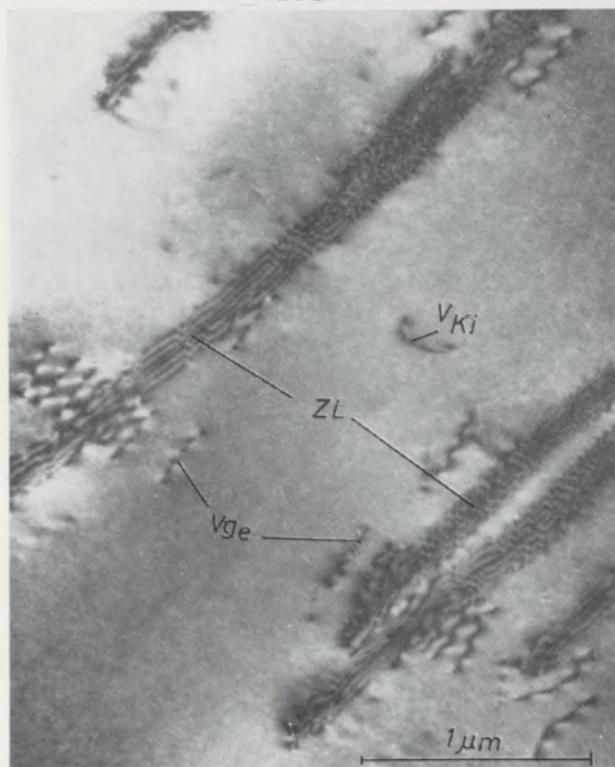


Abb. 8.3
Stahl mit 1,1 % C, 5 % Cr

Nachdem der Austenit im Abdruck keinerlei Besonderheiten zeigt, wurde auf eine Wiedergabe verzichtet.

In der Abb. 8.1 ist das Versetzungsnetzwerk in einer Zwillingsgrenze zu erkennen. Die meisten Austenite haben eine niedere Stapelfehlerenergie. Die Folge ist eine Aufspaltung der Versetzungen. Zwischen den aufgespaltenen Teil = Halbversetzungen befinden sich Stapelfehler, die durch einen deutlichen Streifenkontrast gekennzeichnet sind (siehe Abb. 1.4). In der Abb. 8.2 liegen mehrere Stapelfehler direkt nebeneinander, so daß der Streifenkontrast teilweise durch Interferenz verstärkt oder vermindert wird.

Bei entsprechender Lage der Stapelfehler kann auch Auslöschung der Interferenzstreifen auftreten.

In der Abb. 8.3 laufen Versetzungen in einem für flächenzentrierte Metalle typischen Gleitband durch ganz dünne Zementitlamellen. Überall dort, wo Versetzungen oder andere Gitterstörungen in Wechselwirkung mit dem parallelen Streifenkontrast der dünnen Zementitlamellen treten, ist der Streifenkontrast gestört.

TROOSTIT (0,6 % C)
Wärmebehandlung 900°/50°C pro sec

Limi

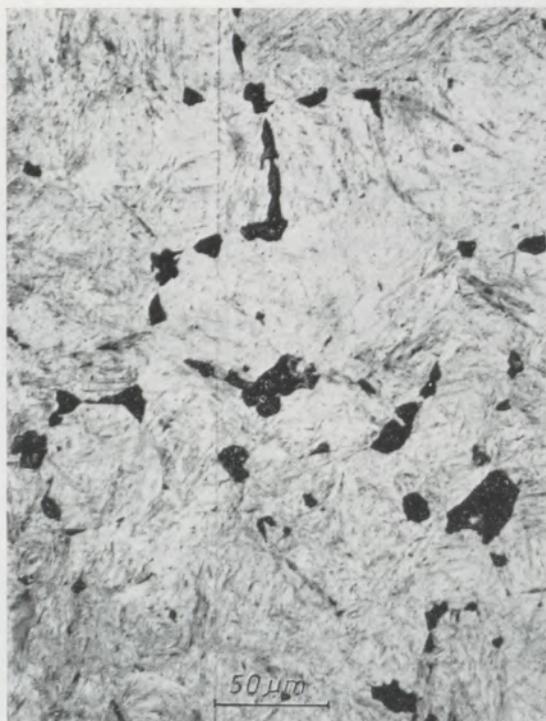


Abb. 9.1
3 % HNO₃-Ätzung

Elmi, C-Abdruck
(Extraktionsabdruck)



Abb. 9.2

Der Troostit wird lichtmikroskopisch in seiner Feinstruktur nicht mehr aufgelöst. Häufig kristallisiert er auf Grund von Keimwirkungen an den ehemaligen Austenitkorn Grenzen. Die Matrix ist meistens Martensit oder Zwischenstufe oder auch ein Gemenge dieser Gefügearten. In der Abb. 9.1 handelt es sich um Martensit mit Zwischenstufe.

Die für die elektronenmikroskopischen Abdrücke optimale Ätzung ist schwierig zu erreichen. Bei Ätzzeiten, welche die Martensitstruktur erkennen lassen, ist der Perlit des Troostits meistens überätzt und für Abdrücke ungeeignet.

In der Abb. 9.2 ist der feinlamellare perlitische Aufbau der Troostitkörner deutlich zu erkennen. Die Zementitlamellen liegen paketweise überwiegend in radialer Richtung angeordnet. Viele der feinen Zementitlamellen wurden beim Ablösen extrahiert.

Die Ätzung hat nicht ausgereicht, auch die Matrix aus Martensit und Zwischenstufe aufzulösen.

In der Abb. 9.3 sind beim Lackabdruck verschiedentlich Lackreste zwischen den Zementitlamellen des Perlits hängengeblieben und täuschen Extraktionen vor. Weiters sind auch Löcher im Lackfilm zwischen den Zementitlamellen zu erkennen. Die Ätzung war etwas stärker als in Abb. 9.2, die Struktur der Zwischenstufe ist bereits zu sehen. Teilweise wurden feine Karbide extrahiert, doch sind diese bei einer Vergrößerung wie in Abb. 9.3 kaum auflösbar.

TROOSTIT (ca. 0,6 % C)

Elmi

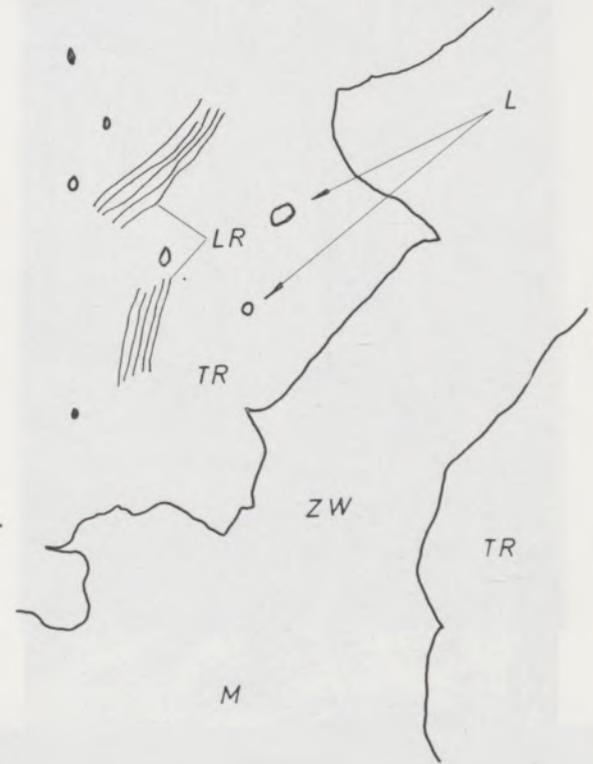
Lackabdruck



Abb. 9.3

Prinzipiskizze zu 9.3

Helle Kreise sind Löcher im Lack; keine kugeligen Karbide



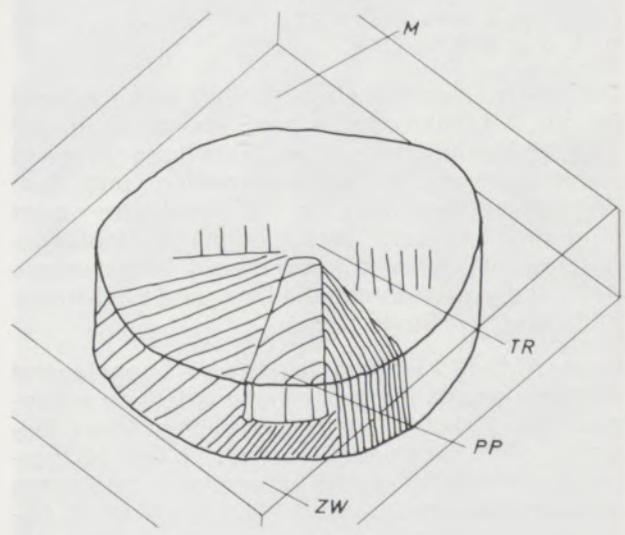
Foliendurchstrahlung



Abb. 9.4

Detailskizze aus 9.4

Pakete mit Lamellenstruktur übereinanderliegend



- LR Lackreste (dunkle Punkte)
- L Löcher
- TR Troostit
- M Martensit
- ZW Zwischenstufe
- PP Perlitpakete

OBERE ZWISCHENSTUFE (bis 0,3 % C)
Stahl mit 0,19 % C, Wärmebehandlung 920 °/5'/Luft

Limi



Abb. 10.1

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Elmi, C-Abdruck

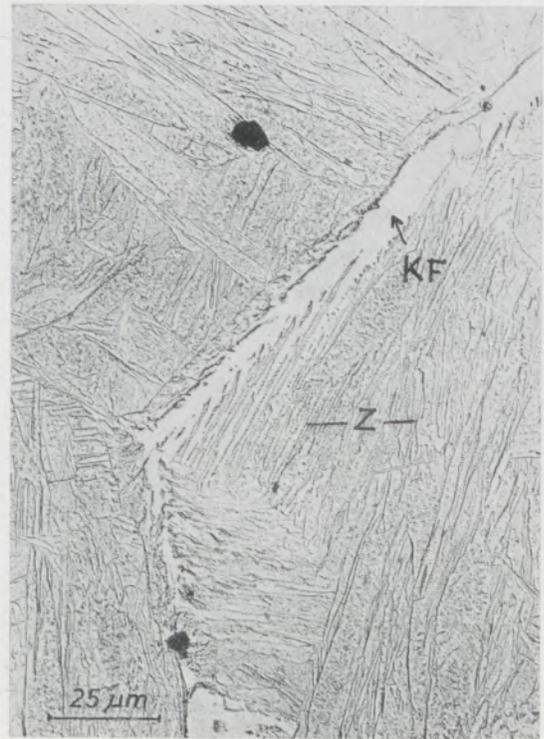


Abb. 10.2

Obere Zwischenstufe
bis ca. 0,3 % C

Die obere Zwischenstufe (Bainit) weist sowohl in der lichtmikroskopischen, als auch in der elektronenmikroskopischen Abbildung je nach Kohlenstoffgehalt, Begleitelementen und Entstehungsbedingungen, z. B. isotherm oder kontinuierlich, sehr verschiedene Ausbildungsformen auf. (Es wird noch darauf hingewiesen, daß bei den Aufnahmen die Limi- und Elmi-Bilder nicht dieselbe Stelle zeigen.)

In der Abb. 10.1 ist eine paketweise, überwiegend parallele Ausrichtung der Ferritnadeln zu erkennen. Die Pakete liegen entsprechend der Bildung der Ferritnadeln durch einen Schermechanismus in kristallographisch bedingten Winkeln zueinander. Abb. 10.2 zeigt im C-Abdruck, daß vielfach parallel zur Längsachse der Ferritnadeln extrahierte Zementitausscheidungen vorhanden sind. Diese erscheinen in der Abb. 10.2 als dunkle Linien. Durch Beugungsuntersuchungen sind die extrahierten Nadeln als Zementit identifizierbar. Es ist im wesentlichen kein Unterschied zu Martensit mit niedri-

gem C-Gehalt (siehe Abb. 13.1 bis 13.3). (Es wird deshalb hier auf die Wiedergabe einer Foliendurchstrahlung verzichtet.) Bei niedrigen C-Gehalten und speziellen Legierungen kann der Zwischenstufen-Zementit körnig ausgebildet sein.

Obere Zwischenstufe
mit über 0,3 % C

Bei Stählen mit höherem C-Gehalt ist die nadelartige Struktur des Ferrits nicht immer ausgeprägt. Die Karbide liegen wesentlich enger und häufig ebenfalls langgestreckt zwischen den Ferritnadeln. In manchen Orientierungen sind die Strukturen perlitähnlich (Abbildung 10.4). Die Abb. 10.5 zeigt im Lackabdruck eine andere Schnitttrichtung mit reinem Zwischenstufengefüge.

Die Abb. 10.6 – Foliendurchstrahlung – zeigt eine in der oberen Zwischenstufe häufig auftretende perlitähnliche Zementitausbildung. Im Ferrit zwischen diesen Zementitlamellen ist eine – hier nicht auflösbare – starke Versetzungsanhäufung festzustellen.

OBERE ZWISCHENSTUFE (über 0,3 % C)
Stahl mit 0,6 % C, Wärmebehandlung 920°/15'/350°/1'/Wasser

Limi



Abb. 10.3

HNO₃-Ätzung

C-Abdruck

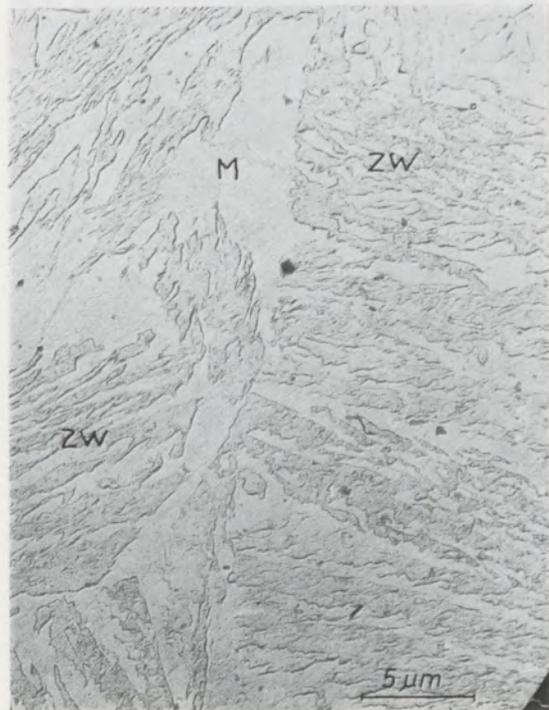


Abb. 10.4

Lackabdruck

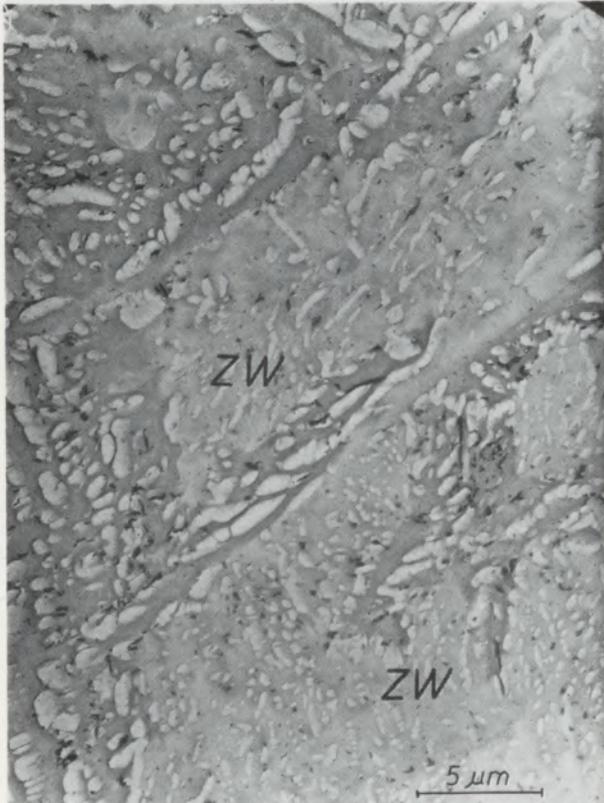


Abb. 10.5

Foliendurchstrahlung



Abb. 10.6

KF	Korngrenzenferrit	ZW	Zwischenstufe
M	Martensit	Z	Zementit

Die hellen Bereiche in Abb. 10.5 sind Abdrücke von Zementitteilchen

UNTERE ZWISCHENSTUFE

Stahl (CK 67) 0,78 % C, Wärmebehandlung 850 °/12'/270 °/H₂O

Limi



Abb. 11.1

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Bei niedrigen Temperaturen des bainitischen Umwandlungsbereiches entsteht die Untere Zwischenstufe. Ihre Ausbildungsform ist nicht wesentlich vom Kohlenstoffgehalt abhängig, lediglich die Menge der Zementitausscheidungen in den Ferritnadeln nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt zu.

Wie in Abb. 11.2 und 11.3 zu erkennen ist, entstehen die Karbide als feine, nahezu parallele Plättchen oder Stäbchen in bestimmten Winkeln zur Längsachse der Ferritplatten. Die Untere Zwischenstufe tritt vielfach mit Oberer Zwischenstufe, Martensit und auch mitunter Restaustenit gemeinsam auf. Eine Unterscheidung ist lichtmikroskopisch manchmal schwierig, elektronenmikroskopisch aber jederzeit möglich. In Abb. 11.2, 11.3 und 12.4 ist mit Bez. UZW deutlich die Untere Zwischenstufe vom nichtangelassenen Martensit zu unterscheiden. Es ist aber auch im Elmi nicht ohne weiteres möglich, die Untere Zwischenstufe von angelassenem höher gekohltem Martensit zu unterscheiden. Zwischen dem MA in Abb. 12.3 und der Unteren Zwischenstufe UZW in Abb. 11.3 und 12.4 besteht praktisch kein Unterschied. Eine Unterscheidung ist dann nur über die Bestimmung der kristallographischen Orientierungsbeziehungen möglich.

C-Abdruck (Ausziehdruck)

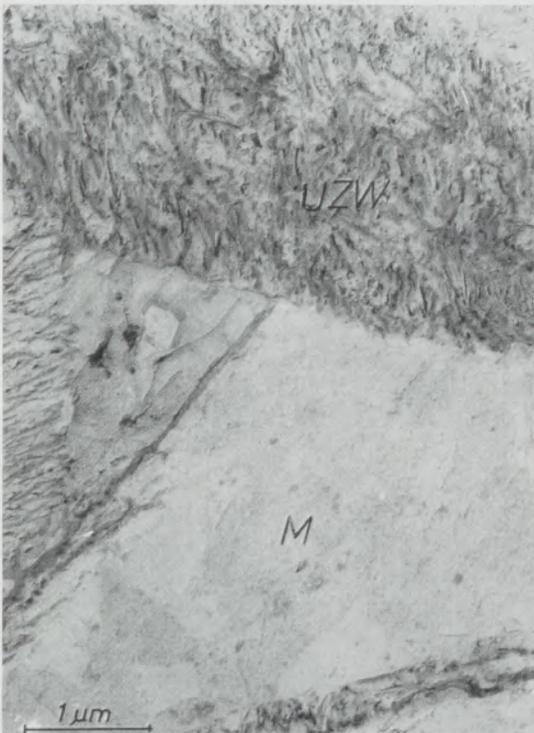


Abb. 11.2

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 11.3

VERGLEICH ANGELASSENER MARTENSIT MIT UNTERER ZWISCHENSTUFE

Limi
Angelassener Martensit

0,86 % C

Limi
Untere Zwischenstufe

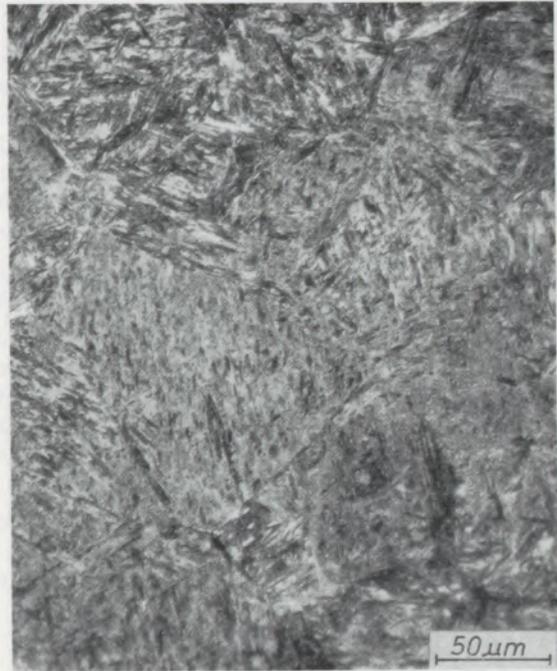


Abb. 12.1
HNO₃-Ätzung

Abb. 12.2
HNO₃-Ätzung

Foliendurchstrahlung

Foliendurchstrahlung

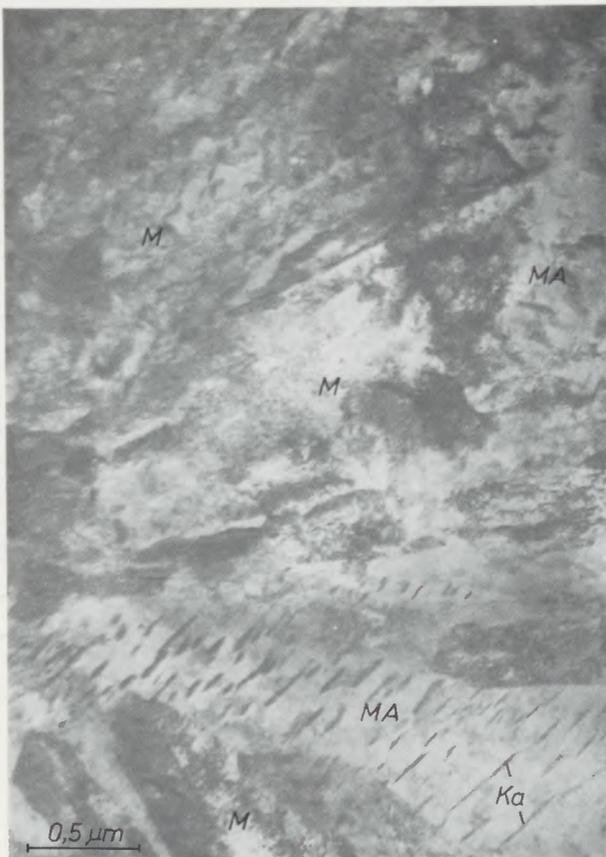


Abb. 12.3

Abb. 12.4

Ka Karbide
M Martensit

MA Angelassener Martensit
UZW Untere Zwischenstufe

MARTENSIT MIT NIEDRIGEM C-GEHALT

Stahl mit 0,23 % C 920 °/30'/H₂O

(lath martensite) *

Limi

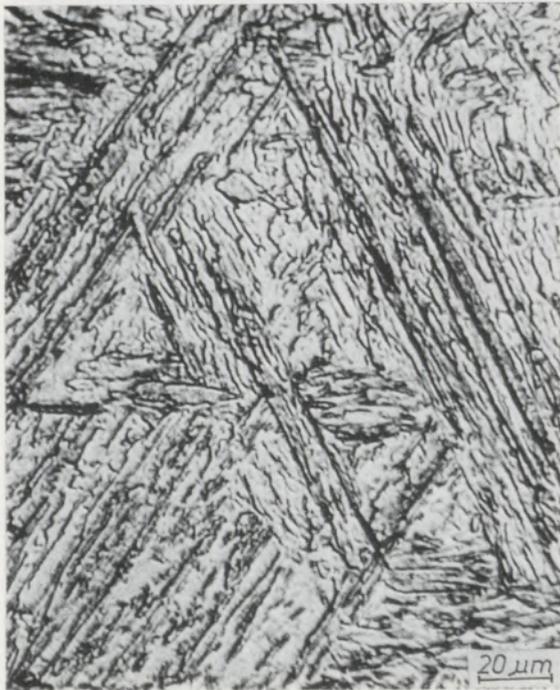


Abb. 13.1

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Der Martensit mit niedrigem C-Gehalt ätzt sich leicht an, da bis zu etwa 0,3 bis 0,4 % C die Martensitbildungstemperatur über 200 °C liegt und sich daher der Zementit durch Selbstanlassen des Martensits ausscheidet. Charakteristisch ist die parallele Ausrichtung der Martensitnadeln mit bevorzugten Winkeln zueinander. (Entspricht lath Martensite.)

Die Abb. 13.2 und 13.3 zeigen, daß die Karbide entweder im Inneren oder, wie vor allem in Abb. 13.3, großteils als Film zwischen den Ferritplatten ausgeschieden werden (Beugung).

Unterschiedlich zum vortektoiden Ferrit (siehe Abb. 5.4) haben die Ferritnadeln eine sehr hohe Versetzungsdichte.

Zwillinge werden nicht beobachtet.

Wesentliche Unterschiede zur Oberen Zwischenstufe mit niedrigem C-Gehalt sind nicht vorhanden (siehe Abb. 10.1 und 10.2), wie ein Vergleich mit Abb. 10.2 unter Berücksichtigung des Maßstabes zeigt.

* Oftmals nicht ganz sinngemäß „massiv martensite“ bezeichnet.

C-Abdruck (Ausziehabdruck)

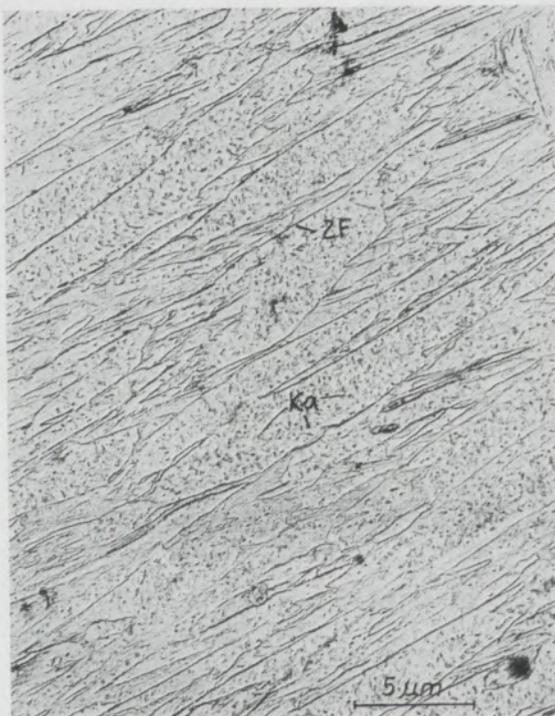


Abb. 13.2

Ka Karbide
ZF Zementitfilme
Zg Zwillinge

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 13.3

MARTENSIT MIT HOHEM C-GEHALT

Stahl mit 1,1 % C 1100°/30'/H₂O
(acicular martensite)

Limi



Abb. 14.1

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Tetragonaler Martensit mit hohem C-Gehalt ätzt sich in nichtangelassenem Zustand mit HNO₃ schwer an. Manchmal ergibt aber der tetragonale Martensit in HNO₃-Ätzung eine gelblich-bläuliche Anfärbung. Große Martensitnadeln lassen manchmal im Limi eine Mittelrippe erkennen.

Mit zunehmendem C-Gehalt wird der Anteil an Restaustenit größer.

Wie in Abb. 14.2 zu erkennen ist, gibt dieser Martensit auch bei starker Ätzung nur wenig Oberflächenrelief und ist daher durch Oberflächenabdrücke nur schwer darstellbar. Besser bewährt sich in diesem Falle eine Ionenätzung.

In der Durchstrahlung (Abb. 14.3) ist neben der hohen Versetzungsdichte vor allem die Zwillingsbildung in Martensitplatten charakteristisch.

C-Abdruck



Abb. 14.2

Ionenätzung

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 14.3

ANGELASSENER MARTENSIT
Stahl mit 1,2 % C 1100 °/30'/H₂O/150 °C/10'/Luft

Limi



Abb. 15.1

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung

Elmi

C-Abdruck (Ausziehabdruck)

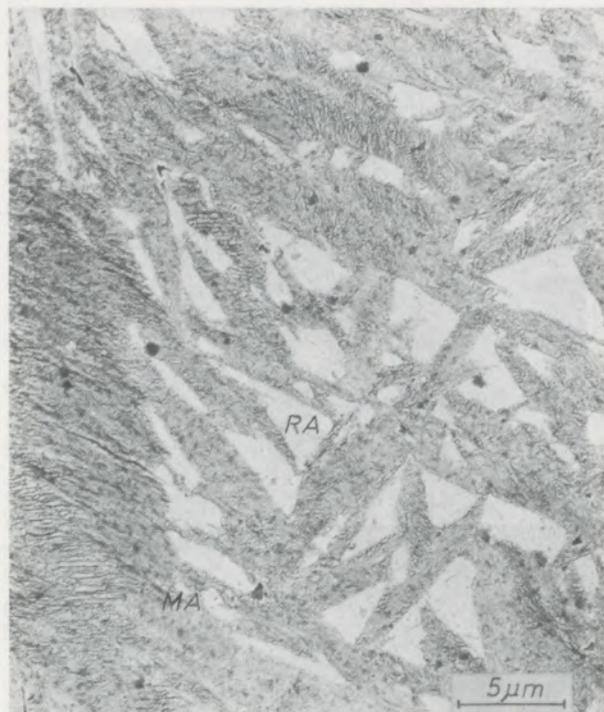


Abb. 15.2

Lackabdruck (Ausziehabdruck)

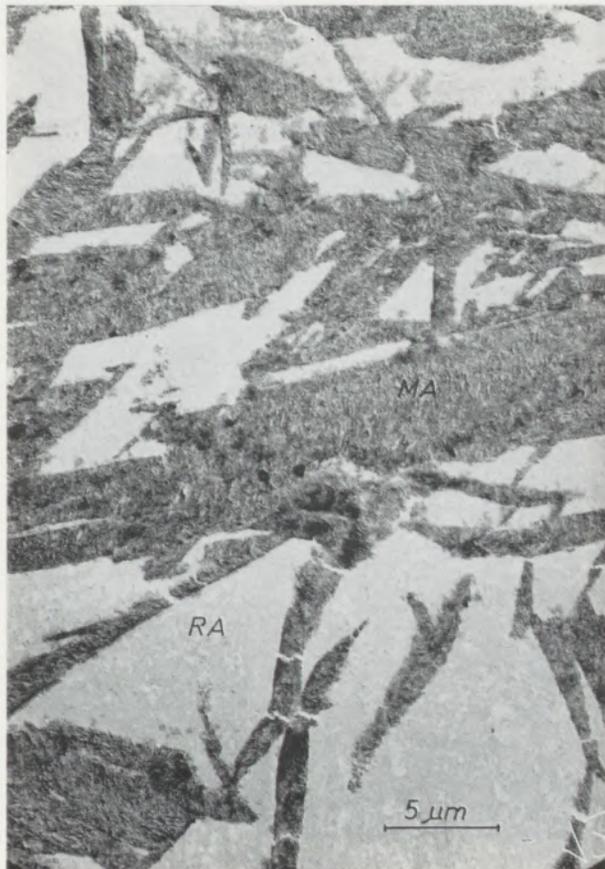


Abb. 15.3

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 15.4

ANGELASSENER MARTENSIT

1,3 % C, 3,2 % Cr, 1200 °/30'/H₂O/500 °/2'/RT

Foliendurchstrahlung

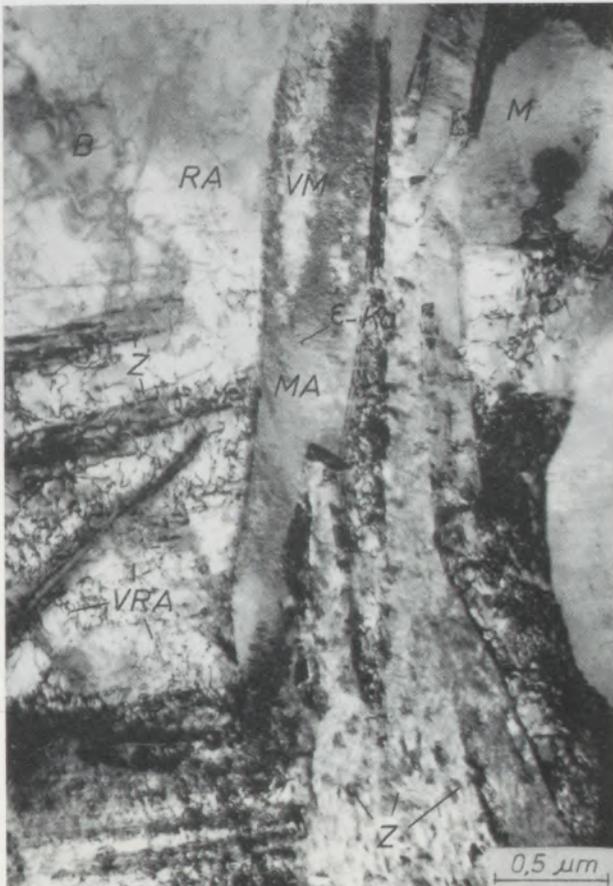


Abb. 15.5

Schemaskizze zu 15.5



- M Martensit
- MA Angelassener Martensit
- RA Restaustenit
- ε-Ka ε-Karbid
- B Biegelinie
- VM Versetzungen im Martensit
- VRA Versetzungen im Restaustenit
- Z Zementit

Der angelassene Martensit (kubischer Martensit) ätzt sich mit den üblichen Ätzlösungen leicht an. Im lichtmikroskopischen Bild Abb. 15.1 sind noch viele helle Bereiche zu sehen. Diese können sowohl nichtangelassener Martensit als auch Restaustenit sein. Manchmal ermöglicht schon ein einfacher elektronenmikroskopischer Abdruck eine Unterscheidung, da die Restaustenitflächen völlig glatt bleiben.

In den Abb. 15.2 und 15.3 sieht man im zerfallenen Martensit extrahierte Karbide (feine dunkle Bereiche). Es handelt sich bei dieser Anlaßstufe eines unlegierten C-Stahles um bei ca. 150 °C gebildets ε-Karbid. Die hellen Bereiche sind Restaustenit oder nichtzerfallener Martensit.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen

Restaustenit und nichtangelassenem Martensit ist nur in der Foliendurchstrahlung möglich (siehe Abb. 15.5). Die Karbide im angelassenen Martensit sind ab ca. 200 °C Anlaßtemperatur bei unlegierten C-Stählen in Abb. 15.4 Zementit und liegen vielfach in Zwillings Ebenen der Martensitplatten.

In der Abb. 15.5 ist ein weiteres Beispiel einer Foliendurchstrahlung für einen Cr-legierten Stahl gezeigt. Bei den Karbiden in der mittleren Martensitnadel (kaum auflösbar) handelt es sich um ε-Karbid, die Karbide im unteren Drittel des Bildes sind überwiegend Zementit. ε-Karbide und Zementit lassen sich durch eine Beugungsaufnahme identifizieren und daher unterscheiden. Desgleichen ist auch der Restaustenit auf diese Weise bestimmbar.

VERSETZUNGSSTRUKTUREN IN WEICHEM STAHL mit 0,04 % C beim Zugversuch

Foliendurchstrahlung

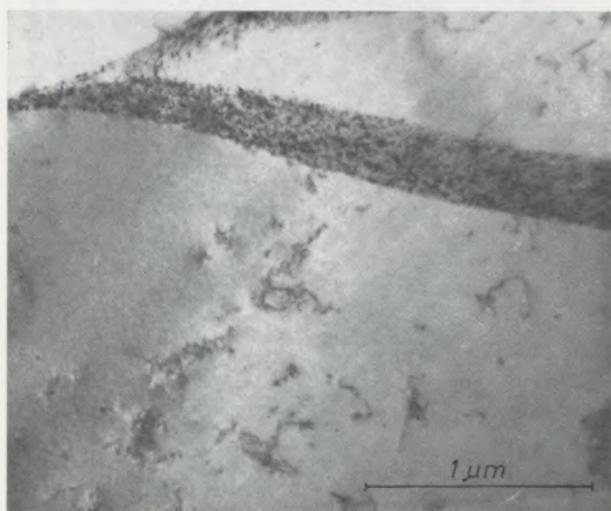


Abb. 16.1
Wenige Versetzungen

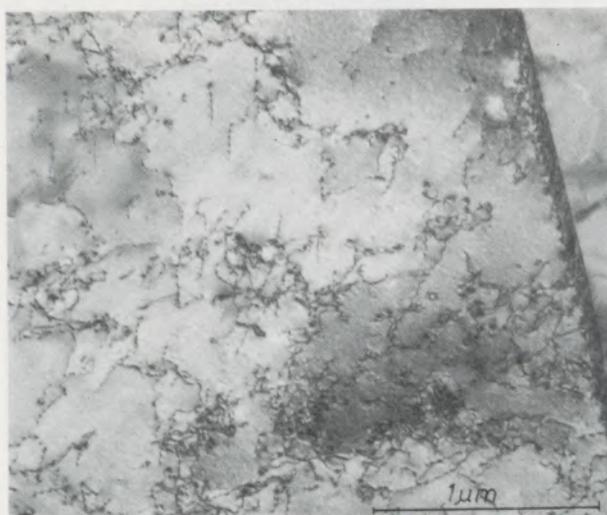


Abb. 16.2
Viele neugebildete Versetzungen

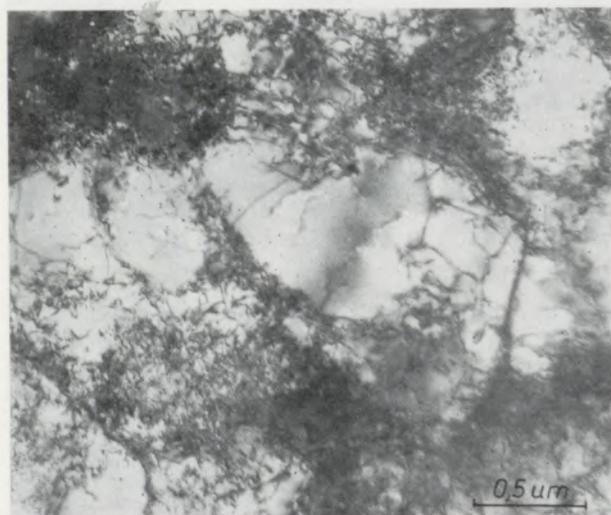
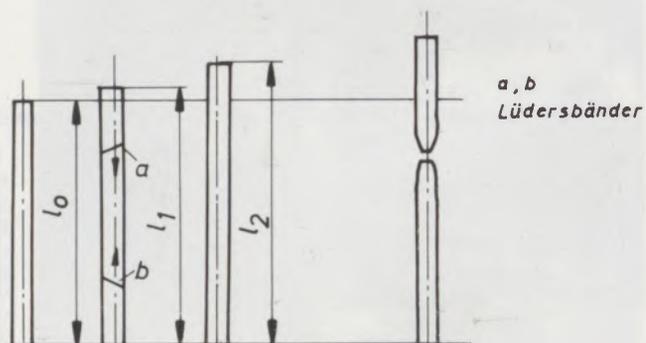
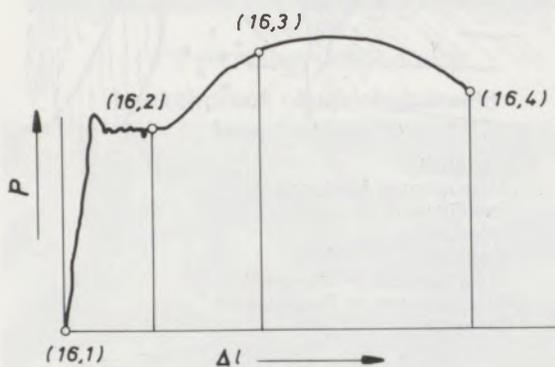


Abb. 16.3
Versetzungsknäuel und beginnende Zellwerksbildung



Abb. 16.4
Ausgeprägtes Versetzungszellwerk

VERSETZUNGSSTRUKTUREN IN WEICHEM STAHL mit 0,04 % C, flachkaltgewalzt von 3 mm Durchmesser auf 1 mm Höhe



Abb. 17.1
~ 70 % verformt

WR = Walzrichtung

⊗ WR



Abb. 17.2
~ 70 % verformt

Beim Zugversuch an einem weichen Stahl ändert sich bis zur oberen Streckgrenze die Versetzungsanordnung nur unwesentlich. Während der Dehnung bei gleichbleibender Last (Lüdersdehnung, Abb. 16.2) kommt es zu starker Versetzungsneubildung. Diese Versetzungen haben eine große freie Weglänge zur Verfügung, während die ursprünglichen Versetzungen durch Kohlenstoff- und Stickstoffatome weitgehend blockiert bleiben. Die Versetzungsneubildung setzt sich von Probenmitte, Spannungskonzentrationspunkten wie Einspannköpfen oder Biegestellen lawinenartig von Korn zu Korn fort. Wenn

die freie Weglänge der Versetzungen durch Schneidprozesse mit anderen Gleitsystemen zunehmend gestört wird, kommt es zu Knäuelbildung von Versetzungen und damit zur Verfestigung. Durch Quergleitprozesse ordnen sich die Versetzungen letztlich zu Versetzungszellwänden.

Sehr ähnlich sind die Verhältnisse beim Kaltwalzen. Bei bestimmter Lage der Folienebene zum gestreckten Korn kann, wie in Abb. 17.1, eine Ausrichtung der Zellen in Walzrichtung beobachtet werden. Vereinzelt können auch, wie in Abb. 17.2, gleichachsige Zellen auftreten.

EINFLUSS DER KALTVERFORMUNG VON WEICHEM STAHL 0,04 % C auf die Gefügeausbildung

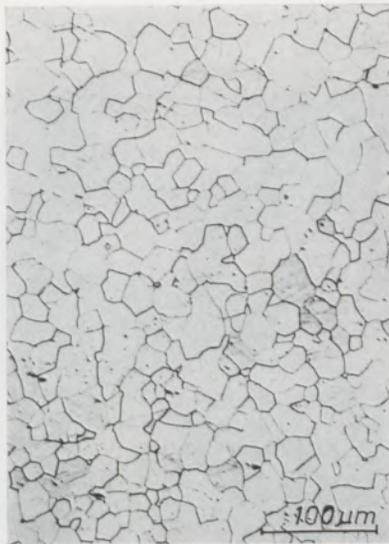
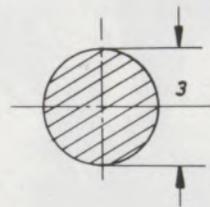


Abb. 18.1
3 % alkoholische HNO₃-Ätzung



Foliendurchstrahlung

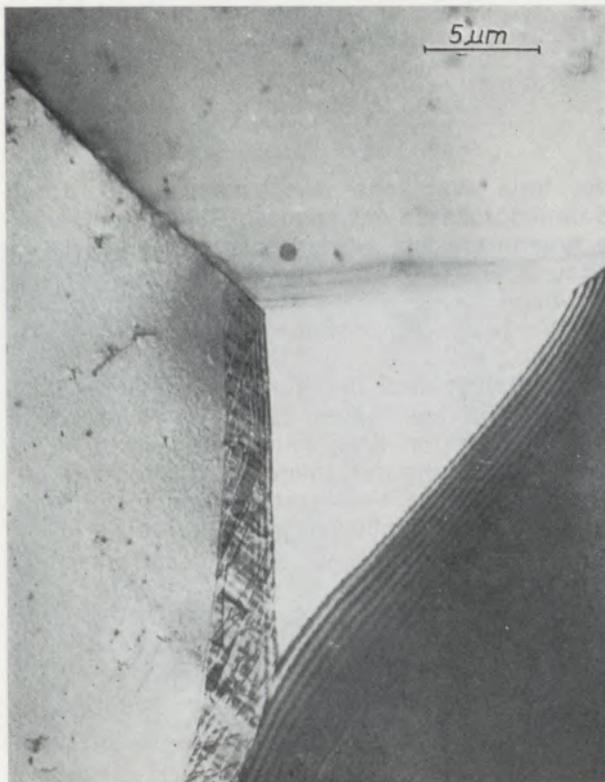


Abb. 18.5

Limi

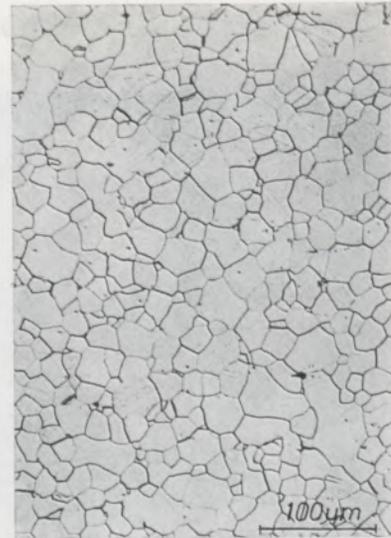
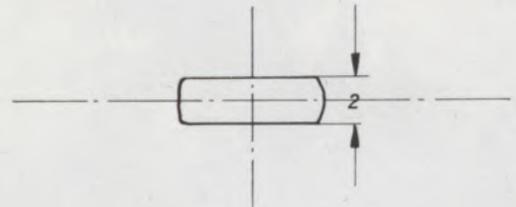


Abb. 18.2



Elmi

Abb. 18.1 bis 18.4 zunehmende Verformung im lichtmikroskopischen Bild (Längsschliffe).

Bei sehr starken Verformungsgraden (Abb. 18.4) ist die klare Sichtbarmachung der Korngrenzen nur teilweise möglich.

Die Foliendurchstrahlung im Elmi zeigt in Abb. 18.5 (identisch mit Abb. 2.4) im Korninneren nur relativ wenige Versetzungen, hingegen in den Korngrenzen wesentlich höhere Versetzungsanhäufungen.

Da die Sichtbarmachung von Versetzungen von der Lage der Folien in bezug auf den abbildenden Elektronenstrahl abhängt, würde sich durch Kippen der Probe ein anderes Bild ergeben, dessen Aussage jedoch mit der aus Abb. 18.5 im Prinzip völlig übereinstimmt.

Limi



Abb. 18.3



Abb. 18.4



Elmi



Foliendurchstrahlung

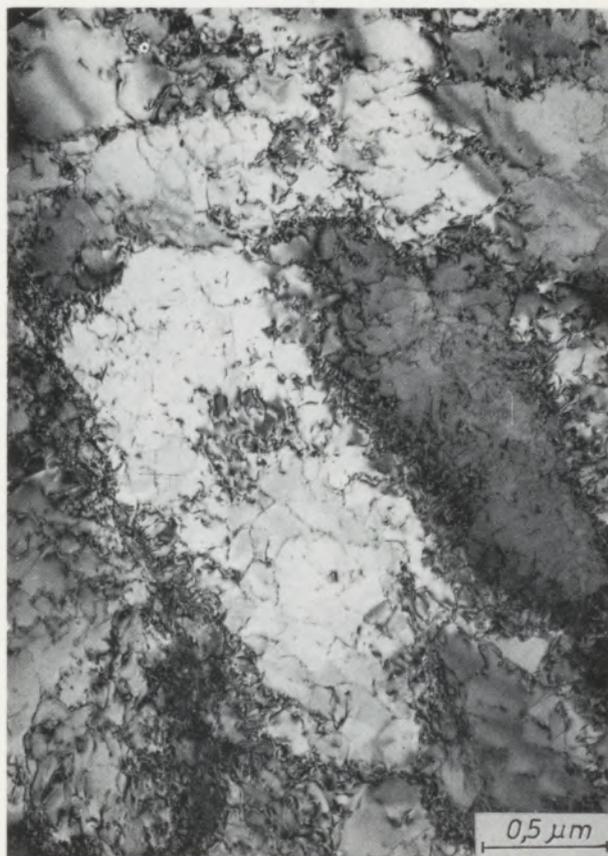


Abb. 18.6

Durch die Kaltverformung werden neue Versetzungen gebildet, wie im Blatt „Zugversuch“ 16.1 bis 16.4 näher ausgeführt ist. Bei den höchsten Verformungsgraden tritt ein Versetzungsnetzwerk auf, wie es in Abb. 18.6 gezeigt wird. (Dieses Zellwerk entspricht weitestgehend der am Bruch eines Zerreistages auftretenden Versetzungsanordnung.)

DRAHTZIEHEN (sorbitischer Stahl C 87)

patentiert: 920⁰/10'/Bleibad 470⁰

Limi



Abb. 19.1

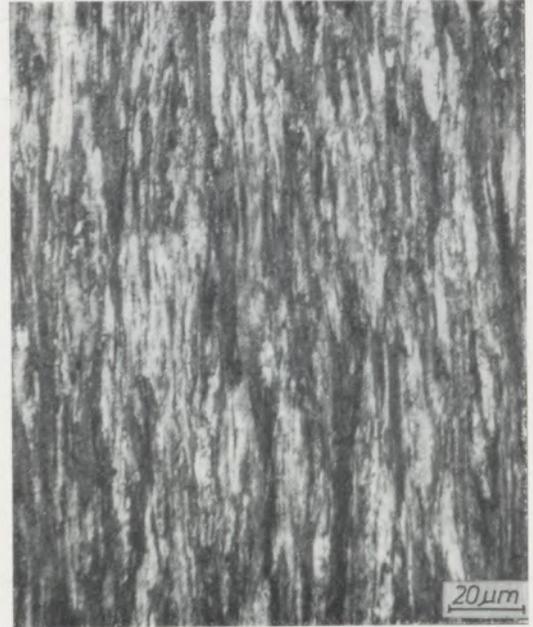
3 % alkoholische HNO₃-Ätzung, unverformt,
Längsschliff

Abb. 19.2

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung, 70 % verformt
(in 6 Zügen), Längsschliff

Abb. 19.3

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung, unverformt,
Querschliff

Abb. 19.4

3 % alkoholische HNO₃-Ätzung, 70 % verformt
(in 6 Zügen), Querschliff

DRAHTZIEHEN (sorbitischer Stahl)

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 19.5
Unverformt

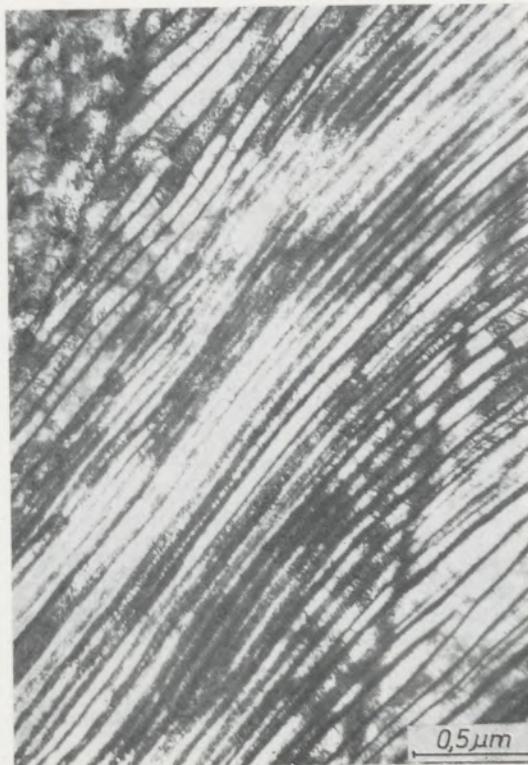


Abb. 19.6
70 % verformt (in 6 Zügen), Längsschliff

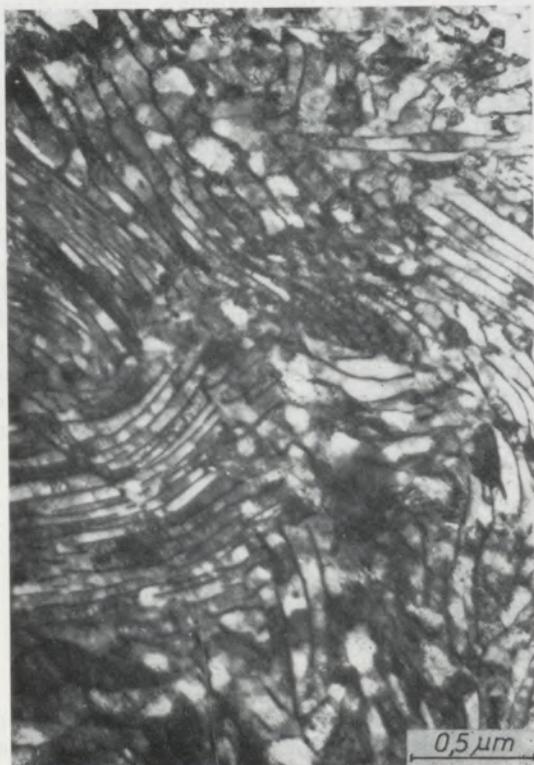
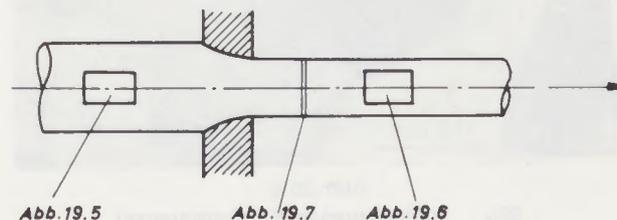


Abb. 19.7
70 % verformt (in 6 Zügen), Querschliff



Mit zunehmender Verformung werden beim Drahtzug die Sorbitkörner zunehmend in Längsrichtung gestreckt (Abb. 19.1 und 19.2) und die Zementitlamellen parallel zur Drahtachse ausgerichtet. Im Querschliff (Abb. 19.4) ist nach 6 Zügen eine Kornunterteilung zu erkennen.

Die Foliendurchstrahlungen von Längsschliffen in Abb. 19.5 und 19.6 zeigen, daß der Abstand der Zementitlamellen abnimmt und im zwischenlamellaren Ferrit die Versetzungsdichte stark zunimmt. Offenbar werden die neuen Versetzungen an den Grenzflächen Ferrit-Zementit gebildet.

Im Querschliff (Abb. 19.7) ist eine Wirbel- und Spiralbildung der Zementitlamellen zu erkennen. Die Versetzungen sind im Ferrit vielfach in Zellwänden angeordnet.

ERHOLUNG

Weicher Stahl mit 0,04 % C (480° 1 Stunde)

Limi



Abb. 20.1
HNO₃-Ätzung
Erholungsgefüge nach schwacher Verformung

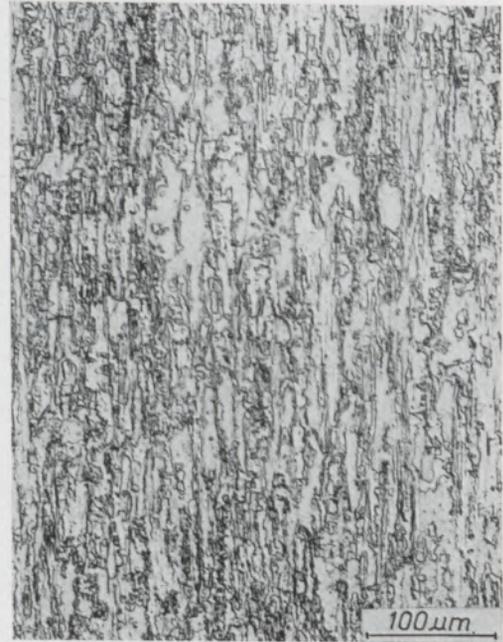


Abb. 20.2
HNO₃-Ätzung
Erholungsgefüge nach starker Verformung

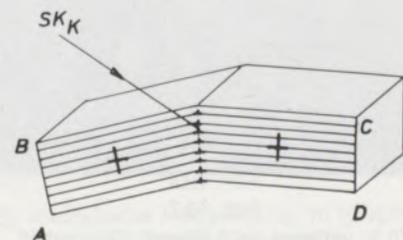
Foliendurchstrahlung



Abb. 20.3
SK_k Subkorngränze (Kippkorngränze)

Elmi

Bei der Erholung ist lichtmikroskopisch keine Gefügeveränderung festzustellen, da bei diesem Prozeß vorwiegend nur Gitterfehlerstellen abgebaut werden. Erst im letzten Stadium der Erholung (kurz vor der Rekristallisation) bilden sich durch Polygonisation Kleinwinkelkorngränzen, die im lichtmikroskopischen Bild selten nachzuweisen sind (Abb. 20.2). In der Foliendurchstrahlung (Abb. 20.3, entspricht Limi Abb. 20.2) ist ein feines Subkorngränzenetzwerk zu sehen. Die Subkorngränzen sind entweder Kipp- oder Verdrehungskorngränzen. Die Kippkorngränzen sind aus parallel liegenden Stufenversetzungen aufgebaut, die Verdrehungskorngränzen erscheinen als sechseckige Waben, die aus Schraubenversetzungen aufgebaut sind. (In Abb. 20.3 sind keine Verdrehkorngränzen sichtbar.)



REKRISTALLISATION

Weicher Stahl mit 0,04 % C (690 °/1 Stunde)

Limi

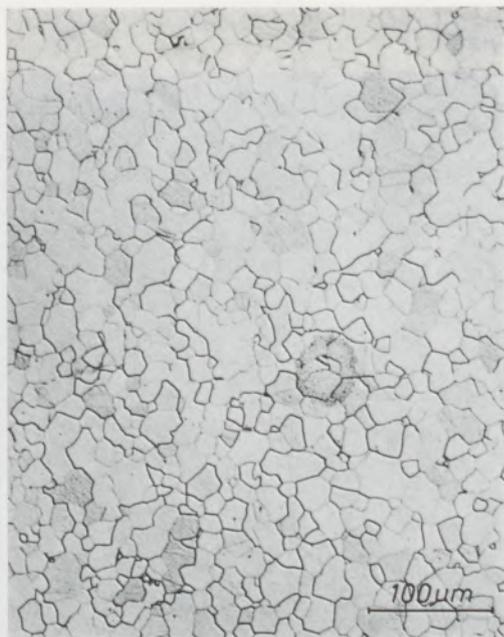


Abb. 21.1
HNO₃-Ätzung
Rekristallisationsgefüge nach schwächerer Verformung



Abb. 21.2
HNO₃-Ätzung
Rekristallisationsgefüge nach stärkerer Verformung

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 21.3

Eine Unterscheidung, ob es sich um Groß- oder Kleinwinkelkorngrenzen handelt, ist auch aus der Auswertung von Beugungsdiagrammen möglich, da der Orientierungsunterschied bei Kleinwinkelkorngrenzen nur wenige Grade beträgt.

Je nach Temperatur und vorangegangenem Verformungsgrad kommt es zu mehr oder weniger großen Kornneubildungen. Durch die Rekristallisation werden die durch die Kaltverformung gebildeten Gefügestörungen zur Gänze beseitigt. In den Abb. 21.1 und 21.2 sind die lichtmikroskopischen Bilder nach zwei verschiedenen Kaltverformungen rekristallisiert zu sehen. Der höhere Verformungsgrad ergibt das feiner rekristallisierte Korn.

Die Abb. 21.3 rekristallisiert zeigt, daß sich unterschiedlich zum erhaltenen Zustand (Abb. 20.3) Großwinkelkorngrenzen gebildet haben. Die Versetzungsdichte ist gering, entspricht wie Abb. 2.4 technisch erreichbaren niederen Werten.

WECHSELVERFORMUNG (160 Hertz)
Versetzungsanordnung in weichem Stahl mit 0,04 % C

Elmi

Foliendurchstrahlung



Abb. 22.1
Hohe Amplitude



Abb. 22.2
Niedrige Amplitude

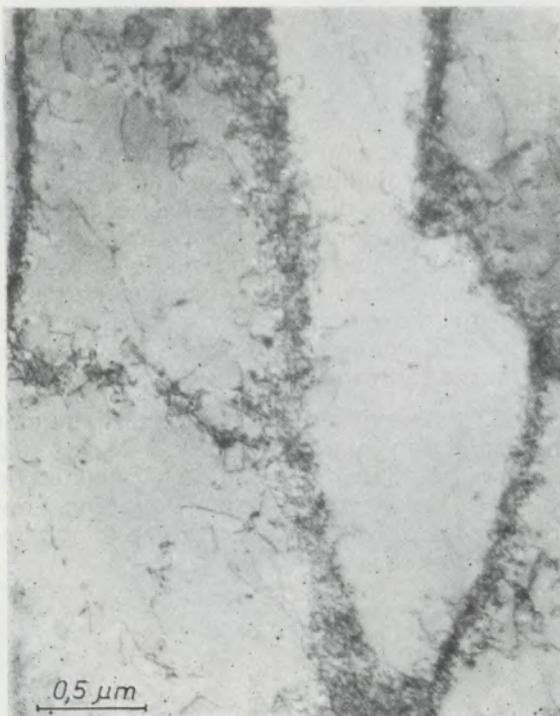


Abb. 22.3
Am Bruch

Lichtmikroskopisch ist im Gefüge von wechselverformten Proben kein Unterschied zu unverformten Proben festzustellen. Lediglich auf polierten Oberflächen zeigen sich bei hohen Spannungs- oder Dehnungsamplituden Gleitlinien.

In der Foliendurchstrahlung ist bei plastischen Werkstoffen bei hohen Amplituden, wie in Abb. 22.1, ein ausgeprägtes Zellnetzwerk aus Versetzungen zu beobachten. Dieses entspricht Punkt 1 der Wöhlerkurve (Abb. 22.7) und ist ähnlich dem Netzwerk bei einsinniger Zugverformung im Bruchbereich (Abb. 16.4). Unterschiedlich ist nur, daß bei Wechselverformung die Zellgrenzen meist einfacher und klarer aufgebaut sind.

Bei niedrigen Amplituden kommt es zur Anhäufung von Versetzungen und zur Knäuelbildung, vor allem aber entstehen zahlreiche Versetzungsringe (siehe Abb. 22.2 und Punkt 2 der Wöhlerkurve, Abb. 22.7), und entspricht weitgehend einer Zugverformung mit geringer Dehnung (siehe Abb. 16.2).

In unmittelbarer Nähe des Dauerbruches sind sowohl bei hoher wie bei niedriger Amplitude in der Nähe des Bruches Zellen zu beobachten (Abb. 22.3). Vor allem aber entstehen zahlreiche Versetzungsringe.

WECHSELVERFORMUNG (160 Hertz)
 Versetzungsanordnung in perlitischem Stahl mit 0,87 % C

Elmi
 Foliendurchstrahlung



Abb. 22.4
 Hohe Amplitude



Abb. 22.5
 Hohe Amplitude

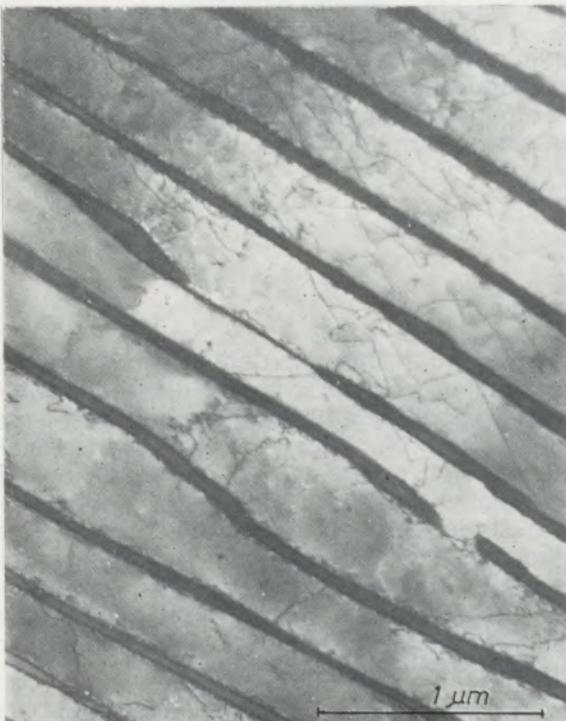
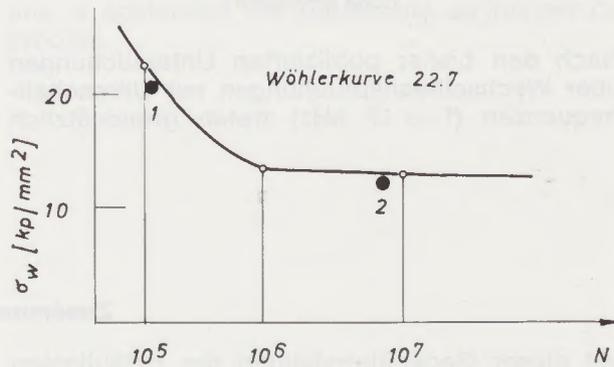


Abb. 22.6
 Niedrige Amplitude



Bei perlitischem Stahl kommt es bei hohen Amplituden im zwischenlamellaren Ferrit ebenfalls zu Versetzungsvermehrung und Zellenbildung (Abb. 22.4 und Abb. 22.5, Punkt 1). Der Hell-dunkel-Kontrast verschiedener Zellen wird durch unterschiedliche Beugungsbedingungen der zueinander etwas geneigten Zellen bedingt. Bei niedrigen Amplituden kommt es ebenfalls an den Grenzflächen Ferrit-Zementit zur Versetzungsneubildung (Abb. 22.6, Punkt 2 der Wöhlerkurve).

Am Bruch treten Gefüge gemäß Abb. 22.4 und 22.5 auf.

WECHSELVERFORMUNG (mit hohen Frequenzen, 17 kHz)
Versetzungsanordnung in weichem Stahl mit 0,04 % C am Bruch

Elmi
Foliendurchstrahlung

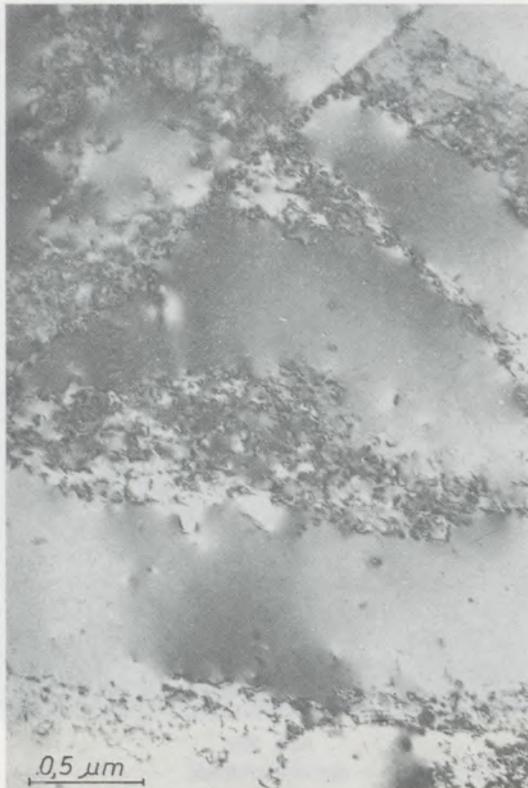


Abb. 23.1
Hohe Amplitude



Abb. 23.2
Niedrige Amplitude

Nach den bisher publizierten Untersuchungen über Wechselbeanspruchungen mit Ultraschallfrequenzen ($f \approx 17$ kHz) treten grundsätzlich

ähnliche Versetzungsstrukturen wie bei niederen Frequenzen auf. Auch hier fallen räumliche Anordnungen von Versetzungsringen auf. (Siehe Versetzungsanhäufungen in Abb. 23.1.)

Zusammenfassung

Mit dieser Gegenüberstellung der geläufigsten lichtmikroskopischen Gefüge von Eisen-Kohlenstoff-Stählen zu verschiedenen elektronenmikroskopischen Abdrücken und Metallfolien-Durchstrahlungen wurde versucht, die Interpretation elektronenmikroskopisch dargestellter Gefüge für den Praktiker zu erleichtern.

Als Einführung wurde eine kurze Übersicht über die verschiedenen angewendeten Präparationsverfahren gegeben. Eine einfache Darstellung der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung dünner Präparate dient zur Erklärung der unterschiedlich auftretenden Kontrastphänomene. Die charakteristischen Merkmale der verschiedenen Stahlgefüge wurden lichtmikroskopisch fest-

gehalten und – falls erforderlich – beschrieben. Elektronenmikroskopische Abdrücke derselben geätzten Schliffoberflächen lassen in entsprechenden Vergrößerungen die verbesserte Detailerkennbarkeit erkennen. Weiters wurde auf die wesentlichen Unterschiede in der Wiedergabe der Gefüge bei den heute üblichen und gebräuchlichsten Abdruckverfahren hingewiesen. Der Bildkontrast wurde durch ergänzende räumliche Gefügeskizzen erklärt. Von allen in der Arbeit dargestellten Gefügen werden Dünnschicht-Durchstrahlungsbilder gezeigt.

Der andersgeartete Beugungskontrast bei der Durchstrahlung kristalliner Proben wurde ebenfalls durch Skizzen dargestellt.

Summary

With this comparison of the most common light-microscopical structures of iron-carbon-steels with various electron-microscopical replica methods and thin foil transmission it was tried to ease the interpretation of structures depicted electron-microscopically for the applicant. As an introduction, a brief survey was given on the various methods of preparation used. A simple description of electron-microscopical transmission of thin sections is used to explain the different contrast phenomena found. The characteristics of various steel structures were listed in light-photomicrographs, and, if necessary, described. Electron-microscopical replicas

of the same etched surface permit improved discernability of details when enlarged properly. Also, the essential differences of the rendering of the structures are listed, as obtained with the replica methods used today and which are most common. The contrast of the micrographs was explained with additional three-dimensional drawings of structures. Of all structures described in the paper, thinfoil transmission micrographs are presented.

The different characteristics of the diffraction contrast of transmission crystalline samples are also presented in drawings.

Résumé

Cette comparaison des structures les plus courantes d'aciers au carbone prises au microscope optique avec celles obtenues au microscope électronique par diverses méthodes de répliques et de passage de rayonnement à travers des feuilles métalliques, est destinée à faciliter l'interprétation, par le nonspécialiste, des structures observées au microscope électronique.

On a donné en matière d'introduction un bref aperçu des différentes méthodes de préparation des coupes. Une représentation simple du passage du rayonnement au microscope électronique à travers des feuilles minces, sert à expliquer les différents phénomènes de contraste observés. Les signes caractéristiques des différentes structures des aciers ont été fixés sur des micrographies optiques et décrits en cas

de besoin. Les répliques de microscope électronique des mêmes surfaces de échantillons polies prises après attaque, permettent de mieux reconnaître les détails lorsqu'on leur applique des grossissements appropriés. On s'arrête ensuite sur les différences importantes de reproduction de structure au moyen des procédés de répliques le plus fréquemment utilisés aujourd'hui. Le contraste des images a été expliqué au moyen de croquis spatiaux complémentaires. On présente des images de toutes les structures étudiées, obtenues par passage de rayonnement à travers des feuilles minces.

Le contraste de diffraction qui se présente d'une manière différente lors du passage du rayonnement à travers des échantillons cristallins, a également été représenté au moyen de croquis.

DK 666.762.4.018 : 549.616 Spurrnit : 620.186 : 666.92.041.548
 DEC A 526, A 536 / H 171

Bildung von chromathaltigem Spurrnit in Kalkschachtöfen*

Von F. Trojer, Leoben

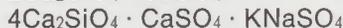
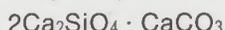
Spurrnitbildung im heißen Steinbereich des Verbindungskanales eines Kalk-Doppelschachtofens.

Spurrnit formation within the hot section of the brick of the communication channel of a lime-double-shaft kiln.

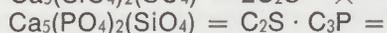
Formation de spurrnite dans la zone chaude des réfractaires du canal de liaison d'un for à chaux à double cuve.

Spurrnit wird ein Name für eine Mineralgruppe werden, von der bisher die folgenden Phasen bekannt sind:

Bekannte Spurrnitphasen:



Strukturverwandte Minerale:



Silicocarnotit

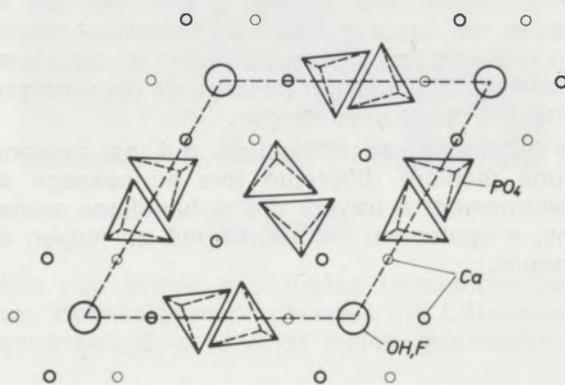
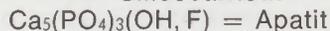


Abb. 1

Struktur des Apatits

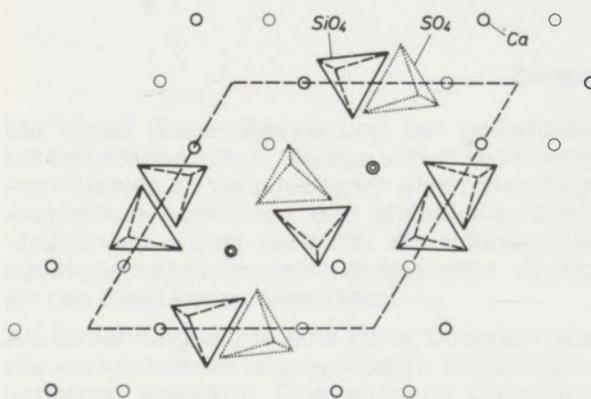


Abb. 2

Struktur des $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4$

In dieser Zusammenstellung sind auch strukturverwandte Verbindungen, wie des Silicocarnotites und des Apatites, angeführt. Bezeichnend ist hierbei die Verwandtschaft zu dem sehr stabilen Apatit-Gitter (1) (Abb. 1).

Im Falle des Spurrinites und des Silicocarnotites bleiben die (OH, F)-Positionen, die beim Apatit zum Wertigkeitsausgleich dienen, frei (Abb. 2).

Die Beständigkeit der Spurrnitphasen reicht bei Atmosphärendruck für den Carbonat-Spurrnit bis etwa 950°C und den Sulfat-Spurrnit bis etwa 1200°C (Abb. 3).

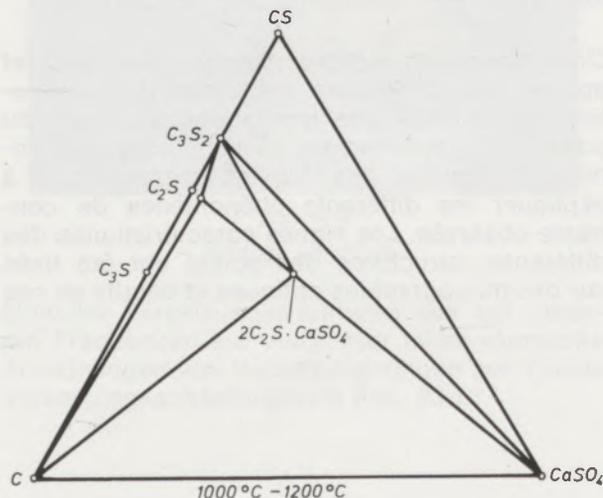


Abb. 3

Spurrnit kommt außer an wenigen Stellen in der Natur als Carbonat-Spurrnit in Kontaktmarmoren, auch in Industrieöfen, in geeigneten Temperaturzonen vor, dort sowohl als Carbonat- wie auch als Sulfat-Spurrnit. Carbonat- und Sulfat-Spurrnit wurden in Mehrlingen von Zement-Rotieröfen und Mehlanlagen in Kalkschachtöfen gefunden. Die Gleichgewichtsverhältnisse des Sulfat-Spurrinites in Mehlanlagen gibt Abb. 3 wieder.

Ein Sonderfall ergab sich durch Reaktion von SO_3 und CaO mit einer feuerfesten Magnesit-chromausmauerung eines Kalk-Doppelschachtofens, dessen Funktionsweise die Abb. 4 wiedergibt (4).

Im Verbindungskanal bildet sich CaSO_4 neben Alkali-Sulfaten, welche mit CaO -Staub Mehl-

* Vortrag, gehalten vor dem Arbeitsausschuß für Silikatchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 19. Oktober 1973.

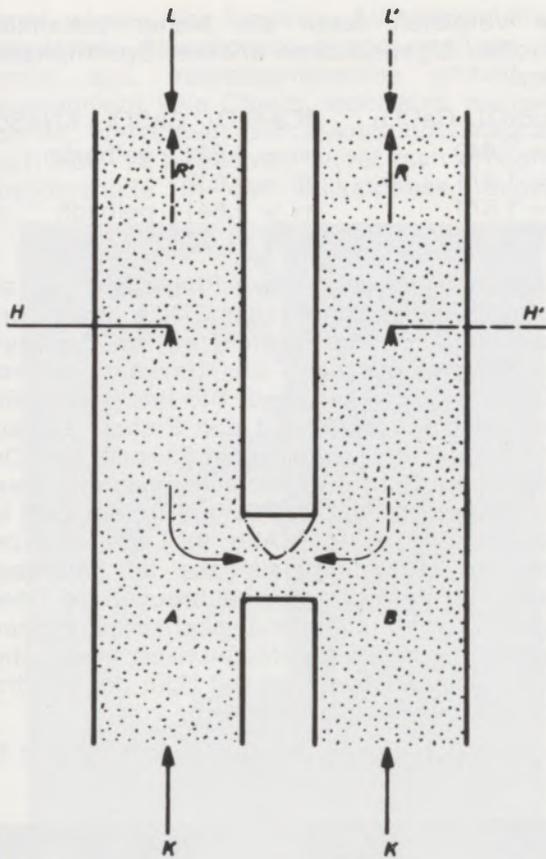


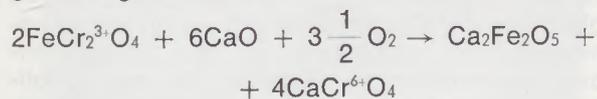
Abb. 4

Schema des Gleichstrom-Regenerativ-Ofens

- Brennstoff H und Verbrennungsluft L treten in Schacht A ein; Rauchgas R zieht durch Schacht B ab
- Brennstoff H' und Verbrennungsluft L' treten in Schacht B ein; Rauchgas R' zieht durch Schacht A ab
- Kühlluft K strömt durch beide Schächte (A, B) ein

ansätze aufbauen, deren Schmelzphasen teilweise in das Feuerfestfutter bis 5 mm tief einwandern und sich dort mit dem Forsterit und Chromit des Feuerfestmaterials zu einer neuen Kristallgesellschaft umsetzen. Es herrschen im Verbindungskanal 800 bis 1000 °C. In diese Umsetzung zwischen den zuwandernden und den steineigenen Komponenten geben die folgenden Mikroaufnahmen näher Einblick.

Abb. 5 zeigt links ein hell reflektierendes Chromitkorn, welches sich oberflächlich unter Vermittlung schmelzflüssiger Phasen mit $\text{CaO} + \text{SO}_3$, etwa nach der folgenden Reaktionsgleichung, umsetzt:



und



Die Auflösung des Chromites ist in Abb. 6 vollendet. Das Gemenge besteht vorwiegend aus $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, einem Mischkristall aus $\text{C}_2\text{F} + \text{„C}_2\text{A“}$, da der Chromit auch Tonerde enthielt, Anhydrit und sehr fein verteilten Periklas. Der Chromit enthielt auch MgO.

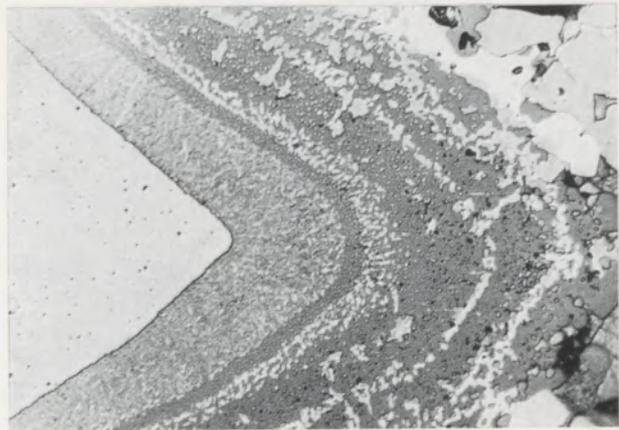


Abb. 5

140×

In der linken Bildhälfte befindet sich ein Chromitrest, der zur Bildmitte hin durch $\text{CaO} + \text{SO}_3$ zu Anhydrit + $\text{C}_4\text{AF} + \text{Periklas}$ abgebaut wurde

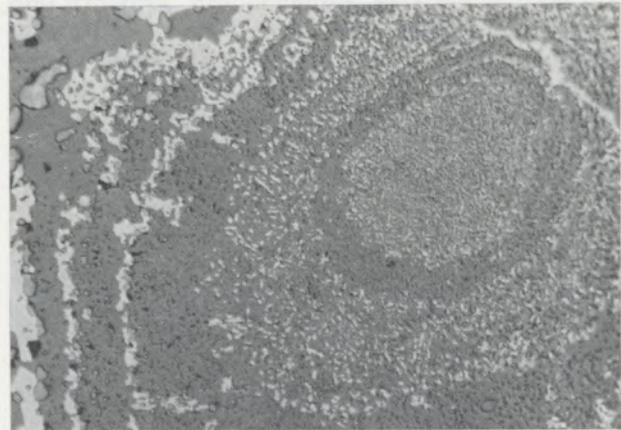


Abb. 6

140×

Chromitkorn, komplett aufgelöst unter Zurücklassung von C_4AF (feinkörnig, hell), CaSO_4 (grau) und Periklas (im Bild nicht zu erkennen)

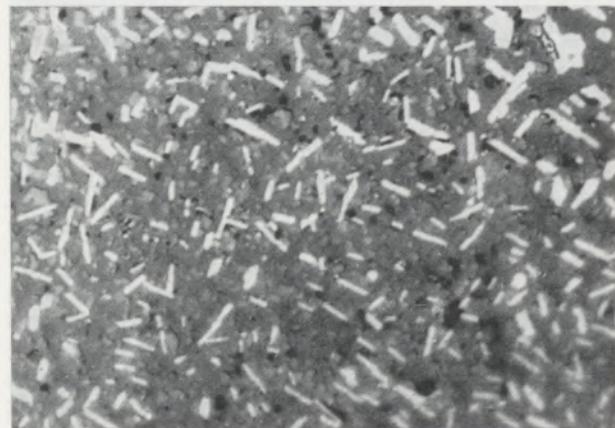


Abb. 7

960×

Ölimmersion. C_4AF (tafelig, hellweiß), Anhydrit (dunkelgrau) und Periklas in grauen „Punkten“

Im Detail kann man die Kristallgesellschaft in Abb. 7 betrachten.

Das freigesetzte Chromoxid ist ausgewandert. In geringer Entfernung davon tritt jedoch eine Kristallgesellschaft nach Abb. 8 entgegen.

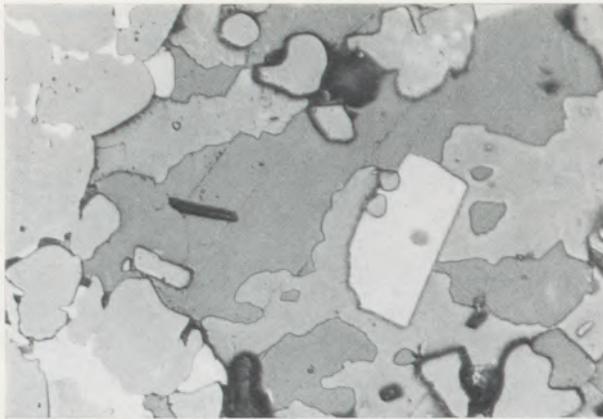


Abb. 8 240×

Spurrnit (mittelgrau), Anhydrit (dunkelgrau), C₄AF (weiß) und Periklas (hellgrau)

Sie enthält Periklas, Brownmillerit, Anhydrit und eine Silikatphase von smaragdgrüner Durchlichtfarbe und grauer Färbung im reflektierten Licht wie hier. Es ist kein Forsterit, kein Monticellit oder Merwenit und auch kein Dikalziumsilikat weit und breit zu finden. In Abb. 9 finden wir diese Silikatphase in tafeliger Form mit Anhydrit und CaO verwachsen.

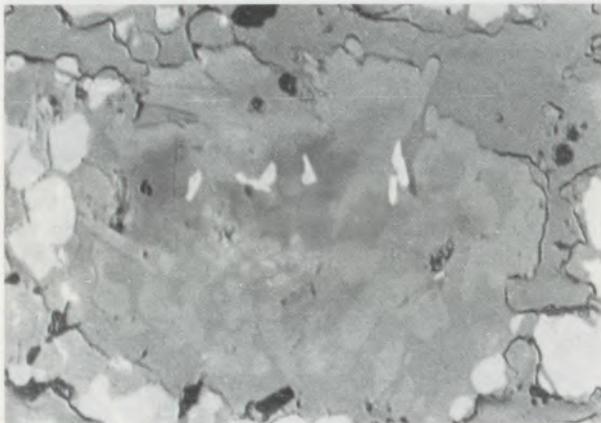


Abb. 9 360×

Freies CaO (weiß), C₄AF (tafelig und weiß, etwa Bildmitte), Spurrnit (hellgrau und leicht tafelig) und Anhydrit (dunkelgrau, zwickelfüllend); Kunstharz als weichster Bestandteil

Da sich durch Zuwanderung von CaO in dem hochbasischen Milieu unbedingt auch Dikalziumsilikat bilden mußte, liegt die Vermutung nahe, daß dieses Dikalziumsilikat durch Gegenwart von CaSO₄ zu einer Spurrnitphase umgesetzt wurde. Die Temperatur wäre jedenfalls geeignet. Die neu gebildete Silikatphase besitzt die folgenden optischen Eigenschaften:

$n_\alpha < 1,680$
 $n_\gamma > 1,680 < 1,703$
 geringe Anisotropie
 smaragdgrün
 nicht pleochroitisch
 $-2V = 0$ bis 10°C

Zum Vergleich seien die bisher bekannten optischen Eigenschaften anderer Spurrnitphasen notiert:

$2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$	$4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{KNaSO}_4$
$n_\alpha = 1,640$	$n_\alpha = 1,631$ gelbgrün
$n_\beta = 1,674$	$n_\beta = 1,637$
$n_\gamma = 1,679$	$n_\gamma = 1,641$ gelblich
$-2V = 40^\circ$	$-2V = 60^\circ$

Im Anschliff läßt sich diese Phase wie C₂S mit einprozentiger alkoholischer HNO₃ ätzen und färben, jedoch ohne Entwicklung von Zwillingslamellen, wie sie nach der Umwandlung von α -C₂S in β -C₂S üblich sind. Die intensive Grünfärbung wieder deutet auf den Einbau des aus dem Chromit frei gewordenen Chroms hin. Der Verdacht auf Spurrnit lag sehr nahe, zumal diese Silikatphase sich mit CaSO₄ und freiem CaO im Gleichgewicht befindet (Abb. 9). Leider war der Gehalt an dieser Kristallphase im Feuerfestmaterial zu gering, um eine brauchbare Röntgendiffraktometeraufnahme machen zu können. Dagegen bestand die Möglichkeit, ihre chemische Zusammensetzung mit Hilfe der Elektronsonde qualitativ zu ermitteln.

Scanning-Aufnahmen zeigen die Abb. 10 und 11 (etwa 200×).



Abb. 10

Die betreffenden Schriffe wurden mit Tonerde poliert, um die Chromverteilung verläßlich zu bekommen. Wir erkennen in der Elektronenabsorptionaufnahme Periklas, die neu gebildete Silikatphase, Anhydrit und Brownmillerit.

Die Silikatphase, der vermutete Spurrnit, enthält außer Ca und Si noch S und Cr. S in geringeren Mengen als in Anhydrit.

Sulfat-Spurrnit würde 16,7 % SO₃ und Anhydrit 58,8 % SO₃ enthalten. Desgleichen 58,4 % CaO gegen 41,2 % CaO im Anhydrit. Auch das stimmt qualitativ mit den Scanning-Aufnahmen überein.

Sonst wiesen die Scanning-Aufnahmen in der vermuteten Spurrnitphase keine weiteren Elemente aus. Interessanterweise enthält der Brownmillerit kein Chrom, wohl aber nachweislich Al. Wenn man das Mikrosondendiagramm nach Abb. 12 betrachtet, findet man erhebliche Chromgehalte in der Silikatphase, dagegen

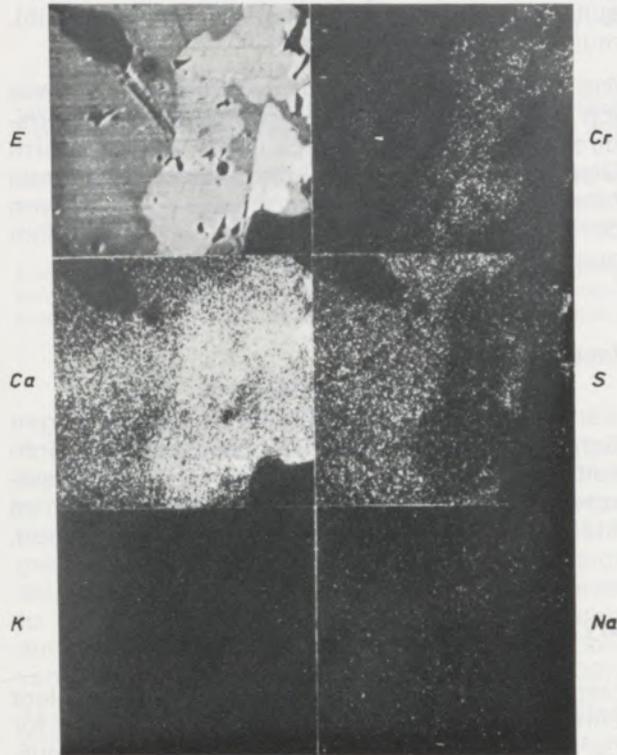


Abb. 11

darin sehr wenig Na, und bei K liegen infolge der höheren Empfindlichkeitseinstellung der Kaliumaufnahme keine eindeutigen Verhältnisse vor. Der Anhydrit enthält etwas Chrom, offenbar durch geringfügigen Ersatz von S^{6+} durch Cr^{6+} .

Durch den Chromgehalt der Silikatphase erhebt sich die Frage, ob sechswertiges Chrom, es ist in Gegenwart von Sauerstoff (oxydierende Brennweise + Kühlluft!) als Chromat bei 1000°C stabil, den sechswertigen Schwefel zu vertreten vermag. Die Ionenradien der beiden sind:

	Goldschmidt	Pauling
S^{6+}	0,34 Å	0,29 Å
Cr^{6+}	0,3 bis 0,4 Å	0,52 Å

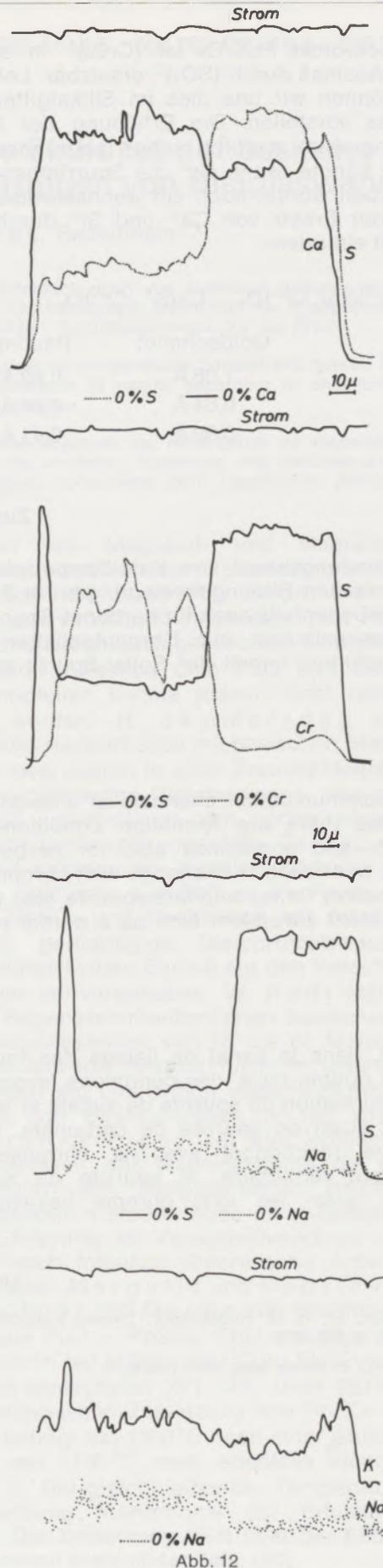
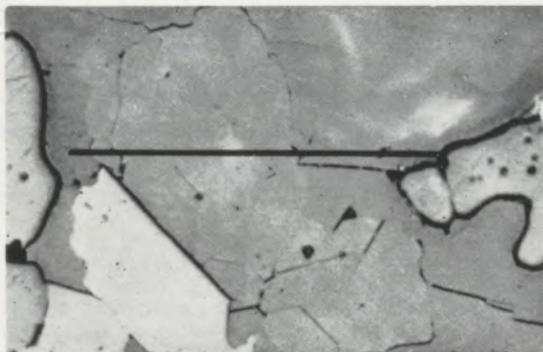
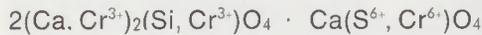


Abb. 12

Im Bleichromat PbCrO_4 ist $(\text{CrO}_4)^{2-}$ in erheblichem Ausmaß durch $(\text{SO}_4)^{2-}$ ersetzbar. Leichter noch können wir uns dies im Silikatgitter des Spurrites vorstellen. Die Erhöhung der Lichtbrechung wäre dadurch schon begründet. Zusätzlich könnte, wenn Cr^{6+} die Spurrnitphase nur gelb färben würde, noch ein wechselweiser beschränkter Ersatz von Ca^{2+} und Si^{4+} durch Cr^{3+} wie folgt eintreten:



	Goldschmidt	Pauling
Ca^{2+}	1,06 Å	0,99 Å
Cr^{3+}	0,64 Å	0,64 Å
Si^{4+}	0,39 Å	0,41 Å

Dies würde sowohl eine Grünfärbung als auch wieder eine Erhöhung der Lichtbrechung hervorrufen. Cr^{3+} in einem bestimmten Verteilungsverhältnis zu Cr^{6+} ist in Gegenwart von freiem CaO bei 1000°C möglich.

Jedenfalls liegt hier nach den obigen Darlegungen ein chromhaltiger Spurrnit vor. Ob es einen sulfatfreien reinen Chromat-Spurrnit auch gibt, müßte noch geprüft werden.

Die Anregung zu dieser Untersuchung verdanke ich dem leider bereits verstorbenen Vorstandsdirektor der Maerz-Ofenbau-A.G. Zürich, Herrn Dipl.-Ing. F. Bartu. Die Mikrosondenaufnahmen führte Herr Dipl.-Ing. Dr. mont. Jakob Lamut von der Universität Laibach durch, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danke.

Zusammenfassung

Im Verbindungskanal von Kalk-Doppelschachtöfen herrschen Bildungsbedingungen für Sulfat- und gegebenenfalls auch für Karbonat-Spurrnit. Im Reaktionsaustausch mit Chromitgehalten des Feuerfestfutters nimmt der Sulfat-Spurrnit sechs-

wertige Chromionen als Ersatz für sechswertigen Schwefel und dreiwertige Chromionen als gleichzeitigen Ersatz für Ca^{2+} und Si^{4+} auf. Die optischen Eigenschaften dieser Spurrnitphase im Auflicht und im Durchlicht werden beschrieben.

Summary

In the communication channels of lime-double-shaft-kilns there are formation conditions for sulphate- and sometimes also for carbonate-spurrnite. In a reaction exchange with chromite of the refractory lining sulphate-spurrnite also picks up six-valent chromium ions as a partial repla-

cement for six-valent sulphur and three-valent chromium ions as simultaneous replacement for Ca^{2+} and Si^{4+} . The optical properties of this spurrnite-phase in reflected and transmitted light are described.

Résumé

Il règne, dans le canal de liaison des fours à chaux à double cuve, des conditions favorables pour la formation de spurrnite de sulfate et le cas échéant aussi de spurrnite de carbonate. Dans l'échange réactionnel avec la chromite du revêtement réfractaire, la spurrnite de sulfate absorbe aussi les ions chrome hexavalents

comme substitution partielle du soufre hexavalent et des ions chrome trivalents comme substitution simultanée de Ca^{2+} et Si^{4+} . On décrit les propriétés optiques de cette phase de spurrnite examinée en lumière réfléchie et en lumière transmise.

Literaturverzeichnis

- Scholze, H., u. U. Hildebrandt. Zement-Kalk-Gips 12 (1970), S. 573–578.
- Tilley, C. E. Miner. Mag. XXII (1929), S. 77.
- Sundius, N., u. O. Peterson. Radex-Rundschau 2 (1960), S. 100–103.
- Bartu, F. The Parallel-Flow Regenerative Lime Kiln. Maerz-Publikation (1968).

DK 666.762.32.018.8 : 666.762.4.018.8 : 666.762.453.018.8 : 666.1.031.29
DEC E 14/H 15 15

Studien über verschleißfördernde Einflüsse auf basische feuerfeste Steine in Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen*

G. M ö r t l und W. Z e d n i c e k, Radenthein

Einführung mit Literaturübersicht; chemische und mineralogische Untersuchungen von chemisch gebundenen und gebrannten Magnesitsteinen sowie gebrannten Magnesitchrom- und Chromitsteinen; Diskussion der Ergebnisse an Hand von Analysen und Mineralvergesellschaftungen, belegt durch Mikrobilder; Schlußfolgerungen für die Praxis.

Introduction and literature survey; chemical and mineralogical investigation of chemically bonded and burned magnesite brick as well as burned magnesite-chrome and chromite brick; discussion of results according to chemical analysis and mineral phases shown in micro photographs; conclusions for practice.

Introduction avec revue de la littérature; études chimiques et minéralogiques de réfractaires de magnésie à liant chimique ou cuits et de réfractaires cuits de magnésie-chrome et de chromite; discussion des résultats d'après des analyses d'associations de minéraux s'appuyant sur des micrographies; conclusions pour l'application pratique.

1. Problemstellung

In letzter Zeit sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, die sich mit den verschiedenen Verschleißbedingungen basischer Steine in Regeneratorgitterungen von Glaswannen beschäftigen. Der Großteil dieser Arbeiten befaßt sich mit Gitterungen von Kalk-Natron-Glaswannen (u. a. (1) bis (34)). Einige Arbeiten behandeln auch spezielle Probleme, die in Regeneratoren von Borglaswannen auftreten (u. a. (35) bis (39)).

Alle diese Untersuchungen führten zur Weiterentwicklung von Steinqualitäten oder Änderungen der Einbauvorschläge und damit zu Haltbarkeitsverbesserungen der in Gitterungen eingebauten Steine. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, an Hand von detaillierten Untersuchungen Aufschluß über den Verschleißmechanismus von basischen feuerfesten Gittersteinen in Bleiglaswannen zu erhalten und aufzuzeigen, wie Haltbarkeitssteigerungen in derartigen Öfen erzielbar wären.

2. Wechselwirkungen von feuerfesten Baustoffen und bleihaltigen Substanzen im Spiegel der Literatur

Die Verschleißvorgänge in Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen sind schwer zu durchschauen, was durch die Tatsache bestätigt wird, daß bis heute wesentliche chemische und physikalische Verschleißmechanismen unbekannt sind. Deshalb finden sich auch nur wenige Literaturstellen zu diesem Thema.

T. S. B u s b y (41) beschreibt Verschlackungsversuche mit rotem PbO. Stäbchenförmige Prüf-

körper von Magnesit- und Magnesitchromsteinen verschiedener Feuerfesthersteller wurden bei 1400 °C mit PbO besprüht. Es wiesen zwar alle Prüfkörper nach dem Test Risse auf, manche waren auch gebrochen, eine chemische Reaktion zwischen dem PbO und den Steinbestandteilen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. H. J a m m e r n e g g (42) beschreibt Haltbarkeiten mit basischen Steinen von etwa zwei Jahren in einer Braunkohlenregeneratorgas-gefeuerten Bleiglaswanne, was der dreifachen Lebensdauer von vorher eingebauten Schamottesteinen entspricht. Es wird der Verschleißvorgang als ziemlich komplex geschildert: Aufnahme von PbO in die Poren, Bildung von MgSO₄ und Reaktionen mit Alkalisulfaten sowie geringfügige Bleichromatbildung, die allerdings keinen Einfluß auf den Verschleiß hat, werden hervorgehoben. W. R ö d l (43) spricht von Regeneratorhaltbarkeiten basischer Steine in Bleiglaswannen von 18 bis 24 Monaten. Der Verschleiß tritt hauptsächlich im unteren Gitterungsteil auf und erfolgt vielfach durch ein Ablösen von Steinschichten. In der Arbeit von F. B r u n n s t e i n e r (44) wird lediglich darauf hingewiesen, daß Magnesitsteine, die in Regeneratoren von Bleiglaswannen befriedigende Haltbarkeiten liefern, noch nicht existieren. Für die Erklärung der Verschleißvorgänge sind weiters noch folgende theoretische Arbeiten von Interesse: M a r g u l i s und K o p y l o v (45) sowie J ä g e r und G e r m s (46) beschreiben das System PbO – PbSO₄. PbO und SO₃ oder SO₂ reagieren bei 500 bis 600 °C zu PbSO₄ und basischen Bleisulfaten (47), (48). Über 950 °C nimmt die thermische Zersetzung von PbSO₄ stark zu und beträgt bei 1000 °C nach einer Stunde 2,1 % und bei 1100 °C nach ebenfalls einer Stunde 29,0 %. Bei gleichbleibender Temperatur ist die Zersetzung proportional der Erhitzungsdauer (46). Die Zersetzung läuft über die Bildung von basischen Bleisulfaten (49), (50).

* Teile dieser Publikation sind eine Gemeinschaftsarbeit mit den Herren S. C. Rademaker und A. Odding von Philips Eindhoven und wurden anlässlich des XV. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums am 27. Oktober 1972 in Aachen vorgetragen (40).

3. Chemische und mineralogische Untersuchungen

Zur Klärung der an verschiedenen basischen Steinmaterialien auftretenden Verschleißvorgänge nach Einbau in Regeneratoren von Bleiglaswannen wurden gezielte Untersuchungen nach folgendem Schema vorgenommen:

Am Ende der jeweiligen Ofenreise sind die Gitterungen lagenweise abgetragen worden, und Steine mit markanten Verschleißmerkmalen wurden ausgewählt, um daran einerseits die Kernzonen, andererseits die oberflächennahen Bereiche chemisch und mineralogisch zu untersuchen.

Um einen besseren Einblick in die verschleißfördernden Reaktionen bei Gittersteinen von Bleiglaswannen zu erhalten und mögliche typische Verschleißmechanismen aufzufinden, sind chemisch gebundene und gebrannte Magnesitsteine sowie gebrannte Magnesitchrom- und Chromitsteine aus drei verschiedenen Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen mit unterschiedlichen Schmelzprogrammen und voneinander abweichender Fahrweise für die Untersuchungen ausgewählt worden.

3.1 Untersuchungen an gebrannten Magnesitchromsteinen nach elfmonatiger Betriebszeit in der Gitterung einer Bleiglaswanne in den Niederlanden

Beim Ausbau der Steine zeigte sich, daß die Gitterung bis zur 18. Lage von oben vollkommen einwandfrei aussah und weder haltbarkeitsvermindernde Reaktionen noch Staubablagerungen an den Steinen feststellbar waren. Die Steine unter der 28. Lage waren ebenfalls noch intakt, ein mehr oder minder starker Anflug von Fremdstoffen, der eine Färbung der Steine bewirkte, konnte zwar festgestellt werden, beeinflusste jedoch die Festigkeit der Steine nicht. Die Steine von der 18. bis zur 28. Lage waren dagegen stark in Mitleidenschaft gezogen. Sie wiesen in einer Tiefe von 10 bis 15 mm Risse auf, die parallel zur Steinoberfläche verliefen. Die Oberfläche zeigte durchwegs rötlichen Belag. In den Rissen wurde makroskopisch die Ausscheidung einer kristallinen Phase festgestellt. Es kam zu einem schalenförmigen Abbau, der zu einer deutlichen Stärkeverminderung

Tabelle 1

Analyse gebrauchter MCr-Steine aus einer Bleiglaswanne nach elfmonatiger Betriebszeit

Lage von oben Bezeichnung	4 A *)	4 K **)	10 A	10 K	12 A	12 K	15 A	15 K	
% PbO	0,52	0,46	0,14	0,25	0,43	0,39	0,33	0,35	
SiO ₂	1,13	0,96	1,00	0,96	0,95	0,85	0,78	0,80	
Fe ₂ O ₃	6,48	6,64	5,60	5,80	5,37	5,74	6,12	5,38	
Al ₂ O ₃ + MnO	4,74	4,25	2,56	3,37	2,91	3,04	3,75	3,27	
Cr ₂ O ₃	3,88	4,45	2,53	3,55	4,20	4,65	4,23	3,70	
CaO	2,19	2,44	1,04	2,13	0,74	1,25	1,38	1,38	
K ₂ O + Na ₂ O	0,04	0,02	1,31	1,29	1,90	1,20	1,15	1,29	
SO ₃	0,19	0,02	2,52	2,04	2,73	2,65	3,21	2,55	
Sb ₂ O ₃	0,10	0,05	0,50	0,10	0,20	0,05	0,25	0,10	
Lage von oben Bezeichnung	20 A	20 K	23 A	23 K	30 A	30 K	35 A	35 K	ungebr.
% PbO	2,39	2,77	7,48	9,29	19,65	17,60	0,85	5,49	
SiO ₂	0,60	0,93	0,77	0,87	0,53	0,50	0,87	1,02	0,78
Fe ₂ O ₃	5,11	5,13	4,92	4,76	4,52	4,48	5,94	5,26	5,83
Al ₂ O ₃ + MnO	3,75	3,37	2,24	2,00	3,93	3,15	4,02	3,87	3,50
Cr ₂ O ₃	3,78	3,54	4,38	3,78	2,94	3,50	4,16	3,78	4,05
CaO	1,54	3,48	2,62	2,74	1,85	1,80	2,34	2,54	2,38
K ₂ O + Na ₂ O	1,95	1,34	1,27	1,48	0,81	0,57	0,06	0,94	
SO ₃	4,10	6,29	6,65	7,97	6,17	5,66	0,41	3,22	
Sb ₂ O ₃	0,45	0,05	0,10	0,10	0,05	0,05	0,10	0,10	

*) Oberflächenprobe

**) Kernprobe

der Steine führte und schließlich einen partiellen Einsturz der Gitterung auslöste.

Temperaturmessungen ergaben, daß der Hauptverschleiß in einem schmalen Temperaturbereich von etwa 800 bis 1200 °C auftritt. Die an die Gitterung herangebrachten Gase traten mit ~ 1300 °C in diese ein. Das zur Beheizung der Wanne verwendete Öl enthielt während der Betriebsperiode 3,25 % Schwefel. Im Bereich der 20. Lage wurden Temperaturschwankungen zwischen 570 und 970 °C verzeichnet.

Es muß noch erwähnt werden, daß unter gleichen Betriebsbedingungen Schamottesteine Haltbarkeiten von etwa drei bis fünf Monaten, Forsteritsteine von sechs bis sieben Monaten und Magnesitchromsteine von zehn bis fünfzehn Monaten erbrachten.

Für detaillierte chemische Untersuchungen wurden Steine der Lagen 4, 10, 12, 15, 20, 23, 30 und 35 von oben in der eingangs erwähnten Art entnommen und getrennt nach Kernzone und Oberflächenbereich analysiert. Die Analysenwerte sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Die auffallendsten Veränderungen wurden – wie aus den Analysen abgeleitet werden kann – für die Elemente Blei, Schwefel und Calcium gefunden. In Abb. 1 ist der Konzentrationsverlauf für PbO und SO₃ in Abhängigkeit von der Steinlage wiedergegeben.

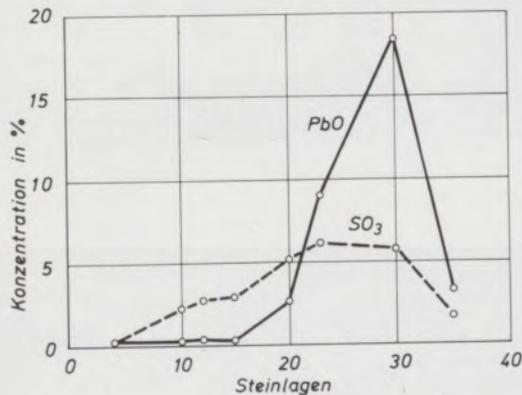


Abb. 1

Es zeigt sich, daß bis zur 15. Lage von oben keine nennenswerte Aufnahme von PbO in den Stein festzustellen ist. In der 20. Lage von oben beträgt die PbO-Aufnahme schon 2,5 %, in der 23. Lage 7 bis 9 % und in der 30. Lage wird der Maximalwert erreicht.

Das SO₃ steigt und fällt in den Steinen etwa in derselben Weise wie das PbO.

Im zweiten Diagramm (Abb. 2) sind die Änderungen der CaO-Gehalte erfaßt. Die Null-Linie entspricht dabei dem Ausgangswert der ungebrauchten Steine mit 2,38 % CaO. Im Bereich der 10. bis 15. Lage wird eine deutliche Abnahme, in der 20. bis 30. Lage eine Zunahme von CaO registriert.

Alkalioxidaufnahme kann im Bereich der 10. bis 30. Lage von oben nachgewiesen werden. Die Werte sind jedoch praktisch konstant.

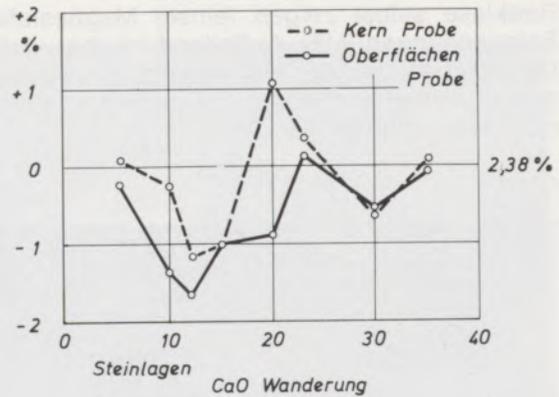


Abb. 2

Wie den Analysen zu entnehmen ist, kommt es in den feuerfesten Steinen zu Zu- und Abwanderungen bestimmter Phasen, die eine Veränderung der Mineralvergesellschaftung erwarten lassen.

Da gerade für die Beurteilung von Verschleißvorgängen die Veränderungen im Mineralbestand eines Steines ausschlaggebend sind, war naheliegend, daß die Gittersteine auch einer eingehenden mineralogischen Untersuchung unterzogen wurden, wofür zwei Steinreststücke aus der 12. bzw. 20. Lage ausgewählt wurden. Die Untersuchungen wurden sowohl im Auflicht als auch im Durchlicht vorgenommen, letztere schon deshalb, weil die zu erwartenden Sulfatphasen auf diesem Wege leichter zu bestimmen waren. Die Sulfateinlagerungen beeinträchtigten die Herstellung der Anschliffe beträchtlich, da sich diese Phasen während der Politur leicht lösten.

Die Steine aus der 12. Gitterlage, die schon nach makroskopischer Beurteilung weitgehend intakt erschienen, wiesen im Mikrobereich eine Mineralvergesellschaftung auf, die sich von jener in Steinen der 20. Gitterlage deutlich unterscheidet. Es konnten beispielsweise keine Hinweise auf eingewanderte Bleiverbindungen oder einen SO₃-Angriff auf die Periklase gefunden werden. Der Periklasverband der steineigenen Sinterkörner ist noch sehr dicht (Abb. 3), und die

11446

180×

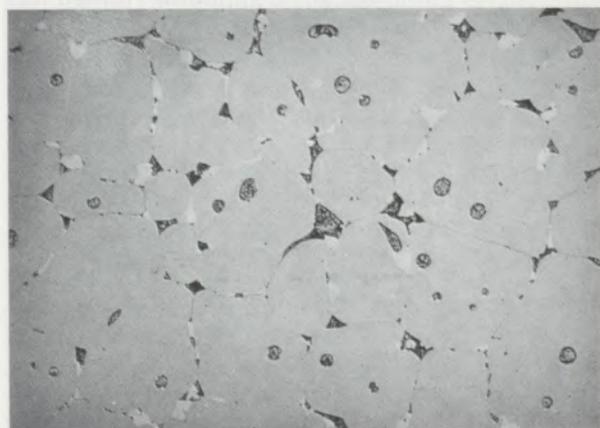


Abb. 3

Periklase selbst zeigen feinste Magnesioferrit-Entmischungen (MF). Auffallend ist aber, daß die Oberflächen der Periklaskristalle Neuwachstum zeigen, wobei annähernd polygonale Ausbildung resultiert (Abb. 4).

11447

360×

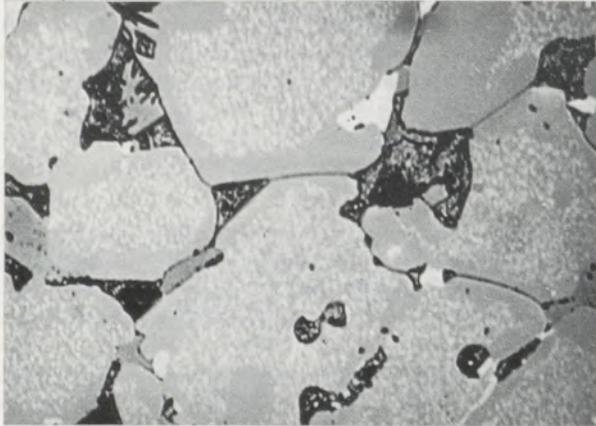


Abb. 4

Die ebenfalls im Steinverband vorliegenden Chromitkörner sind nur geringfügig in Mitleidenschaft gezogen, was durch Haarrisse nahe der Kornoberfläche und den peripher heller reflektierenden Saum zum Ausdruck kommt (Abb. 5). Zwickelfüllend zwischen den Periklasen können Spinelle und vorwiegend wasserlösliche Substanzen, die während des Poliervorganges herausgelöst wurden, vorgefunden werden.

Bei den wasserlöslichen Substanzen handelt es sich fast ausschließlich um Doppelsalze, die selbst im Durchlicht nicht immer leicht zu bestimmen sind; so wurden u. a. Arkanit (K_2SO_4) und Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) nachgewiesen. Als weitere zwickelfüllende Phase konnte Forsterit (M_2S) und als akzessorischer Gemengteil Monticellit (CMS) bestimmt werden. Forsterit tritt mitunter in strahligen Aggregaten (Abb. 6), neben der üblicherweise kompakten Ausbildung zwischen den Periklasen (Abb. 7), auf. Diese Mineralvergesellschaftung beweist, daß durch betriebliche Einflüsse ein kompletter Umbau des ursprünglich im Steinverband vorhandenen Dicalciumsilikates und Dicalciumferrites (Abb. 8) zu Forsterit und Monticellit erfolgte, wobei auch die Menge an kalkhaltigen zwickelfüllenden Phasen abgenommen hat. Daß diese Umwandlung der zwickelfüllenden Phasen zu keiner Zerstörung der Steine führte, kann wohl nur mit der verhältnismäßig niedrigen Temperaturbeeinflussung von ca. 1100 bis 1200 °C erklärt werden.

Die Steine aus der 20. Gitterlage zeigen gegenüber jenen der 12. Lage eine beträchtliche Aufnahme von größeren Anteilen an Bleiverbindungen und anderen steinfremden Phasen. Die Fremdphaseneinwanderung bewirkte vor allem eine starke Verdichtung des Steingefüges, wo-

11450

230×

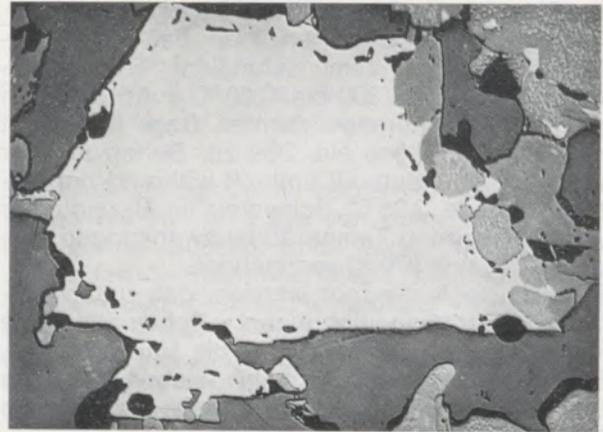


Abb. 5

11448

370×



Abb. 6

11449

420×

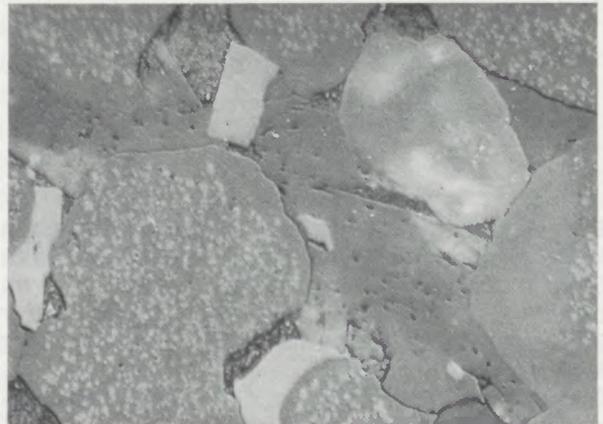


Abb. 7

bei insbesondere bleihaltige Verbindungen, wie die Bleioxide Massicot (α -PbO), Litharge (β -PbO), Minium (Pb_3O_4) und basische Bleisulfate, bevorzugt die kleineren Porenräume erfüllen, während größere Hohlräume und durchziehende Sprünge von Anhydrit (β -CaSO₄ – optische Daten: $n_x \sim 1,57$; $n_\beta = 1,576$; $n_\gamma = 1,614$; + 2V etwa 40°) durchdrungen sind. Der Anhydrit liegt

23920

1260x

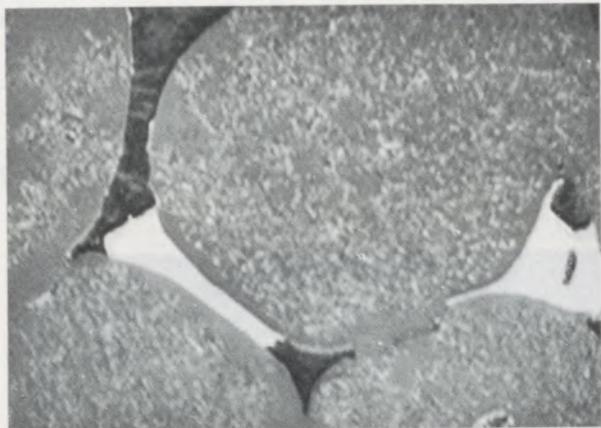


Abb. 8

meist in relativ großen Kristallen vor (Abb. 9 und 10), und die Ausbildungsart läßt auf spontane Kristallisation schließen, was sicherlich zur Lockerung des Gesamtgefüges beigetragen hat. Zum Teil treten die Anhydritkristalle auch in strahligen Aggregaten auf (Abb. 11), und zwar in der Art, daß sie der strahligen Ausbildung von Forsteritausscheidungen sehr ähnlich sehen. Die

11430

400x



Abb. 11

11435

1060x



Abb. 12

Unterscheidung ist jedoch im Auflicht auf Grund der Polierhärte nicht schwierig.

Zwischeifüllend zwischen den Periklasen, die hier ähnlich wie in der 12. Lage Neuwachstum, welches zu annähernd polygonaler Ausbildung der Einzelperiklase führt, zeigen (Abb. 12), findet man neben den bereits erwähnten Bleioxidverbindungen stengelig bzw. plattig ausgebildete Forsteritkristalle (Abb. 13 und 14), wobei diese

11428

180x



Abb. 9

11429

230x

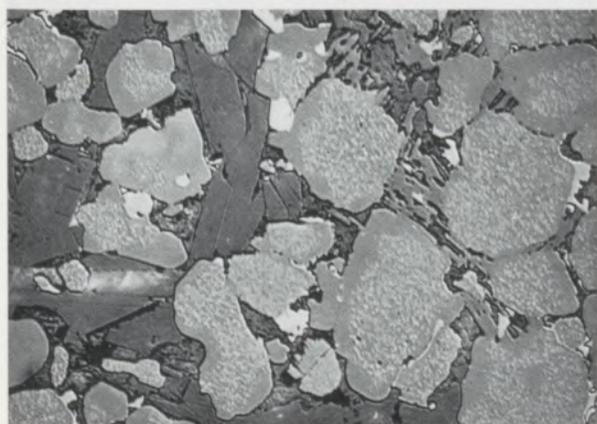


Abb. 10

11431

360x

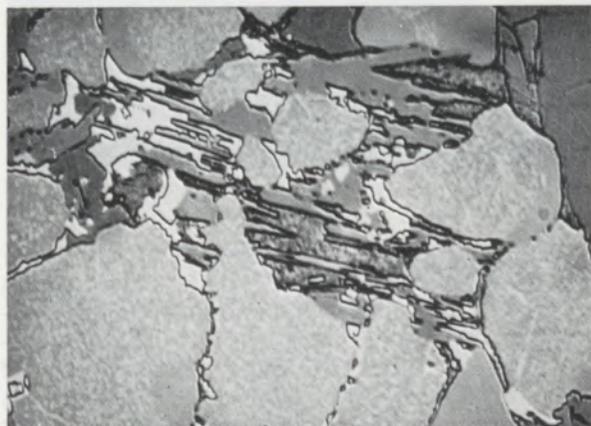


Abb. 13

mitunter förmlich aus den Periklasen herauszuwachsen scheinen (Abb. 15).

Die annähernd polygonal neu gewachsenen Periklasoberflächen sind durchwegs frei von MF-Entmischungen, und der Übergang vom ehemaligen Periklaskorn mit seinen globularen bis dendritischen Entmischungen ist durch Feinerwerden derselben gekennzeichnet (Abb. 16). Der magnesiumferritfreie Periklasanteil ist nach den Lichtberechnungsbestimmungen reiner Periklas ($n = 1,736$). Dies drückt sich auch im Reflexionswert aus, der gegenüber den häufig aufgewachsenen Forsterittafeln kaum unterschiedlich ist. Diese markante Ausbildung von Periklasoberflächen bei gebrauchten Steinen scheint für Reaktionen in Bleiglaswannen typisch zu sein, worauf schon F. T r o j e r (51) hingewiesen hat.

11432

1500×

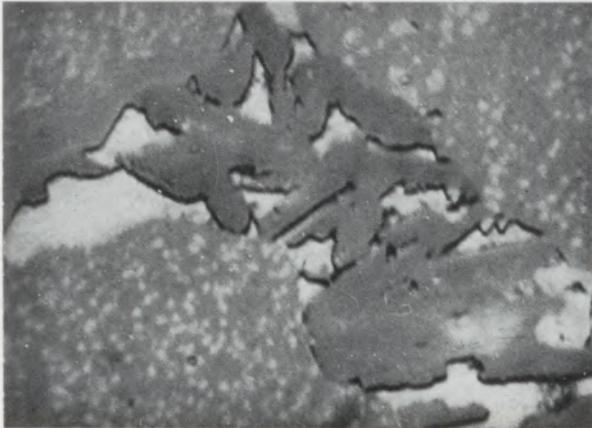


Abb. 14

11433

1500×

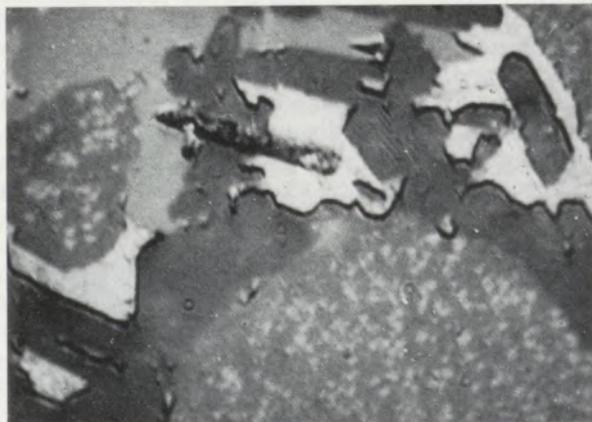


Abb. 15

Die im Steinverband vorliegenden Chromitkörner sind durchwegs noch gut erhalten und zeigen nur an der Oberfläche Rekristallisationserscheinungen (Abb. 17). Einige wenige Chromerzkörner wiesen eine würfelige Zerlegung auf (Abb. 18), wie dies bei sehr vielen Steinen aus Glaswannengitterungen allgemein bekannt ist (z. B. (52)). Die Zwischenräume sind häufig mit

Bleiverbindungen erfüllt. Eine Reaktion zwischen diesen Verbindungen und Chromit ist kaum zu beobachten.

Spinellneubildungen, die zwischen den Periklasen anzutreffen sind, zeigen – im Gegensatz zu den Chromerzkörnern – Reaktionswirkungen; so ist die Oberfläche dieser Spinelle häufig

11437

2540×

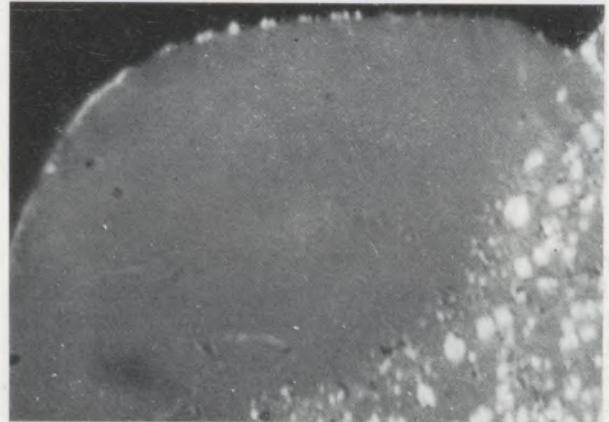


Abb. 16

11425

230×

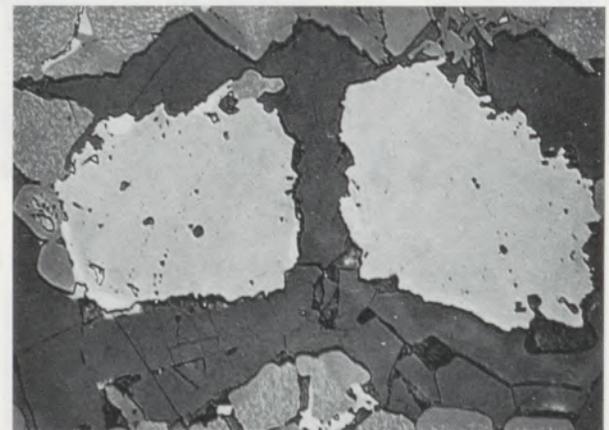


Abb. 17

11427

700×

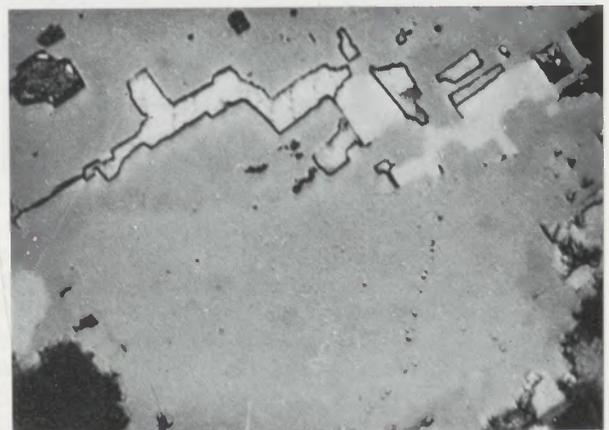


Abb. 18

durch verstärktes Reflexionsvermögen gekennzeichnet (Abb. 19). Es dürfte sich bei dieser Reaktionszone aller Wahrscheinlichkeit nach um Plumboferrite handeln ($Pb_2 \cdot (Fe, Cr, Al)_2O_5$), schon deshalb, weil die Spinellneubildungen bei dem verwendeten eisenreichen Sinter sicherlich auf der Fe-reichen Seite liegen.

11439

1120×

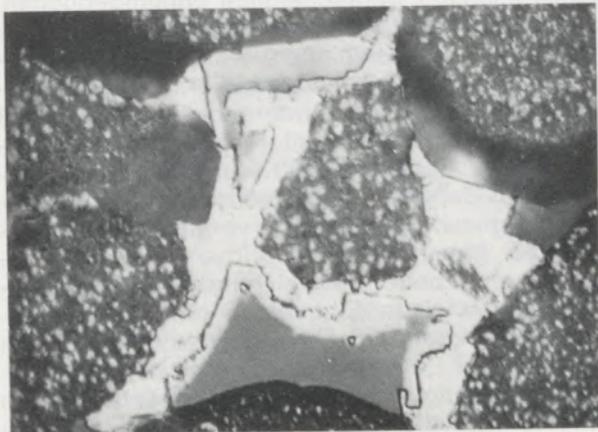


Abb. 19

Nach den Analysen war außerdem noch zu vermuten, daß der Stein zusätzlich einem gewissen SO_3 -Angriff unter Bildung von $MgSO_4$ ausgesetzt war, was sich auch tatsächlich bei etlichen Periklasen nachweisen ließ. Derartig beanspruchte Periklase zeigen oberflächlich $MgSO_4$ -Saumbildung (Abb. 20), jedoch wurde während des Betriebes ein Teil durch Bleiverbindungen verdrängt (Abb. 21, 22). Wie stets bei solchen Reaktionsbildern, so zeigt sich auch hier die Widerstandsfähigkeit der MF-Entmischungen, die zum Teil noch in den neu eingelagerten Phasen beobachtet werden können.

Ähnlich wie in den Steinen der 12. Lage, so findet man auch in jenen der 20. Lage teilweise wasserlösliche Mineralverbindungen als Poren-

11441

1260×

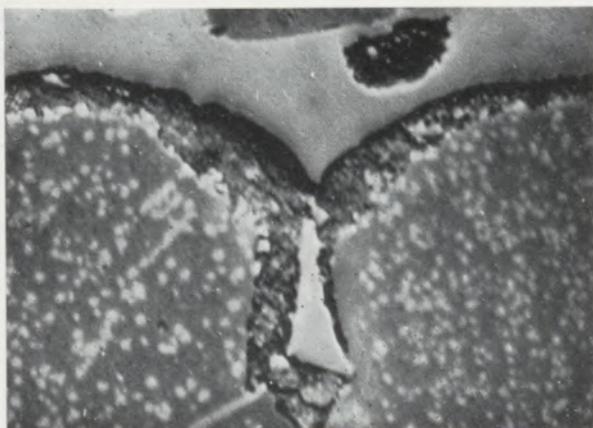


Abb. 20

11443

1500×

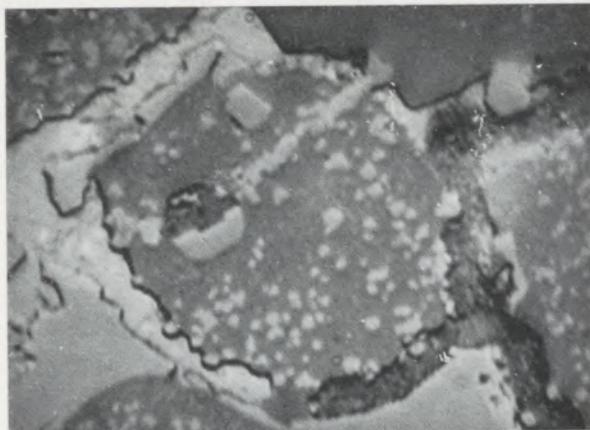


Abb. 21

11444

1120×

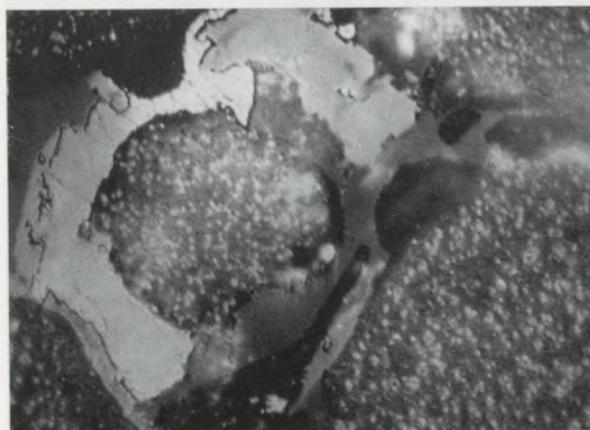


Abb. 22

füllung, wobei wiederum Arkanit und Langbeinit angesprochen werden konnten. Die Menge war jedoch unvergleichlich geringer als in den oberen Gittersteinlagen.

Die Ausbildung der Anhydritkristalle, die in einer nicht zu unterschätzenden Menge in den Gittersteinen vorzufinden sind, lassen auf Grund der während des Betriebes wirksam werdenden Temperaturschwankungen ungünstige Auswirkungen bezüglich der Steinhaltbarkeit erwarten, schon deshalb, weil dabei unter Umständen ein entsprechender Rhythmus von teilweisem Auskristallisieren und Aufschmelzen zum Tragen kommt. Um diese Überlegungen zu studieren, wurden Untersuchungen mit dem Hochtemperaturmikroskop durchgeführt, wobei sich herausstellte, daß bei der gegebenen Mineralvergesellschaftung schon ab $750^\circ C$ Schmelzerscheinungen auftreten, durch die das Steingefüge eine Festigkeitseinbuße erleidet. Die Anhydritkristalle, die während eines derartigen Versuches auf Grund ihrer guten Spaltbarkeit sehr gut zu beobachten sind (Abb. 23), lassen sich nach Temperatureinwirkung von $950^\circ C$ nicht mehr erkennen. Außerdem zeigte sich, daß die während des

Aufheizvorganges entstehenden Schmelz- und Dampfphasen die Periklasoberflächen angreifen (Abb. 24).

11484

190X

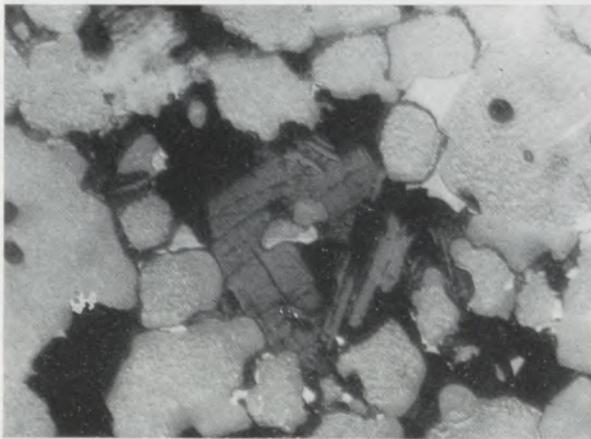


Abb. 23

11488

190X

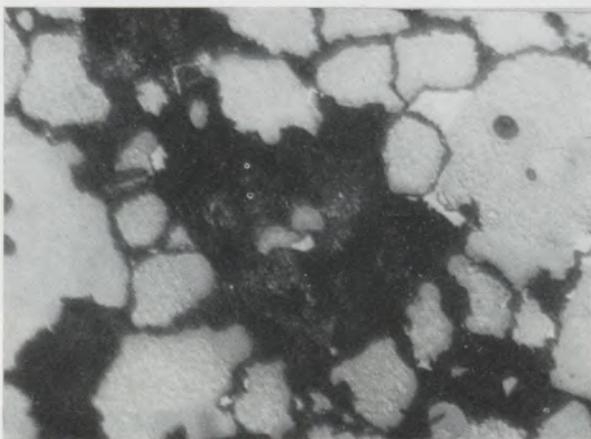


Abb. 24

3.2 Untersuchungen an gebrannten Chromitsteinen nach 22monatiger Betriebszeit in der Gitterung einer Bleiglaswanne in Belgien

Da die Untersuchungen gebrauchter Magnesitchromsteine aus der Regeneratorgitterung in den Niederlanden einen geringen, für den Gesamtverschleiß wahrscheinlich unmaßgeblichen, aber doch feststellbaren SO_3 -Angriff auf die Periklase erkennen ließen, wobei die Wechselwirkungen zwischen Chromitkörnern und bleihaltigen Phasen nur in untergeordnetem Ausmaß auftraten, wurden aus Interesse im unteren Bereich einer Regeneratorgitterung einer Bleiglaswanne in Belgien neben den schon beschriebenen Magnesitchromsteinen vergleichsweise gebrannte, gegen SO_3 -Angriff resistente Chromitsteine eingebaut. Vergleichende Untersuchungen sollten einen Einblick in die unterschiedlichen Reaktionsvorgänge gewährleisten. Nach 18monatiger Betriebszeit traten an den Chromitsteinen stärkere Auflockerungserscheinungen auf, so daß die Wanne nach 22 Monaten abgestellt werden mußte. Die 76 mm starken Steine wurden in drei Zonen unterteilt, und zwar bis 15 mm von der Oberfläche (A), von 15 bis 25 mm von der Oberfläche (R) und über 25 mm von der Oberfläche bis Steinmitte als Kernbereich (K).

Diese Zonen wurden chemisch und mineralogisch untersucht. Die in derselben Lage eingebauten Magnesitchromsteine waren im Gegensatz zu den Chromitsteinen fest und äußerst kantenscharf. Die chemischen Analysen können der Tabelle 2 entnommen werden.

Wegen der etwas höheren Ausgangsporosität der Chromitsteine war die PbO -Aufnahme größer als üblich, was besonders im Kern der Steine zum Ausdruck kommt. Dieser Umstand allein

Tabelle 2

Analyse gebrauchter Chromit(Cr)- und Magnesitchromsteine (MCr) nach 22monatiger Betriebszeit

Lage von oben Stein Bezeichnung	21 Cr A	21 Cr R	21 Cr K	21 MCr A + R	21 MCr K	Cr ungebr.
PbO	16,77	23,45	15,65	19,40	10,75	—
SiO ₂	2,60	2,32	2,44	0,43	0,62	3,95
Fe ₂ O ₃	9,06	9,04	9,44	4,56	5,06	16,22
Al ₂ O ₃	5,94	5,31	5,76	1,17	1,31	12,72
Cr ₂ O ₃	32,50	30,75	32,75	3,50	4,85	47,81
CaO	0,50	0,45	1,43	0,83	3,60	0,27
K ₂ O + Na ₂ O	1,04	0,60	0,71	0,52	0,52	—
SO ₃	5,62	5,15	6,08	4,91	7,62	—
Sb ₂ O ₃	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	—
CrO ₄	0,20	0,33	0,20	0,33	0,17	—

kann jedoch für das Mürbewerden der Chromitsteine einerseits und das gute Aussehen der Magnesitchromsteine andererseits nicht verantwortlich gemacht werden. Die CaSO_4 -Aufnahme war im Magnesitchromstein etwas stärker. In beiden Fällen wurde ein geringer, etwa gleich hoher Anteil an CrO_4 nachgewiesen. Der Grund für die Lockerungserscheinung muß demnach auf Reaktionen zwischen dem PbO und dem Chromit zurückgeführt werden.

Unter dem Mikroskop ließen sich beim Chromerz deutliche Veränderungen, hervorgerufen durch betriebliche Einflüsse, ablesen. Besonders auffallend war das Fehlen der bei bestimmten Temperatureinwirkungen auftretenden R_2O_3 -Entmischungen im Chromitkörper. Lediglich die gut ausgebildeten Negativformen (Abb. 25) zeigen das ursprüngliche Vorhandensein solcher Entmischungen an. Ein großer Teil der Chromitkörner wird von α - PbO und β - PbO (Massicot und Lithargit) umgeben oder durchziehende Klüfte werden damit erfüllt (Abb. 26). Innerhalb dieser PbO -Abscheidungen kam es zur Bildung von relativ stark reflektierenden Plumboferritkristallen, die vermutlich nach Reaktion des Bleioxides mit den R_2O_3 -Entmischungen entstanden sind

16507

70×



Abb. 25

23955

320×

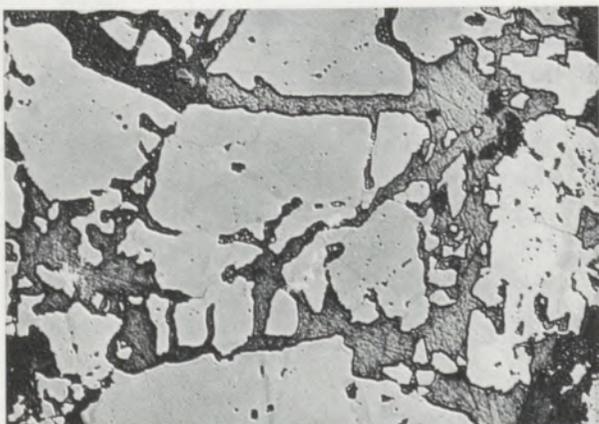


Abb. 26

(Abb. 27). Vereinzelte Chromitkörner sind stärker nach der für Chromspinell typischen Spaltbarkeit zerlegt, was mit der Bildung von Chromaten zusammenhängen kann. Da derartige Gefügebilder jedoch selten anzutreffen sind, läßt sich hieraus kein gravierender Lockerungseffekt des Steingefüges ableiten.

Allgemein erscheint der Stein durch Auffüllung sämtlicher Poren mit Neukristallisationen sehr dicht. Ähnlich wie bei den Magnesitchromsteinen, die unter 3.1 beschrieben wurden, tritt auch in diesem Fall Anhydrit auf. Daneben ließ sich eine heller als Periklas reflektierende Phase ermitteln, die teils in stengeligen Querschnitten, vereinzelt aber auch in rosettenartigen Gebilden vorliegt (Abb. 28) und als Anglesit ($\text{PbSO}_4 - n_\beta = 1,880, + 2V$ sehr groß) angesprochen werden konnte.

23956

320×

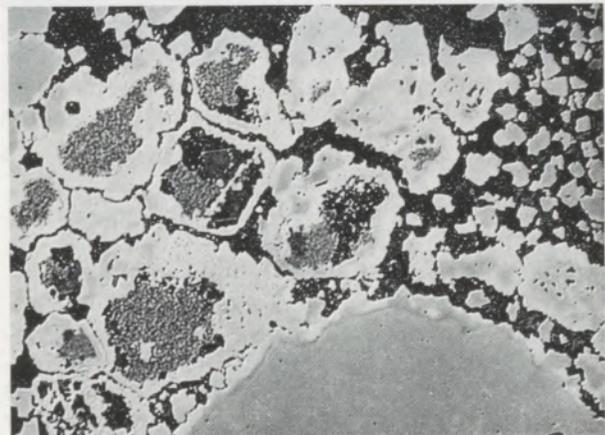


Abb. 27

16515

70×

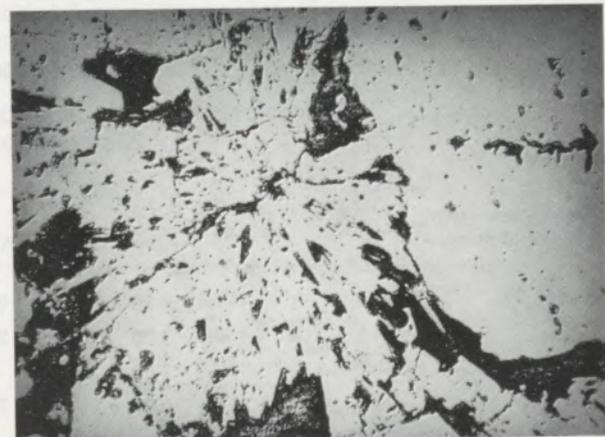


Abb. 28

Im Magnesitchromstein, eingebaut in derselben Gittersteinlage, waren die gleichen Fremdphasen und Neukristallisationen wie im Chromitstein nachzuweisen, nur daß der Gehalt an Plumboferriten wesentlich geringer war. Die Periklase des Magnesitchromsteines sind durch

Sammelkristallisation vergrößert und sie weisen wiederum annähernd polygonale Querschnitte auf. Der Anteil an Anglesit ist bei gleicher Ausbildung wie im Chromitstein in dieser Steinprobe erhöht (Abb. 29).

16514

270×

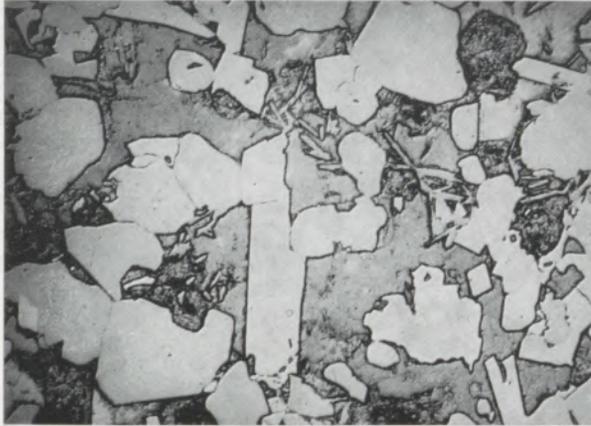


Abb. 29

3.3 Untersuchungen an gebrannten Magnesitsteinen nach 23monatiger Betriebszeit in der Gitterung einer Bleiglaswanne in der BRD

In einer Bleiglaswanne in der BRD waren Spezialmagnesitsteine eingebaut, die eine Haltbarkeit von 23 Monaten erbrachten. Um die TWB der Steine zu erhöhen, wurde ein grobkörniger Steinaufbau gewählt. Zur Betriebsweise der Wanne ist zu sagen, daß es sich um eine kleinere, quergefeuerte Wanne handelt, die ca. 350 t Bleiglas je Monat erzeugt. Die Wanne ist genera-

torgasbeheizt. Dieses Gas wird aus rheinischer und tschechischer Kohle erzeugt. Im Wannengewölbe werden Temperaturen von 1500 °C erreicht, im Abgaskanal unter den drei Gitterungen wurden 700 °C festgestellt. Die Gitterung besteht aus 19 Lagen basischer Steine. Der Hauptverschleiß tritt in der Mitte der Gitterung auf. Es wurden Steine der obersten sowie der 7. Lage von oben untersucht. Die chemischen Analysenwerte sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Wie bei den Magnesitchromsteinen in den Gitterungen der Bleiglaswannen von Holland und Belgien wird auch bei reinen gebrannten Magnesitsteinen mit dicalciumsilikatischer Matrix ein Abbau der Silikate im oberen Gitterungsbereich beobachtet. Der ursprünglich ca. 2,55 % CaO enthaltende Stein weist nach 23monatiger Einsatzzeit nur noch einen Wert von 0,9 % CaO auf und wird auf Grund der eingangs gemachten Erfahrungen zwickelfüllende Silikate aus Monticellit und Forsterit besitzen. Im Bereich des Hauptverschleißes kommt es zu einer Zunahme des CaO auf Grund eingewanderten Anhydrits. Dies führt zu Auflockerungen des Steingefüges und einem Mürbewerden der mittleren Steinlagen. Neben Bleisulfat, Kalium- und Natriumsulfat ist auch noch eine kleinere Menge Magnesiumsulfat im Stein der 7. Lage von oben vorhanden, das einen weiteren Festigkeitsverlust bewirkt. Aus der Haltbarkeit von 23 Monaten läßt sich jedoch ableiten, daß zwischen dicalciumsilikatischen Magnesit- und Magnesitchromsteinen mit geringen Chromergehalten in Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen keine Unterschiede im Reaktionsablauf bestehen und die untergeordnete Plumboferritbildung bei Magnesitchromsteinen mit ca. 4 bis 6 % Cr₂O₃ offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf den Gesamtverschleiß ausübt.

Tabelle 3

Chemische Analyse von gebrannten Magnesitsteinen nach 23monatiger Betriebszeit

Lage von oben Bezeichnung	1 Kern	1 Ansatz	7 Kern	7 Oberfläche	ungebr.
PbO	0,20	32,80	9,41	13,20	—
SiO ₂	1,36	26,04	1,05	1,10	1,39
Fe ₂ O ₃	7,52	0,87	5,32	5,64	8,12
Al ₂ O ₃	0,96	22,87	0,53	0,52	0,88
Cr ₂ O ₃	—	—	Spuren	Spuren	—
CaO	0,90	0,17	4,68	0,95	2,55
Na ₂ O	0,10	2,15	0,43	0,22	—
K ₂ O	0,25	9,35	0,97	0,54	—
SO ₃	1,26	0,23	10,75	5,06	—
B ₂ O ₃	0,06	0,05	<0,04	0,04	—
Sb ₂ O ₃	Spuren	0,25	Spuren	Spuren	—

3.4 Untersuchungen an chemisch gebundenen Magnesitsteinen nach 18- bzw. achtmonatiger Betriebszeit in einer Bleiglaswanne in Belgien

Alle bisher beschriebenen Magnesit- und Magnesitchromsteine wiesen ursprünglich eine dicalciumsilikatische Matrix auf. Einer der Verschleißfaktoren in Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen ist, wie in den vorhergegangenen Kapiteln erläutert wurde, die Abwanderung von CaO aus dem oberen Bereich der Gitterung und die Bildung von Anhydrit in den Verschleißzonen. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob forsteritisch-monticellitisch aufgebaute Magnesitsteine dieselbe starke Abnahme des CaO-Gehaltes zeigen wie der bereits beschriebene Typ basischer Steine. Chemisch gebundene Gittersteine der gewünschten Analyse existieren und werden mit Erfolg in Regeneratorgitterungen von Kalk/Natron-Glaswannen im Temperaturbereich über 1000 °C eingebaut. Sie wurden auch in diesem Falle für den Einbauversuch herangezogen. Ein direkter Vergleich in derselben Lage kann leider nicht gegeben werden, doch wird im Falle der 18monatigen Betriebszeit in der Tabelle 4 ein chemisch gebundener Magnesitstein der 9. Lage einem gebrannten Magnesitchromstein der bisher behandelten chemischen Zusammensetzung der 10. Lage gegenübergestellt. Im Falle des Ausbaues nach acht Monaten wurde ein ähnlicher Vergleich zwischen der 13. und 16. Lage von oben angestellt.

Die Gegenüberstellung zeigt, daß, unabhängig von der Betriebszeit, die Abwanderung des CaO

von der Menge an eingedrungenen bleihaltigen Phasen abhängt. Die Abnahme ist jedoch in beiden Fällen beim dicalciumsilikatischen Magnesitchromstein deutlich stärker. Während im Fall der achtmonatigen Betriebszeit der CaO-Gehalt der forsteritisch-monticellitischen Magnesitsteine nur um ein Drittel abgenommen hat, beträgt die CaO-Abnahme im Falle des dicalciumsilikatischen Magnesitchromsteines zwei Drittel. Die geringe Bleiaufnahme in der 9. und 10. Lage während der 18monatigen Betriebszeit führte im Falle des chemisch gebundenen Magnesitsteines zu keiner Veränderung des CaO-Gehaltes, während beim Magnesitchromstein eine Abnahme um 20 % zu verzeichnen ist.

4. Beschreibung des wahrscheinlichen Verschleißvorganges mit Hinweisen auf die Praxis

Wenn Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen mit basischen Steinen zugestellt werden, können neben bereits bekannten haltbarkeitsmindernden Einflüssen noch folgende Verschleißvorgänge zur Zerstörung führen:

- 4.1 Der Bereich der Gitterung, der Temperaturen über 950 °C ausgesetzt ist, läßt eine Abnahme von CaO erkennen. Je höher das C/S-Verhältnis der eingebauten Steine ursprünglich war, desto stärker ist die Abnahme von CaO. Dies bedeutet, daß die im Ausgangsmaterial als Dicalciumsilikat vorhandenen zwickelfüllenden Phasen im Laufe der Ofenreise in Merwinite, Monticellit und Forsterit umgewandelt werden, wobei in diesem oberen Bereich eine Auflocke-

Tabelle 4

Chemische Analyse von chemisch gebundenen Magnesitsteinen nach 18- bzw. achtmonatiger Betriebszeit im Vergleich zu gebrannten Magnesitchromsteinen

Lage Bezeichnung Betriebsdauer (Monate) Steintyp	9 — 18 M	10 — 18 MCr	13 K 8 M	16 A 8 MCr	16 K 8 MCr	ungebr. — — M
PbO	<0,05	<0,05	17,33	14,87	12,53	—
SiO ₂	2,67	0,64	2,11	0,57	0,48	2,73
Fe ₂ O ₃	3,69	6,20	2,83	4,82	4,71	3,60
Al ₂ O ₃	0,38	1,54	0,90	1,54	1,62	0,74
Cr ₂ O ₃	—	4,89	—	3,34	3,09	—
CaO	1,83	2,00	1,15	0,58	1,09	1,90
Na ₂ O	1,05	0,59	0,40	0,23	0,24	—
K ₂ O	0,65	0,40	0,40	0,18	0,14	—
SO ₃	3,53	2,36	6,18	4,61	6,10	—
B ₂ O ₃	—	—	0,05	0,10	0,26	—
Sb ₂ O ₃	—	—	<0,10	<0,10	<0,10	—
CrO ₄	0,08	0,17	—	—	—	—

zung des Steingefüges in erster Linie durch den Kristallisationsdruck des Forsterits zustande kommen dürfte. Auch CaO, das im ungebrauchten Stein an Eisenoxid gebunden war und als Dicalciumferrit vorliegt, wird abgebaut und wandert ab. Dabei bildet sich zusätzlicher Magnesiumferrit, der im Periklas aufgenommen wird. Liegt CaO im ungebrauchten Stein als Merwinitt und/oder Monticellit vor, wird es ebenfalls – nur in geringerem Ausmaß – umgebaut, wobei die dadurch freiwerdende Kieselsäure zu weiteren Mengen Forsterit umgewandelt wird.

- 4.2 Im Bereich über 800 °C und unter 1000 °C wird eine starke Aufnahme von Bleioxid festgestellt. Das von der Verbrennung des Heizöls herrührende SO₂ und SO₃ reagiert mit PbO unter Bildung von verschiedenen basischen Bleisulfaten. Zusätzlich wird in diesem Bereich die Bildung von Anhydrit festgestellt. Die Maxima der Anhydrit- und der PbO-Aufnahme fallen weitgehend zusammen. Eine Auflockerung in diesem Bereich wird durch Phasenumwandlung der Bleioxide und abwechselndes Schmelzen und Erstarren der basischen Bleisulfate sowie durch die Anhydritbildung verursacht.
- 4.3 Die Bildung von Plumboferriten führt in eisenreichen Magnesitsteinen wie auch in Magnesitchromsteinen mit Chromerzgehalten unter 20 % zu keinem nennenswerten

Verschleiß der Steine. Bei höheren Chromerzgehalten im Stein oder gar Chromitsteinen ist jedoch die Plumboferritbildung ein wesentlicher verschleißbestimmender Faktor.

Aus diesen beschriebenen Verschleißmechanismen ergeben sich folgende Schlußfolgerungen für die Praxis der Zustellung von Regeneratoren von Bleiglaswannen mit basischen Steinen:

- a) Es sollten nur Steine mit monticellitisch-forsteritischer Matrix eingebaut werden, wobei niedrige CaO- und SiO₂-Werte anzustreben sind.
- b) Es können für den Einbau Magnesit- oder chromerzarme Magnesitchromsteine herangezogen werden, selbst im Temperaturbereich von 1000 °C, da wegen der PbSO₄/CaSO₄-Bildung dem klassischen SO₃-Angriff auf die Periklas in Bleiglaswannengitterungen keine gravierende Bedeutung zukommt. Sollten die TWB-Beanspruchungen zu berücksichtigen sein, dann sind Magnesitchromsteine zu bevorzugen.
- c) Die Porosität der Steine soll möglichst niedrig sein.
- d) Chemisch gebundene Steine sind zweckmäßigerweise nur für Gittersteinlagen, die einer Temperatur von über 1000 °C ausgesetzt werden, zu verwenden.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Tatsache, daß Verschleißvorgänge in basischen feuerfesten Steinen aus Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen bisher nur unzureichend bearbeitet wurden, sind Studien an gebrauchten chemisch gebundenen und gebrannten Magnesitsteinen sowie gebrannten Magnesitchrom- und Chromitsteinen angesetzt worden, um die Kenntnisse über den Einfluß der aus Bleiglaswannen stammenden und auf die Gittersteine einwirkenden Komponenten zu erweitern. Es zeigte sich, daß, unabhängig von der Steinqualität, in bestimmten Lagen einer Gitterung, entsprechend dem Temperaturbereich von 800 bis 1200 °C, der stärkste Angriff wirksam wird und dabei einander ähnliche Mineralvergesellschaftungen gebildet werden. Neben den Bleioxiden Massicot und Lithargit scheidet sich auch Bleisulfat (Anglesit) und in oft nicht unbeträchtlichen Mengen Ca-Sulfat (Anhydrit) ab. Die Temperaturschwankungen in diesen Gitterbereichen führen dazu, daß sich laufend wiederholende physikalische Vorgänge wie Verdampfen, Kondensieren, Auskristallisieren und Aufschmelzen auf das Steingefüge

negativ auswirken. Es kommt zu starken Auflockerungen, und die Standfestigkeit der Steine geht verloren. An Hand detaillierter chemischer und mineralogischer Untersuchungen konnte darüber hinaus festgestellt werden, daß Steine mit einem ursprünglich hohen C/S-Verhältnis während des Einsatzes eine verstärkte Abnahme an CaO erleiden und beispielsweise ursprünglich als Dikalziumsilikat vorliegende zwickelfüllende Phasen im Laufe der Ofenreise in Merwinitt, Monticellit und schließlich Forsterit umgewandelt werden. Die Bildung von Plumboferriten kann ebenfalls als Verschleißeinflußgröße angeführt werden, wird aber erst bei höheren Chromerzgehalten im Steinverband (über 20 %) wirksam. Die aus den Untersuchungsergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen für den künftigen Einbau von Gittersteinen in Bleiglaswannen lassen es zweckmäßig erscheinen, Steine mit geringer Porosität und niedrigem C/S-Verhältnis (Forsterit und Monticellit) zu verwenden, wobei Magnesit- oder chromerzarme Magnesitchromsteine für die Zustellung herangezogen werden können.

Summary

Because of the fact that wear mechanisms in basic refractory brick of regenerators of lead glass furnaces had not been determined to a sufficient extent studies were carried out on chemically bonded and burned magnesite and burned magnesite-chrome and chromite brick after service in order to enlarge the knowledge on the influences of the wear of the mentioned brick in lead glass tank checkers. It could be shown that in certain layers of the regenerators corresponding to a temperature interval of 800–1200 °C the heaviest wear occurs independent of the type of basic brick. The same mineral phases were formed also. Besides the lead oxides massicot and lithargite also lead sulphate (anglesite) and calcium sulphate (anhydrite) – the last one often in considerable amounts – are present in the brick. The temperature change in this part of the regenerator leads to a destruction of the brick texture be-

cause of continuous evaporation/condensation-crystallization/melting cycles. Therefore the strength of the brick diminished markedly.

According to detailed chemical and mineralogical investigations it could be shown that brick with originally high lime/silica ratios are exposed to a heavy diminution of CaO; thus e. g. the phase dicalcium silicate, present in the interstices originally, is transposed via merwinite to monticellite and forsterite. The formation of lead ferrites is a wear factor too, but only in cases where the chrome ore content in the brick is over 20%. The results of the investigations led to the conclusions that brick with low porosity and low lime/silica ratio (forsterite and monticellite) should be installed in glass tank regenerators. Either magnesite or magnesite-chrome brick with low chrome ore content can be chosen.

Résumé

Les phénomènes d'usure des réfractaires basiques dans les empilages de régénérateurs de fours à bassin élaborant des verres au plomb ayant été encore insuffisamment étudiés, on s'est proposé d'effectuer une recherche sur des réfractaires de magnésie à liant chimique ou cuits, ainsi que sur des réfractaires cuits de magnésie-chrome et de chromite, afin d'étendre nos connaissances sur l'influence des constituants venant des cuves élaborant du verre au plomb qui agissent sur les empilages. Il s'est avéré, qu'indépendamment de la qualité des réfractaires, l'attaque la plus forte se produit dans des rangées bien déterminées des empilages, correspondant à l'intervalle de température de 800–1200 °C et qu'il se forme alors des associations de minéraux apparentées entre elles.

En plus des oxydes de plomb, massicot et litharge, il se sépare aussi du sulfate de plomb (anglesite) et souvent des quantités non négligeables de sulfate de Ca (anhydrite). Les variations de température entraînent, dans ces zones des empilages, la répétition continuelle de processus physiques, tels que les réactions

de vaporisation, de condensation, de cristallisation et de fusion, qui ont un effet nuisible sur la structure des réfractaires. Il se produit de fortes désagréations et la stabilité des briques n'existe plus. On a pu de plus établir, au moyen d'études chimiques et minéralogiques détaillées, que les réfractaires ayant un rapport initial C/S élevé subissent en service une forte perte de CaO et que par exemple des phases remplissant les joints de grains se présentant initialement sous forme de silicate dicalcique, se transforment, pendant la campagne du four, en merwinite, monticellite et enfin en forstérite. La formation de ferrites de plomb peut également être considérée comme un facteur d'usure, mais elle n'agit que si le réfractaire possède une forte teneur en chromite (plus de 20%). Les conclusions tirées de cette étude pour l'emploi futur de briques d'empilages dans les fours élaborant du verre au plomb, indiquent qu'il serait recommandé d'utiliser des briques à faible porosité et à bas rapport C/S (forstérite et monticellite), les réfractaires de magnésie ou de magnésie-chrome pauvres en chromite pouvant être réservés pour la construction du revêtement.

Literaturverzeichnis

- Alvarez-Estrada, D., u. P. Durán-Botia: Attaque des réfractaires basiques utilisés dans les régénérateurs des fours de verrerie par le pentoxyde de vanadium. *Verres. Refract.* Vol. 24 (1970), S. 169–173.
- Bartel, H.: Über den Verschleiß von Magnesitsteinen in Gitterungen von Glasschmelzöfen. *Glastechn. Ber.* (1972), S. 134–140.
- Baumgart, W.: Über das Verhalten eisenarmer Magnesitsteine in den Regenerativkammern von Glasschmelzwannen. *Glastechn. Ber.* 33 (1960), S. 173–180.
- Boggum, P., u. W. Glaser: Basisches Material – warum und wo? *Glas-Email-Keramo-Techn.* 16 (1965), S. 213–217.
- Busby, T. S., u. M. Carter: The conversion of MgO to MgSO₄ in glass furnace regenerators. *Glass Technol.* 12 (1971), S. 113–116.
- Cholerton, J. F. E., u. W. Charlton: Selection of refractory materials for glass tank regenerators. *Proc. Brit. ceram. Soc.* (1969), Nr. 14, S. 59–78.
- Davies, L. J.: Reactions in basic glass tank checker brick. *J. Canad. ceram. Soc.* 36 (1967), S. 38–41.
- Dreser, M. L. van, u. R. H. Cook: Deterioration of basic refractories in a glass regenerator. *Amer. ceram. Soc. Bull.* 40 (1961), S. 68–73.
- Dreser, M. L. van: Basic refractories for the glass industry. *Glass Ind.* 43 (1962), S. 18–21, 37, 41. [Ref. *Glastechn. Ber.* 36 (1963), S. 27.]

10. Eloy, P., M. Jaupain u. E. Plumet: The behaviour of basic refractories in atmospheres rich in alkaline vapours. *Glass Technol.* **1** (1960), S. 162–173.
11. Emhiser, D. E., u. W. J. Englert: Evaluation of basic checker chamber material. *Glass Ind.* **46** (1965), S. 204–208.
12. Evans, G., u. J. F. E. Cholerton: Mechanism of attack on upper course checker bricks in glass tank regenerators. *Glass Technol.* Vol. **13** (1972), S. 117–121.
13. Fisher, C. F., u. M. L. Maberry: Why basic checkers fail. *Ceram. Ind.* **83** (1964), Nr. 5, S. 46–47, 58, 64–67, 70–71. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966), S. 66.]
14. Gebhardt, F., u. H. Horn: Über das Verhalten keramisch gebundener Magnesitchromsteine in den Regenerativkammern von Flachglaswannen. *Glastechn. Ber.* **46** (1973), Nr. 7, S. 129–133.
15. Gilbert, van: Methods for evaluating basic refractories in glass tank regenerators. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **48** (1969), S. 729–733. [Ref. *Glastechn. Ber.* **43** (1970), S. 66.]
16. Glaser, W., u. G. Simon: Beitrag zur Bestimmung des Gitterwerkes von stehenden Regeneratoren für Glasschmelzöfen. *Sprechsaal*, Bd. **100** (1967), S. 834–841.
17. Gottardi, V., u. G. Bonetti: Aspects de la corrosion de réfractaires magnésiques employés dans les empilages des chambres de régénération des fours de verrerie. *Silic. ind.* **29** (1964), S. 129–137. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966), S. 66.]
18. Lehman, H., S. Kienow u. P. Artelt: Das Korrosionsverhalten von basischen feuerfesten Steinen gegen V_2O_5 . *TIZ* **88** (1964), H. 7/8, S. 153–159, u. H. 10, S. 225–231.
19. Martin, V.: Examen de briques usagées provenant des régénérateurs de verrerie. *Silic. ind.* **35** (1970), S. 123–129. [Ref. *Glastechn. Ber.* **45** (1972), Nr. 10, R 72-1545.]
20. Mörtl, G., u. W. Zednicek: Über den Verschleiß von basischen Steinen in Regeneratorgitterungen von Glaswannen und SM-Öfen. *Radex-Rdsch.* (1965), S. 406–417.
21. Pressley, H.: Some effects of attack on refractories by the oxides of sodium, sulphur and vanadium. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **69** (1970), S. 205–210.
22. Rasch, R.: Beitrag zum Sulfatangriff auf feuerfeste Baustoffe. *Glas-Email-Keramotechnik* **20** (1970), S. 81–85.
23. Robijn, P.: Etude des causes d'altération des briques dans les empilages de fours de verrerie. *Univ. Brüssel, Diss.* (1967).
24. Robijn, P.: Alkaliangriff bei basischen Steinen. *Silikatechnik* **19** (1968), H. 9, S. 284–288.
25. Robijn, P., u. W. L. de Keyser: Changes in basic checker bricks of glass furnaces due to the heavy elements of fuel. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **69** (1970), S. 169–173. [Ref. *Glastechn. Ber.* **44** (1971), R 71-0707.]
26. Schulte, K.: Über die Korrosion von Magnesitgittersteinen durch Alkalisulfate und SO_3 . *Glastechn. Ber.* **38** (1965), S. 457–461.
27. Schwiete, H. E., U. Ehrcke u. A. Majdič: Über das Verhalten von Magnesitsteinen in Industrieöfen, insbesondere in Regenerativgitterwerken von Glasschmelzwannenöfen. *Glastechn. Ber.* **35** (1962), S. 227–233.
28. Skalla, N.: Über Eigenschaften und Verhalten basischer Gittersteine in Glasöfen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960), S. 169–173.
29. Steinhoff, E.: Untersuchungen über die Ursachen der Zerstörung von Kammergittersteinen in Glasschmelzöfen. *Glastechn. Ber.* **28** (1955), S. 265–272.
30. McTaggart, G. D., u. C. E. Dyer: Testing glass furnace refractories. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **42** (1963), S. 114–118. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965), S. 259.]
31. Trojer, F.: Mineralogische Untersuchungsverfahren auf dem Gebiete des Hüttenwesens mit Beispielen über Verschleißvorgänge an Gittersteinen. *Ber. Dt. keram. Ges.* **38** (1961), S. 557–566.
32. Walther, F. J., u. G. E. Brinkerhoff: Basic refractories for the glass tank. *Glass Industry* (1966), S. 2–8.
33. Walther, F., u. J. Kivala: Prescription basic checkers for glass tank regenerators. *Ceram. Ind.* **81** (1963), Nr. 5, S. 60–63. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965), S. 424.]
34. Webber, J. J.: Correlating glass furnace operation and basic refractories. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **36** (1957), S. 243–246. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958), S. 205.]
35. Estrada, D. A., u. S. de Aza: I. u. II. Mecanismo del ataque químico por ácido bórico de los refractarios básicos utilizados en los regeneradores de los hornos de vidrio. *Bol. Soc. Española Cerám. Bd.* **7** (1968), S. 533–541, u. Bd. **8** (1968), S. 155–170.
36. Müller, N., u. O. Schmid: Beobachtungen an basischen Gittersteinen in den Regenerativkammern einer Borosilikatwanne. *Glas-Email-Keramo-Techn.* **12** (1961), S. 155–159.
37. Okawara, S., u. A. Yamaguchi: The corrosion process of magnesia brick by the vapour of boric oxide. *J. Ceram. Assoc. Japan*, Bd. **76** (1968), S. 29–36.
38. Siefert, A. C., u. R. J. McEvoy: Basic regenerator refractories in a borosilicate glass wool furnace. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **34** (1955), S. 334–336. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957), S. 237.]
39. Steinhoff, E., u. M. Seeger: Zum Verhalten der basischen Ausgitterung einer Regenerativkammer gegenüber den borhaltigen Abgasen eines Glasschmelzofens. *Glastechn. Ber.* **36** (1963), S. 1–22.
40. Mörtl, G., W. Zednicek, A. Odding u. S. C. Rademaker: Verhalten basischer Steine im Gitterwerk von Bleiglaswannen. *Glastechn. Ber.* **46** (1973), Nr. 7, S. 141–147.
41. Busby, T. S.: The selection of basic bricks for glass tank regenerators. *Glastechn. Ber.* **32** (1959), K. 12.
42. Jammernegg, H.: Der Magnesitsteineinbau in Glasschmelzöfen vom Brenner bis zur Kammer; basische Gitterung in einer Bleiglaswanne. *Glastechn. Ber.* **39** (1966), S. 403.
43. Rödl, W.: Latest developments in the use of basic bricks in glass melting furnaces and associated questions of furnace construction. *Glass Technol.* **43** (1966), S. 308.
44. Brunnsteiner, F.: Auswahl basischer Steine für die Regeneratoren von Glasschmelzwannen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960), S. 165.
45. Margulis, E. V., N. I. Kopylov u. J. Russ: *Inorg. Chem. (English Translation)* **424** (1964). [*Zk. Neorgan. Klim.* **9** (1964), S. 763.]
46. Jaeger, F. M., u. H. C. Germs: *Z. anorg. u. allgem. Chemie* **119** (1921), S. 152.
47. Hammich, D. L.: *J. Cer. Soc.* **111** (1917), S. 379.
48. Doeltz, O., u. L. A. Graumann: *Metallurgie (Halle)* **3** (1906), S. 441.
49. Ponomarov, V. D., u. I. R. Polyvyanni: *Izw. Akad. Nauk Kaz SSR, Ser. Gorm Dela Met. Stroit i Stroimaterialov* (1956), S. 47.
50. Hagihara, H.: *J. Phys. Chem.* **56** (1952), S. 610.
51. Trojer, F.: Private Mitteilung.
52. Treffner, W. S.: Changes in microstructure of chromite spinel during service. *Amer. Ceram. Soc., Vol.* **45** (1962), Nr. 10, S. 455–463.

DK 549.742.114 (436.4) : 553.31 (436.4) : 551.24

Synsedimentäre Eisenspatvererzung von Kleinboden, Zillertal

Von H. W e n g e r, Fügen, Tirol

Beschrieben werden die Tektonik, die geologische Position sowie die Gesteine und Mineralien des Vorkommens; besonderes Augenmerk wurde der Mineralparagenese und der Entstehung des Vorkommens gewidmet.

Tectonics and geological position are described, also the rocks and minerals of the deposit; special emphasis is laid on the mineral paragenesis and the origin of the deposit.

Description des aspects tectoniques, de la position géologique, des roches et des minéraux du gisement; on a accordé une attention particulière à la paragenèse des minéraux et à la formation du gisement.

Einführung

Bereits in den Jahren 1300 bis 1750 wurden von den „Berg- und Hammerwerken“ bei Kleinboden (Uderns) im Zillertal Eisenerze abgebaut und verarbeitet. Die alte Hüttenanlage liegt am linken Ufer des Finsingbaches in unmittelbarer Nähe des Gasthofes Steiner.

Von dort führt entlang des Finsingbaches eine Straße bis zum Kraftwerk Finsing der TIWAG. Nach Aussagen der älteren Bevölkerung sollen am rechten Gehänge zwei Stollen mit einer Länge von etwa 70 m und 90 m und einigen Aufbrüchen bestanden haben. Durch Bauarbeiten in den letzten Jahren sind die Mundlöcher dieser Stollen verbrochen. Für eine Befahrung stand daher nur ein an der Straße liegender 30 m langer Stollen zur Verfügung. Er liegt am linken Ufer des Finsingbaches, direkt an der Straße und rund 250 m vom Gasthof Steiner entfernt. Es handelt sich um einen typischen Schrägstollen der damaligen Zeit. Dieser Stollen wurde im Erzstreichen aufgefahren. Es ist nicht möglich, mit Sicherheit zu sagen, welche Horizonte richtungweisend für die Anlage und den Vortrieb dieses Stollens waren, da der vererzte Bereich (Lagergänge) eine Mächtigkeit von rund 35 m hat und die Schichten sich in diesem Bereich wiederholen. Der Stollen wurde im Hangend des Vererzungsbereiches aufgefahren und folgt einem Lagergang und stark vererzten Quarzphylliten.

Da alle in diesem Bereich angelegten Stollen nur eine geringe Ausdehnung hatten, ist anzunehmen, daß die Vererzungsdichte für einen Abbau zu gering war.

Problemstellung

Durch die Bearbeitung dieser alten Lagerstätte soll ein Beitrag zu einer Reihe von Arbeiten geschaffen werden, die sich mit den Eisenspatvererzungen der Innsbrucker Quarzphyllitzone beschäftigen.

Bereits Klebelsberg (1935) hat auf dieses und andere Vorkommen in der Grauwackenzone in weiterem Sinne mit einem Mineralinhalt

von Spateisen, Hämatit, Limonit, Ankerit, untergeordnet Kupferkies, Fahlerz, Pyrit, Molybdänglanz und Antimonit hingewiesen. Andere brauchbare Hinweise über dieses Vorkommen existieren nicht.

Weiters soll an dieser Stelle auf die Arbeiten von Vohryzka (1968) verwiesen werden, der in seiner Arbeit nicht dieses, wohl aber zwei andere Lagerstätten im Raum Fügen nannte. Bei einem, es ist das Sideritvorkommen von Lamark im hinteren Finsingtal, dürfte es sich auf Grund der Mineralparagenese um ein ähnliches Vorkommen wie das von Kleinboden handeln.

Das zweite Vorkommen liegt am Fügenberg in den Wildschönauer Schiefen. Der Mineralbestand ist ein anderer.

Außerdem soll auf die Arbeiten von Höllmaucher (1967) sowie Schulz (1970) hingewiesen werden.

Besonders die Arbeit von Schulz über „Horizontgebundene altpaläozoische Eisenspatvererzung in der Nordtiroler Grauwackenzone“, in welcher eine synsedimentäre Mineralanlagerung vertreten wird, scheint in diesem Zusammenhang von großer Wichtigkeit.

Tektonik

Die im vererzten Bereich und an den Nachbarschiefern der Lagerstätte durchgeführte tektonische Analyse brachte folgendes Ergebnis: Die erzführenden Phyllite einschließlich der Lagergänge streichen fast genau Nord-Süd. Verstellungen von $\pm 10^\circ$ sind vorhanden. Das Einfallen beträgt 30 bis 50° nach Westen, die meßbare B-Achse fällt mit 15 bis 30° nach Norden ein. Dieses starke Schwanken im Einfallen der Schieferung und der Faltenachse ist durch die äußerst intensive Durchbewegung bedingt.

Das s wird auffällig betont durch die in s eingeregelteten Glimmer, die s-parallelen Lagergänge sowie durch die konkordanten feinschichtigen Eisenspatlagen. Nur die hK- und Okl-Klüfte als diskordant zu s verlaufende Fugen sind mit Eisenkarbonat und Quarz ausgeheilt. Es handelt sich hier um ausgesprochene B-Tektonite. Bei Begehung des Geländes fallen die

ac-Risse und Biegefallen von Millimeter- bis Meterbereich auf. Durch die intensive Anlage von ac-Rissen, die keine nachträgliche Mineralisation zeigen, erhält das linke Ufer des Finsingbaches im Bereich der Lagerstätte eine steile, kahle Böschung.

An einer beim Mundloch des Stollens deutlich sichtbaren hOI-Scherfläche konnte ein Versetzungsbetrag des Quarzlagerganges von 25 cm gemessen werden. Alle im Bereich des Erzvorkommens gemessenen Scherklüfte sind jünger als die Vererzung.

Gesteine des vererzten Bereiches

Das Eisenkarbonatvorkommen liegt in der Innsbrucker Quarzphyllitzone. Bei Untersuchungen der anstehenden Gesteine ober- und untertag konnten bereits Unterschiede in Farbe, Schichtung und Körnung sowie des Quarz- und Karbonatgehaltes festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde eine Reihe von Handstücken dem vererzten Bereich und seiner nächsten Umgebung entnommen. Es handelte sich dabei um grüne, braune, braungraue und schwarze Schiefer. Alle diese Phyllonite lassen eine gute stoffliche Schichtung und Feinfältelung im Millimeter- bis Meterbereich erkennen. Die grünen Schiefer, die in unmittelbarer Nachbarschaft der Vererzung vorkommen, lassen ebenfalls starke Durchbewegung erkennen. Sie sind zäh und quarzreich. Der Mineralbestand ist Quarz, Chlorit, Pyrit und wenig Karbonat, das fallweise ganz zurücktritt. Rutil ist nur in Einzelfällen enthalten. Weiters findet sich etwas xenomorpher Albit. Bei den Albiten kann teilweise Sericitisierung beobachtet werden. Größere Quarzkörner sind undulös und werden von Chlorit und Sericit teilweise umflossen.

Die braunen bis graubraunen Phyllitvarianten sind die Träger der Eisenkarbonate. Dabei handelt es sich vor allem um Pistomesit, Siderit, aber auch Ankerit sowie Dolomit kommen daneben vor. Den Hauptanteil der Karbonate, besonders bei den grauen Varianten, nehmen die Calciumkarbonate und der Dolomit ein. Daneben finden sich Sericit, Muskovit, Chlorit, Quarz und Rutil. Rutil, wenn als Einzelkorn, ist mit seiner c-Achse in s eingeregelt. Albit konnte im Schlibbereich häufig beobachtet werden, ebenso seine Sericitisierung. Die Eisenkarbonate lassen vielfach Umwandlungen in Limonit erkennen, die meist von den Spaltflächen, äußerst selten aber von den Korngrenzen ausgehen. Sie sind vollkommen regellos über den ganzen Bereich verteilt. Idiomorphe Formen der Karbonate konnten nur an kleinsten Aggregaten beobachtet werden. Die einzelnen Großquarze (0,04 mm) sind xenomorph, löschen undulös aus und sind mit einem kieseligen Zement umgeben. Die graubraunen bis seidiggrauen Phyllonite, die mit den „Erzphylliten“ wechsellagern, zeigen unter dem Mikroskop, besonders im Dünnschliff, ein ausgeprägtes s, das durch einen sehr hohen

Gehalt an Rutil betont wird. Diese Rutillagen wechseln mit in s gelängten Karbonat- und Quarzlagen. In diesen Schiefen nehmen die Calcium- und Magnesiumkarbonate den Vorrang ein. Selten finden sich darin Feldspäte in Form des Albit. Ausgeprägte Quarzgefüge mit Quarzement treten in den Hintergrund. An Akzessorien finden sich in diesen Phylliten Kupferkies, Fahlerz, Pyrit und sehr selten Bleiglanz. Auch hier lassen die untergeordnet auftretenden Eisenkarbonate eine von den Spaltflächen ausgehende Umwandlung in Limonit erkennen. Der Anteil an dem Titanmineral Rutil liegt bei ca. 4%. Außerdem findet sich im unmittelbaren Vererzungsbereich sowie auf Zwischenlagen Quarzphyllit. Weiters konnten bereits bei Beobachtung des Obertagbereiches braune Karbonateinlagerungen beobachtet werden, die einen homogenen Eindruck machten. Bei diesen wie bei den braunen Erzphylliten konnte der gleiche Mineralbestand beobachtet werden. Die Glimmer, wie der das s betonende Rutil, treten bei diesen Lagergängen in den Hintergrund.

Mineralien des Erzvorkommens

Quarz: Quarz findet sich in xenomorphen sowie in gelängten Aggregaten im vererzten Bereich auf Quarzlagergängen. Die grobkörnigen Quarze (0,04 mm) sind fast immer undulös auslöschend und von feinstem Quarzmosaik (Zement) umgeben. Die sehr kleinen Quarzkristalle des Mosaiks löschen nicht undulös aus und sind offenbar Rekristallite. Die heterometrischen Quarze liegen mit dem längeren Querschnitt s-parallel.

Karbonate: Es finden sich Calcit, Dolomit, Ankerit, Pistomesit und Siderit. Vor allem Calcit, Dolomit und Ankerit zeigen Zwillingslamellierung.

Die Eisenkarbonate Pistomesit und Siderit lassen Pseudomorphosen zu Limonit erkennen. Die Karbonate liegen schichtig in s, sind meist etwas gelängt und xeno- bis hypidiomorph. Idiomorphe Formen können nur bei kleinsten Aggregaten und im besonderen wieder auf Quarzlagergängen beobachtet werden. Auf Klüften finden sich neben Quarz und Calcit auch Eisenkarbonate, die ein Entmischungsprodukt des schichtigen Stoffbestandes darstellen.

Glimmer: Sericit, Muskovit und Chlorit bilden den blättchenförmigen, oft verfilzten Mineralbestand. Meist sind diese in s eingeregelt. Aber auch Querglimmer konnte zwischen zwei s-parallelen Glimmerlagen beobachtet werden. Die Glimmer schmiegen sich um härtere Komponenten und umfließen auf diese Weise den übrigen Mineralbestand. Sie geben so wie die Rutilnadelchen dem Gestein das schiefrige Gefüge.

Albit: Albit findet sich vor allem im Nebengestein sowie auf den erzarmen Zwischenlagen.

Bei Albit kann häufig Sericitisierung beobachtet werden. Ebenso ist eine Verwilligung nach dem Albitgesetz (U-Tischkontrolle) immer zu erkennen. Wie bei den anderen Mineralien, so treten auch hier xeno- bis hypidiomorphe Formen in den Vordergrund.

Rutil: Rutil tritt in Form von feinsten nadeligen Idioblasten auf. Diese sind äußerst klein (0,01 bis 0,001 mm). Die einzelnen Nadeln sind in s eingeregelt. Auf Grund ihrer Kornform bilden sie andernfalls wirrstrahlige Gebilde. Im Auflicht können derartige Aggregate, durch starke gelbliche und bräunliche Innenreflexe gestört, nicht immer aufgelöst werden. Im Durchlicht bei guten Dünnschliffen kann die Identifizierung des Minerals kontrolliert werden. An den Randzonen finden sich dann fallweise abgescherte Einzelkristalle. Andere Titanmineralien konnten mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Pyrit: Pyrit kommt immer kantengerundet in den phyllonitischen Gesteinen und auf Quarzlagergängen vor. Er ist äußerst selten. Eine Umwandlung in Goethit kommt sehr selten vor. Zonarer Bau konnte nicht beobachtet werden. Nach diesen Befunden scheint detritärer Pyrit vorzuliegen.

Kupferkies: Findet sich neben Rutil im schieferigen Gestein und in den Eisenkarbonatlagergängen. Auch in den Randzonen der Lagergänge konnte in s gelängter Kupferkies beobachtet werden. Die Korngröße schwankt stark, und es konnten Körner bis etwa 3 mm Größe beobachtet werden. Von den Korngrenzen ausgehende Umwandlungen treten häufig auf. Auch Zwillingslamellen konnten vereinzelt beobachtet werden.

Fahlerz: Tritt meist in Verbindung, oft in inniger Verwachsung, mit dem Kupferkies auf. Es handelt sich dabei laut Analyse um ein Cu-Sb-Fahlerz mit Zn.

Bleiglanz: Ist in geringen Mengen neben Kupferkies und Fahlerz vorhanden, und zwar häufig entlang feiner Risse des Quarzgefüges. In dieser Aufstellung nicht genannte Mineralien spielen nur eine untergeordnete Rolle. Um die makroskopischen wie mikroskopischen Untersuchungen zu untermauern, wurden von den erzführenden Handstücken eine Röntgenanalyse sowie mehrere chemische Analysen durchgeführt.

Die Röntgenanalyse brachte folgendes Ergebnis: Neben den Elementen Calcium, Eisen, Titan finden sich in Spuren Zirkon, Strontium, Zinn und Mangan. Die durchgeführten chemischen Analysen bestätigten dieses Ergebnis. So konnte bei einigen Stücken, die, mit der UV-Lampe bestrahlt, eine fleischrote Fluoreszenz zeigten, ein Mangangehalt von 2 bis 4 % festgestellt werden. Außerdem wurde bei der Bestrahlung mit UV-Licht ein blaufluoreszierendes Mineral beobachtet, das für Scheelit gehalten wird. Ein Nachweis bei der mikroskopischen Unter-

suchung gelang nicht. Auch bei einer chemischen Analyse konnten nur Spuren von Wolfram festgestellt werden. Der Gehalt an sulfidischen Erzen liegt meist unter 0,05 %. Lediglich bei einem Quarzlagergang konnte ein Cu-Gehalt von 0,1 % bestimmt werden.

Der Eisengehalt ist mit 2 bis 9 % stark schwankend. Das Titanmineral Rutil tritt in sehr unterschiedlicher Menge auf, kann aber in den Randzonen der Lagergänge bis zu 10 % erreichen.

Genesis

Auf Grund der durchgeführten Makro- und Mikrountersuchungen sowie der chemischen und röntgenographischen Analysen an den Mineralien und Gesteinen dieses Erzvorkommens kann gesagt werden, daß der Stoffbestand synsedimentär angelagert wurde.

Alle Mineralien sind postkristallin beansprucht worden, was einerseits in der Einregelung in s, andererseits in Undulationsstreifung und Zertrümmerung zum Ausdruck kommt. Aber viel kennzeichnender für ihre synsedimentäre Entstehung ist die schichtweise Ablagerung der einzelnen Mineralkomponenten, die auf Milieuänderungen in der Geosynklinalfazies zurückzuführen und anders nicht erklärbar sind.

Daß die Sulfide syngenetisch abgelagert wurden, erfährt seine Bestätigung auch noch dadurch (Abb. 1), daß sie immer wieder mitten in den feinstkörnigen Rutillagen anzutreffen sind, also besonders diese Lagen von ihnen bevorzugt werden. Diese Rutillagen wechsellagern mit quarz-karbonat-reichen Schichten verschiedener Mächtigkeit.

Da für vergleichende Studien dieses Vorkommens mit der Lagerstätte Göbra-Lannern von Schulz zwei Anschliffe aus diesem Gebiet zur Verfügung gestellt wurden, kann gesagt werden, daß das Erzvorkommen Finsing (Kleinboden), beurteilt nach dem Auftreten des Rutils, sehr große Ähnlichkeit mit den schichtgebundenen Vererzungen von Göbra-Lannern hat. Auch Pistomesit und Siderit haben in ihrem Auftreten sehr große Ähnlichkeit.

Aus diesem Grund sollte die Eisenspatlagerstätte von Finsing (Kleinboden) den horizontgebundenen altpaläozoischen Eisenspatvererzungen in der nördlichen Grauwackenzone als minerogenetisch eng verwandt zugeordnet werden.

Der Innsbrucker Quarzphyllit gilt als epizonal-metamorphes Gestein. Analoge metamorphe Umwandlung muß auch den als synsedimentär gedeuteten Stoffbestand der Erzparagenese betroffen haben.

*

Abschließend möchte ich dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der diese Arbeit des Forschungsprojektes von Prof. Dr. O. Schulz unterstützte, danken.



Abb. 1

Rutil und großes Kupferkieskorn aus s-paralleler Vererzung — Erzführung im Quarzphylloinit, Auflicht, polierter Anschliff, Bildausschnitt $0,6 \times 1,0$ mm, R = Rutil (weiß), K = Kupferkies (grellweiß)

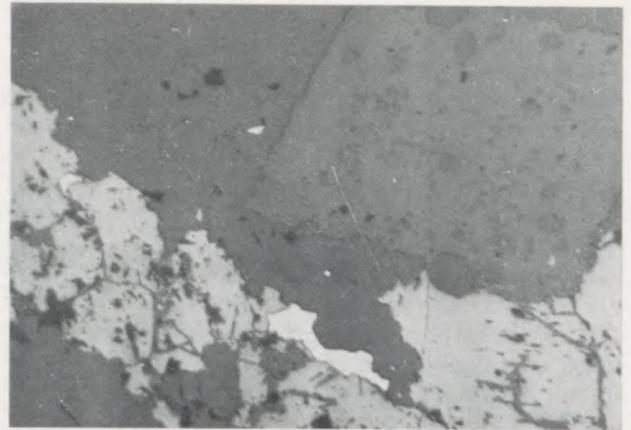


Abb. 2

Erzlagerung mit Karbonat, Kupferkies, Fahlerz und Quarz, Auflicht, polierter Anschliff, Bildausschnitt $0,6 \times 1,0$ mm, grau bis weiß = Quarz, Karbonat, Fahlerz, Kupferkies

Zusammenfassung

Im Rahmen von wissenschaftlichen Neubearbeitungen der Nordtiroler Erzlagerstätten wurde ein Eisenerzvorkommen bei Finsing im Zillertal untersucht. Das Vorkommen mit schiefe-

rungsparalleler Lage der Erzminerale, Eisenkarbonate (Siderit, Pistomesit und Ankerit) und Kupferkies wird als syntaxidimentär entstanden und metamorph überprägt aufgefaßt.

Summary

Within the frame of the scientific new exploration of the North Tyrolian ore deposits an iron ore deposit near Finsing in the Zillertal was examined. The deposit showing lamination parallel

situation of the ore minerals — iron carbonates (siderite, pistomesite and ankerite) and copper pyrite — is considered of syntaxidimentary origin metamorphously superimposed.

Résumé

Dans le cadre d'une nouvelle étude scientifique des gisements miniers du Tyrol du Nord, on a examiné le gisement de minerai de fer situé près de Finsing dans le Zillertal. On considère que ce gisement, présentant des couches parallèles in-

clinées de minerais, de carbonates de fer (sidérite, pistomésite et ankérite) et de gravier cuivreux, a une origine syntaxidimentaire avec empreinte métamorphique.

Literaturverzeichnis

- Angel, F.: Über die splitisch-diabasische Gesteinssippe in der Grauwackenzone Nordtirols und des Pinzgau; Mitt. Geol. Ges. Wien, **48** (1955), S. 1–15.
- Angel, F., u. F. Trojer: Der Ablauf der Spatmagnetit-metasomatose; Radex-Rdsch., H. 7/8 (1953), S. 315–334.
- Angel, F., u. F. Trojer: Zur Frage des Alters und der Genesis alpiner Spatmagnetit; Radex-Rdsch., H. 2 (1955), S. 374–392.
- Clar, E., u. O. Friedrich: Zusammenhänge zwischen Vererzung und Metamorphose in den Ostalpen; Zschr. f. prakt. Geol., **41** (1933), S. 73–79.
- Clar, E.: Über die Herkunft der ostalpinen Vererzung; Geol. Rdsch., **42** (1954), S. 107–127.
- Friedrich, O. M.: Die Vererzung der Ostalpen, gesehen als Glied des Gebirgsbaues; Arch. f. Lagerstättenforschung i. d. Ostalpen, **8** (1968), S. 1–136, Leoben.
- Höll, R., u. A. Maucher: Genese und Alter der Scheelit-Magnetit-Lagerstätte Tux; Bayr. Akad. Wiss., Math.-Naturw. Klasse, Sitzungsber., Jg. 1967, I–II.
- Kleblsberg, R.: Geologie von Tirol; Berlin, Borntraeger (1935).
- Ladurner, J.: Über ein geregeltes Sideritgefüge; Jb. Geol. Bundesanstalt, **98** (1955), S. 15–19.
- Meixner, H.: Mineralogische Beziehungen zwischen Spatmagnetit- und Eisenspatlagerstätten der Ostalpen; Radex-Rdsch., H. 7/8 (1953), S. 445–458.
- Petrasccheck, W.: Das Alter alpiner Erze; Verh. Geol. Bundesanstalt, Jg. 1926, S. 108–109.
- Petrasccheck, W.: Metallogenetische Zonen in den Ostalpen; C. R. 14, Congr. Geol. Inst., Madrid (1926), S. 108 bis 110.
- Petrasccheck, W. E.: Die zeitliche Gliederung der ostalpinen Metallogenese; Österr. Akad. Wiss., Math.-Naturw. Klasse, Sitzungsber., **175** (1966), S. 57–74.
- Sander, B.: Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper; I., Wien (1948), Springer.
- Schulz, O.: Schicht- und zeitgebundene paläozoische Zinnobervererzung in Stockenboi (Kärnten); Bayr. Akad. Wiss., Math.-Naturw. Klasse, Sitzungsber., Jg. 1969, S. 113 bis 139.
- Schulz, O., u. W. Lukas: Eine Uranerzlagerstätte in permotriadischen Sedimenten Tirols; Tscherms Min. Petrogr. Mitt., **14** (1970), S. 213–231.
- Vohryzka, K.: Die Erzlagerstätten von Nordtirol und ihr Verhältnis zur alpinen Tektonik; Jb. Geol. B. A., **111** (1968), S. 3–88.
- Winkler, H. G. F.: Die Genese der metamorphen Gesteine; Berlin–Heidelberg–New York (1967), Springer.



Figure 1. Description of the experimental procedure...

Figure 2. Description of the experimental procedure...

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen...

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen...

References

Binet, P., & Simon, O. (1906). Les échelles...

Binet, P., & Simon, O. (1906). Les échelles...

References

Binet, P., & Simon, O. (1906). Les échelles...

Binet, P., & Simon, O. (1906). Les échelles...

References

Binet, P., & Simon, O. (1906). Les échelles...

RADDEX

RUNDSCHAU



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1974

INHALT

	Seite
Die Berechnung der durch den ferrostatischen Druck verursachten Spannungen und der maximalen Durchbiegung in der Kruste breiter Brammen <i>Von K. A. Fekete, Stäfa, Schweiz</i>	135
Metallographische Untersuchungen der Gefügeumwandlungen in Zirkon-Niob-Legierungen nach verschiedenen Abkühlungsbedingungen <i>Von E. Stagno und M. G. Ienco, Genua</i>	144
Ergänzungen zur Theorie des Kalkbrennens <i>Von G. Balázsovics, Budapest</i>	154
Vergleichende Studien an feuerfesten basischen Steinen mit dem Auflichtmikroskop und dem Rasterelektronenmikroskop <i>Von W. Krönert, Aachen, und W. Zednicek, Radenthein</i>	160
Temperung teergebundener magnesitischer Konvertersteine <i>Von F. Hubner, Linz, und G. Zoglmejr, Radenthein</i>	204



VERAUSGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. B.

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company USA.

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

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

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

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

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

DK 621.74.047 : 621.746.27 : 621.74.011

Die Berechnung der durch den ferrostatischen Druck verursachten Spannungen und der maximalen Durchbiegung in der Kruste breiter Brammen

Von K. A. F e k e t e, Stäfa, Schweiz

Überlegungen zur Vereinfachung des dreidimensionalen elastoelastischen Festigkeitsproblems; Voraussetzungen und Annahmen; die theoretische Grundlage der Berechnungsmethode; Ableitung der Grundgleichung [Gl. 15]; Erläuterung des Berechnungsganges; Ergebnisse eines ausgearbeiteten Beispiels; Berechnung der Durchbiegung (Ausbauchung) der Strangkruste; Beispiel.

Considerations to simplify the three-dimensional elasto-plastic strength problem; premises and assumptions; theoretical basis of the calculation method; derivation of the basic equation [eq. 15]; explanation of the calculation method; results of an example; calculation of the deflection (bulging) of the slab shell; examples.

Considérations sur la simplification du problème de résistance élastoplastique tridimensionnel; conditions et hypothèses; bases théoriques de la méthode de calcul; élaboration de l'équation de base [équation 15]; explication du calcul; résultats d'un exemple; calcul du cintrage de la croûte de la barre; exemple.

An die Stranggießanlagen werden (unter anderem auch), was die Gießgeschwindigkeiten anbetrifft, ständig wachsende Anforderungen gestellt. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist die möglichst genaue Auslegung der Rollenführung, d. h. die genaue Bestimmung der Rollenabstände, erforderlich.

Die aus der Literatur bekannten, dieses Problem aufgreifenden und an der Zahl erstaunlich wenigen Arbeiten erfassen die sich in der Kruste mit der Temperatur ändernden Festigkeitseigenschaften des Brammenmaterials nur in der Form von integralen Mittelwerten. Außerdem bedienen sie sich aus der Elastizitätstheorie entnommenen Gleichungen und berücksichtigen die je nach Temperatur und Belastung in kleinerem oder größerem Ausmaß auftretenden plastischen Deformationen nicht.

Die nachfolgend beschriebene Berechnungsmethode möchte zur Schließung der diesbezüglich bestehenden Lücke beitragen. Sie ist auf die Ansprüche des praktizierenden Ingenieurs ausgerichtet und stellt eine ingenieurmäßige Behandlung des Problems dar. Die Durchführung der Berechnung ist mit vertretbarem Arbeitsaufwand verbunden und kann durch die Zuhilfenahme eines mindestens die vier elementaren Rechenoperationen beherrschenden Tischrechners wesentlich erleichtert werden.

Überlegungen zur Vereinfachung des Problems

Das an und für sich dreidimensionale elastoelastische Festigkeitsproblem mit ortsabhängigen Materialeigenschaften kann bedeutend vereinfacht werden, wenn man die Betrachtungen auf Brammen beschränkt, deren Breite $B \geq 1000 - 1100$ mm ist. Wie die Praxis zeigt, beträgt nämlich bei diesen Brammen der maximale Abstand zwischen zwei nacheinander folgenden Rollen im Treiber (also dort, wo die Rol-

lenabstände in der Maschine am größten sind) etwa $l_{\max} = 450 - 480$ mm, womit sich für das Minimum des Seitenverhältnisses der Wert $B / l_{\max} \approx 2,1$ ergibt.

Was das maximale Biegemoment und die maximale Durchbiegung anbetrifft, darf eine allseitig eingespannte Platte bereits bei diesem Seitenverhältnis durch einen gleichmäßig belasteten und an beiden Enden eingespannten Balken ersetzt werden, wobei der Fehler um 2,5% liegt und mit der Zunahme des Seitenverhältnisses noch weiter abnimmt.

Der Balken, den wir in Gedanken aus der Mitte der Breitseite (max. Durchbiegung) heraus schneiden (Abb. 1), ist mehrfach unterstützt, weshalb die Forderung nach den eingespannten Enden (d. h. Einspannung bei jeder Rolle), mit Ausnahme der ersten und den letzten zwei Rollen, automatisch erfüllt ist.

Das Temperaturprofil in der Kruste darf wegen dessen geringer Änderung in Gießrichtung zwischen zwei Rollen als konstant angesehen werden, so daß die Temperatur- und mit ihr die Festigkeitseigenschaftsänderungen der Kruste nur noch über die Krustendicke zu berücksichtigen sind.

Voraussetzungen respektive Annahmen

Nach den Vereinfachungen müssen die Voraussetzungen resp. Annahmen angegeben werden, deren Einführung notwendig ist, um zu einer Lösung zu gelangen.

Sie lauten:

- der Balken ist vor der Belastung gerade;
- die äußere Belastung greift in der Symmetrieebene des Balkenquerschnittes an;

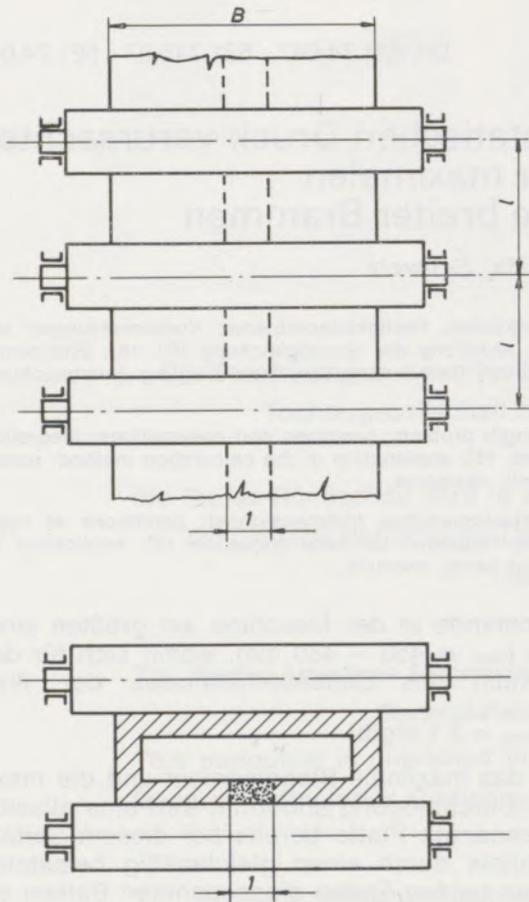


Abb. 1

Aus der Mitte der Breitseite ausgeschnittener Balken

- c) die vor der Deformation zur Balkenachse senkrechten Querschnittsebenen bleiben auch nach den Deformationen eben, es findet also keine Verwölbung statt (Bernoulli);
- d) der Balken wird nur durch äußere Kräfte belastet;
- e) die von den Querkräften hervorgerufenen Schubspannungen werden vernachlässigt (einachsiger Spannungszustand);
- f) die Querschnittsabmessungen sind gegenüber der Balkenlänge klein.

Aus Annahme d) folgt, daß in den Betrachtungen die thermischen Spannungen (wenn die Temperaturverteilung und die mechanischen Randbedingungen so beschaffen sind, daß solche Spannungen entstehen) nicht mit einbezogen werden.

Theoretische Grundlage der Berechnung

Unserer Berechnung legen wir die finiten Spannungs-Verzerrungs-Gesetze von Hencky zugrunde, da sie bedeutend einfacher zu handhaben sind als die Prandtl-Reuß'sche differentiellen Gesetze und mit den letzteren doch übereinstimmen, solange das Verhältnis der Haupt-

spannungen unverändert bleibt, was in unserem Fall ja zutrifft.

Das Henkysche Gesetz in der 1. Hauptspannungsrichtung lautet:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^e + \varepsilon_1^p = \frac{1}{E} \left[\sigma_1 - \nu (\sigma_2 + \sigma_3) \right] + \frac{1}{\Phi} \left[\sigma_1 - \frac{1}{2} (\sigma_2 + \sigma_3) \right] \quad \dots [1]$$

wo ε_1^e und ε_1^p den elastischen resp. plastischen Dehnungsanteil, $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ die Hauptspannungen, ν die Querkontraktionszahl und E den Elastizitätsmodul bedeuten.

Für den einachsigen Vergleichszustand (nach Annahme e) wird dieser Fall untersucht)

$$\sigma_v = \sigma_v(\varepsilon_v) \quad \text{wird [Gl. 1]}$$

$$\varepsilon_v = \varepsilon_v^e + \varepsilon_v^p = \sigma_v \left(\frac{1}{\text{tg}\alpha} + \frac{1}{\text{tg}\varphi} \right) = \frac{\sigma_v}{\psi} = \frac{\sigma_v}{\text{tg}\psi} = \frac{\sigma_v}{E_s} \quad \dots [2]$$

Die Bedeutung von α, φ und ψ geht aus Abb. 2

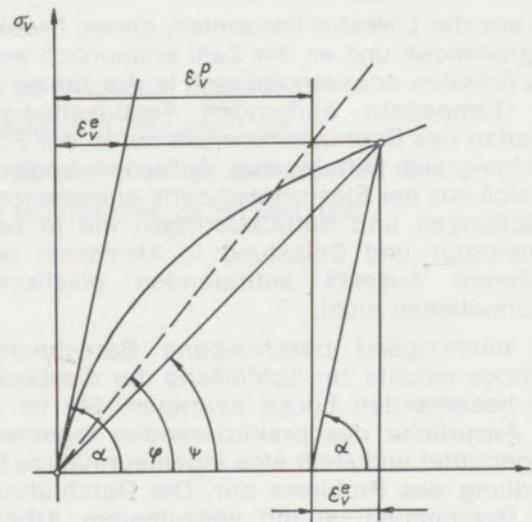


Abb. 2

Graphische Deutung des Plastizitätsmoduls $\Phi = \text{tg}\varphi$ und des Gesamtmoduls $\psi = \text{tg}\psi = E_s$

hervor. Man bezeichnet $\Phi = \tan \varphi$ als Plastizitätsmodul und $\psi = \text{tg}\psi = E_s$ als Gesamt- oder Sekantenmodul. Somit haben wir einen sehr einfachen Zusammenhang, der als Funktion jeweils durch die σ - ε -Kennlinie des betreffenden Materials festgelegt ist. Allerdings muß beachtet werden, daß der Sekantenmodul E_s nicht nur von der Dehnung ε , sondern auch von der Temperatur ϑ und Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ abhängig ist.

$$E_s = f(\varepsilon, \vartheta, \dot{\varepsilon})$$

Nachfolgend wird nur die Bezeichnung E_s ver-

wendet, ungeachtet, ob die Dehnungen elastisch oder plastisch sind.

Nun gehen wir dazu über, die zur Durchführung der Berechnung notwendigen Gleichungen abzuleiten.

Die bekannte Differentialgleichung der Biegung mit den in Abb. 3 verwendeten Bezeichnungen ist

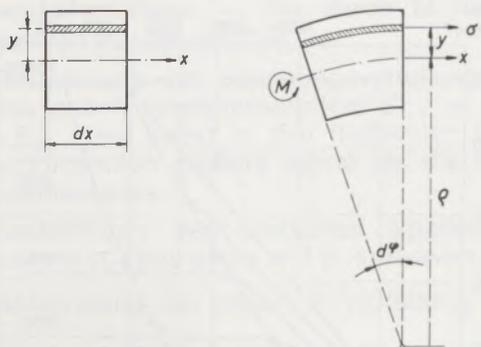


Abb. 3

Die Deformation und das Gleichgewicht eines Elementes eines auf Biegung beanspruchten Balkens (Die x-Achse geht durch den Schwerpunkt des Querschnittes)

$$\varrho \frac{d\varphi}{dx} + y \cdot \frac{d\varphi}{dx} - 1 = \frac{\sigma}{E_s} = \varepsilon \quad \dots [3]$$

Diese mit $dF = b \cdot dy$ multipliziert und über den Querschnitt integriert, geht über in

$$\varrho \frac{d\varphi}{dx} A + y \frac{d\varphi}{dx} B - A = 0 \quad \dots [4]$$

wo die Abkürzungen

$$A = \int_F E_s \cdot b \cdot dy \quad \text{resp.} \\ B = \int_F E_s \cdot b \cdot y \cdot dy \quad \dots [5]$$

eingeführt wurden. Aus [Gl. 4] $d\varphi/dx$ ausgedrückt gibt

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{A}{\varrho A + B} = \frac{1}{\varrho + \frac{B}{A}} \quad \dots [6]$$

Aus [Gl. 6] folgt, daß der Abstand der neutralen Faser vom Krümmungsmittelpunkt nicht ϱ , sondern

$$R = \varrho + \frac{B}{A} \quad \dots [7]$$

beträgt. Setzen wir [Gl. 6] in [Gl. 3] ein, dann erhalten wir nach Umformung

$$\sigma = E_s \cdot \frac{1}{\varrho + \frac{B}{A}} (\varrho + y) - E_s \quad \dots [8]$$

Aus Gleichgewichtsgründen muß für das Biegemoment M gelten

$$M = \int_F \sigma \cdot y \cdot dF \quad \dots [9]$$

[Gl. 8] in [Gl. 9] eingesetzt, gibt

$$M = \int_F y \left[E_s \frac{1}{\varrho + \frac{B}{A}} (\varrho + y) - E_s \right] b \cdot dy \quad \dots [10]$$

was nach weiteren einfachen Umformungen und nach der Einführung der Abkürzung

$$C = \int_F E_s y^2 b \cdot dy \quad \dots [11]$$

zu

$$M = \frac{\varrho B + C}{\varrho + \frac{B}{A}} - B \quad \dots [12]$$

führt. Um einen Zusammenhang zwischen σ und M zu erhalten, drücken wir ϱ aus [Gl. 12] aus

$$\varrho = \frac{1}{M} \left(C - \frac{B^2}{A} \right) - \frac{B}{A} \quad \dots [13]$$

und setzen [Gl. 13] in [Gl. 8] ein. Das Resultat ist

$$\sigma = E_s \cdot M \frac{y - \frac{B}{A}}{C - \frac{B^2}{A}} \quad \dots [14]$$

Die Dehnung über den Querschnitt wird

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_s} = M \frac{y - \frac{B}{A}}{C - \frac{B^2}{A}} \quad \dots [15]$$

Nun verfügen wir über die zur Durchführung der Berechnung notwendigen Gleichungen. Die Lage der neutralen Faser kann aus [Gl. 7], die Dehnungen können aus [Gl. 15] und die Spannungen aus [Gl. 14] berechnet werden.

In diesen Gleichungen stehen A, B und C je für einen Integralausdruck. Sie müssen in den meisten Fällen numerisch gelöst werden, da der E_s -Modul, wenn überhaupt, nur ausnahmsweise in analytischer Form ausgedrückt vorliegen dürfte.

Für die numerische Integration empfiehlt sich die Trapez- oder die Simpsonsche Formel.

Bevor der Berechnungsgang erläutert wird, wollen wir uns über den Einfluß der E_s -Modul-Verteilung auf die Lage der neutralen Faser des unbelasteten Balkens ein Bild verschaffen. Dieser

Untersuchung wird ein Rechteckquerschnitt und die E_s -Modul-Verteilung

$$E_s = a(y + \frac{h}{2})^n$$

zugrunde gelegt (Abb. 4) und [Gl. 7] mit $n = 0, 1,$

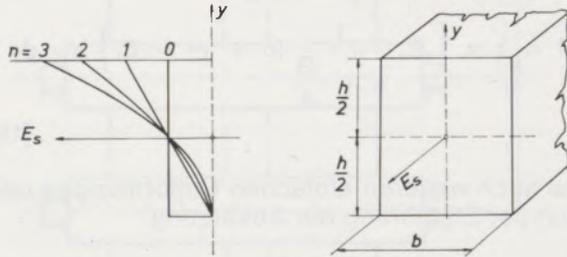


Abb. 4

Die E-Modulverteilung, deren Einfluß auf die Lage der neutralen Faser aus [Gl. 7] berechnet wurde

2 und 3 durchgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Daraus ist zu ent-

Tabelle 1

Die Verschiebung der Lage der neutralen Faser, wenn die E-Modulverteilung eines Polynoms n-ten Grades entspricht

n	0	1	2	3
R - e	0	$\frac{h}{6}$	$\frac{h}{4}$	$3 \frac{h}{10}$

nehmen, daß mit zunehmender Potenzzahl (n) sich die Lage der neutralen Linie immer mehr gegen die Außenfaser, d. h. kältere Fläche, hin verschiebt.

Der Berechnungsgang

Dem zur Erläuterung des Berechnungsganges dienenden Beispiel wird die in Abb. 5 darge-

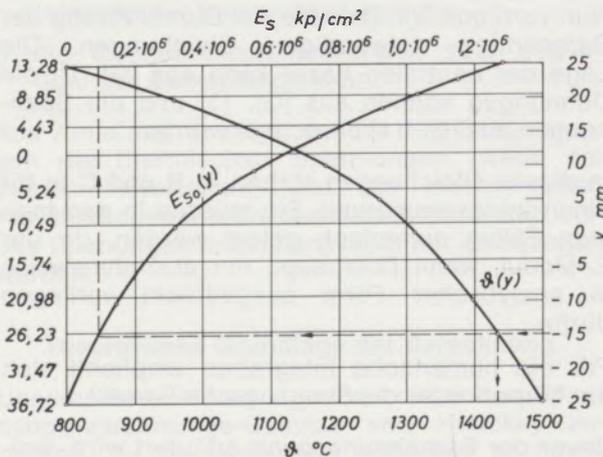


Abb. 5

Die Temperatur- und E-Modul-Verteilung des zur Erläuterung des Berechnungsganges dienenden Beispielles

stellte Temperaturverteilung zugrunde gelegt. Um das Beispiel nicht sehr zu komplizieren, wollen wir von zeitlichen Änderungen der Temperaturverteilung absehen. Das Verhalten des Materials (wiederum nur für dieses Beispiel) wird als ideal – elastoplastisch und von ϵ unabhängig aufgenommen (Abb. 6). Die Temperaturskala und die gestrichelte Linie in Abb. 6

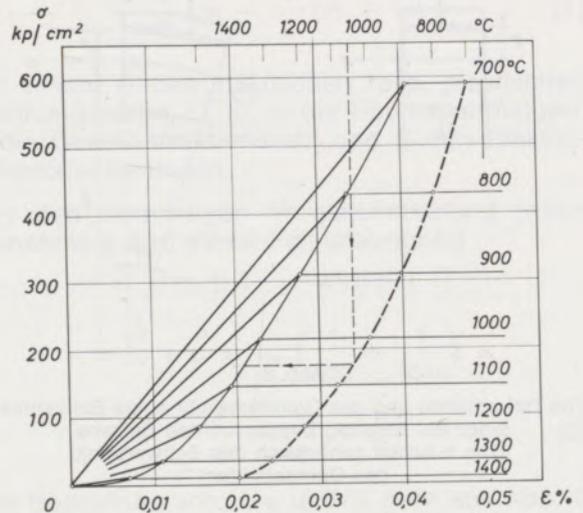


Abb. 6

Die Spannungs-Dehnungskurven des als Beispiel gewählten Materials bei verschiedenen Temperaturen

dienen zur Interpolation der Fließdehnung zwischen den angegebenen Temperaturen.

Die Berechnung besteht aus einer sich nach den Genauigkeitsanforderungen richtenden Anzahl von Iterationsschritten. Die Dehnungen über den Querschnitt des mit dem gewünschten Biegemoment (M) belasteten Balkens werden aus [Gl. 15] berechnet. Dabei wird angenommen, daß während der Belastung mit M die E_s -Verteilung unverändert bleibt. Das trifft natürlich nur bei denjenigen Fasern zu, welche noch nicht über die Fließgrenze hinaus beansprucht wurden. In den bereits fließenden oder soeben zum Fließen gebrachten Querschnittsteilen werden die so errechneten Spannungen über der Fließspannung liegen. Nach der Bestimmung der zu den Dehnungen gehörenden wirklichen Spannungen (aus den $\sigma = f(\epsilon, \vartheta)$ Kurven) und der neuen E_s -Modul-Verteilung werden aus [Gl. 15] wieder die Dehnungen berechnet, welche eine bessere Annäherung darstellen.

Die Berechnung setzt sich somit aus den folgenden Schritten zusammen:

1. Bestimmung der Lage der neutralen Faser des unbelasteten Balkens, wobei A_0 und B_0 auf $y = 0$ bezogen werden.
2. Bestimmungen von A_1, B_1 und C_1 , auf die soeben berechnete Lage der neutralen Faser bezogen. Die numerische Integration wird man in den meisten Fällen getrennt von der Rand- bis zur neutralen Faser und von der

neutralen Faser bis zur anderen Randfaser durchführen müssen.

3. Belastung des Balkens mit dem gewünschten Biegemoment M .
4. Berechnung der Dehnungen $\epsilon_{1,y}$ — der erste Index bezeichnet die Ordnungszahl des Iterationsschrittes und der zweite den vertikalen Abstand der betrachteten Faser von der neutralen Faser —, die durch M hervorgerufen wurden [Gl. 15].
5. Bestimmung der Spannungsverteilung $\sigma'_{1,y}$ des ersten Iterationsschrittes $\sigma'_{1,y} = \epsilon_{1,y} \cdot E_{s0,y}$ (sie liefert in den fließenden Querschnittsteilen größere Werte als die Fließspannungen).
6. Bestimmung der wirklichen Spannungen $\sigma_{1,y}$ mit $\epsilon_{1,y}$ aus den $\sigma = f(\epsilon, \vartheta)$ -Kurven.
7. Berechnung der neuen E_s -Verteilung nach $E_{s1,y} = \sigma_{1,y} / \epsilon_{1,y}$.
8. Berechnung von A_2, B_2 und C_2 .
9. Erneute Berechnung der Dehnungen $\epsilon_{2,y}$ des mit M belasteten Balkens mit A_2, B_2 und C_2 .
10. Bestimmung der Spannungsverteilung $\sigma'_{2,y} = E_{s1,y} \cdot \epsilon_{2,y}$.
11. Berechnung der neuen E_s -Verteilung $E_{s2,y} = \sigma_{2,y} / \epsilon_{2,y}$ usw.

Die Iteration wird solange fortgesetzt, bis zwei nacheinander errechnete Spannungsverteilungen $\sigma_{i,y}$ und $\sigma_{i+1,y}$ resp. die Spannungsverteilungen $\sigma'_{i+1,y}$ und $\sigma'_{i+1,y}$ sich nur noch in dem zulässigen Ausmaß unterscheiden.

Während der Belastung auftretende Temperaturänderungen können berücksichtigt werden, indem die soeben beschriebene Berechnung mit mehreren zweckmäßig gewählten Biegemomenten durchgeführt und die Temperaturverteilung von Biegemoment zu Biegemoment sprunghaft geändert wird.

Sind die Spannungen von der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ nicht unabhängig, so muß $\dot{\epsilon}$ vorerst angenommen werden. Nach der Durchführung der Berechnung kann dann die Richtigkeit der Annahme kontrolliert werden, indem man die Zunahme der Dehnungen mit den sich aus dem zeitlichen Ablauf der Belastung ergebenden Zeitzunahmen dividiert.

$$\dot{\epsilon}_y \approx \frac{\epsilon_{Mi+1,y} - \epsilon_{Mi,y}}{\tau_{Mi+1} - \tau_{Mi}}$$

Die im gewählten Beispiel (Abb. 5) mit $M = 50, 100, 150, 200$ und 250 cmkp Belastung errechneten Spannungsverteilungen sind in Abb. 7

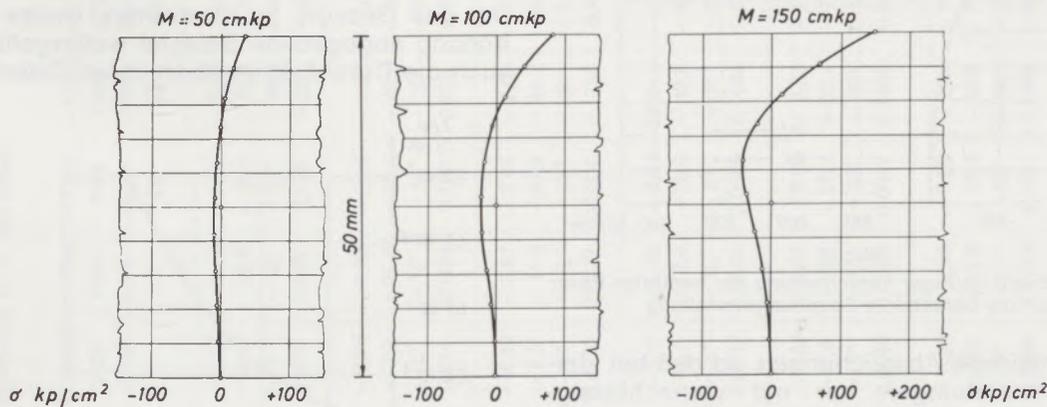


Abb. 7
Die berechneten Spannungsverteilungen

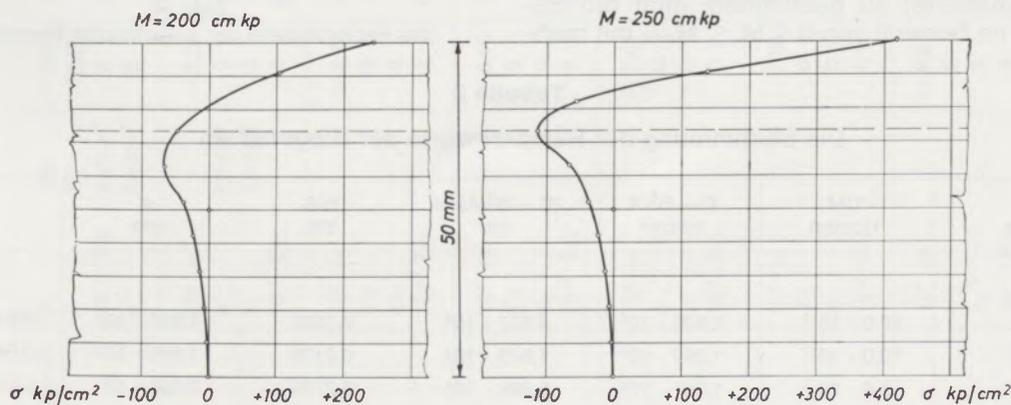


Abb. 8
Die berechneten Spannungsverteilungen

und 8 dargestellt. Aus ihnen geht hervor, daß die Lage der neutralen Faser sich infolge der ungleichmäßigen Temperatur mit 11,72 mm gegen die kältere Fläche hin verschiebt. Im Laufe der Berechnung ändert sich diese Verschiebung noch zusätzlich (bei $M = 200 \text{ cmkp}$ mit 4 mm).

Zur Illustration der numerischen Berechnung sind im Anhang die Iterationsschritte des Belastungsfalles $M = 200 \text{ cmkp}$ angegeben. Die Schichtdicke, in der die Fließspannung erreicht wurde, beträgt 31,5 mm, von der Phasengrenze aus gemessen. Da bei der Berechnung von A_i , B_i und C_i die Verschiebung (Δy_i) der für den unbelasteten Zustand errechneten Lage der neutralen Linie ($y = 11,7 \text{ mm}$) nicht berücksichtigt wurde, stellt sich die Frage nach dem dadurch verursachten Fehler. Um diesbezüglich wenigstens einen Anhaltspunkt zu erhalten, wurde die Berechnung mit $M = 250 \text{ cmkp}$ Belastung zweimal durchgeführt. Einmal auf $y = 11,72 \text{ mm}$ und das andere Mal auf $y + \Delta y = 15 \text{ mm}$ als „neutrale Faser“ bezogen. Die in Abb. 9 dargestellten Berechnungsergebnisse

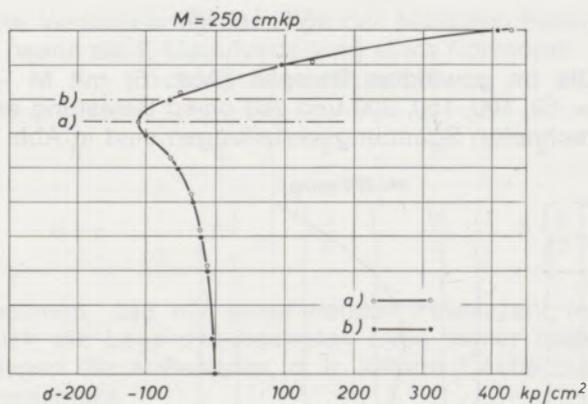


Abb. 9

Der Einfluß von geringer Verschiebung der neutralen Faser auf die berechnete Spannungsverteilung

zeigen minimale Abweichungen, so daß bei kleinen Verschiebungen nur mit vernachlässigbaren Fehlern zu rechnen ist.

Um die Spannungsverteilung über die Balkenlänge (Stützweite) zu bestimmen, muß die Berechnung im Bereich von $0 < M \leq M_{\max}$ mit meh-

rerer Biegemomenten durchgeführt werden, da M über die Balkenlänge nicht konstant ist.

Die Durchbiegung der Kruste

In der Praxis ist neben der Kenntnis der Spannungen auch die Kenntnis der Durchbiegung (Ausbauchung) erforderlich. Auf Grund der bereits abgeleiteten Gleichungen kann auch diese Frage beantwortet werden.

Die Differentialgleichung der Durchbiegung lautet:

$$\frac{1}{\rho(x)} \approx y'' = \frac{d(y')}{dx} \dots [16]$$

Auf der linken Seite der [Gl. 16] steht nur der Biegeradius. Da wir $\rho(x)$ aus [Gl. 13] berechnen können, ist eine numerische oder planimetrische Integration der [Gl. 16] ohne weiteres möglich. Es ergeben sich die folgenden Schritte:

$$\int_0^{l/2} \frac{dx}{\rho(x)} = y' \quad \text{und} \quad \int_0^{l/2} \left[\int_0^{l/2} \frac{dx}{\rho(x)} \right] dx = y$$

wobei aus Gründen der Symmetrie nur bis zur Balkenhälfte integriert wurde. Es empfiehlt sich, sowohl $1/\rho(x)$ wie y' graphisch darzustellen, um die Durchführung der Integration zu erleichtern.

Um das Gesagte zu illustrieren, wurde das im Anhang angegebene Beispiel weitergeführt und auch die Durchbiegung berechnet. Dabei wurde

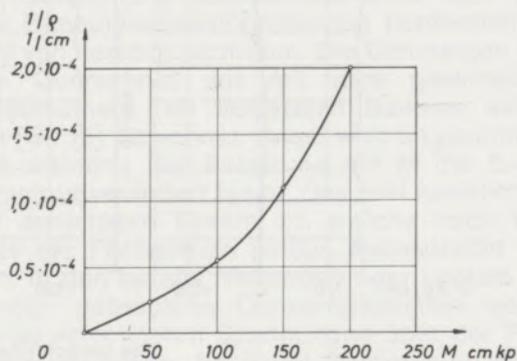


Abb. 10

Die Reziprokwerte der berechneten Biegeradien

Tabelle 2

Die Bestimmung der Reziprokwerte der Biegeradien

M cmkp	1/M 1/cmkp	$C - B^2/A$ kpcm ²	$(C - B^2/A)/M$ cm	B/A cm	ρ cm	1/ ρ 1/cm
0						
50	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$2,306 \cdot 10^6$	$4,612 \cdot 10^4$	0,1503	$4,612 \cdot 10^4$	$0,2168 \cdot 10^{-4}$
100	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$1,845 \cdot 10^6$	$1,845 \cdot 10^4$	0,2178	$1,845 \cdot 10^4$	$0,5420 \cdot 10^{-4}$
150	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,347 \cdot 10^6$	$0,898 \cdot 10^4$	0,2779	$0,898 \cdot 10^4$	$1,1136 \cdot 10^{-4}$
200	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$0,979 \cdot 10^6$	$0,490 \cdot 10^4$	0,3956	$0,490 \cdot 10^4$	$2,0408 \cdot 10^{-4}$

Belastung M = 200 cmkp																		
Iterations-Nr.	y	cm	-3,672	-3,147	-2,623	-2,098	-1,574	-1,049	-0,524	0	+0,443	+0,885	+1,330	A	B	C	B/A	C-B ² /A
	ϑ	⁰ C	1500	1468	1432	1392	1348	1300	1238	1150	1060	945	800	kp	kpcm	kpcm ²	cm	kpcm ²
	$10^{-6} \cdot E_{S0}$	kp/cm ²	0	0,045	0,100	0,160	0,230	0,320	0,458	0,635	0,812	1,030	1,280	2,1525	2,5225		1,1719	
	σ^*	kp/cm ²	0	2	5	12	23	36	66	112	170	260	420	$\times 10^6$	$\times 10^6$			
1.	$10^4 \cdot \varepsilon_1$		-3,03	-2,60	-2,17	-1,74	-1,31	-0,88	-0,45	-0,024	+0,34	+0,70	+1,06	2,0946	0,0614	2,442	0,0293	2,441
	σ'_1	kp/cm ²	0	-11,7	-21,7	-27,8	-30,1	-28,2	-20,6	+1,52	+27,6	+72,1	+135,7	$\times 10^6$	$\times 10^6$	$\times 10^6$		$\times 10^6$
	σ_1	kp/cm ²	0	-2*	-5*	-12*	-23*	-28,2	-20,6	+1,52	+27,6	+72,1	+135,7					
	$10^{-6} \cdot E_{S1}$		0	0,0077	0,023	0,069	0,176	0,320	0,458	0,635	0,812	1,030	1,280					
2.	$10^4 \cdot \varepsilon_2$		-4,77	-4,12	-3,48	-2,83	-2,18	-1,53	-0,88	-0,24	+0,31	+0,857	+1,41	1,9587	0,3733	1,690	0,1906	1,619
	σ'_2		0	-3,2	-8,0	-19,5	-38,4	-49,0	-40,3	-15,2	+25,2	+88,3	+180,5	$\times 10^6$	$\times 10^6$	$\times 10^6$		$\times 10^6$
	σ_2		0	-2*	-5*	-12*	-23*	-36*	-40,3	-15,2	+25,2	+88,3	+180,5					
	$10^{-6} \cdot E_{S2}$		0	0,0049	0,014	0,0424	0,106	0,235	0,458	0,635	0,812	1,030	1,280					
3.	$10^4 \cdot \varepsilon_3$		-6,10	-5,29	-4,48	-3,67	-2,86	-2,05	-1,24	-0,44	+0,25	+0,93	+1,62	1,8576	0,5234	1,444	0,2818	1,296
	σ'_3		0	-2,6	-6,5	-15,6	-30,3	-48,2	-56,8	-27,6	+20,3	+95,9	+207,0	$\times 10^6$	$\times 10^6$	$\times 10^6$		$\times 10^6$
	σ_3		0	-2*	-5*	-12*	-23*	-36*	-56,8	-27,6	+20,3	+95,9	+207,0					
	$10^{-6} \cdot E_{S3}$		0	0,0038	0,0112	0,0327	0,0804	0,1756	0,458	0,635	0,812	1,030	1,280					
4.	$10^4 \cdot \varepsilon_4$		-7,01	-6,09	-5,17	-4,25	-3,34	-2,42	-1,50	-0,58	+0,20	+0,974	+1,754	1,8057	0,5941	1,337	0,329	1,141
	σ'_4		0	-2,3	-5,8	-13,9	-26,9	-42,5	-68,7	-36,6	+16,2	+100,3	+224,5	$\times 10^6$	$\times 10^6$	$\times 10^6$		$\times 10^6$
	σ_4		0	-2*	-5*	-12*	-23*	-36*	-66*	-36,6	+16,2	+100,3	+224,5					
	$10^{-6} \cdot E_{S4}$		0	0,0033	0,0097	0,0282	0,0689	0,1488	0,440	0,635	0,812	1,030	1,280					
5.	$10^4 \cdot \varepsilon_5$		-7,60	-6,61	-5,62	-4,63	-3,64	-2,65	-1,66	-0,67	+0,16	+0,998	+1,837	1,7728	0,6310	1,285	0,356	1,061
	σ'_5		0	-2,2	-5,5	-13,1	-25,1	-39,4	-73,0	-42,7	+13,3	+102,8	+235,1	$\times 10^6$	$\times 10^6$	$\times 10^6$		$\times 10^6$
	σ_5		0	-2*	-5*	-12*	-23*	-36*	-66*	-42,7	+13,3	+102,8	+235,1					
	$10^{-6} \cdot E_{S5}$		0	0,003	0,0089	0,0259	0,0632	0,1358	0,397	0,635	0,812	1,030	1,280					
6.	$10^4 \cdot \varepsilon_6$		-8,06	-7,02	-5,98	-4,93	-3,89	-2,84	-1,80	-0,75	+0,13	+1,010	+1,893	1,7072	0,6753	1,246	0,396	0,979
	σ'_6		0	-2,1	-5,3	-12,8	-24,6	-38,6	-71,5	-47,6	+10,4	+104,0	+242,3	$\times 10^6$	$\times 10^6$	$\times 10^6$		$\times 10^6$
	σ_6		0	-2*	-5*	-12*	-23*	-36*	-66*	-47,6	+10,4	+104,0	+242,3					
	$10^{-6} \cdot E_{S6}$		0	0,0028	0,0084	0,0243	0,0591	0,1268	0,3660	0,635	0,812	1,030	1,280					

* Fließspannung

angenommen, daß der Balken (d. h. die Kruste) mit $p = 3,06 \text{ kp/cm}^2$ belastet ist, ferner, daß der Rollenabstand 280 mm beträgt.

Der Berechnungsgang ist in Tabelle 2, das Reziproke des Biegeradius $1/\rho(x)$ in Abb. 10,

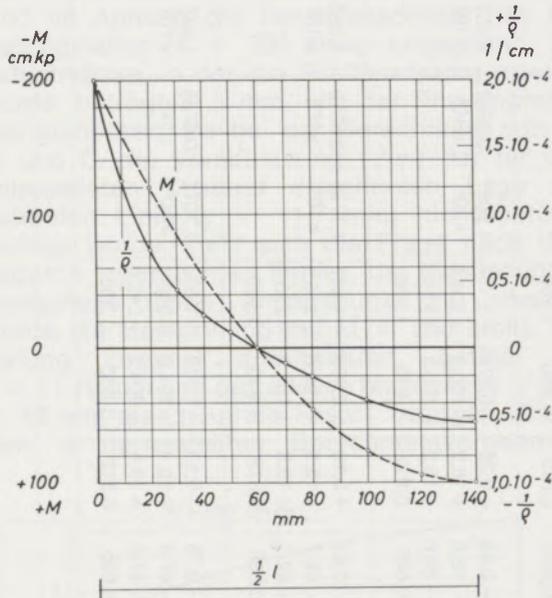


Abb. 11

Das Biegemoment und der Reziprokwert des Biegeradius über die halbe Balkenlänge

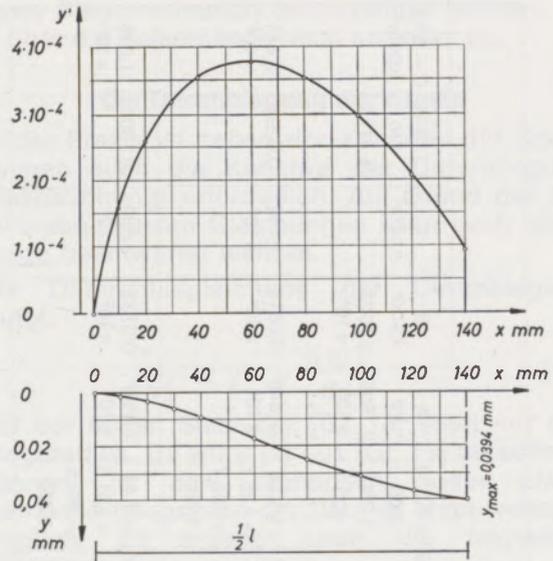


Abb. 12

Die Tangenten (y') und die deformierte Form des Balkens (y) darstellenden Kurven

$M(x)$ und $\rho(x)$ in Abb. 11 und die durch die einrespektive zweifache Integration entstandenen Kurven sind in Abb. 12 angegeben. Im gewählten Beispiel beträgt die maximale Durchbiegung 0,39 mm.

Zusammenfassung

Die richtige Dimensionierung der Rollenführung von Stranggießanlagen setzt die Kenntnis der Spannungen in und die Durchbiegung (Ausbauchung) von der Strangkruste in der Maschine voraus. Als Beitrag zur Lösung dieses Problems ist eine auf dem Spannungs-Verzerrungsgesetz von Hencky basierende und bereits nach einigen Iterationsschritten konvergierende Berechnungsmethode ausgearbeitet worden.

Die effektiven Spannungs-Dehnungs-Kurven des

betreffenden Materials im Temperaturbereich des Stranggießens werden nach jedem Iterationsschritt berücksichtigt und auch die plastischen Deformationen der Strangkruste erfaßt.

Die Grenze der Anwendbarkeit der Berechnungsmethode ist durch die Bedingung Brammenbreite/Rollenabstand $\cong 2,1$ gegeben. Von seltenen Ausnahmefällen abgesehen, dürfte man bei Brammenmaschinen jedoch nicht an diese Grenze stoßen.

Summary

The proper dimensioning of the roll guidance of continuous casting machines presupposes the knowledge of the deflection (bulging) of the slab shell. As a contribution to solve this problem, a calculation method based on the stress-distortion law of Hencky, already converging after several iterations steps, has been derived.

The effective stress-strain graphs of the corres-

ponding material in the temperature-range of continuous casting are considered after each iteration step and also the plastic deformation of the slab shell are taken into account.

The application limit of this calculation method is given by the ratio width of slab/roller distance $\cong 2,1$. Apart from rare exceptions, however, this limit will not be met in slab machines.

Résumé

Un dimensionnement convenable du système des rouleaux des installations de coulée continue a pour condition la connaissance des contraintes et du cintrage de la croûte de la barre se trouvant dans la machine. Comme contribution à la résolution de ce problème, on a élaboré une méthode de calcul basée sur la loi de contrainte-déformation de Hencky, convergeant après quelques opérations d'itération.

Les courbes réelles d'effort-allongement du matériau considéré, pour l'intervalle de tempé-

rature de la coulée continue, sont examinées après chaque opération d'itération et les déformations plastiques de la croûte de la barre sont également prises en ligne de compte.

La limite de validité de cette méthode de calcul est donnée par la condition largeur de brame / écartement des rouleaux $\approx 2,1$. Sauf quelques cas exceptionnels, on ne doit pas se heurter à cette limite dans les machines de coulée continue de brames.

Literaturverzeichnis

Hencky, H.: Z. A. M. M. 4 (1924), S. 323.

Nádai, A.: Theory of Flow and Fracture of Solids; McGraw - Hill (1950), New York.

Szabó, I.: Höhere Technische Mechanik; 5. Auflage, Springer-Verlag (1972), Heidelberg - Berlin - New York.

Mutnyánszky, A.: Szilárdságtan (Festigkeitslehre); Tankönyvkiadó, Budapest (1956).

Reckling, K. A.: Plastizitätstheorie und ihre Anwendung auf Festigkeitsprobleme; Springer-Verlag (1967), Heidelberg - Berlin - New York.

DK 620.186 : 541.123.2 : 546.882 : 546.831 : 669.296.5'293

Metallographische Untersuchungen der Gefügeumwandlungen in Zirkon-Niob-Legierungen nach verschiedenen Abkühlungsbedingungen

Von E. Stagno und M. G. Ienco, Genua

Untersuchte Legierungen; Umwandlung der Beta-Phase nach langsamer Abkühlung; Umwandlung der Beta-Phase nach Abschrecken; Zerfall der Omega- und chi-Phase durch Anlassen.

Alloys investigated; conversion of the beta-phase after slow cooling; conversion of the beta-phase after shock-cooling; disintegration of the omega- and chi-phase by annealing.

Alliages étudiés; transformation de la phase bêta après refroidissement lent; transformation de la phase bêta après trempe; décomposition des phases oméga et chi sous l'effet d'un revenu.

Das Gleichgewichtsdiagramm des Zweistoffsystems Zirkon-Niob (Abb. 1) ist verhältnismäßig

phie angewendet, wobei es die letztere in den schwierigen Fällen erlaubt hat, die verschiedenen Phasen, die sich nach der Abkühlung ergaben, mit größerer Klarheit darzustellen.

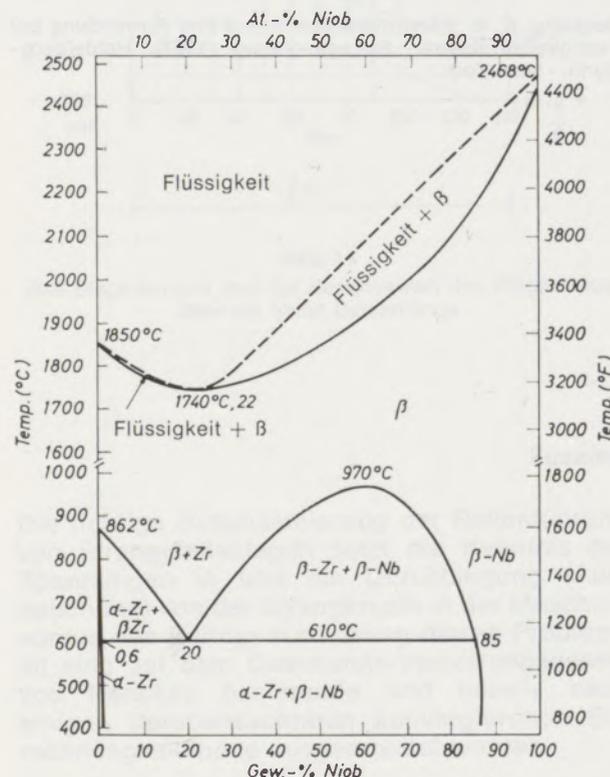


Abb. 1

Gleichgewichtsdiagramm des Systems Zirkon-Niob nach Lundin und Cox

einfach aufgebaut. Es ist gekennzeichnet durch das Bestehen einer festen Lösung von kubisch-raumzentriertem Niob und gleichfalls kubisch-raumzentriertem Beta-Zirkon bei hoher Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen zerfällt die feste Lösung in Alpha-Zirkon und Beta-Niob. Der Zerfall dieser festen Lösung läuft unter nicht ausreichend bekannten Mechanismen ab. Sie bilden den Gegenstand dieser Untersuchung. Als Untersuchungsverfahren wurden die klassische Metallographie und die Farbmetallogra-

Untersuchte Legierungen

Die verwendeten Legierungen mit Niobgehalten von 2,5 %, 10 %, 14 %, 20 %, 25 % und 35 % wurden von „Euratom Ispra“ geliefert und durch Elektronenstrahlschmelzen im metallurgischen Laboratorium und im Metallographie-Laboratorium des chemischen Hauptinstitutes der Universität Genua hergestellt.

Die mittleren Gehalte an Verunreinigungen, ausgedrückt in ppm, betragen:

Verunreinigungen	Konzentration in ppm
Cd	< 0,1
Be	< 0,5
Co	< 5
B	0,1
Si	1
Cr	10
Cu	8
Pb	0,8
Sn	10
Ni	0,5
Al	20
Mo	< 10
V	10
Ag	< 10
Fe	> 100
Mn	0,5
O ₂	~ 750

Sehr niedrig war der Gehalt anderer gasförmiger Verunreinigungen.

Für die verschiedenen Legierungsgruppen wurde die Umwandlung untersucht, welche die Betaphase durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeiten durchläuft (Abkühlung von 1000 ° mit einer Geschwindigkeit von 80 °/h und 30 °/h, rasche Abkühlung von 1000 ° in Wasser).

Die Proben wurden nach dem mechanischen Polieren noch elektrolytisch poliert und anschließend allmählich in einem Luftstrom von 550 ° oxydiert.

Umwandlung der Betaphase durch langsame Abkühlung (80 °/h und 30 °/h)

In den Legierungen mit weniger als 20 % Niob wandelt sich die β -Phase bei geringen Abkühlungsgeschwindigkeiten in die hexagonale α -Phase und in ein Monotektoid um. Der Mengenanteil zwischen diesen beiden Phasen hängt von der chemischen Zusammensetzung der Legierung und, bei gleicher Zusammensetzung, von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab.

Das Gefüge der Legierung mit 2,5 % Niob besteht praktisch ausschließlich aus α -Phase und zeigt Lamellen, deren Abmessungen mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit größer werden. Die α -Lamellen entstehen im Inneren der ehemaligen β -Körner, deren Form noch deutlich zu erkennen ist (Mikrobilder 3575 und 3853 in Tafel 1).

Die Farbmetallographie liefert noch weitere Aufschlüsse über die Struktur. Die α -Lamellen erscheinen, abhängig von der Orientierung, in verschiedenen Farben. Bemerkenswert erscheint das Vorliegen von Gruppen von α -Lamellen in gleicher Farbe und gleicher Orientierung, die auf eine Verwandtschaft bei der Beta-Alpha-Umwandlung hinweisen (Mikrobilder 5990, 6246 und 6248 in Tafel 4).

Bei erhöhtem Niobgehalt (10 % und 14 %) bestehen solche Legierungen aus nadeligen α -Lamellen und einem Monotektoid (Mikrobilder 3797 und 3798 in Tafel 1). In den langsamer abgekühlten Proben erscheint die α -Phase in größerer Menge und stärker aufgelöst (Mikrobilder 3857 und 3856 in Tafel 1). Die Oxydation erlaubt nun, die vorliegenden Phasen durch Oxydationseffekte, die auf verschiedenen Oxydationsgeschwindigkeiten beruhen, besser zu unterscheiden. Die weniger oxydierbare α -Phase erscheint gelb auf einem monotektoiden rot-blauen Grund (Mikrobild 6018 in Tafel 4). Klar herausgestellt wird die α -Phase längs der Grenzen der ehemaligen β -Körner; sie zeigt sich durch die langsamere Abkühlung besser aufgelöst und in größerer Menge (Mikrobild 6183 in Tafel 4). In Legierungen mit 14 % stellt man vor allem fest, daß bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 80 °/h die α -Phase fallweise in einer monotektoiden Grundmasse feinverteilt ist. Bei verminderter Abkühlungsgeschwindigkeit neigen die α -Lamellen dazu, sich nach bevorzugten Richtungen zu gruppieren, die sich klar vom Grundgefüge unterscheiden (Mikrobild 6020 in Tafel 4, Mikrobild 6159 in Tafel 5). Das Gefüge einer Legierung mit 20 % ist nach langsamer Abkühlung praktisch monotektoid.

Man stellt lediglich in manchen Körnern ein-

zelne α -Lamellen fest (Mikrobild 3685 in Tafel 2). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Legierung nicht genau der Zusammensetzung des Monotektoids entspricht. Senkt man die Abkühlungsgeschwindigkeit, steigt die Menge der α -Modifikation leicht an, hält sich aber immer in sehr niedrigen Grenzen (Mikrobild 3768 in Tafel 2). Die Prüfung in Farben weist darüber hinaus die verschiedene Kornorientierung nach (Mikrobild 6088 in Tafel 5).

Legierungen mit Niobgehalten über 20 % bestehen aus Monotektoid und β -Niob, das sich an den Grenzen ehemaliger β -Körner abscheidet und mit steigendem Nb-Gehalt zunimmt. In einer Legierung mit 25 % besteht das Gefüge praktisch aus dem Monotektoid. Der Anteil der Nb-Phase ist gering und zeigt sich als bandförmiger Bestandteil an den Korngrenzen (Mikrobild 3696 in Tafel 2). In der Legierung mit 35 % Niob ist die Menge des β -Niobs größer, was durch das von uns angewendete Ätzverfahren besonders deutlich wird (Mikrobild 3705 in Tafel 2). Nach der Oxydation zeigen die Körner durch die verschiedene Orientierung unterschiedliche Farben (Mikrobilder 6063 und 6055 in Tafel 5).

Umwandlung der Betaphase durch erhöhte überkritische Abkühlungsgeschwindigkeiten (Erwärmung auf 1000 ° und Abschrecken in Wasser)

Das Abschrecken verursacht in der Legierung mit 2,5 % Nb die nahezu völlige Umwandlung der Betaphase in eine nadelige α -Phase; es handelt sich dabei um eine diffusionslose martensitische Umwandlung. Man stellt im Gefüge Zonen verschiedenen Angriffes fest, die durch die starke Anisotropie des Zirkons, welche von Bedeutung für diese Legierungen ist, verursacht werden (Mikrobild 3568 in Tafel 2). Die Farbuntersuchung zeigt unterschiedlich gefärbte Bereiche, die auf verschieden orientierte Zonen hinweisen (Mikrobild 5988 in Tafel 5). Bei erhöhten Zirkongehalten (größer als 7 % und 10 %) zeigt sich diese β/α -Umwandlung nicht mehr.

Nach einigen Autoren (1) formt sich die Betaphase nur teilweise in eine metastabile Phase um, die als Omegaphase bezeichnet wird, hexagonale Struktur hat und sich im Gefügebild als Platten zeigt. Auch diese Umwandlung ist martensitisch und erfolgt durch einen Umklappmechanismus. Nach anderen Autoren (2) ist die Omegaphase, die sich während der Abkühlung bildet, submikroskopischer Natur, und die plattenförmige Phase vom Widmannstätten-typ wäre als orthorhombische β'' -Phase zu nennen. Das Härtegefüge einer zehnpromzentigen Legierung erscheint in der Hauptsache aus Omega- oder β'' -Phase zusammengesetzt, die plattenförmig ist und in Widmannstättenstruktur in einer Grundmasse von Beta eingebettet vorliegt (Mikrobild 3795 in Tafel 2). Durch Oxydation wird die ver-

schiedene Orientierung der Betakörner entwickelt (Mikrobild 6202 in Tafel 5). Die gehärteten Legierungen mit Niobanteilen zwischen 14 % und 20 % bilden eine Phase aus, die, plattenförmig und gut ausgerichtet, innerhalb der Betakörner auftritt.

Nach Ansicht einiger Autoren erweist sich diese Phase nach Prüfung mit Röntgenstrahlen als hexagonal, wie die Omegaphase; man bezeichnet sie als χ -Phase (1). Andere Autoren (2) verfechten die Ansicht, daß die Phase (χ) wie die Omegaphase submikroskopisch ist und daß die im Mikroskop sichtbaren Platten der β -Phase entsprechen (Mikrobild 3903 in Tafel 3, Mikrobild 3814 in Tafel 3, Mikrobild 6150 in Tafel 6).

Die Legierungen mit Niobanteilen über 20 % bestehen nach dem Härten gänzlich aus Betaphase in großen, netzförmig angeordneten Körnern, die nach der Oxydation wegen ihrer unterschiedlichen Orientierung verschieden gefärbt sind (Mikrobild 6153 und 6151 in Tafel 6).

Umwandlung der Omegaphasen und der χ -Phasen durch Anlassen

Wie aus dem Schrifttum (1) hervorgeht, sind die Phasen Omega und χ , wie sie in den Legierungen mit Niobanteilen zwischen 10 % und 20 % vorliegen, metastabil. Im Verlauf des Anlassens bei untermonotektoiden Temperaturen laufen folgende Umwandlungen ab:

- ω gehärtet
- χ gehärtet
- ω angelassen
- ω angelassen + β -Niob
- α -Zirkon + β -Niob

Die Phase, die sich anfänglich bildet (angelassenes Omega), hat einen Niobgehalt, der bei allen Legierungen 8 % beträgt. Wird die Haltezeit auf der Anlaßtemperatur verlängert, wandelt sich das angelassene Omega in das Gleichgewichtsgefüge aus α -Zirkon und β -Niob um.

In dieser Arbeit wurde versucht, auf metallographischem Weg die verschiedenen Phasen im Ablauf der Anlaßbehandlungen durch ihre verschiedenen Oxydationsgeschwindigkeiten nachzuweisen. Die erhaltenen Ergebnisse sind für alle Legierungen mit Niobgehalten im Bereich zwischen 10 % und 20 % gleichartig. Als Beispiel seien die Umwandlungen der Legierung mit 10 % beschrieben. Das Gefüge dieser Legierung besteht nach Abschrecken von 1000° in Wasser aus plattenförmiger Omegaphase in Widmannstättenanordnung, verteilt in einer Betagrundmasse (Mikrobild 3794 in Tafel 3).

Nach einer Haltedauer von 2 Stunden auf 400° ist ein vollständiger Zerfall der Omegaplatten eingetreten. Das Gefüge besteht aus angelassener Omegaphase und β -Niob (Mikrobild 4160 in Tafel 3).

Nach vierstündigem Halten auf 400° tritt eine neue Phase in Form von Lamellen auf, die metallographisch als α -Phase gekennzeichnet werden konnte (Mikrobild 4162 in Tafel 3).

Die Ausbildung der α -Lamellen unterscheidet sich von der plattenförmigen ω -Phase; die Lamellen sind länger und haben eine weniger gut ausgebildete geometrische Form. Das Farbbild zeigt, daß die Lamellen die gleiche Oxydationsgeschwindigkeit und auch die gleiche Farbe wie die α -Phase des Strukturgleichgewichtes haben (Mikrobild 6475 in Tafel 6). Schließlich wandelt sich nach einem langdauernden Anlassen von 24 Stunden bei 400° die ω -Phase vollständig in das Gleichgewichtsgefüge um (Mikrobild 3974 in Tafel 3, Mikrobilder 6410 und 6413 in Tafel 6).

Schlußfolgerung

Die Farbmikroskopie hat sich auch für die Zirkon-Niob-Legierungen als ein sehr feinfühliges Forschungsmittel erwiesen, um Artunterschiede der vorliegenden Phasen festzustellen und auch allfällige Unterschiede in der Orientierung in ein und derselben Phase nachzuweisen. Die Untersuchungen zeigen, daß die Zugabe von Niob zu Zirkon die kennzeichnenden Gefüge des Zirkons wesentlich beeinflusst, indem sie im besonderen die durch Vererbung gegebenen Erscheinungen ausschließt, die von uns im Zirkon und im Zirkalloy (2) nachgewiesen wurden (3). Solche Erscheinungen treten nur bei niedrigen Gehalten an Niob (beispielsweise 2,5 %) auf, wo die Wirkung des Niobs auf das Gefüge noch vernachlässigt werden kann.

Die Zugabe von Niob ist darüber hinaus von großem Einfluß auf den Umwandlungsmechanismus, den die Betaphase durch überkritische Abkühlungsgeschwindigkeiten erfährt.

Schließlich wurde beobachtet, daß in den Legierungen mit weniger als 7 % Niob die Betaphase eine martensitische Umwandlung durchläuft, ähnlich jener, die auch bei Zirkon (3) und Titan (4) festgestellt wurde. In den Legierungen mit Niobgehalten zwischen 10 % und 20 % wandelt sich die Betaphase in die Omega- (10 %) oder die χ -Phase (14 %, 20 %) um.

Die Omega- und die χ -Phase wandeln sich schließlich beim Anlassen bei genügend langer Haltezeit auf entsprechender Temperatur in das Gleichgewichtsgefüge um. Bei der Untersuchung dieser Umwandlung hat sich die Farbmikroskopie als sehr nützlich erwiesen, weil sie es erlaubt hat, die verschiedenen Stadien im einzelnen zu verfolgen und das Entstehen neuer Phasen festzustellen.

*

Die Autoren danken Herrn Prof. A. Scortecchi, der die Untersuchungen geleitet hat.

Weiters sei Herrn Ing. G. I. Beghi von Euratom CCR Ispra gedankt, der freundlicher-

weise die Materialproben zur Verfügung gestellt hat.

Zusammenfassung

Das Gleichgewichtsdiagramm des binären Systems Zirkon-Niob ist gekennzeichnet durch eine bei hoher Temperatur bestehende feste Lösung von kubisch-raumzentriertem Niob und gleichfalls kubisch-raumzentriertem Betazirkon. Bei niedriger Temperatur wandelt sich die feste Betalösung in α -Zirkon und β -Niob um; der Zerfallsmechanismus dieser festen Lösung ist komplex und war Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen. Für Legierungen mit 2,5%,

10%, 14%, 20%, 25% und 35% Nb wurden die Umwandlungen untersucht, welche die Beta-phase in Abhängigkeit von verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten erfährt. Für diese Untersuchungen wurden die traditionelle Metallographie und die Farbmatallographie herangezogen, die in schwierigen Fällen mit größerer Klarheit erlaubt hat, die verschiedenen Phasen, welche sich beim Abkühlen bilden, zu identifizieren.

Summary

The equilibrium diagram of the binary system zirconium-niobium is characterized by a solid solution of cubic space-centered niobium and equally cubic space-centered beta-zirconium existing at high temperatures.

At lower temperature, the solid beta-solution transforms into alpha zirconium and beta niobium; the disintegration mechanism of this solid solution is complex and was made subject

of the investigations presented here. Depending on the various rates of cooling, the transformation of the beta-phase was investigated in alloys containing 2.5, 10, 14, 20, 25, and 35 per cent of Nb. For these investigations traditional metallography and color-metallography was used, permitting identification of the various phases developing during cooling in difficult cases with maximum clearness.

Résumé

Le diagramme d'équilibre du système binaire de zirconium-niobium est caractérisé par une solution solide, maintenue à haute température, de niobium à structure cubique centrée et de zirconium bêta également cubique centré.

A basse température, la solution solide bêta se transforme en zirconium- α et en niobium- β ; le mécanisme de décomposition de cette solution solide est complexe et il a fait l'objet de la pré-

sente étude. On a étudié, sur des alliages à 2,5%, 10%, 14%, 20%, 25% et 35% de Nb, les transformations subies par la phase bêta en fonction de différentes vitesses de refroidissement. Pour ces examens, on a fait appel à la métallographie classique et à la métallographie en couleurs qui a permis d'identifier, avec beaucoup de clarté dans des cas difficiles, les différentes phases formées au cours du refroidissement.

Literaturverzeichnis

- Guérillon, J. P., A. Quivy, P. Leher, Contribution à l'étude des transformations structurales des alliages Zirconium - Niobium; Mémoires scientifiques Rev. Métallurgie. LXVI, N° 4 (1969).
- Guérillon, J. P., A. Quivy, P. Leher, Contribution à l'étude des transformations structurales des alliages Zirconium - Niobium. DISCUSSION; Mémoires scientifiques Rev. Métallurgie. LXVI, N° 4 (1969).
- Stagno, E., M. G. Ienco, Untersuchung des Zirkons und Zircalloy 2 mit Hilfe der Farbmatallographie, Radex-Rundschau, Heft 3/4 (1972).
- Stagno, E., M. G. Ienco, Esame metallografico a colori del Titanio e della lega Ti Al 6 V Alluminio vol. XL, n 3 (1971), pagg. 115-126.
- Herenguel, J., Métallurgie spéciale - Tome III - Le Zirconium et ses alliages (1962).
- Quataert, D., Phase transformation in Zirconium 10-25% Niobium alloys; Centre d'étude de l'énergie nucléaire (1971).
- Langeron, J. P., P. Leher, Mémoires scientifiques Rev. Métallurgie. LVI, n° 3 (1959).
- Rostoker, Trans. AIME, 194 (1952), 1205.
- Robinson et al., J. Metals, 8 (1956), 1544.

Tafel 1

3575

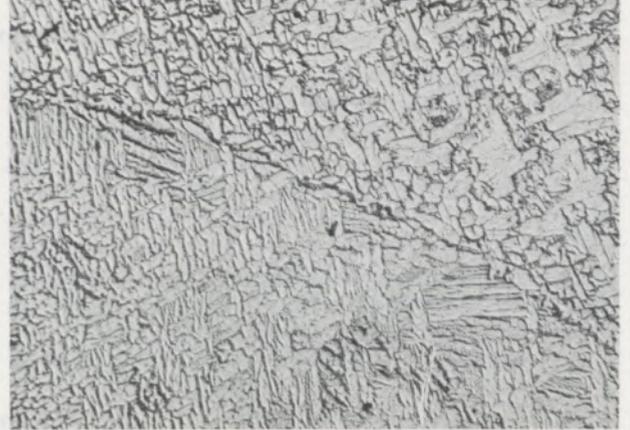
100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 2,5 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 80 °/h. Die nadelige Phase befindet sich im Inneren der ehemaligen Beta-Körner.

3853

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 2,5 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 30 °/h. Die Gefügebestandteile werden gröber.

3797

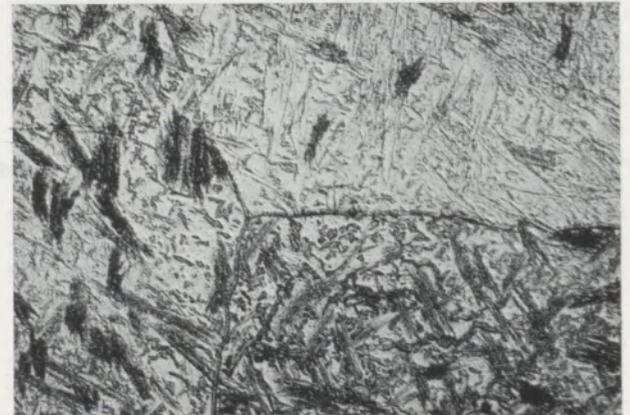
100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 80 °/h. Das Gefüge besteht aus α-Lamellen in einer Grundmasse aus dem Monotektoid.

3798

300×



Teil der Abbildung 3797

3857

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 30 °/h. Die α-Phase erscheint stärker ausgeprägt.

3856

300×



Teil der Abbildung 3857

Tafel 2

3685

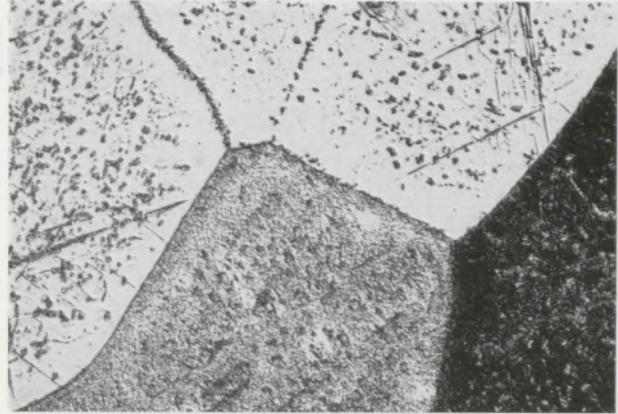
100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 20 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 80 °/h. Das Gefüge besteht hauptsächlich aus dem Monotektoid.

3768

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 20 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 30 °/h. In manchen Körnern stellt man auf dem Grund des Monotektoids einige α -Lamellen fest.

3696

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 25 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 80 °/h. Das Gefüge besteht aus Monotektoid und Beta-Niob an den Korngrenzen.

3705

300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 35 % Nb, nach 1000 °/2 h abgekühlt mit 80 °/h. Gegenüber der Legierung mit 25 % Nb nimmt die Menge des Beta-Niobs an den Korngrenzen zu.

3568

300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 2,5 % Nb, abgeschreckt von 1000 ° in Wasser. Das Gefüge besteht aus der α' -Phase, die durch ihre verschiedene Orientierung unterschiedlich angegriffen ist.

3795

300×

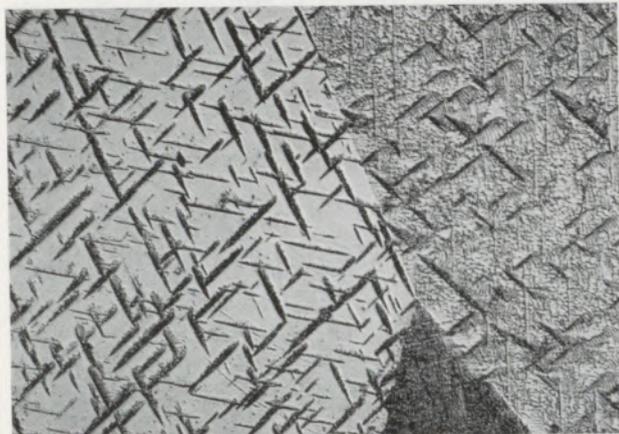


Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, abgeschreckt von 1000 ° in Wasser. Die Phase ω oder β'' liegt in der β -Grundmasse. Die verschiedene Farbtonung ergibt sich aus der verschiedenen Orientierung der Beta-Körner.

Tafel 3

3903

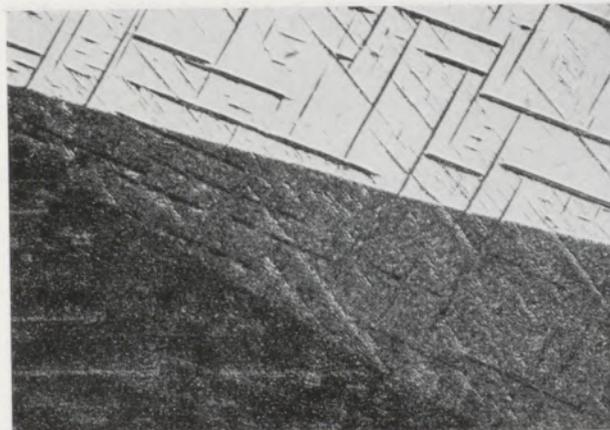
300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 14 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser. Das Gefüge besteht aus χ - oder β -Platten in einer β -Grundmasse.

3814

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 20 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser. Phase χ oder β in einer β -Grundmasse verschieden orientiert.

3794

200×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser, Omegaphase in β -Grundmasse.

4160

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser und angelassen 2 Stunden bei 400°. Das Gefüge besteht aus angelassener Omegaphase und Beta-Niob.

4162

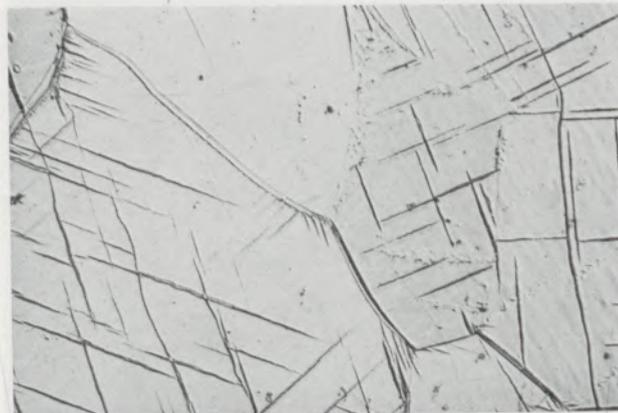
300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser und angelassen 4 Stunden bei 400°. Das Gefüge besteht aus angelassener Omegaphase, Beta-Niob und α -Lamellen.

3974

100×

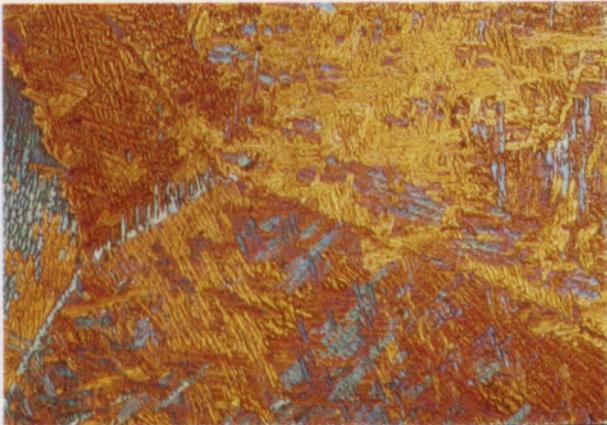


Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser und angelassen 24 Stunden bei 400°. Das Gefüge besteht aus α -Zirkon und Beta-Niob.

Tafel 4

5990

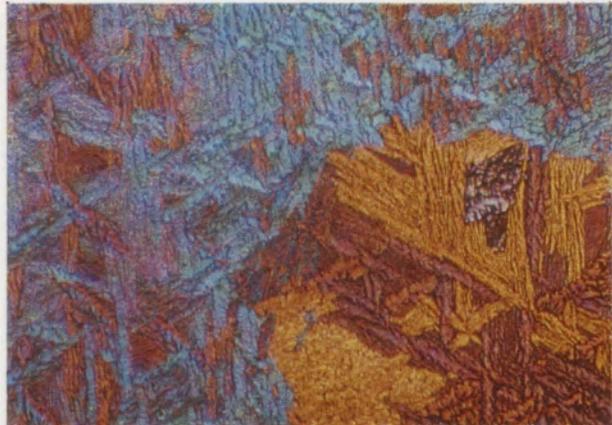
100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 2,5 % Nb, nach 1000⁰/2 h abgekühlt mit 80⁰/h. Die verschiedene Färbung der α -Lamellen ist von ihrer Orientierung abhängig. Es sind Ansammlungen von Lamellen vorhanden, welche eine Vererblichkeit durch die α/β -Umwandlung zeigen.

6246

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 2,5 % Nb, nach 1000⁰/2 h abgekühlt mit 30⁰/h. Die einzelnen Gefügebestandteile haben eine weniger nadelige Struktur.

6248

300×



Teil der Abbildung 6246

6018

500×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, nach 1000⁰/2 h abgekühlt mit 80⁰/h. Die α -Phase erscheint gelb und das Monotektoid rot-blau.

6183

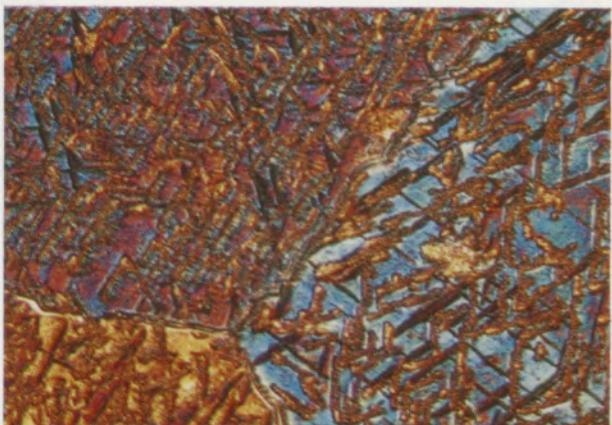
500×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, nach 1000⁰/2 h abgekühlt mit 30⁰/h. Die α -Phase erscheint stärker aufgelöst und in größerer Menge gegenüber Abb. 6018. (Es ist offensichtlich, daß sich die α -Phase an den Korngrenzen bildet.)

6020

300×

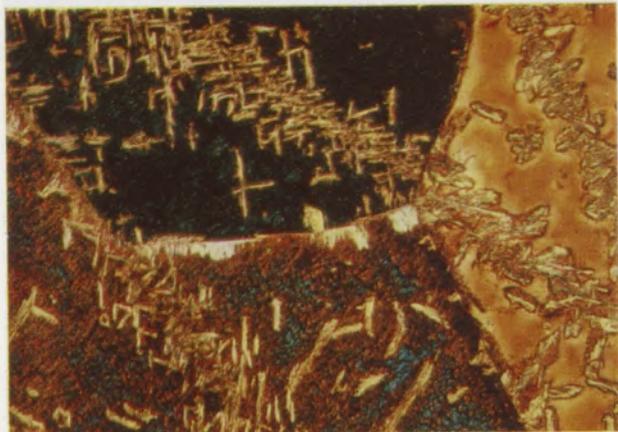


Zirkon-Niob-Legierung mit 14 % Nb, nach 1000⁰/2 h abgekühlt mit 80⁰/h. Die gelbe α -Phase ist fallweise im rot-blauen Monotektoid verteilt.

Tafel 5

6159

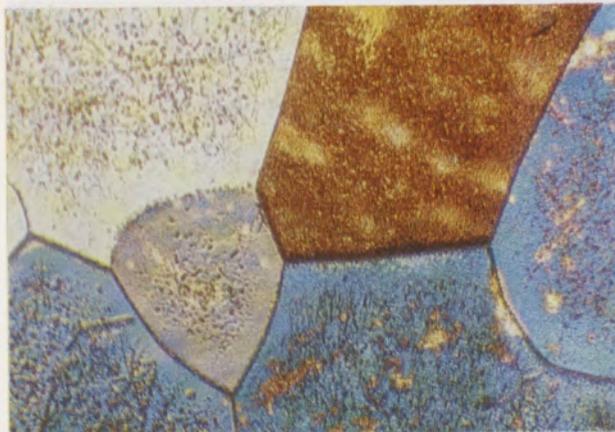
300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 14 % Nb, nach $1000^{\circ}/2$ h abgekühlt mit $30^{\circ}/h$. Die gelben α -Lamellen gruppieren sich nach bestimmten Richtungen.

6088

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 20 % Nb, nach $1000^{\circ}/2$ h abgekühlt mit $30^{\circ}/h$. Die unterschiedliche Färbung der Körner wird durch die verschiedenen Orientierungen hervorgerufen.

6063

300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 25 % Nb, nach $1000^{\circ}/2$ h abgekühlt mit $80^{\circ}/h$. Die verschiedene Färbung der Körner ist eine Funktion der unterschiedlichen Orientierung.

6055

300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 35 % Nb, nach $1000^{\circ}/2$ h abgekühlt mit $80^{\circ}/h$.

5988

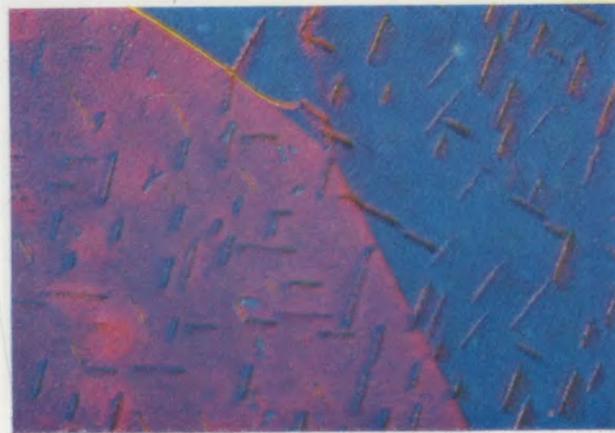
300×



Zirkon-Niob-Legierung mit 2,5 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser. Die Farbprüfung zeigt das Vorhandensein von verschieden orientierten Bereichen.

6202

300×

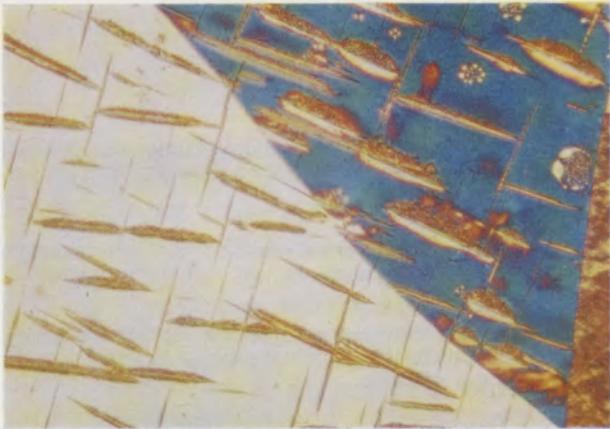


Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser. Die Betakörner sind in Abhängigkeit von ihrer Orientierung verschieden angefärbt.

Tafel 6

6150

500×



Zirkon-Niob-Legierung mit 20 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser. Die Phase χ oder β tritt im Innern der reinen Betakörner auf und zeigt eine einheitliche Orientierung.

6153

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 25 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser; Betakörner verschieden orientiert.

6151

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 35 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser; verschieden orientierte Beta-Körner.

6475

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, nach Abschrecken von 1000° in Wasser und Anlassen durch 4 Stunden bei 400°.

6410

100×



Zirkon-Niob-Legierung mit 10 % Nb, abgeschreckt von 1000° in Wasser und angelassen 24 Stunden bei 400°. Die α -Phase ist immer weniger oxydierbar als ihre Grenz-bereiche.

6413

300×



Teil der Abbildung 6410.

DK 666.92.046

Ergänzungen zur Theorie des Kalkbrennens

Von G. B a l á z s o v i c s, Budapest

Der anfängliche Entsäuerungsabschnitt als reiner Diffusionsvorgang; Aufstellung der Differentialgleichung und Bestimmung des Zeitbedarfes dieses anfänglichen Abschnittes; Anwendungsgrenzen der abgeleiteten Lösung; Einfluß der Diffusion auf die Verteilung der Restkohlendioxid im gebrannten Kalk.

The initial decarbonization period as a mere diffusion process; presentation of a differential equation and determination of the time required for this initial period; limitations of the applicability of the solution derived; influence of the diffusion on the distribution of the residual carbon dioxide in the burned lime.

Le stade initial de la décarbonatation considéré comme un phénomène de diffusion pure; calcul de l'équation différentielle et détermination de la durée de ce stade initial; limites de validité de la solution obtenue; influence de la diffusion sur la distribution de l'anhydride carbonique résiduel de la chaux calcinée.

Einleitung

Die sich in der Natur oder auch unter Versuchsbedingungen abspielenden Erscheinungen zeigen ein sehr verwickeltes Bild. Die Berücksichtigung der gesamten Vorgänge, die diese Erscheinungen begleiten, ist im allgemeinen nicht möglich. Um eine überschaubare Lösung zu bekommen, muß das Problem vereinfacht werden. Die so ausgearbeiteten Zusammenhänge entsprechen jedoch nur diesen vereinfachten Voraussetzungen.

Neben solchen Bedingungen besteht die Gefahr, daß man auch einen solchen Umstand vernachlässigt, der eine wesentliche Rolle in dem untersuchten Vorgang spielt. Von der Richtigkeit der vereinfachten Voraussetzungen kann man durch den Vergleich zwischen den aus einem Versuch berechneten und den in der Praxis gemessenen Werten überzeugt werden.

In der Praxis des Kalkbrennens – insbesondere beim Brennen von Kalksteinsplitt – ist die tatsächliche Brennzeit wesentlich größer, als sie nach der bisherigen Berechnungsmethode sein sollte (1). Außer den in dem zitierten Artikel aufgezählten Ursachen – wegen der Größe der Abweichung – kann auch ein Fehler im Rechnungsgang sein. Wenn man die auf Grund der rein wärmetechnischen Überlegungen abgeleitete Lösung mit der Diffusion des Karbonatkernes ergänzt (2), gibt es keine Erklärung für das aufgeworfene Problem. Nach diesem Gedankengang diffundiert eine zusätzliche Karbonatmenge zur Grenzschicht, und dadurch wird der Entsäuerungsfortschritt in der Nähe der Steinoberfläche gebremst. Infolge dieser Diffusion vermindert sich jedoch die Konzentration im Karbonatkern, und damit beschleunigt sich in der späteren Brennphase der Entsäuerungsfortschritt. In der anfänglichen Brennphase wird die zur Zerlegung des zusätzlich diffundierten Karbonats erforderliche größere Wärmemenge durch eine dünne Oxidschicht geleitet. In der späteren Brennphase – wenn die Oxidhülle schon dick ist – wird eine kleinere Wärmemenge verbraucht. Die Wärmeaufwandverteilung ver-

schiebt sich im Laufe des Brennens nach der anfänglichen Brennphase, und damit entsteht ein kleinerer thermischer Widerstand, der eine kleinere Brennzeit verursacht. Damit kann der oben erwähnte längere Zeitbedarf nicht bewiesen werden.

Dies bedeutet, daß man die Ursache der Brennzeitvergrößerung anderswo zu suchen hat.

Zur Klärung des Brennvorganges sollen die einzelnen Brennphasen eingehend untersucht werden. Für diese Untersuchung geben die Versuche von J. W u h r e r (3) eine gute Unterstützung.

Auf Grund der rein wärmetechnischen Überlegungen kann man voraussetzen, daß die Entsäuerung nach der Vorwärmung ohne Übergang erfolgt; und zwar entsteht an der Karbonatoberfläche eine unendlich dünne, vollgebrannte Oxidschicht, welche im Laufe der Entsäuerung immer stärker wird.

Auch beim Laborversuch – wo eine große Wärmebelastung hergestellt werden kann – fällt ins Auge, daß zwischen der Vorwärmung und dem vorher angeführten Entsäuerungs Vorgang eine gewisse Übergangsphase vorhanden ist, während die Oberflächentemperatur des Karbonatstückes unverändert bleibt. Diese Übergangsphase ist aus dem Meßdiagramm des Brennversuches von W u h r e r wohl sichtbar.

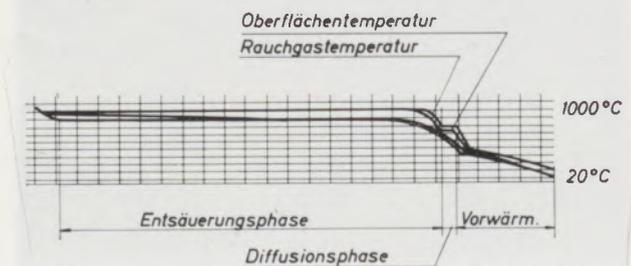


Abb. 1

Registrierstreifen eines Brennversuches nach J. W u h r e r (3)

Die Temperaturerhöhung ist vor und nach diesem Abschnitt ziemlich groß. Da in diesem Abschnitt selbst keine Temperaturerhöhung auftritt, ist es klar, daß die dem Kalk übergebene Wärmemenge im Laufe dieses Abschnittes nicht für die Temperaturerhöhung, sondern für die Konzentrationsverminderung aufgebraucht wurde.

Da theoretisch die an der Oberfläche zuerst entstehende vollentsäuerte Schicht unendlich dünn ist, taucht die Frage auf, warum diese Konzentrationsverminderung so viel Zeit in Anspruch nimmt.

Wie beim endlichen Wärmeübergang darf nicht vorausgesetzt werden, daß die Oberflächentemperatur auf einen anderen Wert sprunghaft erhöht werden kann, ebenso wäre es unrichtig, die Konzentration an der Oberfläche als plötzlich veränderlich vorzusetzen. Im ersten Fall verhindert die Wärmeleitung diese plötzliche Veränderung und im anderen die Diffusion. Der untersuchte Abschnitt kann also als eine reine Diffusionsphase betrachtet werden.

Die Konzentrationsveränderung an der Steinoberfläche

Wie die Temperaturänderung einen Wärmeleitvorgang hervorruft, ist die Konzentrationsverminderung an der Oberfläche mit einem Diffusionsvorgang verbunden. Da nach der Erfahrung aus den Versuchen die Konzentrationsänderung bei konstanter Temperatur vor sich geht, kann bei der Berechnung dieses Abschnittes nur die Konzentrationsgestaltung berücksichtigt werden.

Die für die Diffusion gültigen Fick'schen Gesetze sind:

$$g = -D \frac{\delta c}{\delta x} \dots [I.]$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \dots [II.]$$

Nach dem veränderlichen „x“ differenziert man die Gleichung [II.]:

$$\frac{\delta \left(\frac{\delta c}{\delta t} \right)}{\delta x} = \frac{\delta \left(D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \right)}{\delta x}$$

Die obige Gleichung kann auch wie untenstehend angeführt werden:

$$\frac{\delta \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)}{\delta x^2}$$

Mit Berücksichtigung der Gleichung [I.] wird:

$$\frac{\delta g}{\delta t} = D \frac{\delta^2 g}{\delta x^2} \dots [III.]$$

Im gegebenen Fall bestimmt der Wärmeübergang die räumliche Randbedingung. Wenn die Wärmebelastung an der Oberfläche gleich bleibt,

kann für die Stoffstromdichte an der Oberfläche geschrieben werden:

$$q_0 = -W \cdot \varrho_2 \cdot g_0 = \text{Konst.} \dots \text{kcal/m}^2\text{h}$$

wobei z. B.

$$q_0 = \alpha \cdot (\vartheta_R - \vartheta_0) \dots \text{kcal/m}^2\text{h ist.}$$

Davon wird

$$g_0 = -\frac{q_0}{W \cdot \varrho_2} = \text{Konstant} \dots \text{m}^3/\text{m}^2\text{h} \dots [IV.]$$

d. h. die durch die Oberfläche diffundierte Stoffmenge bleibt im Laufe dieser Brennphase unverändert.

Die Lösung des Gleichungssystems [III.] und [IV.] wird im Falle eines einseitig unendlich ausgedehnten Karbonatstückes:

$$g = g_0 \cdot \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \dots \text{m}^3/\text{m}^2\text{h} \dots [1]$$

Die unendlich ausgedehnte Stückgröße ist als Vereinfachung in der Berechnung zulässig, da sich der Diffusionsvorgang in dieser Phase nur auf die unmittelbare Umgebung der Oberfläche erstreckt, also die Steinabmessungen in der Berechnung dieser Entsäuerungsphase keine Rolle spielen.

Die Gestaltung der Konzentrationsänderung erhält man durch Integrierung der Gleichung [1]:

$$c = \int_x^\infty \frac{\delta c}{\delta x} dx = -\frac{g_0}{D} \int_x^\infty \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) dx$$

wovon

$$c = -2g_0 \cdot \sqrt{\frac{t}{D}} \cdot \text{ierfc } u \dots \text{m}^3/\text{m}^3 \dots [2]$$

wird,

$$\text{wobei } u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \text{ ist.}$$

An der Stelle $x = 0$ ist der Wert dieser Funktion:

$$\text{ierfc } 0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

Damit wird die Konzentrationsänderung an der Steinoberfläche:

$$c_0 = -2g_0 \cdot \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \dots \text{m}^3/\text{m}^3 \dots [3]$$

Auf Grund der Gleichung [IV.] kann geschrieben werden:

$$c_0 = \frac{2q_0}{W\varrho_2} \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \dots \text{m}^3/\text{m}^3 \dots [3a]$$

Damit wird die verbrauchte Zeit für die Entstehung einer unendlich dünnen vollentsäuerten Schicht – d. h. für die Konzentrationsverminderung an der Oberfläche von „ c_A “ bis null:

$$T_D = D \cdot \pi \cdot \left(\frac{W \cdot \varrho_2 \cdot c_A}{2 \cdot q_0} \right)^2 \dots \text{h} \dots [4]$$

Die Funktion „ierfc u“ zeigt die Abbildung 2.

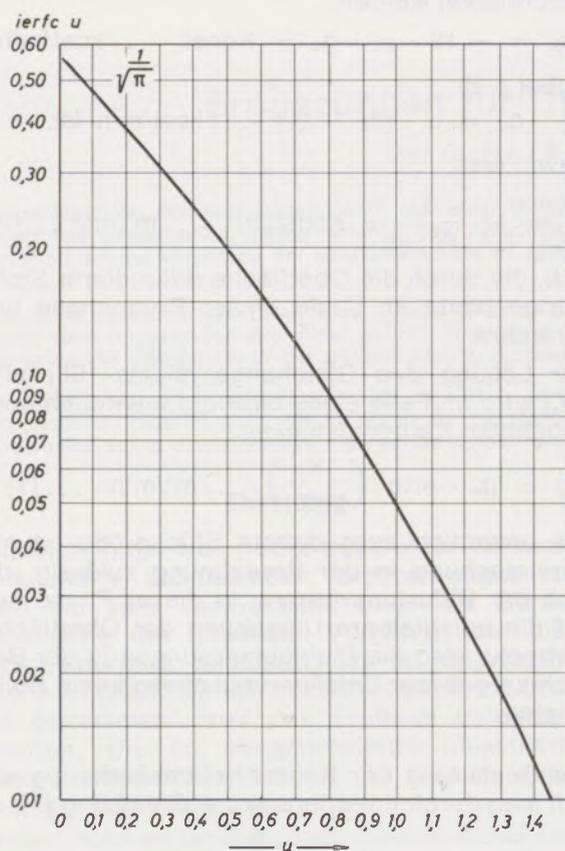


Abb. 2
Die Funktion ierfc u.

Im untersuchten Fall (siehe Abb. 1) ist

$$q_0 = \alpha \cdot (\vartheta_R - \vartheta_0) \approx 60 \cdot (800 - 730) = 4200 \text{ kcal/m}^2\text{h.}$$

Da man mit der Überhitzung der Reaktionsprodukte (CaO und CO₂) wegen der Temperaturstetigkeit nicht rechnen soll, ist $W = 422 \text{ kcal/kg}$. Die Diffusionszahl ist nach (2): $D = 0,113 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{h}$. Der Zeitbedarf ist nach Gleichung [4]:

$$T_D = 0,113 \cdot 10^{-4} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{422 \cdot 2600 \cdot 1,0}{2 \cdot 4200} \right)^2 = 0,6 \text{ h,}$$

was dem gemessenen Wert entspricht.

Bei größeren Steinabmessungen – wo der Brennzeitbedarf verhältnismäßig groß ist – kann die Zeitdauer dieses Diffusionsabschnittes ohne bedeutende Abweichung vom tatsächlichen Wert vernachlässigt werden. Beim Brennen von Kalksteinsplitt – wegen des verhältnismäßig kleinen Gesamtzeitbedarfes – soll jedoch diese Diffusionsphase nicht außer acht gelassen werden.

Es kann somit festgestellt werden, daß zwischen der Vorwärmung und dem im klassischen Sinne angenommenen Entsäuerungsvorgang eine reine Diffusionsphase vorhanden ist, deren Zeitbedarf von den Steinabmessungen unabhängig und

zum Quadrat der Wärmebelastung umgekehrt proportional ist. Im extremen Fall, bei kleineren Steinabmessungen, wenn die Wärmebelastung sehr niedrig ist, kann es vorkommen, daß der größte Teil der Entsäuerung während dieser Diffusionsphase vor sich geht und nur zu einem kleinen Teil in der Brennzeit die in gewöhnlichem Sinne angenommene Entsäuerung auftritt.

Die Anwendungsgrenze der Berechnungsmethode

Die für den unendlich ausgedehnten Körper geltenden Gleichungen müssen überall da anwendbar sein, wo die Störung der Stoffströmung durch die Konzentrationsverminderung in der Steinmitte noch klein ist. Sollte sich die Konzentration in der Steinmitte mit 1 % vermindern (ierfc u = 0,01), wird nach Abb. 2 $u = 1,45$. In diesem Fall kann geschrieben werden:

$$u = \frac{b}{2\sqrt{DT_D}} = 1,45$$

Den Wert T_D aus Gleichung [4] im obigen Ausdruck eingesetzt, ergibt:

$$\frac{2 \cdot b \cdot q_0}{2 \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{D\pi} \cdot W \cdot \varrho_2 \cdot c_A} = 1,45$$

Daraus ergibt sich die minimale Steinabmessung, bei welcher die Anwendbarkeit der abgeleiteten Gleichungen noch gültig ist:

$$b_{\min} = \frac{1,45 \cdot W \cdot \varrho_2 \cdot D \cdot \sqrt{\pi} \cdot c_A}{q_0} \dots \text{m} \dots [5]$$

Auf Grund dieser Gleichung kann die Anwendbarkeit der ausgearbeiteten Lösung in der Praxis bewiesen werden.

Beim Kalkschachtofen ist der Temperaturunterschied Gas – Brenngut in der Diffusionszone ungefähr 50 °C und die Wärmeübergangszahl ca. 40 kcal/m²h °C. Damit wird $q_0 = 50 \cdot 40 = 2000 \text{ kcal/m}^2\text{h}$.

Den obigen Wert in Betracht genommen, ergibt sich für die minimale Steingröße, bei welcher die Anwendbarkeit noch besteht:

$$b_{\min} = \frac{1,45 \cdot 422 \cdot 2600 \cdot 1,0 \cdot 0,113 \cdot 10^{-4} \cdot 1,77}{2000} = 0,017 \text{ m,}$$

d. h. der Durchmesser des minimalen Steines soll ungefähr 35 mm sein. Diese Bedingung ist bei den Kalkschachtofen erfüllt. Beim Drehrohröfen sind der Temperaturunterschied und die Wärmeübergangszahl größer als beim Schachtofen, so kann mit einer minimalen Wärmebelastung von $q_0 = 10.000 \text{ kcal/m}^2\text{h}$ gerechnet werden. Wenn die anderen Werte unverändert bleiben, wird die minimale Steingröße:

$$b_{\min} = \frac{1,45 \cdot 422 \cdot 2600 \cdot 1,0 \cdot 0,113 \cdot 10^{-4} \cdot 1,77}{10.000} = 0,0034 \text{ m,}$$

d. h. in dem Gültigkeitsbereich der Berechnung kann der Durchmesser des minimalen Steines ungefähr 6,8 mm sein.

Dies bedeutet, daß in der Praxis die abgeleiteten Zusammenhänge verwendbar und die in dem vorherigen Abschnitt angenommenen vereinfachenden Voraussetzungen zulässig sind.

Die Rolle der Diffusion beim Kühlvorgang des Kalkes mit rohem Kern

Wenn die Kühlzone unmittelbar an die Brennzzone anschließt, kühlt die Temperatur des Kontaktsteines bald unter die Dissoziations-temperatur ab. Im Laufe der Abkühlung zwischen dem noch eventuell vorhandenen Karbonatkern und der umhüllenden Oxidschicht setzt sich die Diffusion noch weiter fort. Die Meß-ergebnisse von J. W u h r e r und T. L a n g a u e r (4) zeigen, daß die CO₂-Aufnahme des gebrannten Kalkes über 400 °C außerordentlich intensiv ist. Da sich der Kalk in der Kühlzone ziemlich lange über dieser Temperatur befindet, diffundiert eine große CO₂-Menge in die schon voll gebrannte Kalkhülle. Im Falle eines Karbonatkernes mit geringen Abmessungen und einer langsamen Abkühlung kann das zurückgebliebene Karbonat im Kalk gleichmäßig verteilt werden. Eine gleichmäßige CO₂-Verteilung kann also auch dann vorkommen, wenn die nachträgliche Rekarbonisation des Kalkstückes ohne vorherige vollkommene Entsäuerung erfolgt – wie es früher vorausgesetzt wurde (5). Es ist bemerkenswert, daß sich der Konzentrationsausgleich bei der Lagerung des gebrannten Kalkes noch weiter fortsetzt – mit gleichzeitiger Aufnahme von Wasser und einer geringen Kohlendioxidmenge aus der umgebenden Luft. Den Vorgang des Konzentrationsausgleichens des in der Kühlzone befindlichen Kalkstückes veranschaulicht Abb. 3.

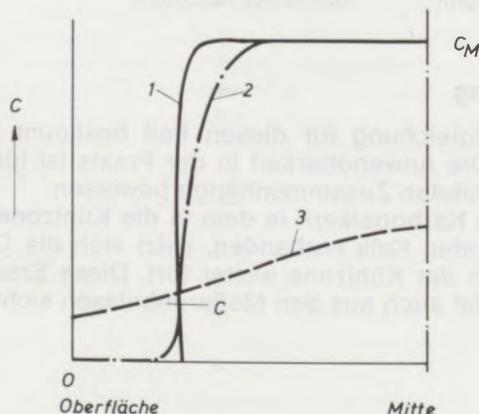


Abb. 3

Die Gestaltung der Konzentration in Abhängigkeit der Kühlzeit in einem Stein mit Karbonatkern

- 1 Konzentrationsverteilung bei der Beendigung des Brennens (unvollkommene Entsäuerung)
- 2 Konzentrationsverteilung bei rascher Abkühlung
- 3 Konzentrationsverteilung nach sehr langsamer Abkühlung

Beim Laborversuch erfolgt die Abkühlung schneller als in einem in Betrieb befindlichen Brennofen. Diese rasche Abkühlung ist doch zu langsam, weil die im Laufe der Kühlung auftretende Diffusion die Form der Konzentrationsverteilung etwas verändert. Diese Veränderung ist aus den Meßergebnissen von W. L a h l (6) sichtbar. Der untere Teil der Konzentrationsverteilungskurve zeigt, daß die nachträgliche Diffusion nach Beendigung der Entsäuerung auftrat (Kurve 2 in Abb. 3).

Nach der Beendigung der Entsäuerung gelangt die aus dem Karbonatkern ausgewanderte Stoffmenge in die Oxidhülle und erhöht dort die Karbonatkonzentration. Die Änderung der Konzentration in der Oxidhülle – wenn sich die Rekarbonisation auf die unmittelbare Umgebung der Grenzschicht beschränkt – entspricht demselben Gesetz, welches die Diffusion in dem Karbonatkern beschreibt. Dementsprechend kann bei einem größeren Karbonatkern auf Grund der Gleichheit der zur Grenzschicht diffundierten und davon in die Oxidschicht diffundierenden Stoffmenge geschrieben werden (bei der Berechnung soll berücksichtigt werden, daß die Diffusion im Karbonatkern auch im Laufe des Brennens anhält, während in der Oxidhülle die Diffusion nur nach der Beendigung des Brennens auftreten kann).

$$(c_M - c) \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot (T_B + T_K)}} = c \cdot \sqrt{\frac{D_0}{\pi \cdot T_K}}$$

wovon

$$c = c_M \cdot \frac{\sqrt{\frac{D}{T_B + T_K}}}{\sqrt{\frac{D}{T_B + T_K}} + \sqrt{\frac{D_0}{T_K}}} \dots m^3/m^3 \dots [6]$$

Die Stelle, an welcher der tatsächlich vorhandene Rand der Grenzschicht im Moment der Beendigung des Entsäuerungsvorganges gewesen war, ist beim Konzentrationswert „c“. Der Konzentrationswert der Steinmitte „c_M“ kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$c_M = c_0 + (c_A - c_0) \cdot f \frac{D \cdot T_B}{b^2} \dots m^3/m^3 \dots [7]$$

Da im Laufe des Brennens die Karbonatkonzentration in der Oxidhülle (c₀) praktisch gleich null ist, kann geschrieben werden:

$$c_M = c_A \cdot f \left(\frac{D \cdot T_B}{b^2} \right) \dots m^3/m^3 \dots [7 a]$$

wobei c_A die anfängliche Konzentration des Karbonats ist. Die Funktion f $\left(\frac{D \cdot T_B}{b^2} \right)$ ist in der Abb. 4 dargestellt.

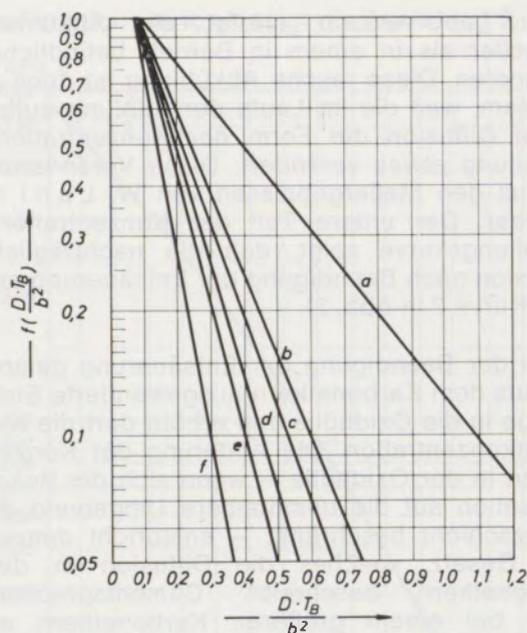


Abb. 4

Die Funktion $f \frac{D \cdot T_B}{b^2}$ für verschiedene regelmäßige Körper

- a = Platte
- b = quadratische Balken $L = \infty$
- c = Zylinder $L = \infty$
- d = Würfel
- e = Zylinder, Länge-Durchmesser
- f = Kugel

Die Gleichung [7] bezieht sich nur auf einen Körper mit konstant gehaltenen Abmessungen. Für die Bestimmung der Konzentration der Steinmitte bei diesem die Abmessungen stets vermindernden Karbonatkern steht jedoch kein bekannter Zusammenhang zur Verfügung. Als Näherungslösung kann die Benutzung der Gleichung [8] vorgeschlagen werden:

$$c_M \approx c_A \cdot f \left(\frac{D \cdot T_B}{R \cdot r} \right) \dots m^3/m^3 \dots [8]$$

Zusammenfassung

Zwischen der Vorwärmung und der in klassischem Sinne angenommenen Entsäuerung ist eine Diffusionsphase vorhanden. Die Konzentration an der Steinoberfläche kann nämlich bei endlicher Wärmeübertragung nicht plötzlich verändert werden. Der Zeitbedarf dieser Phase kann durch Aufstellung und Lösung der Diffusions-

Formelzeichen

$$\text{erf } u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} \cdot du$$

$$\text{erfc } u = 1 - \text{erf } u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^\infty e^{-u^2} \cdot du$$

$$\text{ierfc } u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} - u \cdot \text{erfc } u$$

Zeichenerklärung

Zeichen	Dimension	Benennung
2b	m	Steindicke
c	m^3/m^3	Konzentration
c_A	m^3/m^3	Anfängliche Konzentration des Steines
c_M	m^3/m^3	Konzentration in der Steinmitte
c_o	m^3/m^3	Konzentration an der Steinoberfläche
D	m^2/h	Diffusionszahl des Karbonats
D_o	m^2/h	Diffusionszahl der Oxidhülle
f	-	Funktion
g	m^3/m^2h	Stoffstromdichte
g_o	m^3/m^2h	Stoffstromdichte durch die Steinoberfläche
q_o	$kcal/m^2h$	Wärmebelastung der Steinoberfläche
r	m	Radius des Karbonatkernes
R	m	Radius des Steines
t	h	Zeit
T_B	h	Gesamte Brennzeit
T_D	h	Zeitdauer der Diffusionsphase
T_K	h	Abkühlzeit
W	$kcal/kg$	Reaktionswärme
α	$kcal/m^2h \cdot ^\circ C$	Wärmeübergangszahl
ϑ_R	$^\circ C$	Rauchgastemperatur
ϑ_o	$^\circ C$	Oberflächentemperatur
ϱ_2	kg/m^3	Dichte des Karbonats

rentialgleichung für diesen Fall bestimmt werden. Die Anwendbarkeit in der Praxis ist für die abgeleiteten Zusammenhänge bewiesen. Ist ein Karbonatkern in dem in die Kühlzone gelangenden Kalk vorhanden, setzt sich die Diffusion in der Kühlzone weiter fort. Diese Erscheinung ist auch aus den Meßergebnissen sichtbar.

Summary

Between pre-heating and the decarbonization in the classical sense, there is a diffusion phase. No sudden change of the concentration at the limestone surface is possible with finite heat transfer. The time required for this phase can be determined by developing and solving a differential equation for this case. The applicability for practical use has been proven for the connections developed.

lity for practical use has been proven for the connections developed.

If there is a carbonate core within the limestone reaching the cooling zone, diffusion is continued in the cooling zone. This phenomenon also becomes visible in the results of the measurements.

Résumé

Entre le préchauffage et la décarbonatation prise au sens classique, il existe une phase de diffusion. La concentration à la surface des charges ne peut notamment plus être modifiée lors du transfert de chaleur final. La durée de cette phase peut être déterminée, pour ce cas, par calcul et résolution d'une équation différentielle.

La validité dans la pratique est démontrée au moyen de relations appropriées.

S'il existe un noyau de carbonate dans la chaux arrivant dans la zone de refroidissement, la diffusion se poursuit dans cette zone. Ce phénomène est également mis en évidence par les résultats des mesures.

Literaturverzeichnis

1. Wuhrer, J.: Theorie des Brennens von kleinstückigem Kalkstein; Zement-Kalk-Gips (1963), S. 219–226.
2. Balázsovics, G.: Einfluß der im Karbonatkern vorgehenden Diffusion auf den Entsäuerungsvorgang von stückigen Karbonaten; Radex-Rundschau (1974), S. 55 bis 63.
3. Wuhrer, J.: Wissenschaftliche und verfahrenstechnische Probleme des Kalkbrennens; Chemie-Ingenieur-Technik (1958), S. 19–30.
4. Wuhrer, J., u. T. Langauer: Über die Rekarbonisation von Branntkalk; Tonindustrie-Ztg. (1957), S. 332–335.
5. Guthmann, K.: Entwicklung und Stand der Kalkbrennöfen; Radex-Rundschau (1952), S. 141–160.
6. Lahl, W.: Die Verteilung der Restkohlenensäure in gebranntem Kalk, Magnesit und Dolomit; Tonindustrie-Ztg. (1956), S. 76–78.

DK 620.186 : 535.822.8 : 620.187 : 621.385.833.28

DEC D 541 / E 14

Vergleichende Studien an feuerfesten basischen Steinen mit dem Auflichtmikroskop und dem Rasterelektronenmikroskop

Von W. Krönert, Aachen, und W. Zednicek, Radenthein

Einleitung und Literaturübersicht; Probenvorbereitung und Arbeitsmethodik; Besprechung der untersuchten gebrannten feuerfesten basischen Steine; Besprechung der in diesen Steinen vorkommenden kristallinen Phasen und Gegenüberstellung von auflichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Bildern unter Einbeziehung von Röntgenmikroanalysen; zusammenfassende Betrachtung.

Introduction and literature survey; preparation of sample and method of proceeding; discussion of burned refractory brick investigated; discussion of crystalline phases existing in these brick and comparison of reflected light and scanning electron micrographs including X-ray micro analyses; summarizing discussion.

Introduction et revue bibliographique; préparation des échantillons et mode opératoire; discussion des résultats obtenus avec des réfractaires basique cuits; commentaire des phases cristallines se trouvant dans ces réfractaires et comparaison de micrographies obtenues au microscope à lumière réfléchie et au microscope électronique à balayage, avec l'aide de résultats de micro-analyses aux rayons X; conclusions.

1. Einleitung

Es sind kaum 70 Jahre her, daß die Auflichtmikroskopie ihren Anfang genommen hat. Ausgehend von der Erzmikroskopie, hat sie letztlich nicht nur die Erforschung opaker Verbindungen ermöglicht, sondern insbesondere in der Keramik einen ungeahnten Einfluß genommen, der zu zahlreichen grundlegenden Erkenntnissen führte. Die Instrumente und deren optische Einrichtungen wurden zunehmend verbessert, und eine weitere Entwicklung in der Leistungsfähigkeit scheint kaum mehr möglich zu sein, zumal die Poliermethoden bereits Grenzen setzen. Dem Drang des Mikroskopikers, in immer kleinere Bereiche Einblick zu erhalten, stellt sich aber von der klassischen Auflichtmikroskopie außerdem das Auflösungsvermögen mit etwa $\frac{1}{4}$ μm entgegen, weshalb neue, verfeinerte Verfahren allmählich ihren Eingang finden. Es sind dies Methoden, die auf der Anwendung von Ionen-, Elektronen- und Röntgenstrahlen beruhen, wobei sich besonders das Rasterelektronenmikroskop (REM), möglichst in Verbindung mit einem Elektronenstrahl-Mikroanalysator (ESMA), anbietet. Allein die Schärfentiefe des REM, die etwa das 300fache des Lichtmikroskopes beträgt, und das Auflösungsvermögen bis unter 100 Å zeigen an, daß es mit Hilfe dieses Instrumentes möglich ist, die bisher gegebene Barriere zu überspringen.

Das erste REM wurde bereits 1938 gebaut, kommerzielle Geräte sind jedoch erst seit 1965 auf dem Markt. Inzwischen hat sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten dieses universellen Instrumentes ergeben, die von den Materialwissenschaften bis zur Medizin reichen.

Während ursprünglich die große Schärfentiefe des Gerätes und das höhere Auflösungsvermögen gegenüber dem Auflichtmikroskop im Vordergrund des Interesses standen, wurden im

Laufe der letzten Jahre weitere interessante Verfahren erschlossen. Dies sind u. a.: die stereometrische Analyse als Methode zur quantitativen Gefügebeschreibung (1) bis (4), die chemisch-analytischen Anwendungen mit energiedispersiven und wellenlängendispersiven Systemen (5) bis (24), Elektronenbeugungsverfahren zur Kristallstrukturbestimmung und zur Beobachtung von Gitterfehlern (25) bis (34) sowie die Auger-Elektronenspektroskopie zur Untersuchung von Oberflächen (35) bis (38).

Eine zusammenfassende Darstellung der heutigen Möglichkeiten des REM findet sich unter anderem bei O. Johari (39), (40).

Vorerst scheint im Zusammenhang mit dem Lichtmikroskop ein Problem zu bestehen, nämlich den Anschluß an die durch eine Vielzahl von Publikationen eingprägten Auflichtbilder zu finden. Das plastische Bild des REM mit kaum differenzierten Reflexionsunterschieden ist sicher sehr eindrucksvoll, doch ist die Zuordnung zu bestimmten Phasen, wie dies in der Auflichtmikroskopie heute kaum mehr Schwierigkeiten bereitet, nicht immer ganz einfach. Mit der vorliegenden Arbeit soll für den Bereich ff. basischer Steine der Versuch unternommen werden, diesen Anschluß durch Gegenüberstellung markanter Auflichtbilder und solcher vom REM, ergänzt durch Röntgenmikroanalysen, zu erreichen. Es ist verständlich, daß diese Arbeit erst einen Beginn darstellen kann und keinesfalls das gesamte Gebiet erfaßt. Es ist daran gedacht, in Zukunft verschiedene Phasen aus ungebrauchten und gebrauchten ff. Baustoffen in gleicher Weise gegenüberzustellen und darüber zu berichten.

2. Literaturüberblick

Seit Einführung der Rasterelektronenmikroskopie als Methode zur Direktabbildung von

Oberflächen hat auf dem hier angesprochenen Teilgebiet der Materialwissenschaften eine exponentiell anwachsende Flut von Veröffentlichungen eingesetzt. Einen gewissen Überblick über die publizierten Arbeiten ermöglichen die jährlich (bisher 1968 bis 1973) in den Proc. SEM Symp., Chicago, zusammengestellten Bibliographien (41) bis (46).

Aus der Fülle der Veröffentlichungen sollen hier nur einige grundsätzliche und zusammenfassende Arbeiten angeführt werden, so die Monographien von P. R. Thornton (47), L. Reimer und G. Pfefferkorn (48) sowie der Beitrag von R. F. W. Pease (49). Weitere Veröffentlichungen über Anwendungen des REM auf dem Gebiet der Montanwissenschaften, der Materialwissenschaften, der Metallurgie und der Keramik existieren u. a. von R. Mitsche (50), I. Minkoff (51), W. Wenzel, H. W. Gudenau und W. G. Burchard (52), O. Johari (53), O. Johari und Mitarbeitern (54), E. W. White und R. Roy (55), R. F. M. Thornley und L. Cartz (56), A. J. Majumdar (57), Ch. Legrand und P. Farges (58), L. H. Pruden und Mitarbeitern (59), F. J. Koubek (60) sowie von W. Krönert und G. Rehfeld (61).

Basische feuerfeste Baustoffe bzw. einzelne Phasen aus basischen Systemen wurden von J. E. Castle und C. G. Wood (62), K. H. Obst, J. Stradtman und W. Münchberg (63), H. E. Schwiete, L. W. Berens und W. Krönert (64), H. E. Schwiete und G. Rehfeld (65), J. L. Eades und Ph. A. Sandberg (66), von Gilbert und J. D. Batchelor (67), K. H. Obst, W. Münchberg und R. Blaschke (68), K. H. Obst, W. Münchberg und H. Malissa (69), R. J. Marr und W. S. Treffner (70) sowie von W. Krönert und P. Haubert (24) angesprochen.

Ziel der zuletzt genannten Arbeiten ist es, mit Hilfe des REM, z. T. in Kombination mit RMA-Systemen, weiterreichende Informationen zu liefern, als es die Auflichtmikroskopie vermag. Hierbei wird zunächst die große Schärfentiefe des REM, die zu Aufnahmen mit außerordentlich räumlicher Ausdruckskraft führt, ausgenutzt.

Gleichzeitig geht jedoch das von der Auflichtmikroskopie her bekannte zweidimensionale Bild mit der typischen Gestalt der einzelnen Kristallindividuen und den ausgeprägten Reflexionsunterschieden verloren. Der Möglichkeit des räumlichen Einblickes in die Materie, wobei ein echtes Bild der Raumerfüllung, der Verteilung und Anordnung der einzelnen festen Phasen und der Poren erhalten wird, steht also eine bisher verringerte Identifizierungsmöglichkeit gegenüber. In vielen Fällen kann man auf Grund der bekannten Erscheinungsformen eine Zuordnung treffen, in Einzelfällen ist auch eine Unterscheidung verschiedener Phasen durch

den sogenannten Materialkontrast möglich. Im allgemeinen wird jedoch nur ein Bild der reinen Oberflächentopographie erhalten.

Die zusätzlich durchgeführte RMA führt hier einen Schritt weiter. Bei gleichzeitiger Kenntnis des Habitus und der qualitativen bzw. halbquantitativen Zusammensetzung der einzelnen Partikel ist eine Identifizierung häufig möglich. Es bietet sich als weiterer naheliegender Weg an, auf lichtoptische Verfahren, hier auflichtmikroskopische Aufnahmen, zurückzugreifen. Von dieser Möglichkeit wurde bisher, speziell auf dem Gebiet der ff. basischen Baustoffe, nur wenig Gebrauch gemacht. Ansätze finden sich in der zitierten Arbeit von v. Gilbert und Batchelor (67), die sich mit der Rasterelektronenmikroskopie von basischen Konvertermaterialien befaßten. Hier werden auflichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gleicher Vergrößerung einander gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß durch die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung ein besseres Verständnis der Mikrostruktur des Konvertersteines, insbesondere der Verteilung der aus dem Teer entstandenen Kohlepartikel, ermöglicht wird. Bei dem Vergleich der Bilder nach dem auflichtmikroskopischen und dem rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmeverfahren wird aber auch schon die Schwierigkeit ersichtlich, den Anschluß für die jeweilige Zuordnung zu finden. Auf den ersten Blick glaubt man, es mit ganz unterschiedlichen Materialien zu tun zu haben. Erst nach dem Vergleich sehr vieler Aufnahmen des jeweils gleichen Materials wird man in der Zuordnung sicherer. Es ist demnach ein völliges Umdenken der von der Auflichtmikroskopie her gewohnten Bilder in die räumliche Darstellung des Rasterelektronenmikroskopes erforderlich. Da systematische Arbeiten auf diesem Gebiet bisher weitgehend fehlen, halten wir es für erforderlich, den Versuch eines Beitrages zum Schließen dieser Lücke zu unternehmen.

3. Probenvorbereitung und Arbeitsmethodik

3.1. Auflichtmikroskopie

Nach allen bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Auflichtmikroskopie ist die Probenpräparation eine der wesentlichsten Voraussetzungen für erfolgreiche Untersuchungen. Ein ausgezeichneter Anschliff läßt sich schon mit einfachem Instrumentarium beurteilen, während eine unzureichende Schlißfläche mit keinem auch noch so perfektionierten Instrument zufriedenstellend bearbeitet werden kann, und es wäre sinnlos zu glauben, daß die genaueste Beachtung der optischen Anforderungen darüber hinweghilft. Wie wichtig die Herstellung von Anschliffen genommen werden sollte, geht aus etlichen Publikationen hervor (u. a. (71) bis (80)), wobei in der Arbeit von P. Ramdohr und G. Rehwald (76) die auch für feuerfeste

Tabelle 1

	Mikrosonde	REM
Elektronenstrahl-durchmesser	0,3 bis 1 μm	100 bis 200 \AA
Vergrößerung	bis 5000fach	bis 50.000fach
Sondenstrom	10^{-6} bis 10^{-8} A	10^{-10} bis 10^{-12} A
Objekthalterung	meist nur drehbar	drehbar, kippbar

einige Vergleiche zwischen REM und Mikrosonde an. Der sehr kleine Sondenstrom, mit dem man beim REM arbeitet, um den für eine hohe Bildauflösung notwendigen feinen Strahl zu erreichen, läßt eine geringe Kontamination und weitgehende Schonung der Proben erwarten. Jedoch muß man eine kleinere Intensität der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung in Kauf nehmen.

leiterspektrometer. Der Nachweis der Elemente bis Bor bzw. Beryllium ist möglich, während das energiedispersive System derzeit erst Elemente ab Ordnungszahl 11 erfaßt, diese jedoch gleichzeitig. Sein Wirkungsgrad ist im Vergleich zum Kristallspektrometer hoch. Den schematischen Aufbau eines Halbleiterspektrometers gibt Abb. 3 wieder. Die durch den Elektronenstrahl in der Probe erzeugte Röntgenstrahlung wird über einem bestimmten Raumwinkel vom Detektor erfaßt. Der Detektor besteht aus einem Li-dotierten Siliziumkristall. Eintretende Röntgenquanten ändern die Ladungs- und Feldverteilung im Halbleiter. Die im Detektor entstehende Impulshöhe ist proportional der Energie des einfallenden Röntgenquants. Der sich an Vor- und Hauptverstärker anschließende Vielkanalanalysator sortiert die verschiedenen hohen Impulse in Kanäle ein und zählt gleichzeitig die Impulse gleicher Energie und gleicher Höhe. Somit erfolgt die simultane Erfassung mehrerer Röntgenlinien. Die Beobachtung des Spektrums erfolgt mit Hilfe

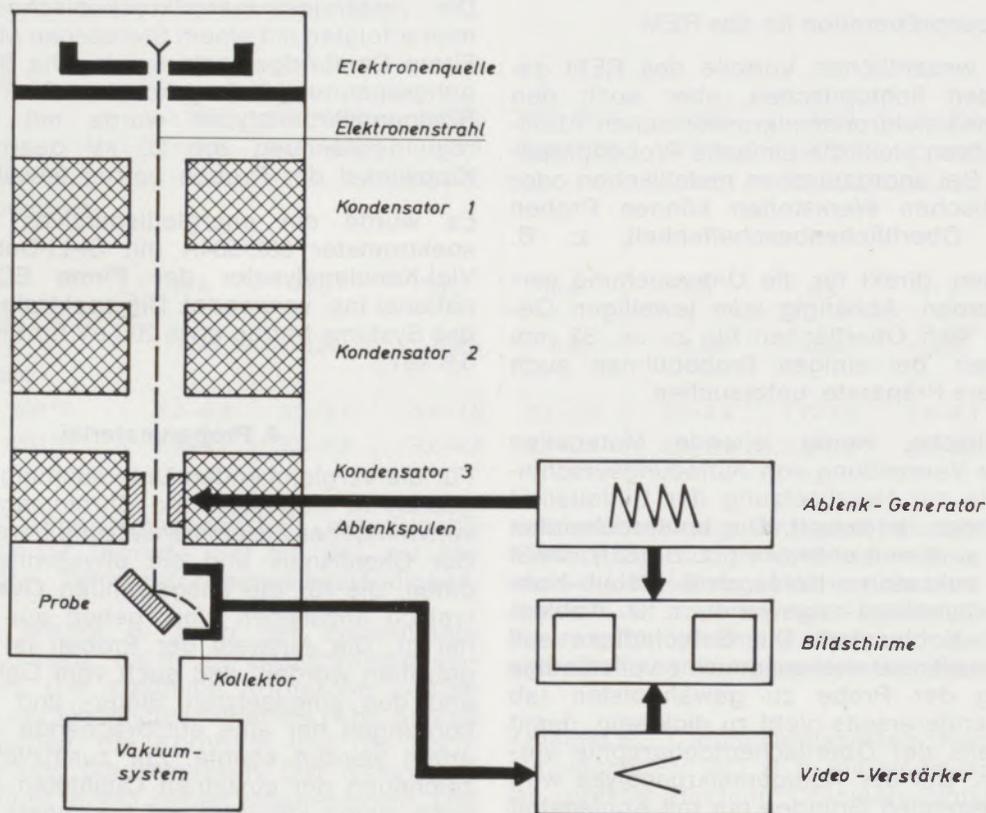


Abb. 2

3.2.2. Das Röntgenmikroanalytatorsystem

Die für eine qualitative oder halbquantitative Analyse in erster Linie in Betracht kommenden Analytatorsysteme sind das bei der Mikrosonde übliche Kristallspektrometer und das energiedispersive System. Die Energieauflösung und das Verhältnis Linienintensität – Untergrund sind beim Kristallspektrometer besser als beim Halb-

eines Oszillographen. Der Inhalt der einzelnen Kanäle kann ausgedruckt oder aufgezeichnet werden.

Die auf dem Bildschirm des EDAX-Systems abgebildeten Spektren liefern einen sehr guten und schnellen Überblick über die Elementverteilung in der Probe, sind jedoch für eine quantitative Auswertung weniger geeignet. Für diesen

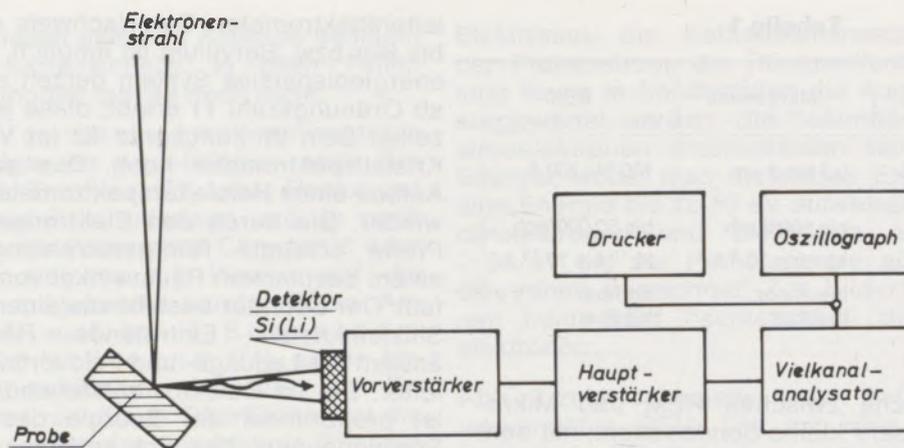


Abb. 3

Zweck besser verwendbar sind die vom Drucker gelieferten Werte, die den Inhalt jedes einzelnen Kanals numerisch wiedergeben. Der jeweilige Energiebereich wird dazu in 400 Kanälen erfaßt.

3.2.3. Probenpräparation für das REM

Einen der wesentlichen Vorteile des REM gegenüber den lichtoptischen, aber auch den transmissions-elektronenmikroskopischen Abbildungsverfahren stellt die einfache Probenpräparation dar. Bei anorganischen metallischen oder nichtmetallischen Werkstoffen können Proben beliebiger Oberflächenbeschaffenheit, z. B.

Bruchflächen, direkt für die Untersuchung verwendet werden. Abhängig vom jeweiligen Gerät, lassen sich Oberflächen bis zu ca. 32 mm Durchmesser, bei einigen Probehöhen auch noch größere Präparate, untersuchen.

Nichtmetallische, wenig leitende Materialien werden zur Vermeidung von Aufladungserscheinungen, die zur Herabsetzung der Bildqualität führen würden, bedampft. Die entsprechenden Techniken sind weit entwickelt (z. B. (82)). Meist wird eine sukzessive Kohlenstoff-Metall-Kohlenstoff-Bedampfung angewandt, z. B. Kohlenstoff-Gold-Kohlenstoff. Die Schichtdicke soll dabei einerseits ausreichen, um eine vollständige Bedeckung der Probe zu gewährleisten (ab ca. 50 Å), andererseits nicht zu dick sein, damit keine Details der Oberflächentopographie verlorengehen. Bei der Röntgenmikroanalyse wird aus naheliegenden Gründen nur mit Kohlenstoff bedampft. Bei hohen Vergrößerungen wird dadurch unter Umständen die Bildqualität verschlechtert. Im praktischen Fall spielt dieser Effekt keine große Rolle, da die Röntgenmikroanalyse im allgemeinen ohnehin nur bei Vergrößerungen bis zu ca. 10.000 : 1 betrieben wird.

Aus den im Abschnitt 4 beschriebenen acht Steinqualitäten wurden durch Herausbrechen Proben mit einer Oberfläche von ca. $8 \times 8 \text{ mm}^2$ gewonnen. Die jeweils zugehörige Gegenbruchfläche diente zur Herstellung der Anschliffe.

Die Proben wurden mit Leitsilber auf den zylindrischen Präparathaltern befestigt und in einer Kleinbedampfungsanlage Mikro BA3 der Firma Balzers mit einer dünnen Kohleschicht möglichst gleichmäßig bedampft.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten mit einem Stereoscan Mark IIA der Firma Cambridge Instruments. Die Beschleunigungsspannung betrug konstant 30 kV. Bei den Röntgenmikroanalysen wurde mit einer Anregungsspannung von 20 kV gearbeitet. Der Kippwinkel der Proben betrug jeweils ca. 40° .

Es wurde ein energiedispersives Halbleiterspektrometer 502/504A mit Si-Li-Detektor und Viel-Kanalanalysator der Firma EDAX International Inc. verwendet. Die spektrale Auflösung des Systems betrug etwa 200 eV für Energien bei 5,9 keV.

4. Probenmaterial

Für die vergleichenden Untersuchungen wurden gebrannte Magnesit- und Chrommagnesitsteine verschiedener Zusammensetzung herangezogen. Der Chemismus und die physikalischen Prüfdaten, die für die ausgewählten Qualitäten als typisch anzusehen sind, gehen aus Tabelle 2 hervor. Die Auswahl der Proben ist dermaßen getroffen worden, daß auch vom Gefügebau und den eingesetzten Sinter- und Chromerzkörnungen her eine entsprechende Streubreite erfaßt werden konnte. Zur zusätzlichen Kennzeichnung der einzelnen Qualitäten erscheinen noch einige Hinweise auf besondere Merkmale und den Gefügebau angebracht.

Qualität 1: Reiner Magnesitstein, der durch spezielle Körnungsmaßnahmen eine verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit aufweist. Der Gefügebau ist der Übersichtsaufnahme (Abbildung 4) zu entnehmen. Wie daraus ersichtlich, reicht die maximale Korngröße bis 4 mm.

Außerdem ist eine breitere Kornlücke vorhanden. Als Ausgangsmaterial wurde ein Spezialsinter mit Zirkonzusatz (83) herangezogen.

Tabelle 2

Qualitäten	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	1,1	2,7	0,4	3,1	2,5	2,8	2,2	4,0
Fe ₂ O ₃	5,0	3,6	5,3	9,5	9,9	14,0	4,5	15,8
Al ₂ O ₃	0,2	5,2	0,2	6,1	6,3	8,5	4,0	13,6
Cr ₂ O ₃	—	—	—	22,1	23,0	39,0	19,0	45,0
CaO	2,6	1,5	2,5	1,1	1,0	0,6	0,8	0,3
MgO	89,0	86,0	89,0	57,9	57,0	35,0	69,0	21,0
ZrO ₂	1,1	—	—	—	—	—	—	—
CaO/SiO ₂	2,6	0,56	>3	0,35	0,40	0,2	0,35	<0,1
Rohdichte g/cm ³	2,90–3,05	2,90–3,00	2,85–3,05	2,90–3,20	3,05–3,20	3,15–3,30	3,05–3,20	3,20–3,35
scheinbare Porosität, %	14–18	15–19	15–20	18–22	16–20	17–21	14–18	18–20
Kaltdruck- festigkeit, N/mm ²	38–78	43–80	50–100	19–50	43–83	14–24	28–50	33–73
Druckfeuer- beständigkeit °C								
t _a	>1700	1550–1650	>1700	1550–1650	>1650	>1650	>1700	>1600
t _b	>1700	1600–1700	>1700	1650–1750	>1700	>1700	>1700	>1700
therm. Ausdehnungs- koeffizient (10 ⁻⁶ K ⁻¹) 20–1500 °C	15,0	13,0	15,0	10,0	11,0	9,5	11,0	9,5
spez. Wärme (KJ/kg K)	0,96	0,96	0,96	0,92	0,88	0,84	0,92	0,84
Wärmeleitzahl (W/mK)								
600 °C	5,2–6,9	3,5–4,1	5,5–7,2	2,1–2,7	2,3–2,9	1,7–2,3	3,5–4,1	1,4–1,7
1200 °C	2,9–4,1	2,9–3,5	3,2–4,5	2,1–2,7	2,3–2,9	1,7–2,3	2,3–2,9	1,5–1,9

Qualität 2: Spezialmagnesitstein mit Zugabe von kalzinierter Tonerde (84) bis (86) zur Anhebung der Temperaturwechselbeständigkeit.

Der Stein kommt u. a. in der Zementindustrie zum Einsatz, da er als ansatzfreudig einzustufen ist. Die maximale Korngröße beträgt 3 mm. Aus der Übersichtsaufnahme (Abb. 5) sind der Kornaufbau, die Kornform und die Korn-Mehl-Verteilung gut abzulesen. Der Gefügebau entspricht einem reinen Magnesitstein. Der Zusatz kalzinierter Tonerde ist in der Übersichtsaufnahme nicht zu erkennen.

Qualität 3: Spezialmagnesitstein mit ausgewähltem Kornaufbau zur Anhebung der Schlackenresistenz. Der Stein ist, wie aus der Übersichtsaufnahme (Abb. 6) ersichtlich, relativ dicht, die maximale Korngröße liegt bei 4 mm. Als Sinterkomponente wurde ein SiO₂-armes Material (siehe Tabelle 2) eingesetzt.

Qualität 4: Chrommagnesitstein, der vom Gefügebau (Abb. 7) her als sehr gut temperatur-

wechselbeständig eingestuft werden kann. Die Chromerzkörnung reicht bis max. 4 mm, während die Sintermagnesia nur bis zum Mittelkornbereich mit max. 1,5 mm eingesetzt wurde. Der Stein selbst erscheint dicht und die Verteilung der einzelnen Komponenten ist relativ homogen.

Qualität 5: Chrommagnesitstein, hergestellt aus Simultansinter (87), d. h. mit einem hohen Anteil an direkter Bindung Chromerz-Sintermagnesia. Die Steine zeichnen sich durch gute Heißfestigkeiten aus und sind besonders für exponierte Ofenbereiche geeignet. Aus der Übersichtsaufnahme (Abb. 8) geht nicht nur die Verteilung Korn-Mehl und Sintermagnesia-Chromerz sehr gut hervor, sondern man erkennt auch, daß der überwiegende Teil der Chromerzkörner von einem Periklassaum umgeben wird.

Qualität 6: Chrommagnesitstein, hergestellt mit einem Spezialsinter aus synthetischem Chromerz nach dem Simultansinterverfahren (88), der

A 629

6×



Abb. 4

A 1618

6×



Abb. 6

A 1472

6×

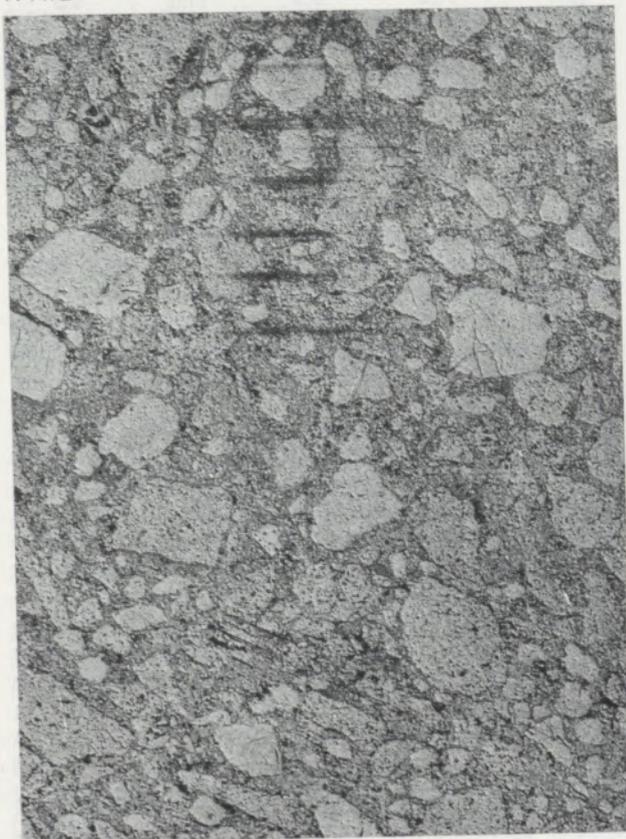


Abb. 5

A 1348

6×

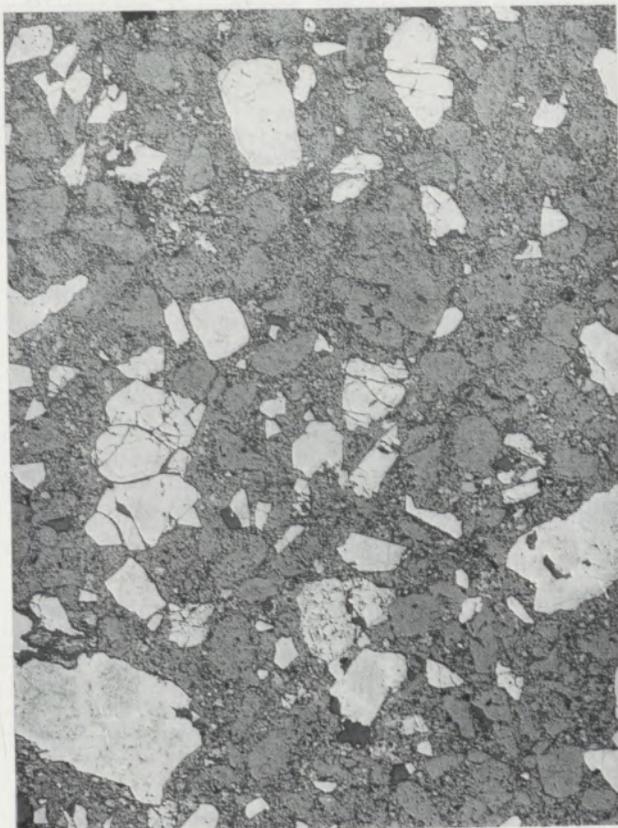


Abb. 7

A 1604

6×

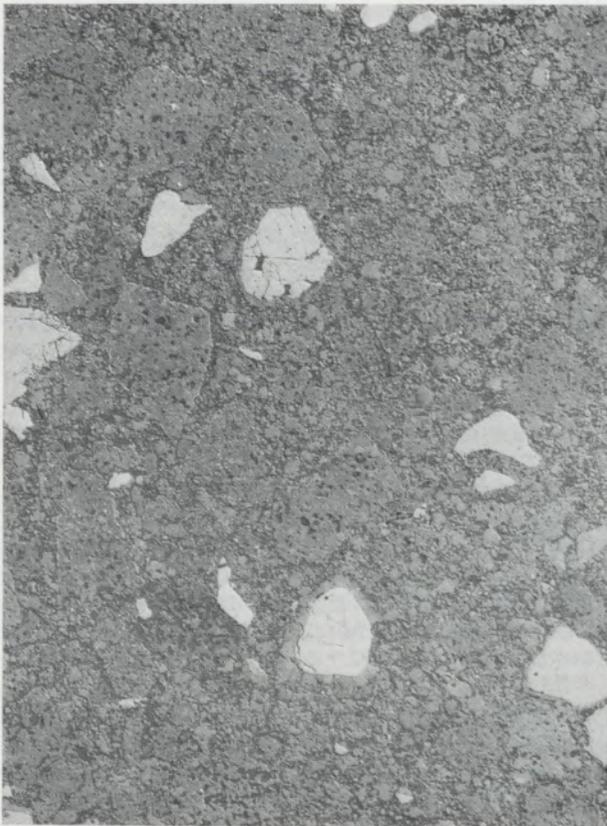


Abb. 8

A 1597

6×



Abb. 10

A 1598

6×

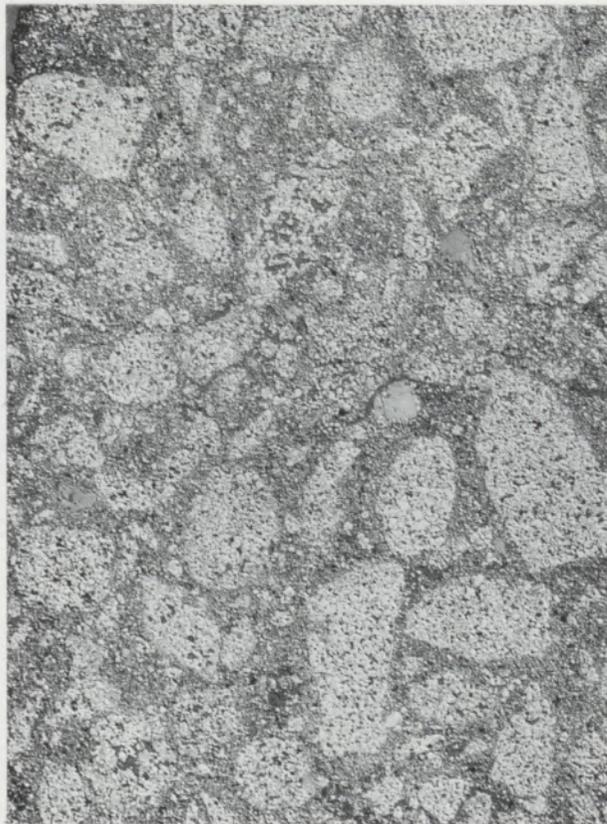


Abb. 9

A 1576

6×

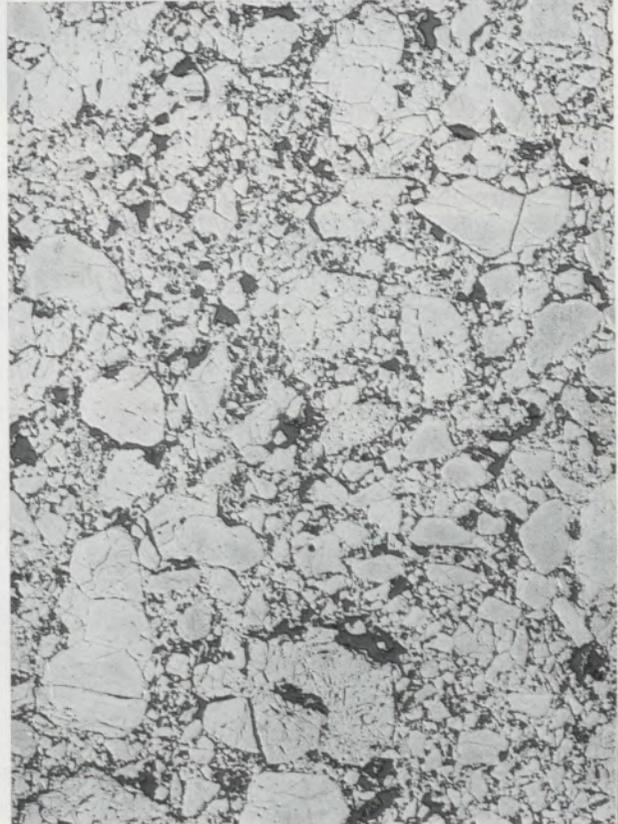


Abb. 11

hoch heißfeste Eigenschaften besitzt und eine erhöhte Beständigkeit gegen saure Schlacken aufweist. Nach der Übersichtsaufnahme (Abb. 9), welche die Verteilung der einzelnen Komponenten zeigt, ist gegenüber reinen Magnesitsteinen kein wesentlicher Unterschied festzustellen. Die maximale Korngröße beträgt 3 mm, der Stein ist relativ dicht.

Qualität 7: Magnesitchromstein, hergestellt aus einem elektrisch geschmolzenen Vormaterial (u. a. (89)), der einen erhöhten Gehalt an Picrochromit aufweist. Der Stein hat nicht nur ausgeprägte Heißeigenschaftswerte, sondern zeichnet sich auch durch gute Schlackenresistenz und Temperaturwechselbeständigkeit aus. Der Gefügebau geht aus der Übersichtsaufnahme (Abb. 10) hervor. Wie ersichtlich, sind die Periklase in den Sinterkörnern auffallend groß, eine Folge der bei dem Herstellungsprozeß wirksam werdenden Sammelkristallisation (durchwegs über 400 µm). Die Korn-Mehl-Verteilung ist homogen und mit einem reinen Magnesitstein vergleichbar. Die maximale Korngröße liegt bei 3 mm.

Qualität 8: Hochchromerzhaltiger Stein, der als chemisch neutral angesehen werden kann. Die Chromerzkörnung reicht bis maximal 4 mm. Der Gefügebau (Abb. 11) zeigt das teils splittrige Korn im Steinverband und die Verfrüchtung Korn zu Mehl.

5. Vergleichende Betrachtungen an Mikroaufnahmen aus Aufsichtuntersuchungen und REM-Aufnahmen unter Einbeziehung von Röntgenmikroanalysen

Über die in feuerfesten basischen Steinen vorliegenden Phasen, die mit Hilfe des Lichtmikroskopes bestimmt wurden, existieren bereits zahlreiche Arbeiten, von denen nur einige herausgegriffen sind (90) bis (102). Die in solchen Steinen auftretenden Mineralparagenesen sind für bestimmte Qualitäten signifikant und liefern Hinweise auf die Vorgänge während der Erzeugung und auch auf die zu erwartende Bewahrung im späteren Einsatz. Es handelt sich

bei den einzelnen Komponenten fast ausschließlich um Kristallphasen, und nur in seltenen Fällen können Gläser variierender Zusammensetzung nachgewiesen werden. Am Aufbau der Kristallphasen sind die in basischen Materialien üblicherweise vorhandenen Oxidkomponenten MgO, CaO, SiO₂, Fe₂O₃, FeO, Al₂O₃ und Cr₂O₃ beteiligt und unter bestimmten Vereinfachungen kann schon aus dem Vierstoffsystem MgO-CaO-SiO₂-R₂O₃ auf die jeweils mögliche Phasenkombination rückgeschlossen werden. In reinen Magnesitsteinen überwiegt dabei selbstverständlich MgO, in hoch chromerzhaltigen Produkten wird Chromit vorherrschen. In den klassischen basischen feuerfesten Materialien treten je nach chemischer Zusammensetzung bestimmte kristalline Phasen auf, die dann ergänzt werden müssen, wenn spezielle Zusätze, wie etwa Zirkon- oder Phosphatverbindungen, beigegeben werden. Die wesentlichsten Kristallarten und ihre Ausscheidungsbedingungen sind in der Literatur bereits ausführlich behandelt (u. a. finden sich Hinweise in (103) bis (136)), wobei die unten angeführten Phasen als markant anzuführen sind.

Die jeweils auftretende Mineralvergesellschaftung wird weitgehend von dem im Material vorliegenden CaO : SiO₂-Verhältnis (siehe z. B. (137) bis (140)) beeinflusst, wobei von den aufgezählten Phasen bei chemischem Gleichgewicht nur bestimmte Kombinationen möglich sind. Diese Anhaltspunkte erleichtern in vielen Fällen die Bestimmung der einzelnen Phasen, und es ist heute auf Grundlage der getätigten Vorarbeiten die Ansprechung der Mineralkomponenten in einem ungebrauchten Stein unter dem Lichtmikroskop (u. d. LM.) kaum mehr ein Problem.

Mit Einführung des REM ist die Möglichkeit geboten worden, detaillierteren Einblick in das Gefüge zu erhalten und – wie aus der Literaturübersicht (Kapitel 2) zu entnehmen ist – hat man sich bereits mit derartigen Untersuchungen beschäftigt. Das wesentlich bessere Auflösungsvermögen und die hervorragende Schärfentiefe gestatten die Beobachtung von bisher u. d. LM.

Periklas	:	=	MgO	
Forsterit	:	M ₂ S	=	2MgO · SiO ₂
Monticellit	:	CMS	=	CaO · MgO · SiO ₂
Merwinit	:	C ₃ MS ₂	=	3CaO · MgO · 2SiO ₂
Dikalziumsilikat	:	C ₂ S	=	2CaO · SiO ₂
Trikalziumsilikat	:	C ₃ S	=	3CaO · SiO ₂
Chromit	:	Cr	=	(Fe, Mg, Zn) (Cr, Fe, Al) ₂ O ₄
Magnesiumferrit	:	MF	=	} MgO · R ₂ O ₃ (Mischkristallbildung)
Magnesiumaluminat	:	MA	=	
Dikalziumferrit	:	C ₂ F	=	} (Mischkristallbildung)
Brownmillerit	:	C ₄ AF	=	
freier Kalk	:		=	CaO

nicht erkennbaren oder infolge ihrer Kleinheit auch nicht registrierten Ausbildungsformen, die möglicherweise neue Erkenntnisse über das Verhalten der einzelnen Komponenten, vor allem während des Betriebseinsatzes, erarbeiten lassen. Bisher veröffentlichte REM-Bilder von feuerfesten basischen Produkten, wie etwa bei H. E. Schwiete – G. Rehfeld (65), R. J. Marr – W. S. Treffner (70) oder van Gilbert – J. D. Batchelor (67), lassen zwar sehr eindrucksvoll und plastisch die Verteilung und Ausbildung einzelner Komponenten ablesen, doch bereitet die direkte Zuordnung der erkennbaren Teilchen gewisse Schwierigkeiten.

Schwiete – Rehfeld (65) schreiben u. a., daß zwischen den gerundeten Körnern, die Periklas entsprechen, eine nierig-traubige Zwischenmasse aus Monticellit und Spinellphasen, z. B. Magnesiumferrit, vorliegt, welche lichtmikroskopisch im Anschliff und röntgenographisch identifiziert wurde, was letztlich ein Ausweichen auf das Lichtmikroskop darstellt. Mit der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, an Hand einzelner Beispiele eine bessere Zuordnung zu ermöglichen, wobei von typischen Anschliffbildern ausgegangen wird. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird mit dieser Publikation versucht, den Beginn einer noch wesentlich zu erweiternden Untersuchungsreihe aufzuzeigen.

Vorerst muß grundsätzlich festgehalten werden, daß bei der Auflichtmikroskopie die Anschliffherstellung gewisse Probleme bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit einzelner Mineralphasen mit sich bringt. Gerade spröde Komponenten, wie etwa das Chromerz, sind wesentlich schwieriger auszupolieren als elastischere Phasen, zu denen vor allem die Silikate zählen. Bei

der in der Praxis üblichen Routineherstellung von Anschliffen kommt es sehr häufig vor, daß Chromerzoberflächen stärker zerstört werden (Abb. 12), wobei während des Poliervorganges abgesprungene Teilchen unter Verdrängung durch Poliermittel herausgearbeitet werden können (Abb. 13). Dies betrifft fast ausschließlich solche Oberflächenbereiche, die nicht von anderen Kristallphasen umschlossen werden. In Kontakt mit anderen Phasen wird das Auspolieren wesentlich erleichtert (Abb. 14). Bei sehr sorgfältiger Bearbeitung von chromerzhaltigen Anschliffpräparaten ist es jedoch möglich, einen Teil freiliegender Oberflächen für die auflicht-

24691

1040 ×



Abb. 12

24692

2240 ×, Öl

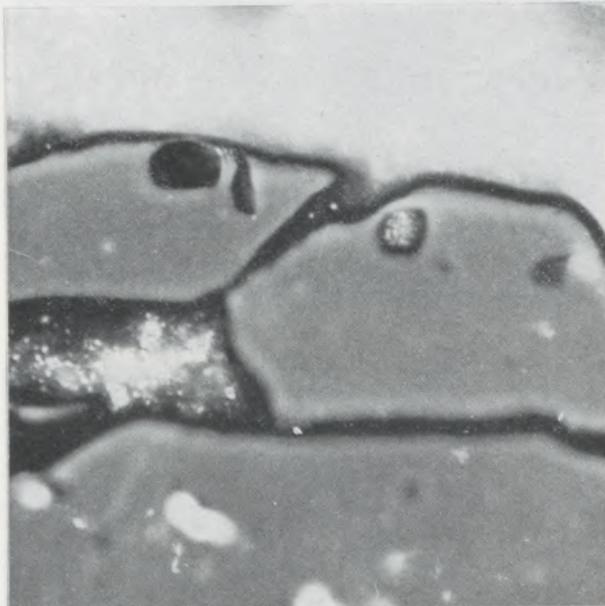


Abb. 13

24693

900 ×

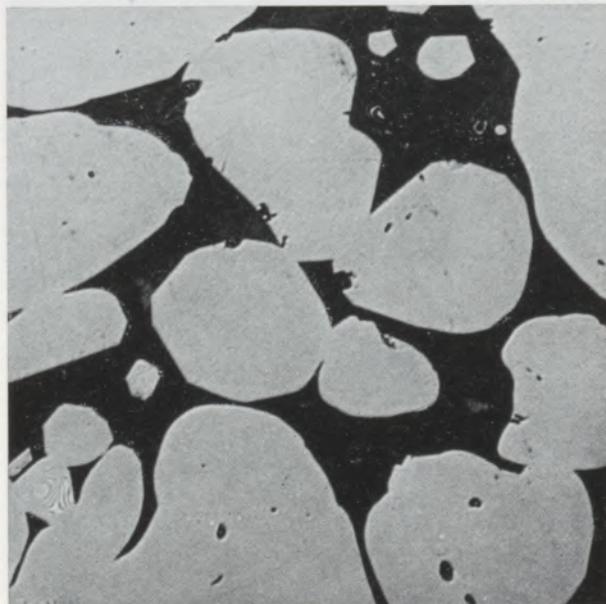


Abb. 14

mikroskopischen Beobachtungen ohne Beschädigung zu erhalten. Dabei zeigt sich, daß Chromerzkörner doch keine geradlinige scharfe Begrenzung besitzen, sondern eine mehr oder minder rauhe Oberflächenbeschaffenheit vorliegt (Abb. 15, 16, 17). Betrachtet man Detailausschnitte dieser Oberfläche in Ölimmersion und versucht durch Senken des Mikroskoptubus entlang der Oberfläche einen Einblick in die Tiefe zu erhalten, dann zeigt sich, daß die Oberflächen keinesfalls glatt sind, sondern eine höckerige Ausbildung aufweisen (Abb. 18, 19). Durch Kom-

24694

800×, Öl

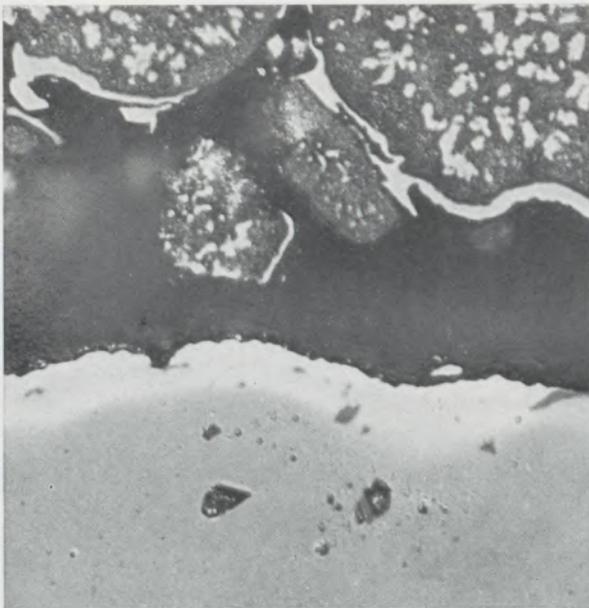


Abb. 15

24695

2240×, Öl

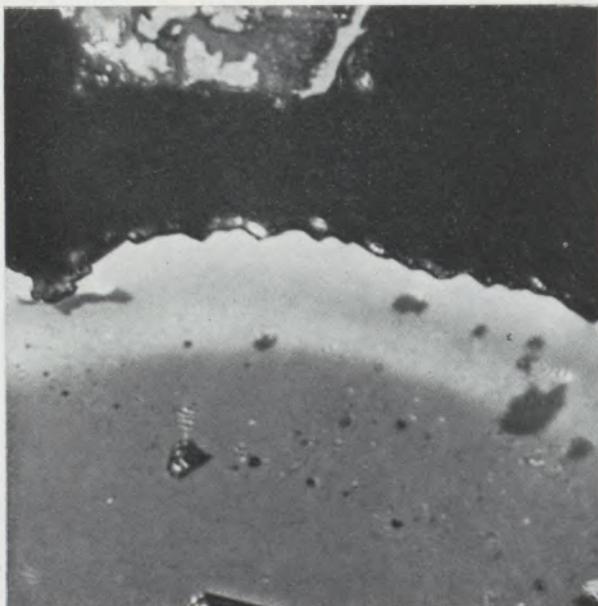


Abb. 16

24696

2240×, Öl



Abb. 17

bination dieser beiden am Lichtmikroskop erfaßten Bildeinstellungen läßt sich ein Gesamtbild kopieren, welches die beschriebene Topographie eindrucksvoll wiedergibt (Abb. 20). Derartige räumliche Details bieten durch die am REM gegebene Schärfentiefe ein breites Anwendungsfeld für das REM, welches einen viel besseren Einblick ermöglicht. Gerade diese höckerige Oberflächenbeschaffenheit der Chromitkörner ist dabei markant herauszuarbeiten (Abb. 21). Während man am REM diese traubigen Chromerzoberflächen in großer Zahl beobachten kann, sind solche im Auflicht nur sehr selten und nur mit Einsatz sehr starker Vergrößerungen nachzuweisen.

Gegenüber den Chromerzoberflächen zeigen Periklaskristalle gebrannter Produkte im Auflicht stets verrundete Schnitte und die Oberflächen erscheinen glatt (Abb. 22), wenn die Periklase in den freien Raum ragen. Auch diese Ausbildung läßt sich mit dem REM wesentlich besser und leichter ermitteln, wie dies etwa aus Abb. 23 hervorgeht.

Während diese für einen basischen feuerfesten Stein wesentlichen Bestandteile auf Grund der typischen Ausbildung mit dem REM sehr gut anzusprechen sind, ist es in bezug auf die zwickelfüllenden Phasen wesentlich schwieriger, Aussagen zu erhalten. U. d. LM. zeigt sich, auch nach allen bisherigen Publikationen, daß die Intergranularräume von Silikaten, Ferriten und Sekundärspinellen erfüllt sein können, wobei anscheinend eine weitgehende Raumerfüllung Platz greift. Die Ferrite und Sekundärspinelle sind im REM recht gut, ja z. T. sogar ausgezeichnet nachzuweisen, die Silikate können dagegen

24697

2460 ×, Öl

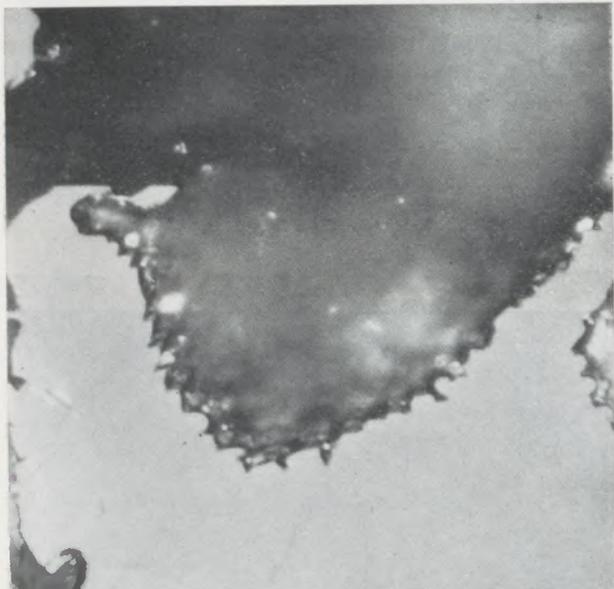


Abb. 18

24698

2460 ×, Öl

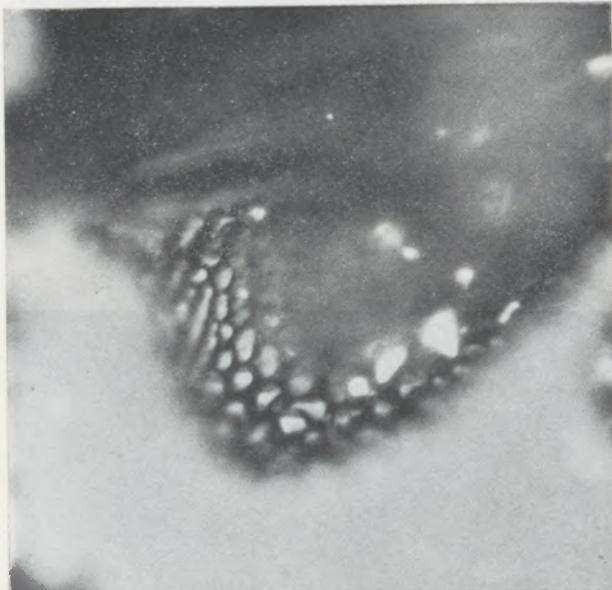


Abb. 19

24699

2460 ×, Öl

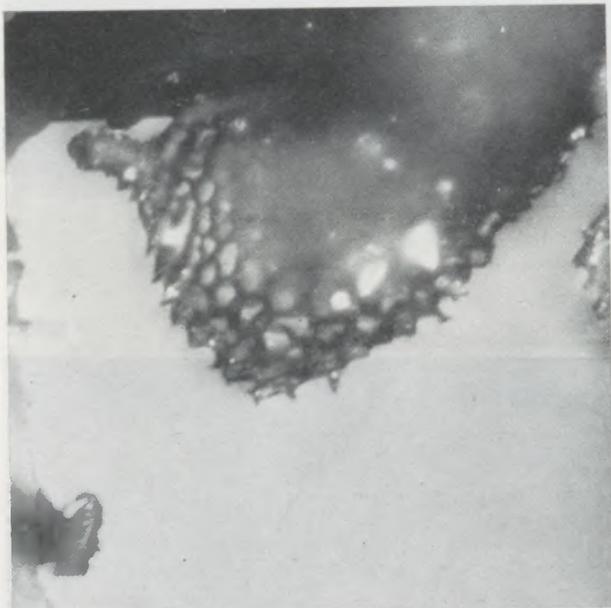


Abb. 20

17822 K

1700 ×

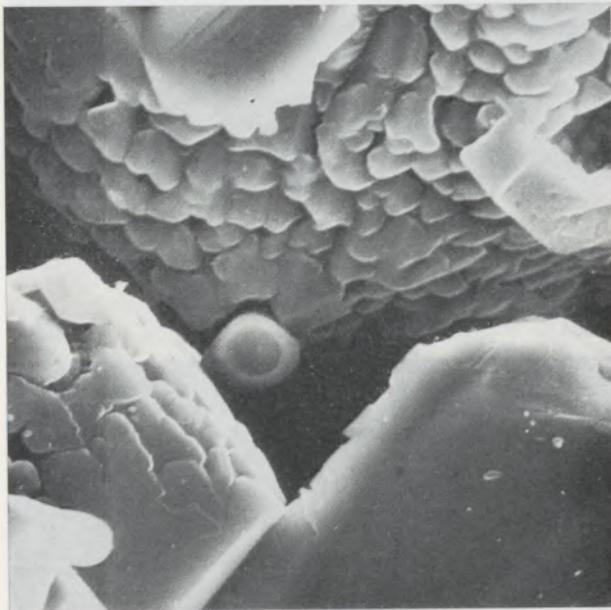


Abb. 21

nicht mehr so klar angesprochen werden. MF- bzw. M(F, Cr)-Säume, die im Auflicht Einzelperiklase oft völlig zu umhüllen scheinen (Abb. 24), sind nach den REM-Aufnahmen krustenartige Überzüge, die größtenteils eine höckerige Oberfläche mit randlich kompakten Schalen besitzen (Abb. 25, 26, 27). Sekundärspinnelle sind im Auflicht dadurch gekennzeichnet, daß sie meist in direktem Kontakt auf Periklasen aufwachsen und im freien Raum oder zu umgebenden Silikaten

Oktaederschnitte zeigen (Abb. 28). Im REM stellen sie sich als gut bis exakt ausgebildete Oktaeder dar (Abb. 29, 30). Die Silikatphasen, die im Auflicht relativ gut anzusprechen sind und, wie aus der Literatur bekannt, durch bestimmte Ätzverfahren auch unterschieden werden können, lassen sich mit Hilfe des REM wesentlich schwieriger identifizieren. Aus allen im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen REM-Bildern konnte ermittelt werden, daß die Silikatteilchen

eher oberflächlichen Verschmutzungen ähnlich sehen, da sie frei im Raum zu liegen scheinen. Als eine im Gefüge eingebaute Phase (Abb. 31, mit dazugehörigem Röntgenspektrum Abb. 32) sind sie kaum anzusprechen.

Nach dieser allgemeinen Einleitung sollen einige Details der untersuchten Steinqualitäten den Übergang von lichtmikroskopischen Be-

obachtungen zu REM-Aufnahmen erleichtern.

Ausgehend von den sehr markanten Bildern der aufgelockerten Chromerz- und Spinelloberflächen, kann für chromerzhaltige Produkte, wie etwa die Qualitäten 4 bis 7, folgendes festgehalten werden. Unter speziellen Brennbedingungen kommt es zur Entwicklung kristallographisch begrenzter Sekundärspinelle, die nach den auf-

24700

2240×, Öl

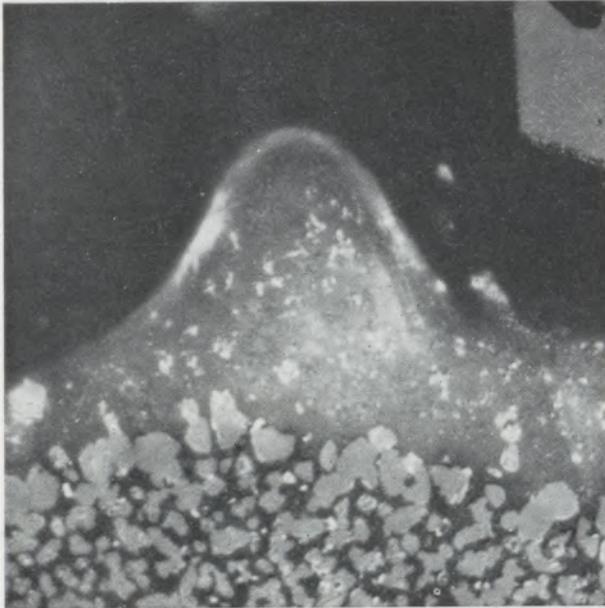


Abb. 22

24701

2240×, Öl

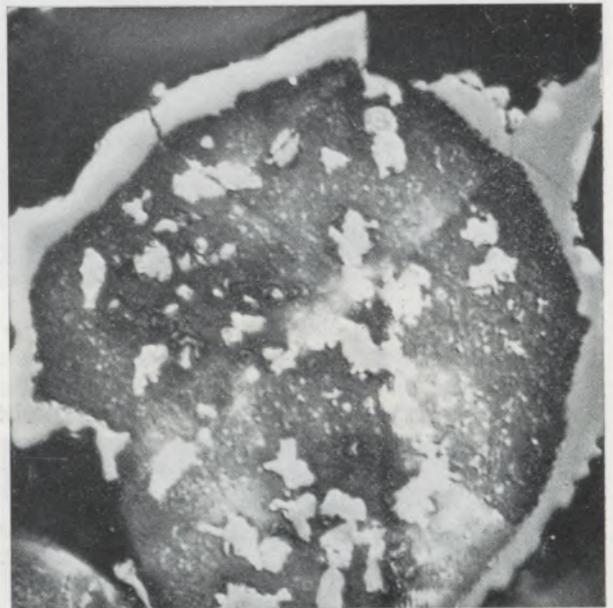


Abb. 24

17894 K

425×

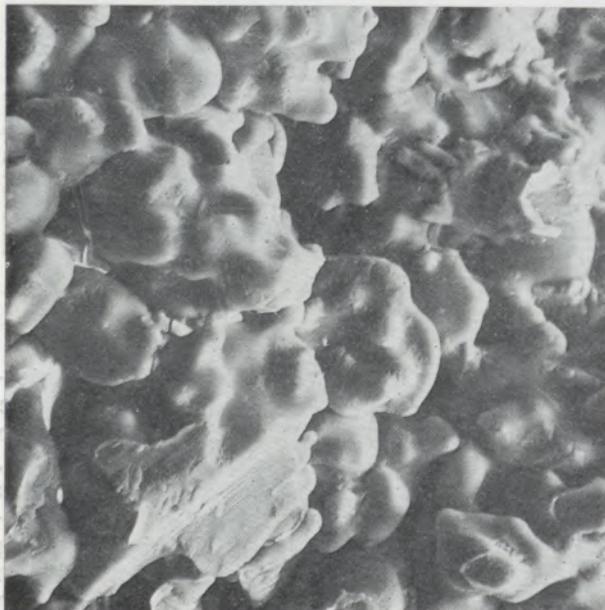


Abb. 23

17905 K

4250×



Abb. 25

lichtmikroskopischen Beobachtungen exakt ausgebildete Polygonschnitte aufweisen, aus denen mitunter deutlich Oktaederschnitte abgeleitet werden können (Abb. 33, 34, 35). Daß es sich dabei eindeutig um Oktaeder handelt, wurde schon vorhin aufgezeigt und wird auch mit den REM-Aufnahmen (Abb. 36, 37) belegt. Die qualitative Zusammensetzung dieser Spinelle läßt sich aus Feinbereichsröntgenmikroanalysen (RMA), welche mit Hilfe des energiedispersiven

Systems aufgezeichnet wurden, ermitteln (siehe die Röntgenspektren Abb. 38, 39). Aus diesen beiden Spektren geht nach den durch Feinbereichsanalysen erfaßten Punkten der Abb. 40 die Zusammensetzung sowohl eines Spinells als auch von Periklas hervor. Ganz deutlich erkennt man in dieser Abbildung die schönen geometrischen Formen der Spinelle und die verrundeten Oberflächen der Periklase, wie sie schon in Abb. 23 gezeigt wurden. Weitere Hinweise glei-

21004 K

1870x

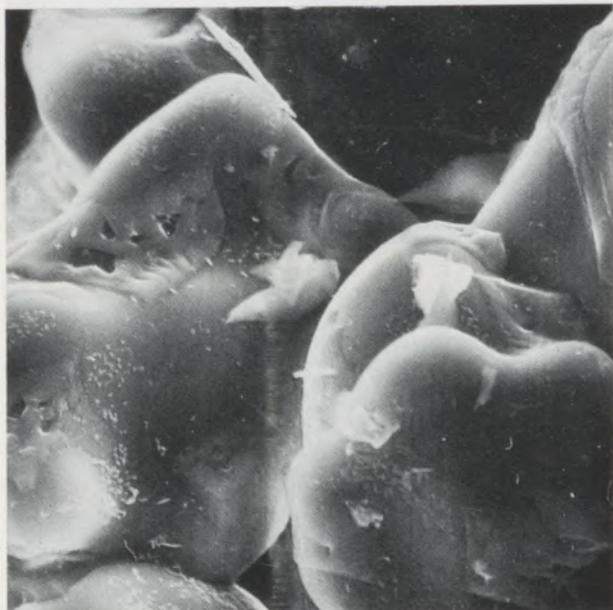


Abb. 26

11223

740x, Öl

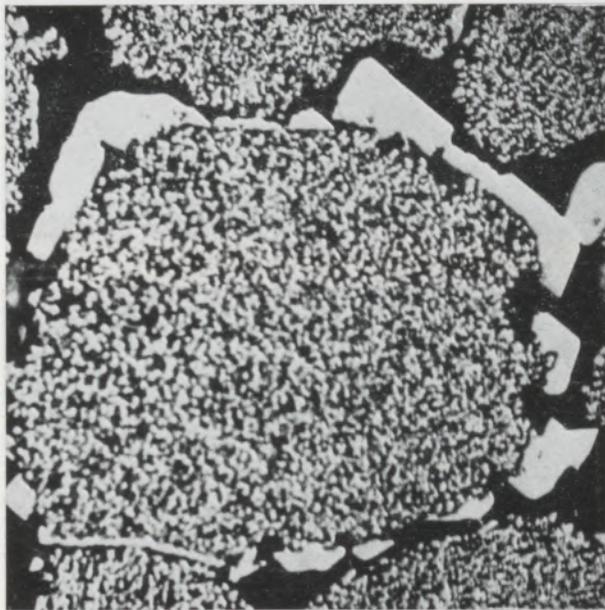


Abb. 28

17890 K

850x



Abb. 27

17842 K

850x

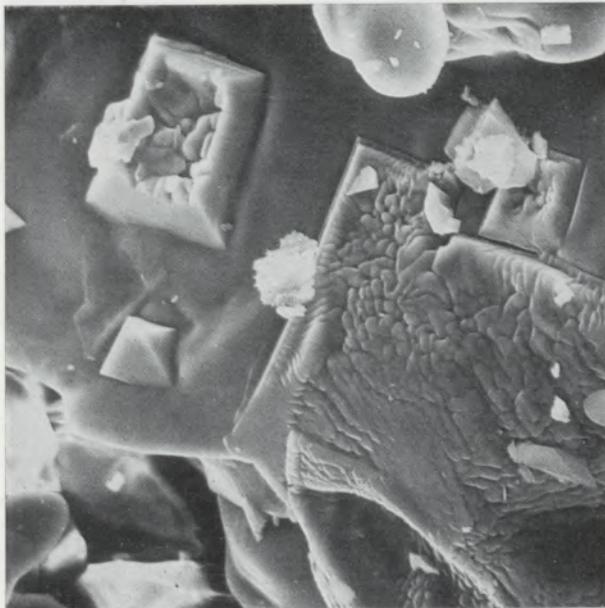


Abb. 29

17852 K

680×

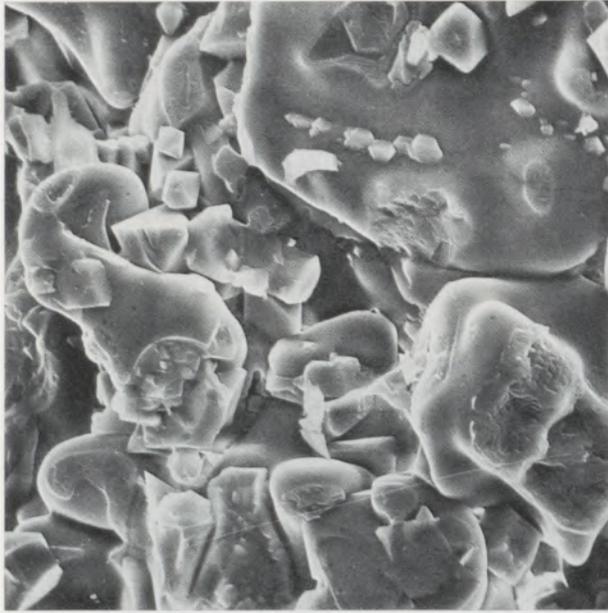


Abb. 30

21202 K

680×

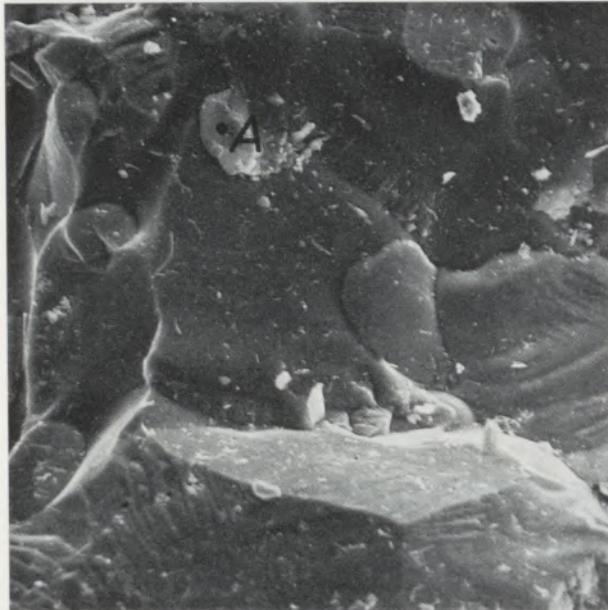


Abb. 31

21253 K

A

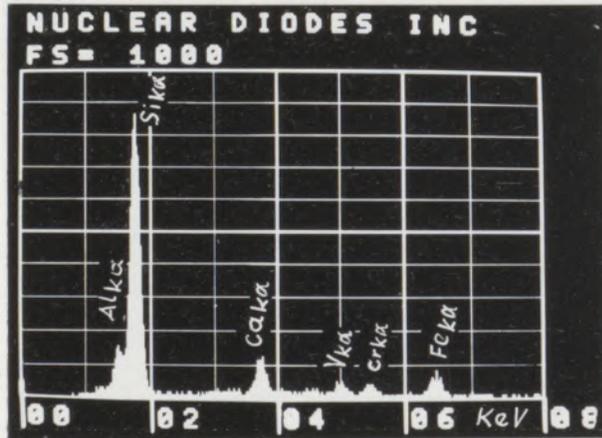


Abb. 32

24702

1190×, Öl

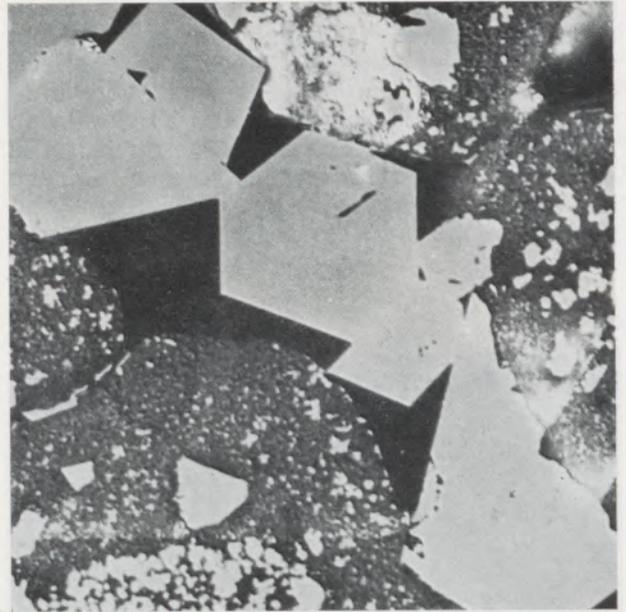


Abb. 33

24703

2240×, Öl

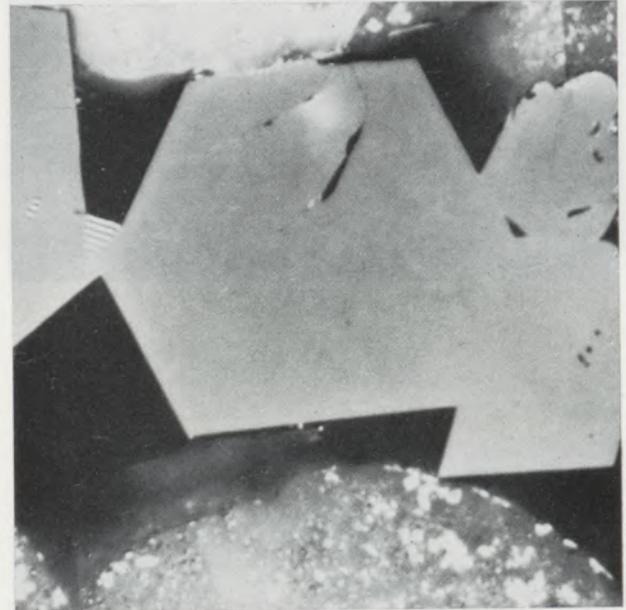


Abb. 34

cher Art können aus den Abb. 41 und 42 mit den dazugehörigen Röntgenspektren (Abb. 43, 44) sowie aus den Abb. 45, 46 mit den Röntgenspektren (Abb. 47, 48) entnommen werden.

Werden basische feuerfeste Steine unter Standard-Brennbedingungen gebrannt, also bei geringerer Brenntemperatur (1550 bis 1600 °C) als vorhin aufgezeigt, dann ist die räumliche Ausbildung der Sekundärspinnelle insofern verändert, als die Bildung vollständig geometrisch geformter Kristalle gehemmt erscheint. In solchen Fällen sind Spinellüberzüge auf Periklasen (Abb. 24) dünnchalig und zeigen zusätzlich nierig-traubige Oberflächenbeschaffenheit. Bei Kenntnis

24704

2240x, Öl

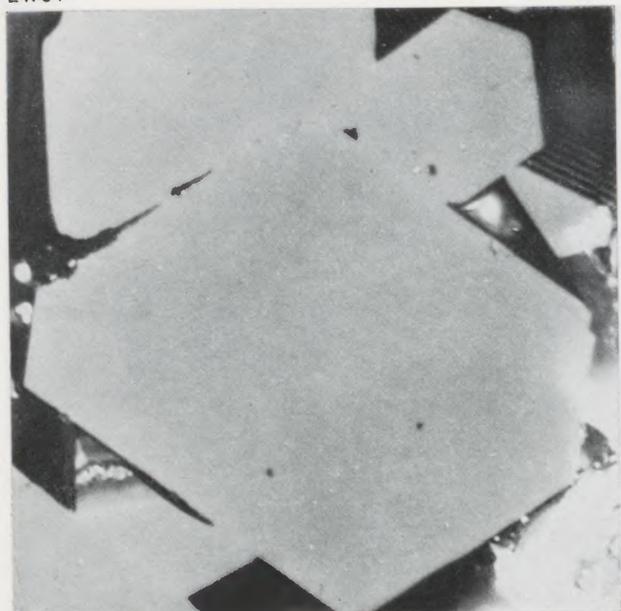


Abb. 35

17850 K

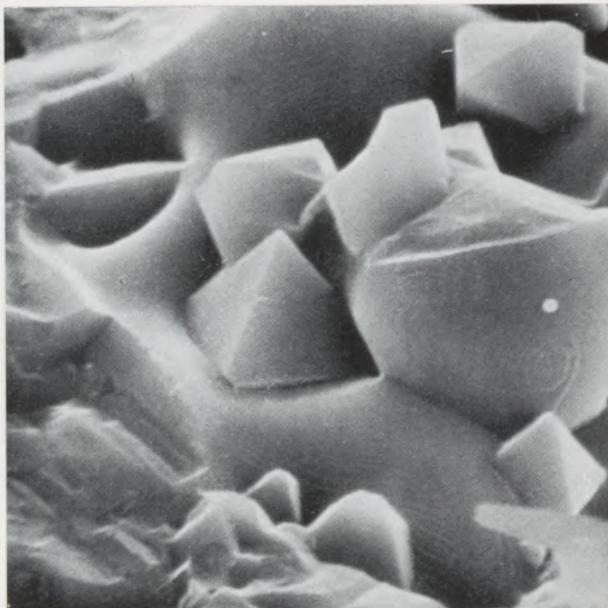


Abb. 36

3400x

20628 K

850x

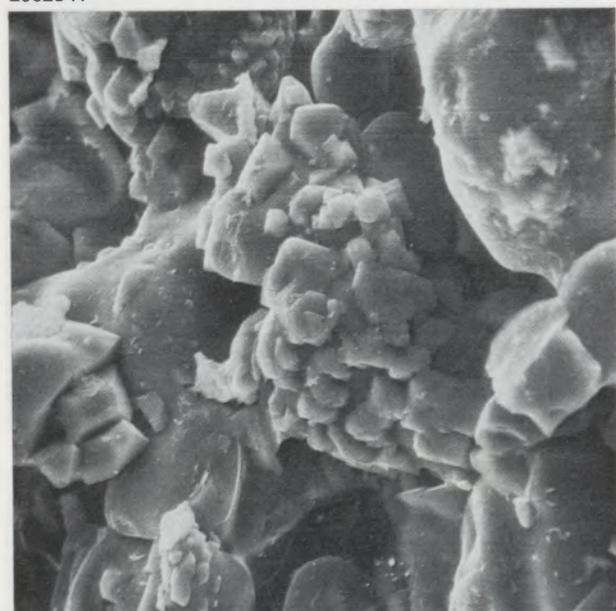


Abb. 37

21277 K

A

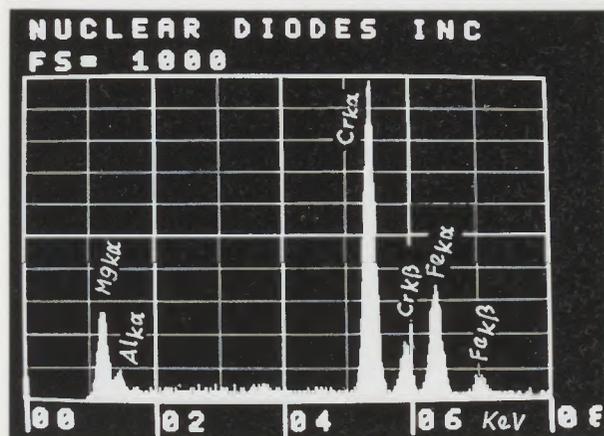


Abb. 38

20627 K

1700x

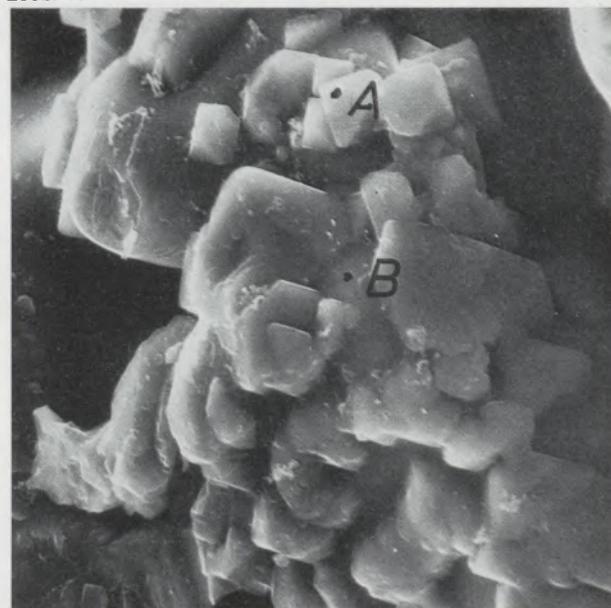


Abb. 40

20643 K

B

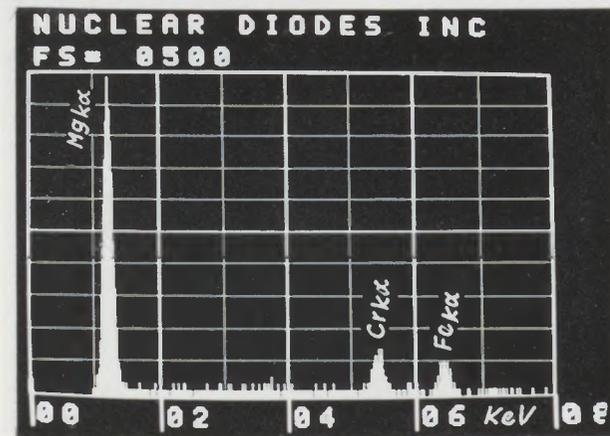


Abb. 39

21055 K

850x

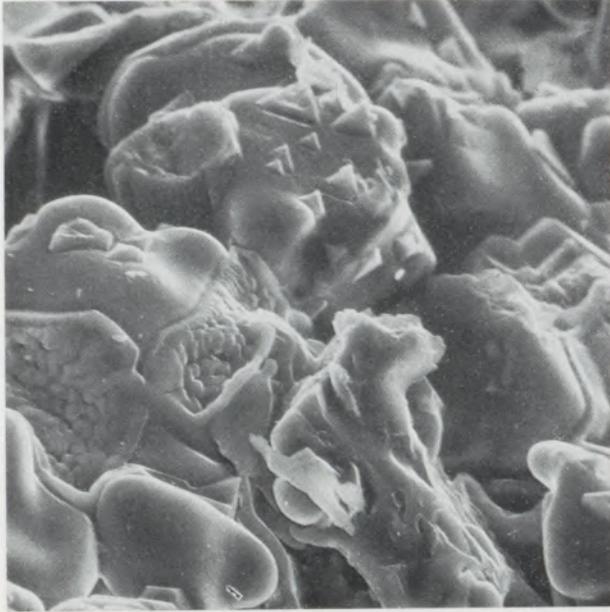


Abb. 41

21053 K

4250x

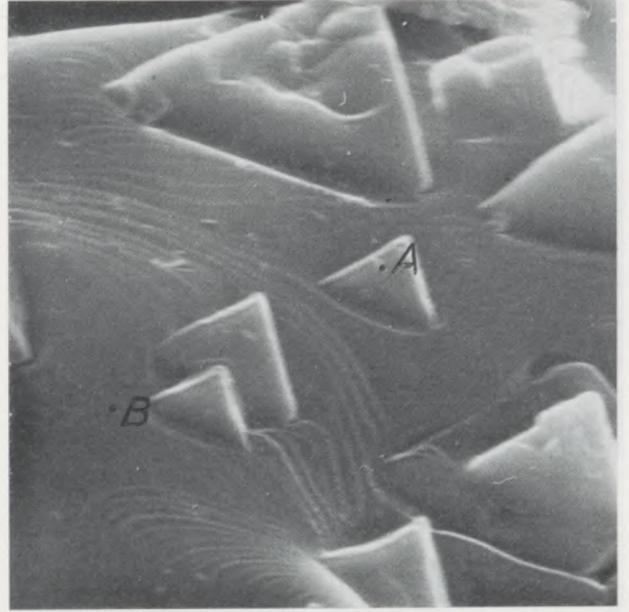


Abb. 42

21089 K

A

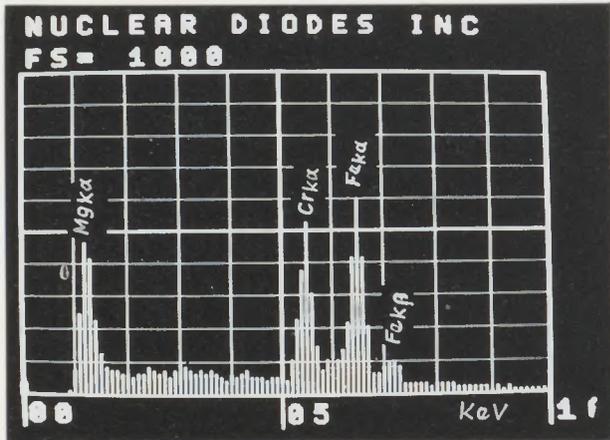


Abb. 43

21090 K

B

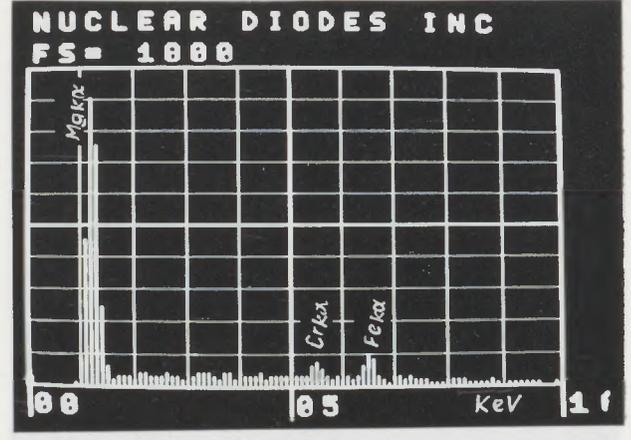


Abb. 44

21049 K

1360x

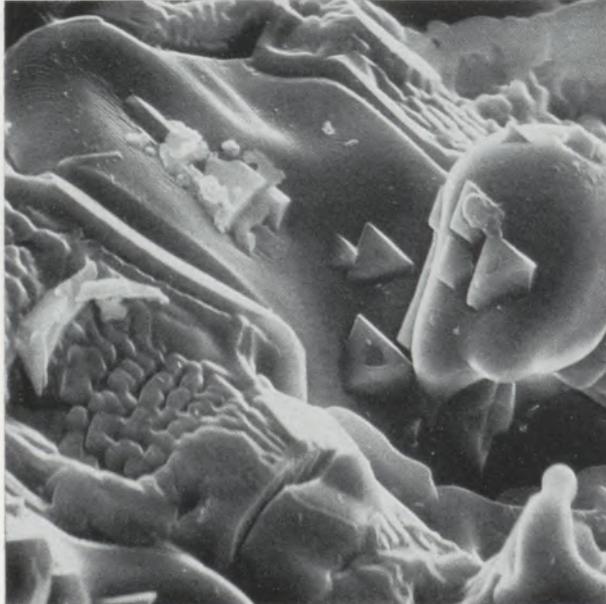


Abb. 45

21044 K

3825x

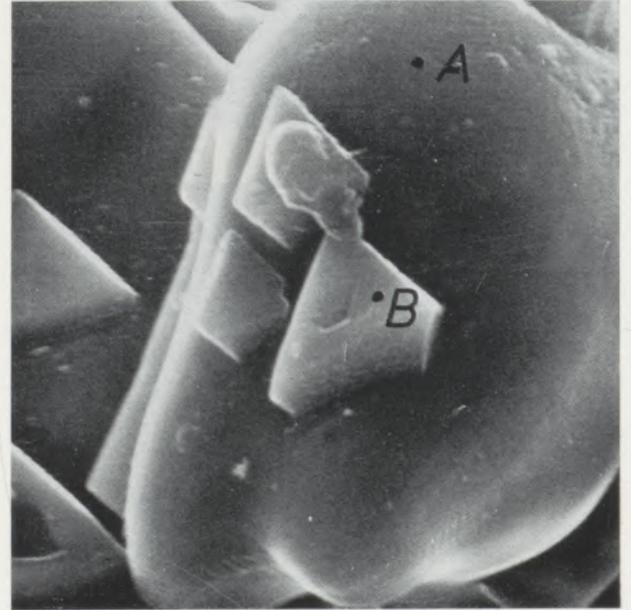


Abb. 46

21086 K

A

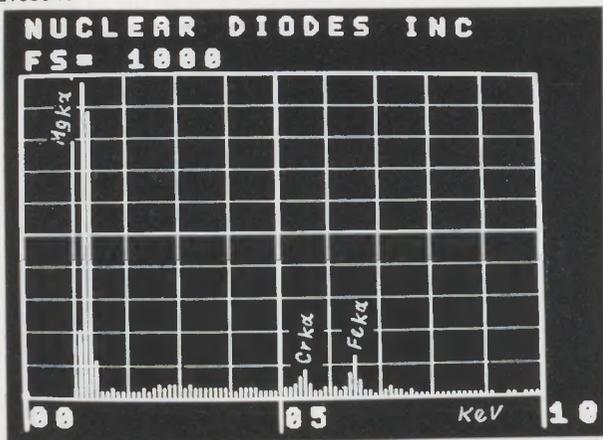


Abb. 47

21087 K

B

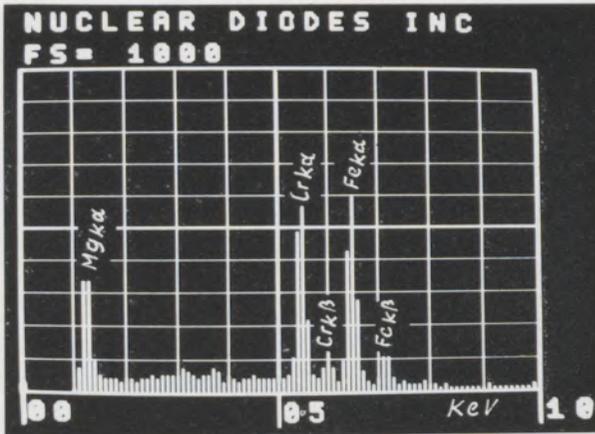


Abb. 48

24705

3140×, ÖI



Abb. 49

24706

2240×, ÖI

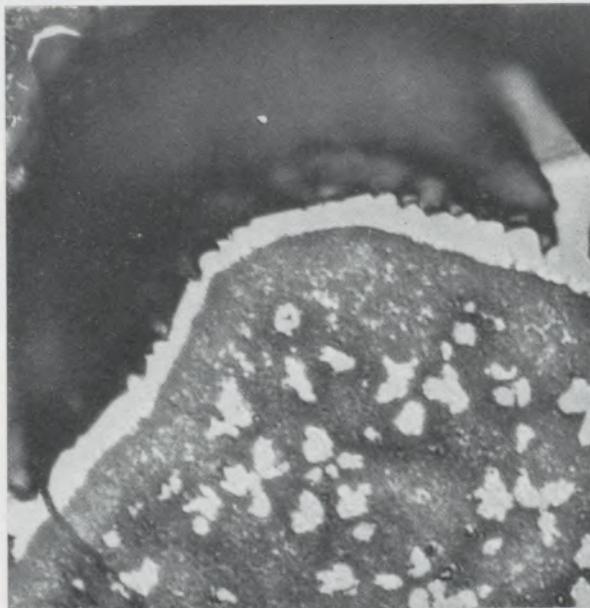


Abb. 50

24707

3360×, ÖI

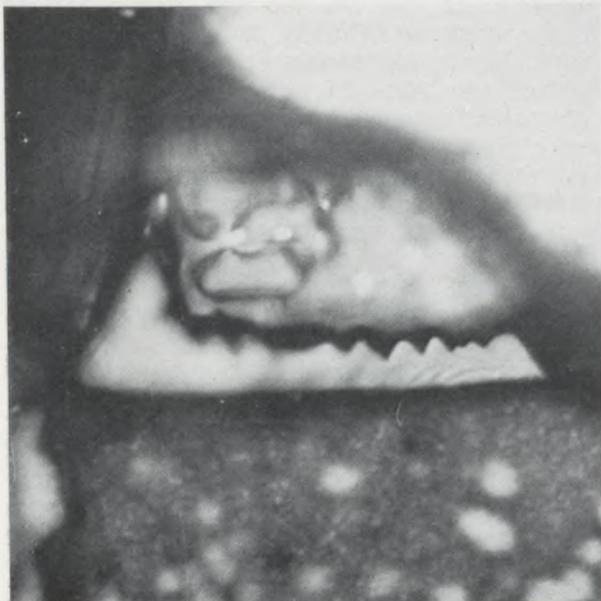


Abb. 51

17882 K

850×



Abb. 52

21043 K

765×

21085 K

B

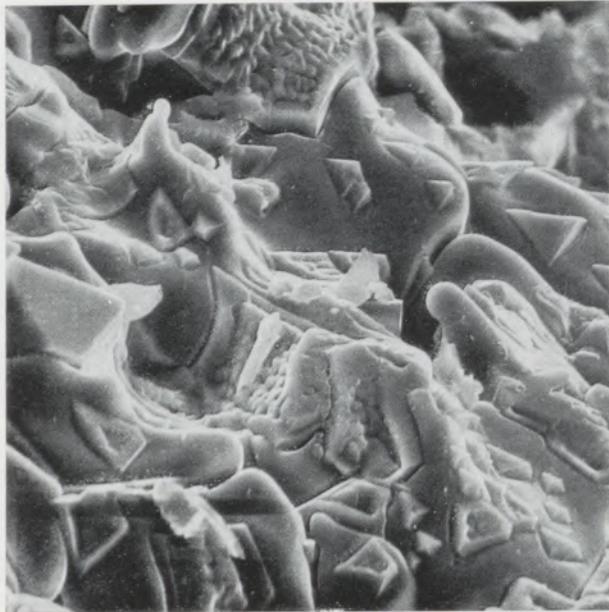


Abb. 53

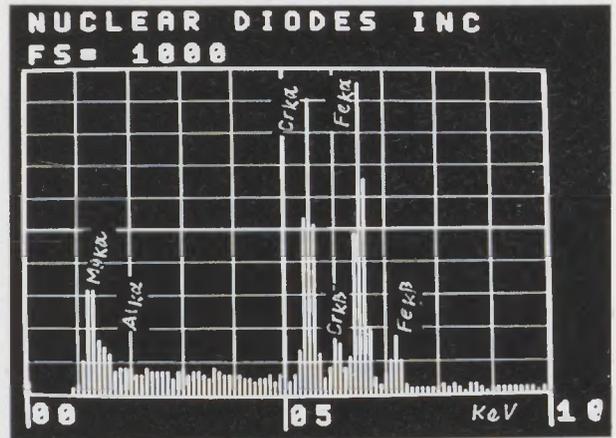


Abb. 56

21038 K

1530×

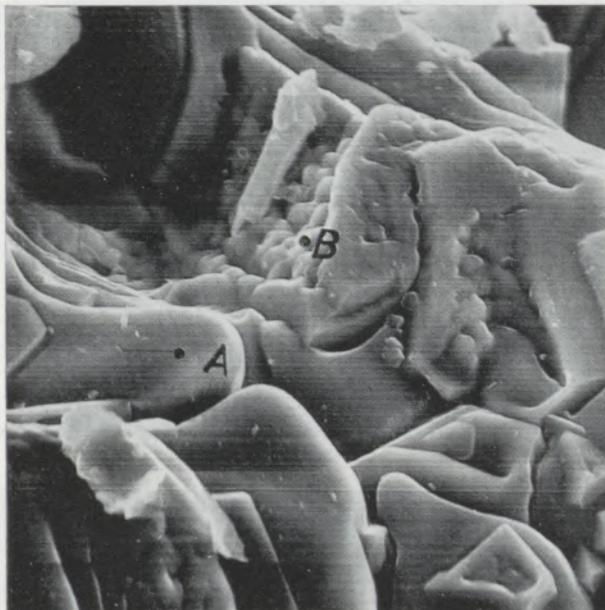


Abb. 54

21084 K

A

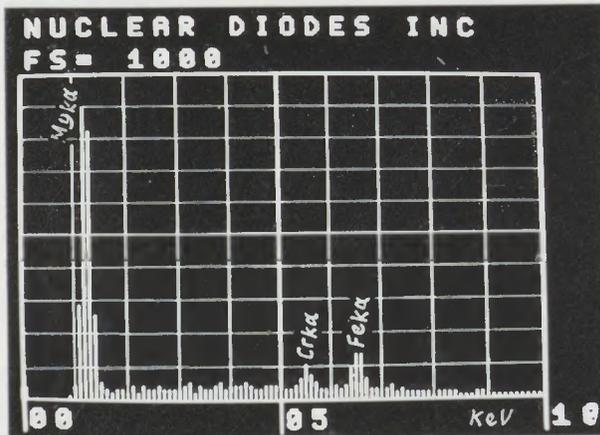


Abb. 55

dieser Tatsachen ist es möglich, im Auflichtmikroskop unter Einsatz stärkstmöglicher Vergrößerungen (Ölimmersionsojektive mit einer Apertur von 1,32) solche Ausbildungsformen zu beobachten.

Der schmale Überzug auf einem Einzelperiklas, der auch als Zwickelfüllung vorliegen kann, zeigt bei Nichteinschränkung der Wachstumsmöglichkeit kompakte Randpartien mit Auflockerungen im Inneren (Abb. 49, 50, 51). Es ist nicht leicht, diese Details im Auflicht herauszuarbeiten, allein schon deshalb, weil während des Poliervorganges die meist sehr schmalen Schalen nicht in einer Ebene erhalten bleiben. Bei Einsatz stärkster Vergrößerungen resultiert dabei für bestimmte Bereiche zwangsläufig eine Unschärfe, wie dies etwa in Abb. 51 veranschaulicht wird. Gerade derartige topographische Einzelheiten sind im besonderen Maß für Untersuchungen mit dem REM geeignet. Die angeführten Schalenbildungen werden an Hand der Abb. 52, 53, 54 mit den dazugehörigen Röntgenspektren (Abb. 55, 56) eindrucksvoll vermittelt. Feinbereichsanalysen von ausgewählten Punkten der Abb. 54 demonstrieren die gute Unterscheidungsmöglichkeit von Periklas und den M(F, Cr)-Überzügen. Es ist weiter darauf hinzuweisen, daß die auflichtmikroskopisch festgestellte kompakte Randpartie (Abb. 49, 50, 51) durch die REM-Beobachtung besser als solche bestätigt werden kann. Es scheint dabei, abhängig von den Brennbedingungen, die Sekundärspinellbildung in vollendeter Form als Oktaeder von den Randzonen aus eingeleitet zu werden, was durch zahlreiche Bilder auch höher gebrannter Produkte belegt wird (z. B. Abb. 29).

Alle bisher aufgezählten Erscheinungen können auch bei anderen chromerzhaltigen Spezialsintern, wie etwa solchen, die nach dem Simultanverfahren (vergleiche Abschnitt 4 „Probematerial“, Qualität 5) gewonnen wurden, gefunden werden. Beim Simultansinter wird bekanntlich ein großer Teil der vorliegenden Chromerz-

körner in direktem Kontakt von Periklasen saumartig umgeben (Abb. 57), was sich im Auflicht als inniger Kontakt zwischen Chromit und Periklas (Abb. 58) widerspiegelt. Dieser Kontakt kann auch an einer Bruchfläche mit dem REM nachgewiesen werden, wobei sich zeigt, daß die dichtere Partie mit einzelnen lunkerartigen Poren dem Chromerz zuzuordnen ist und dabei etwas heller gegenüber der randlichen Periklasschicht erscheint. Die Kontaktgrenze ist wie im Auflicht sehr scharf. Außerdem ist die Oberfläche der Periklase zum freien Raum — wie gewohnt —

verrundet (Abb. 59). Die Röntgenspektren von zwei ausgewählten Punkten belegen diese Tatsache (Abb. 60, 61).

23011

220 X

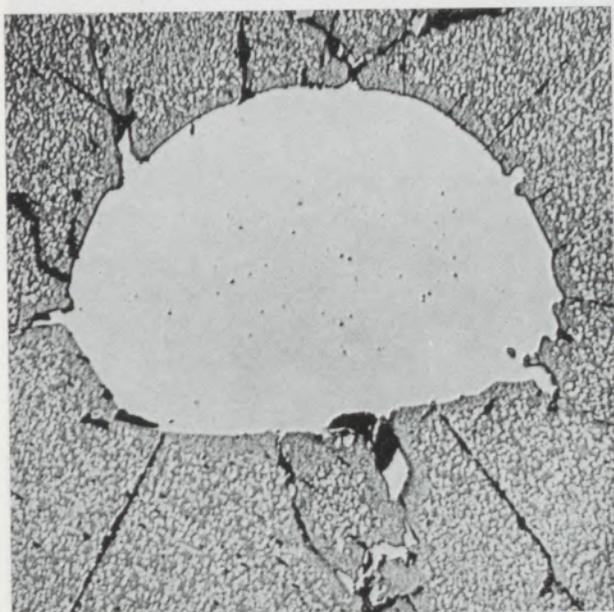


Abb. 57

24709

900 X

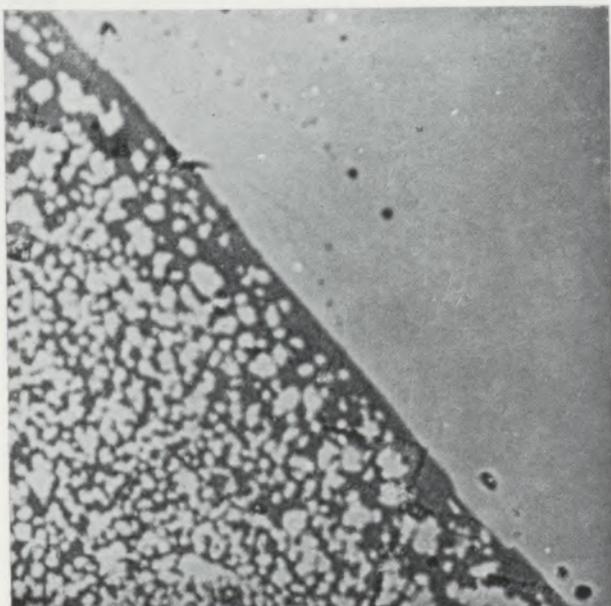


Abb. 58

17857 K

425 X

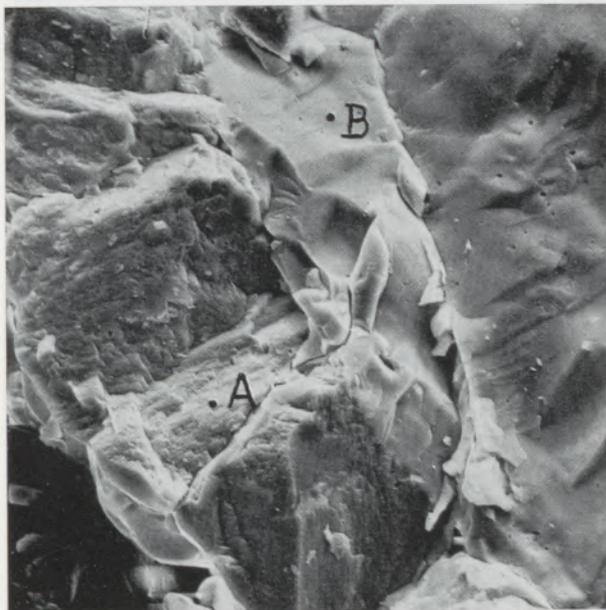


Abb. 59

21285 K

A

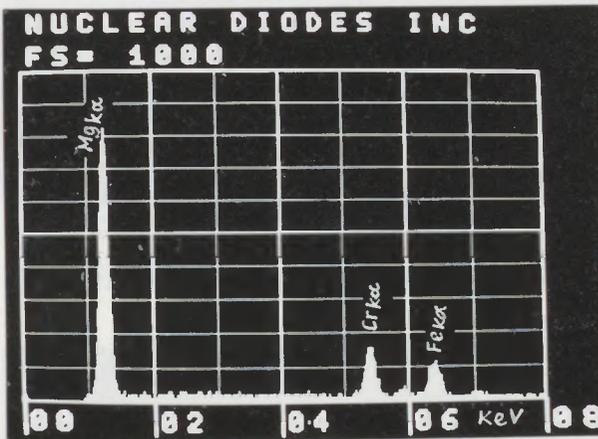


Abb. 60

21286 K

B

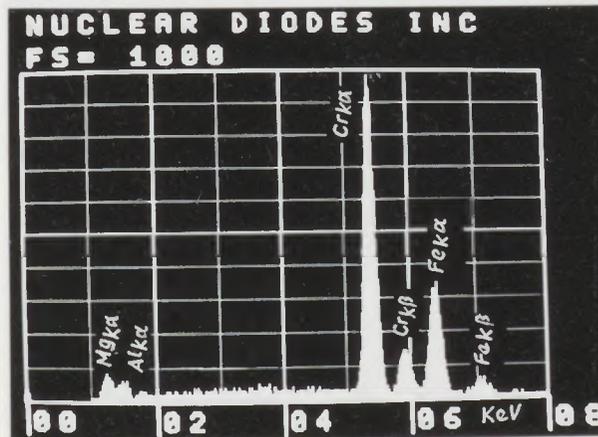


Abb. 61

Spezialsinter aus synthetischem Chromerz, wie er etwa in der Qualität 6 Verwendung fand, besteht nach auflichtmikroskopischen Untersuchungen aus einem Gemenge von Chromit und Periklaskristallen (Abb. 62). Untersucht man derartige Sinter mit dem REM, dann weisen einzelne Komponenten Oberflächen auf, die anscheinend diese Gemenge aufzeigen (Abb. 63, 64). Führt man an derartig aufgelockert erscheinenden Oberflächen Feinbereichsanalysen aus, dann wird klaggestellt, daß die höckerige Ober-

fläche von einem einzelnen kompakten Spinell stammt und die im Gemenge vorliegenden Periklase daneben als verrundete Komponenten aufscheinen (siehe Abb. 65, 66, mit dazugehörigen Röntgenspektren Abb. 67, 68). Hat man durch die Beobachtungen am REM einen entsprechenden Einblick erhalten, dann läßt sich im sorgfältig präparierten Anschliff auch u. d. LM. diese höckerige Oberfläche der Chromitindividuen, natürlich nur bei Einsatz sehr starker Vergrößerungen, recht gut wiederfinden (Abb. 69).

24708

200×

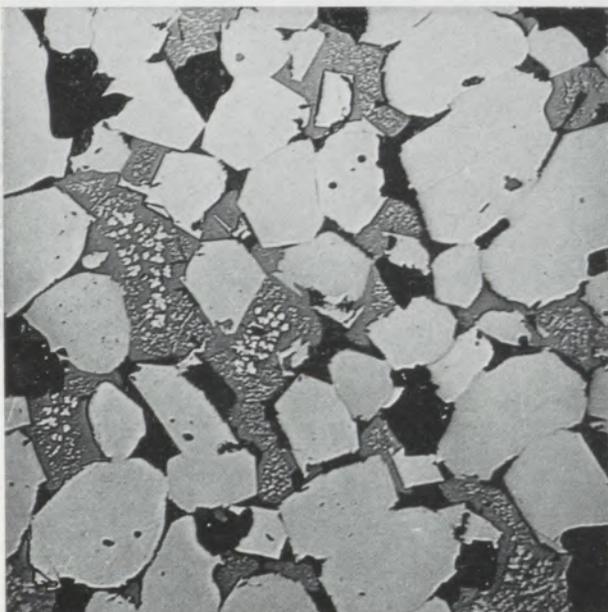


Abb. 62

17820 K

850×

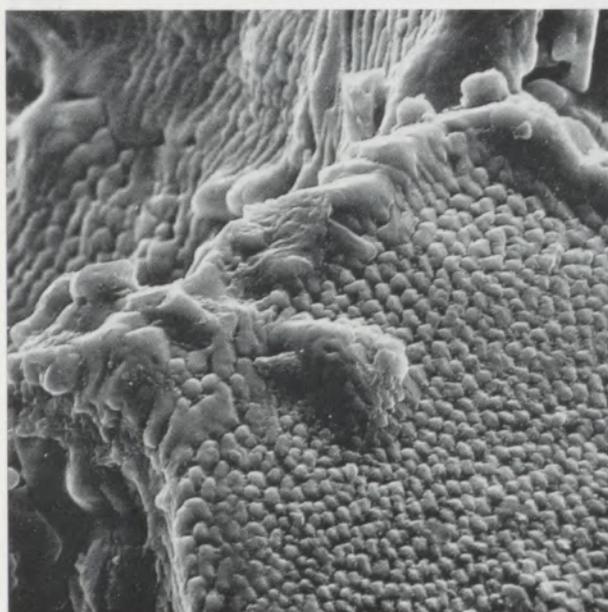


Abb. 64

17819 K

425×

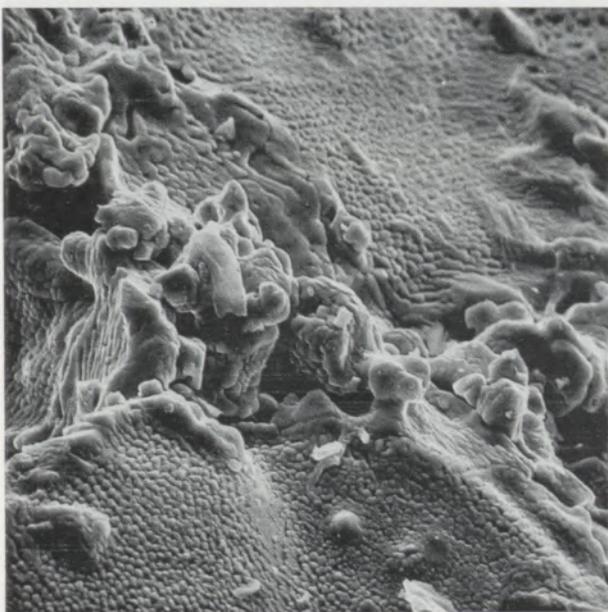


Abb. 63

21093 K

690×

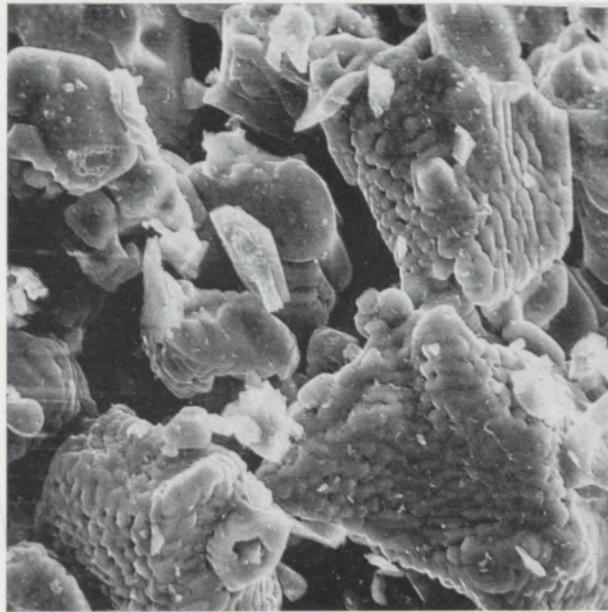


Abb. 65

21092 K

1360 X

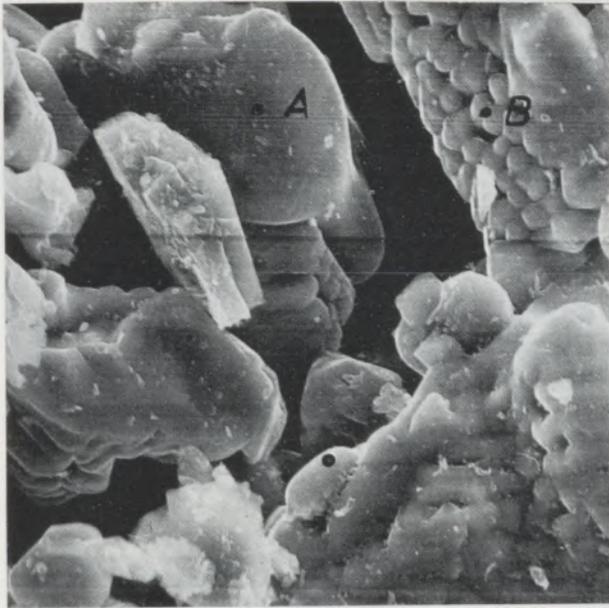


Abb. 66

21101 K

A

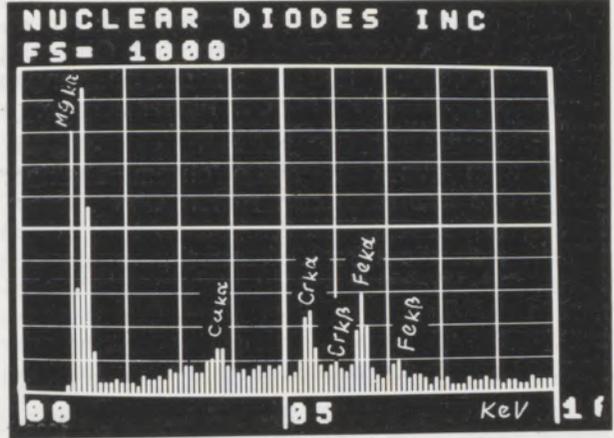


Abb. 67

21102 K

B

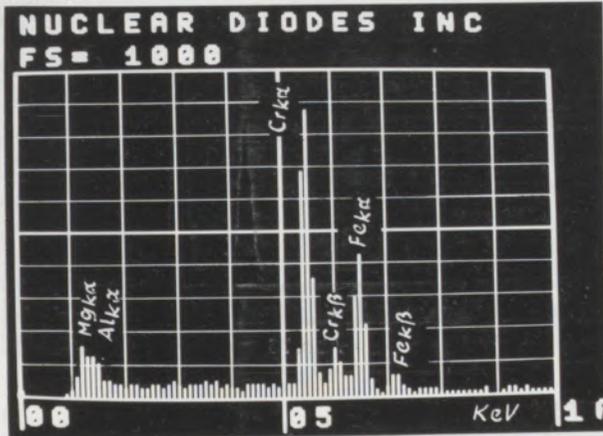


Abb. 68

24710

1230 X, ÖI

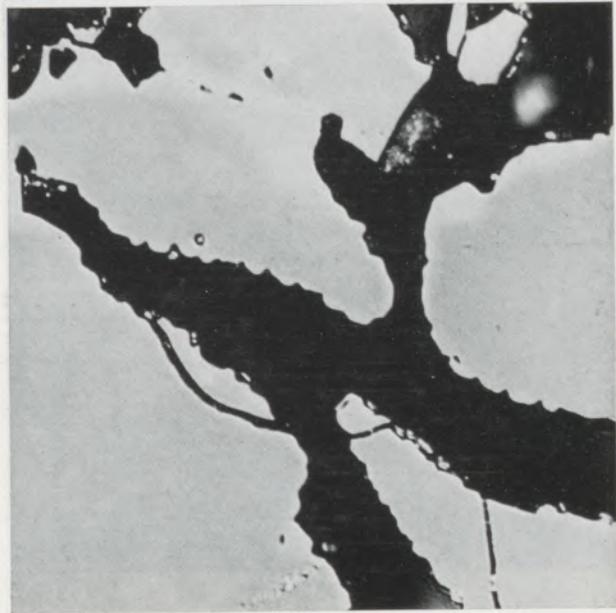


Abb. 69

24711

2800 X, ÖI

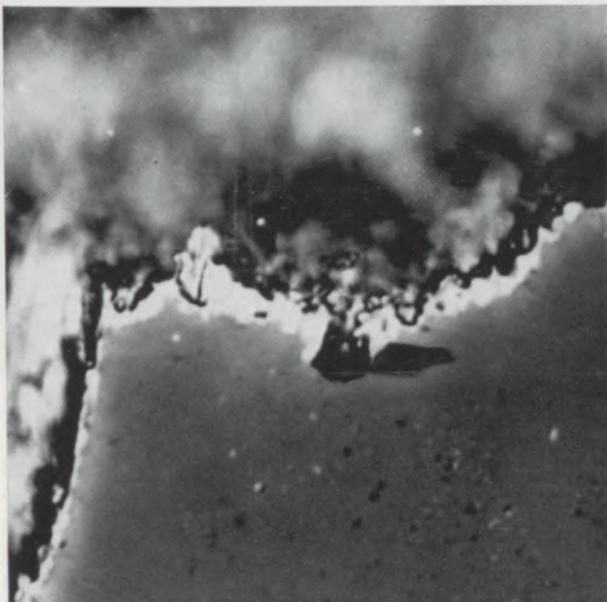


Abb. 70

24712

2580 X, ÖI

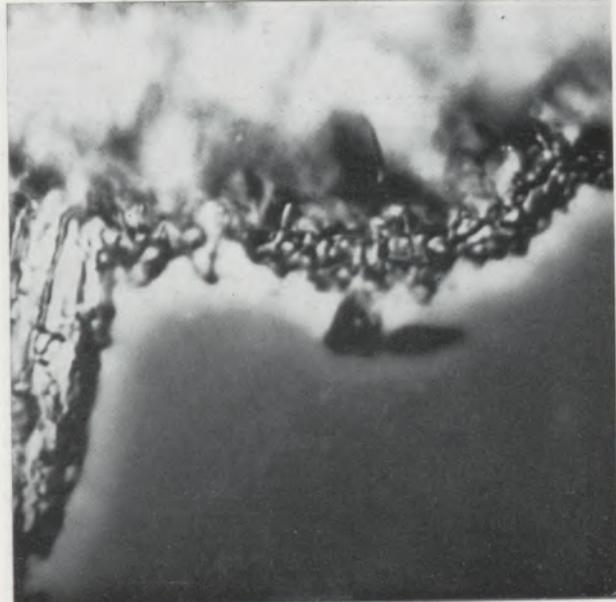


Abb. 71

Bei Magnesitchromsteinen, hergestellt aus elektrisch geschmolzenem Vormaterial (Qualität 7), sind die Verhältnisse bezüglich Chromit-, Sekundärspinell- und Periklasausbildungen durchaus vergleichbar mit den bisher aufgezeigten Gefügeerscheinungen.

Greift man aus der Palette chromerzhaltiger Steine das Endglied, den reinen Chromitstein, heraus (siehe Qualität 8, Abschnitt 4), dann ändern sich die Oberflächenausbildungen des Chromites. Während in den bisher beschriebenen Qualitäten traubig-nierige Oberflächenbeschaffenheit oder infolge vollkommener geometrischer Entwicklung glatte Ausbildung

20890 K

1360×

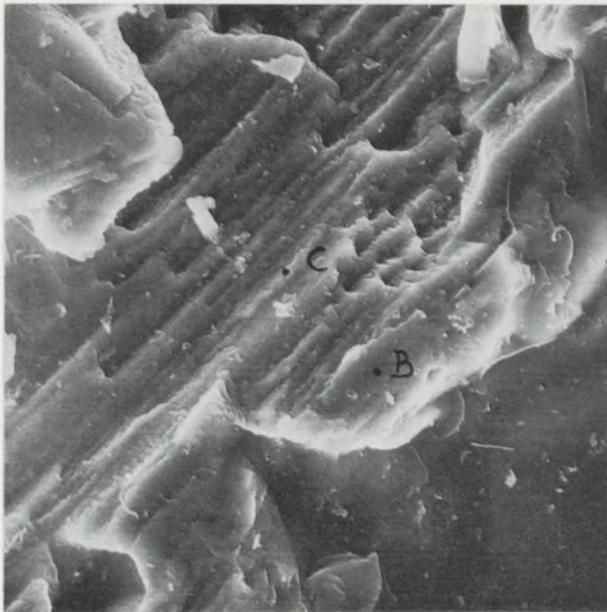


Abb. 72

20891 K

3400×

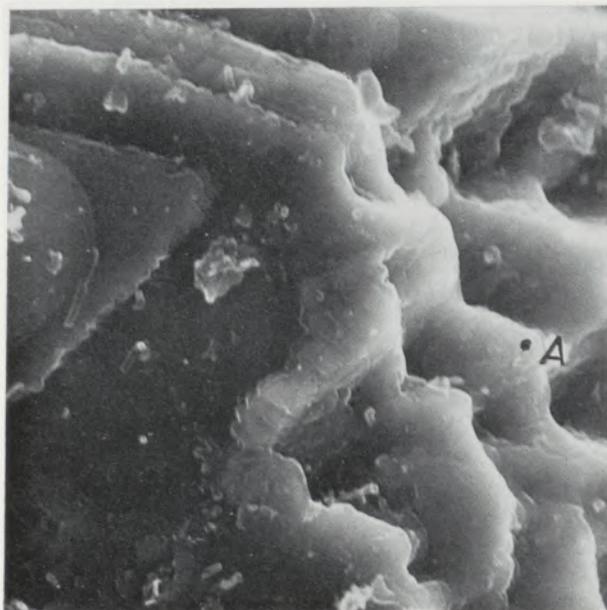


Abb. 73

20904 K

C

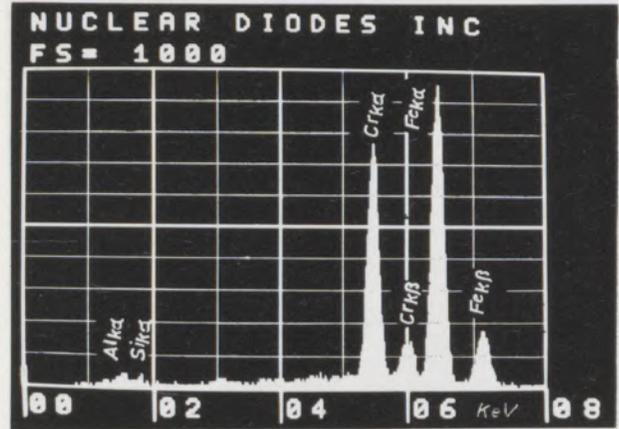


Abb. 74

20905 K

A

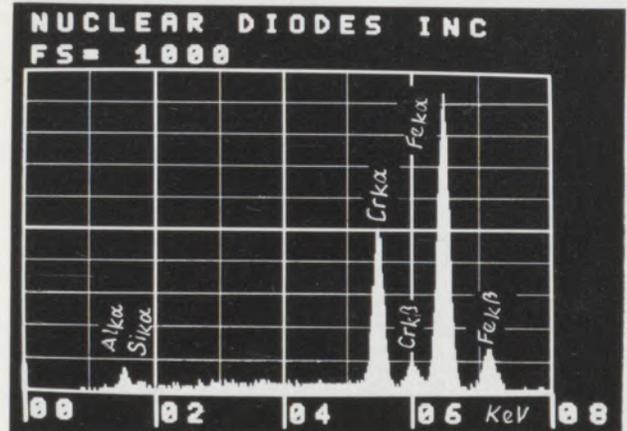


Abb. 75

20903 K

B

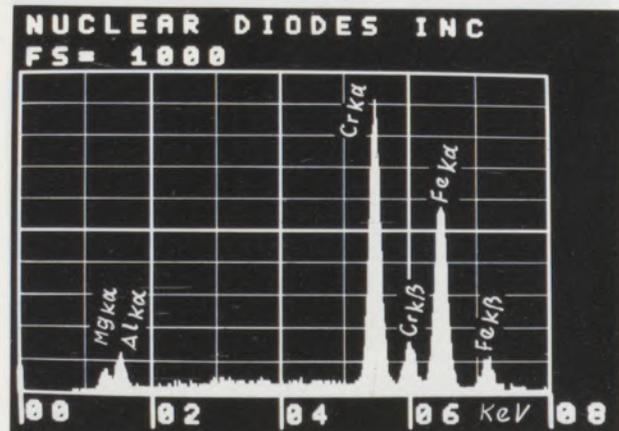


Abb. 76

vorherrschend war, zeigen sich im Falle eines reinen Chromitsteines Streifungen und Kraterbildungen. Schon im Auflicht können förmlich aufgerissene Randzonen beobachtet werden (Abb. 70). Beim Versuch, durch Einsatz von Ölimmersion u. d. LM. tiefer liegende Partien zu erfassen, sind die später durch REM-Aufnah-

men belegten Streifungsformen zu erahnen gewesen (Abb. 71). U. d. LM., insbesondere in Ölimmersion, ist sehr deutlich eine randlich zunehmende Reflexion, hervorgerufen durch Fe-Anreicherungen, abzulesen. Im REM kann zu den Auflichtbildern eine äquivalente Textur gefunden werden (Abb. 72), wobei das Ende der Längsstreifung in kraterförmigen Gebilden ausläuft (Abb. 73). Feinbereichsanalysen zeigen, daß, korrespondierend zu der Auflichtbeobachtung, oberflächlich der Fe-Anteil erhöht ist (Ab-

bildungen 74, 75). Die inneren Partien des Chromites weisen, wie schon aus den Auflichtbeobachtungen auf Grund des geringeren Reflexionsvermögens ermittelt, einen verminderten Fe-Anteil auf, was durch die Feinbereichsanalyse an einer Bruchfläche (siehe erfaßten Punkt B in Abb. 72) ebenfalls bestätigt wird (Röntgenspektrum Abb. 76). Erwähnt werden soll noch, daß auf den Streifen und in den Kratern zusätzlich eine leicht nierig-traubige Ausbildung nachweisbar ist (siehe z. B. Abb. 72, 73).

24713

2570x, Öl

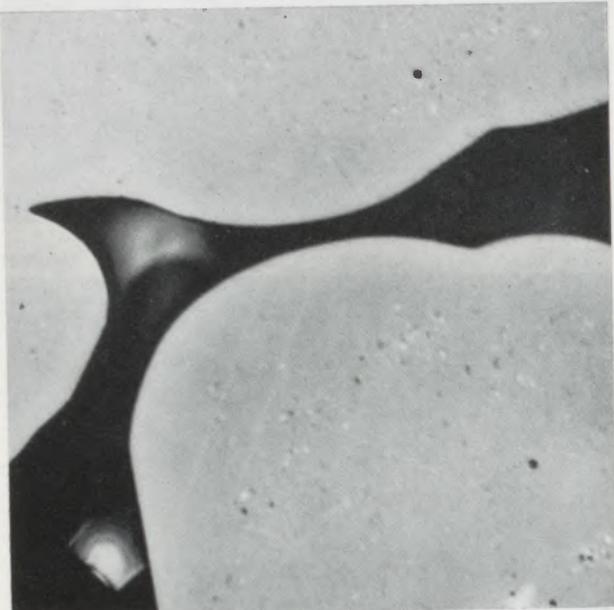


Abb. 77

20887 K

630x

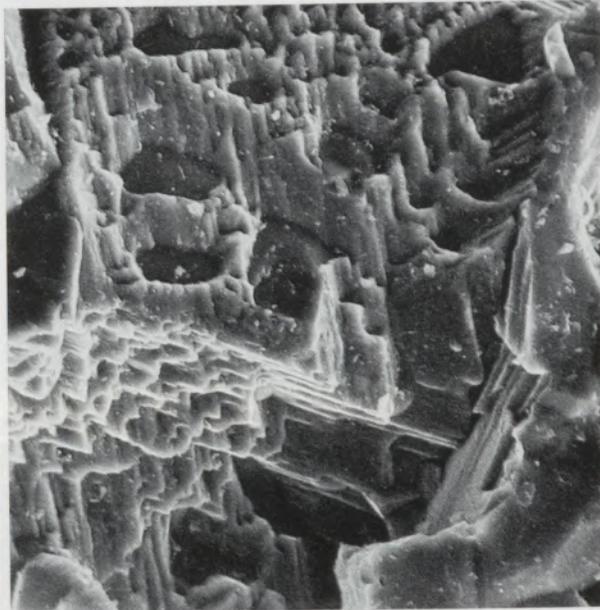


Abb. 79

24714

3020x, Öl

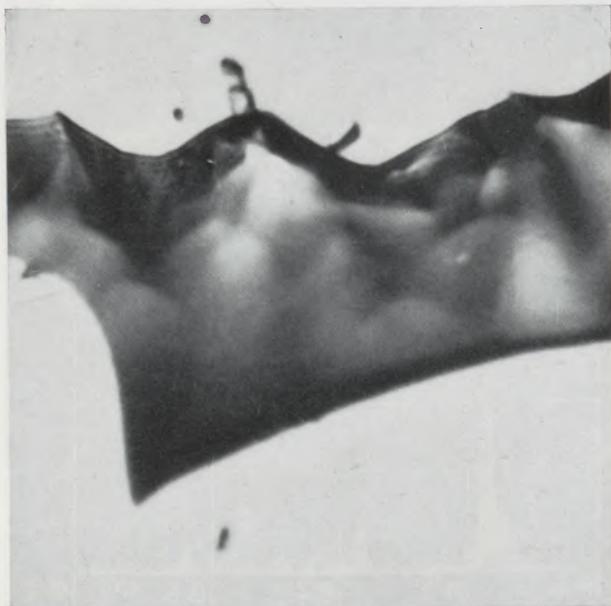


Abb. 78

20894 K

340x

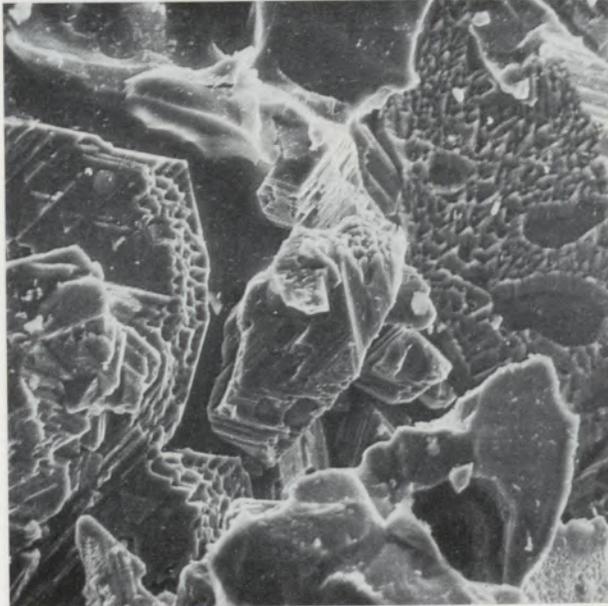


Abb. 80

Der Chromitstein weist neben der andersartigen Oberflächenausbildung einen weiteren Unterschied zu den bisher aufgezeigten Steinqualitäten auf und zwar liegt als Silikatträger eine Glasphase vor, die schon im Auflicht bestimmt wer-

20895 K

1360 X

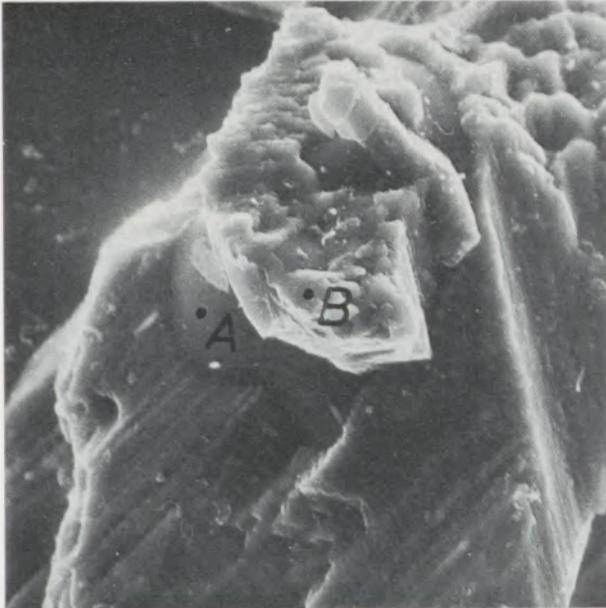


Abb. 81

20880 K

690 X

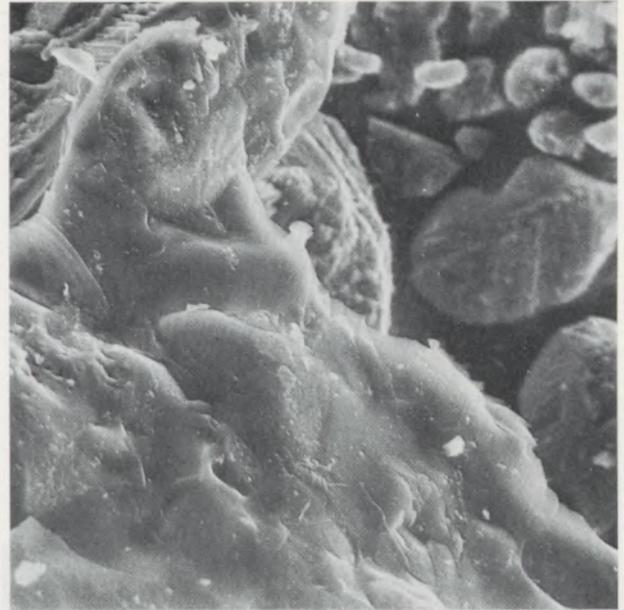


Abb. 84

20879 K

3400 X

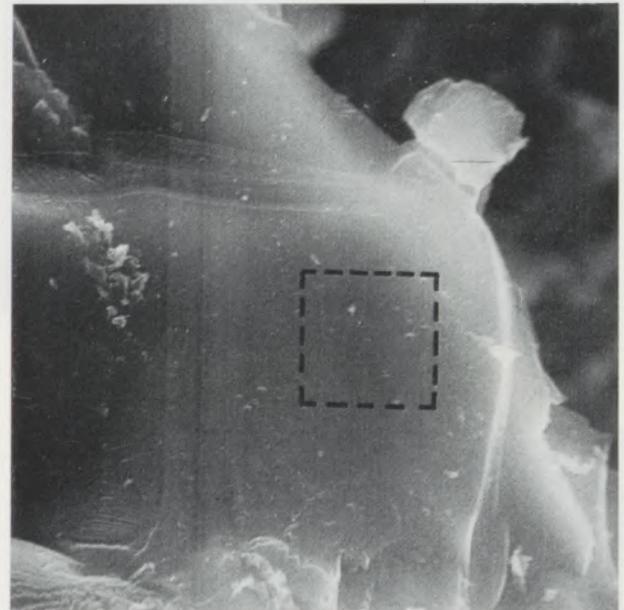


Abb. 85

20906 K

A

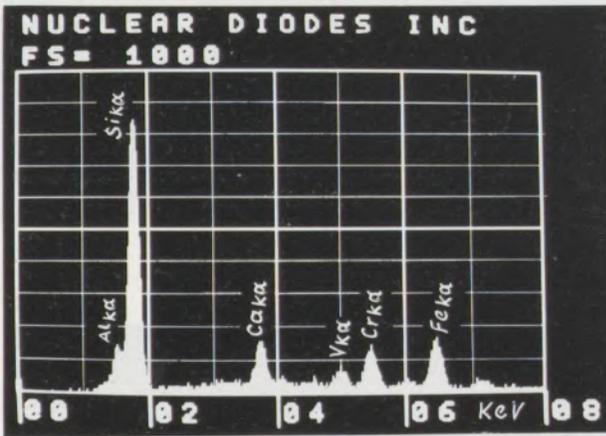


Abb. 82

20907 K

B

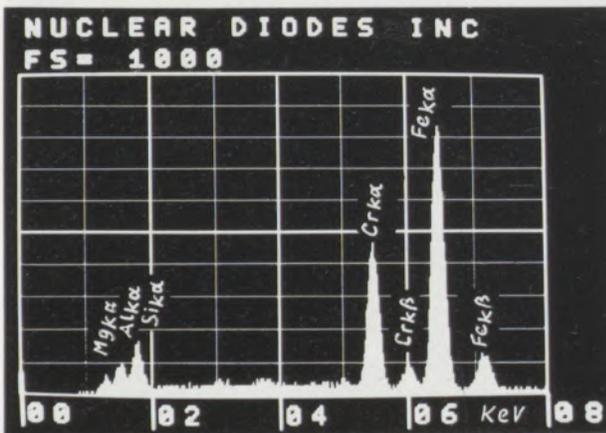


Abb. 83

20896 K

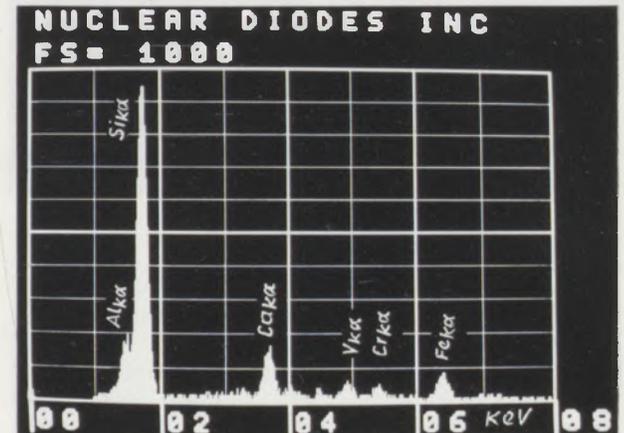


Abb. 86

20882 K

3400 X

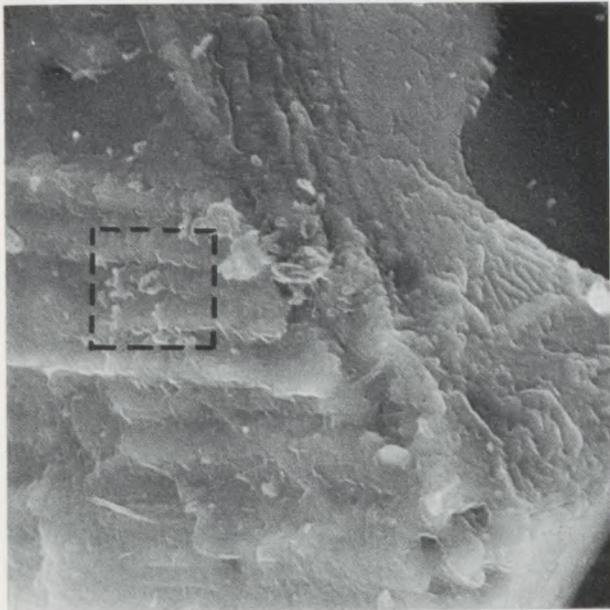


Abb. 87

den kann. Sie füllt nach den auflichtmikroskopischen Beobachtungen fast alle kleineren Zwischenräume aus (Abb. 77), wobei die Chromitoberfläche scharfkantige Begrenzungen erkennen läßt. Bei Ölimmersionsbetrachtung ist mit

17828 K

425 X

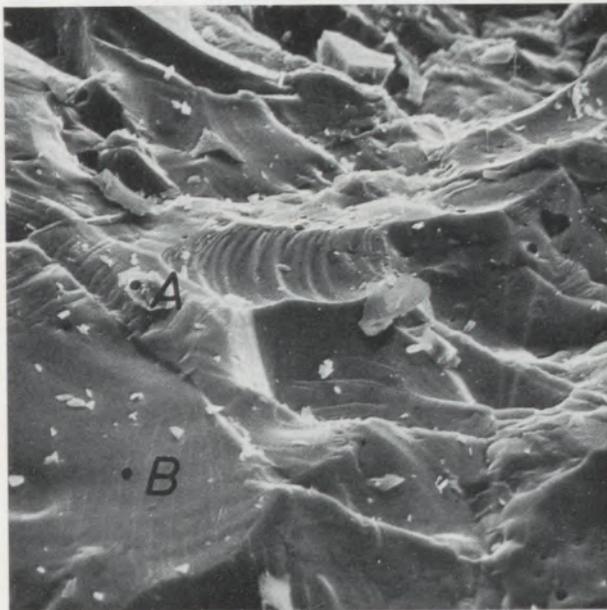


Abb. 90

20897 K

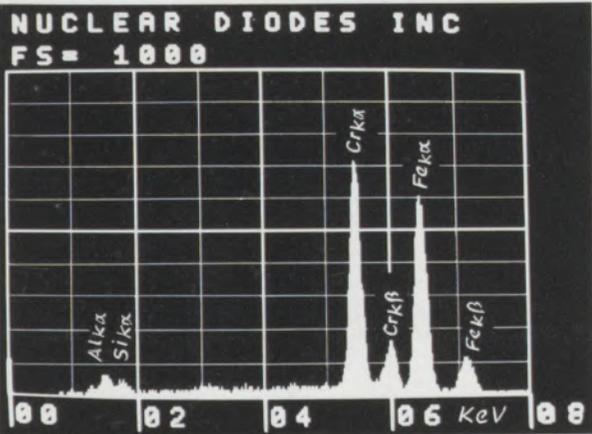


Abb. 88

21292 K

A

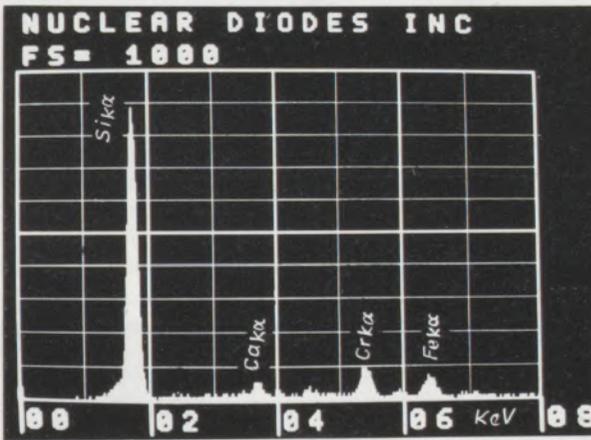


Abb. 91

24715

2240 X, Öl

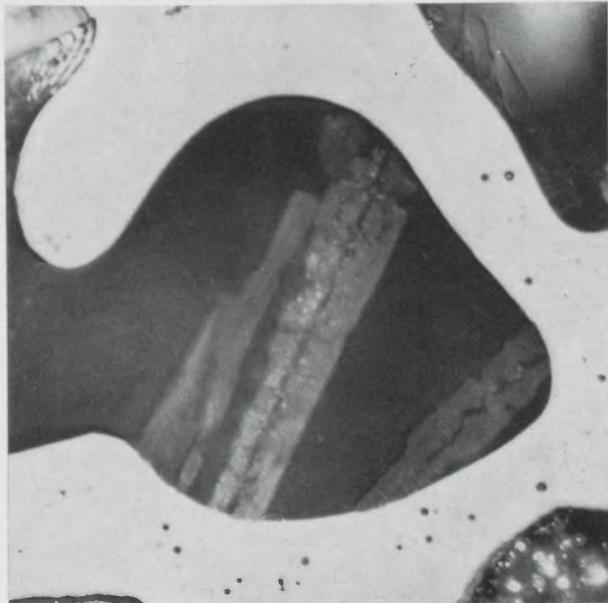


Abb. 89

21293 K

B

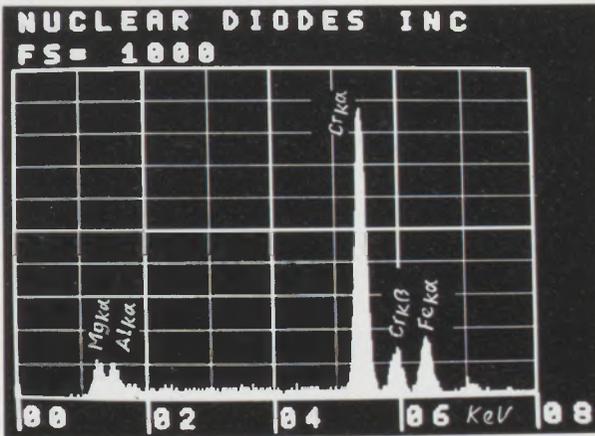


Abb. 92

unter eine schwach höckerige Oberflächenentwicklung, die schemenhaft auch in die Tiefe verfolgt werden kann, zu sehen (Abb. 78). Diese Ausbildung scheint mit der im REM erkennbaren leicht nierig-traubigen Oberflächentopographie auf Streifen und Kratern übereinzustimmen. Die Verteilung der Glaskomponente ist nach den Beobachtungen mit dem REM sehr interessant, und zwar finden sich großräumigere Krater, die mit Glas gefüllt sind (Abb. 79, 80). Betrachtet man derartige Glaskonzentrationen im Detail (Abb. 81)

und führt Feinbereichsanalysen aus (Abb. 82, 83), so ergibt sich eine qualitative Zusammensetzung des Glases mit erhöhtem Si-Anteil und untergeordneten Mengen an Ca, Fe, Al und Cr. Auffallend ist dabei, daß mitunter auch Spuren von Vanadium, also einem typischen Glasbildner, gefunden werden, was bei ölgefeuerten Tunnelöfen nicht weiter verwunderlich wäre. Bei REM-Übersichtsaufnahmen wechseln im Chromitstein Bereiche von glatter Beschaffenheit mit solchen kleinhöckeriger und streifiger Ausbildung (Ab-

24716

860×

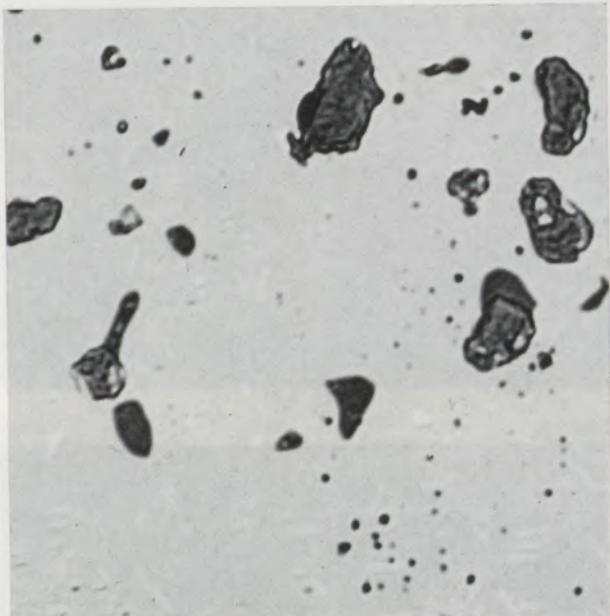


Abb. 93

20889 K

1360×

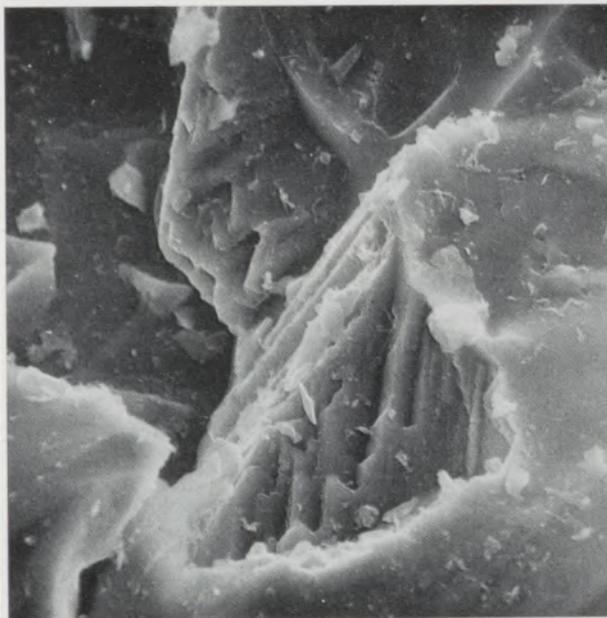


Abb. 95

24714

2240×, Öl

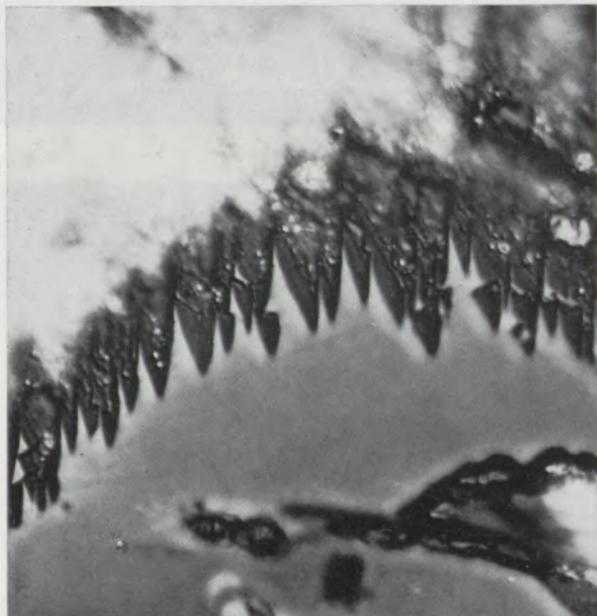


Abb. 94

24718

1800×

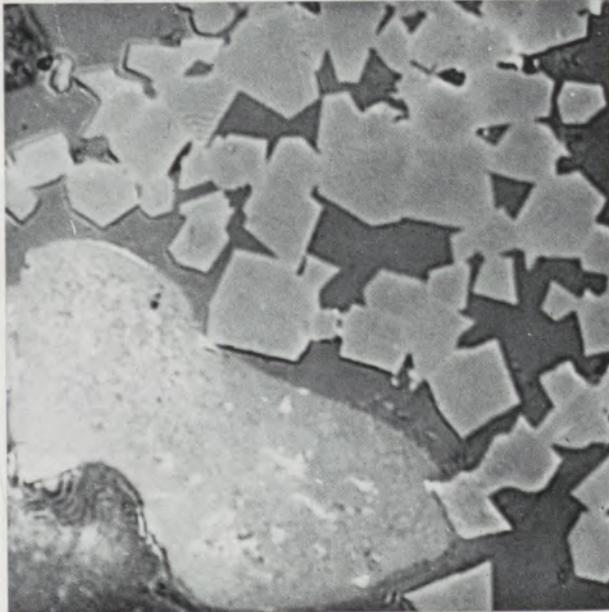


Abb. 96

20640 K

1700×



Abb. 97

bildung 84). Sie unterscheiden sich nach den energiedispersiven Röntgenspektren insofern, als die höckerigen Bezirke der Abb. 85 und 87 Chromit und die glatten Bereiche Glasphase sind (siehe die dazugehörigen Röntgenspektren, Abb. 86, 88).

Auskristallisationen innerhalb der Glasphase, wie sie lichtmikroskopisch sehr deutlich nachzuweisen sind (Abb. 89), konnten bisher mit dem REM nicht beobachtet werden, sind aber sicherlich durch Feinbereichsanalysen verschiedener glasgefüllter Krater auffindbar.

Bruchflächen von größeren Chromitkörnern zeigen lunkerhafte Porenbildungen und Silikat-trägerpartikel (Abb. 90, mit Röntgenspektren Abb. 91, 92). Im Auflicht ist diese Verteilung recht gut erkennbar, und zwar sind die Poren und die mit Silikatträgern ausgefüllten Hohlräume wahllos im Chromitkörper verteilt (Abbildung 93), wobei auf Grund dieser Ausbildung gut vorstellbar ist, daß bei Aufbrechen eines Kornes die Poren als Hohlräume erscheinen und die Silikatträger als vorstehende Partikel zu erkennen sind.

20639 K

4250×

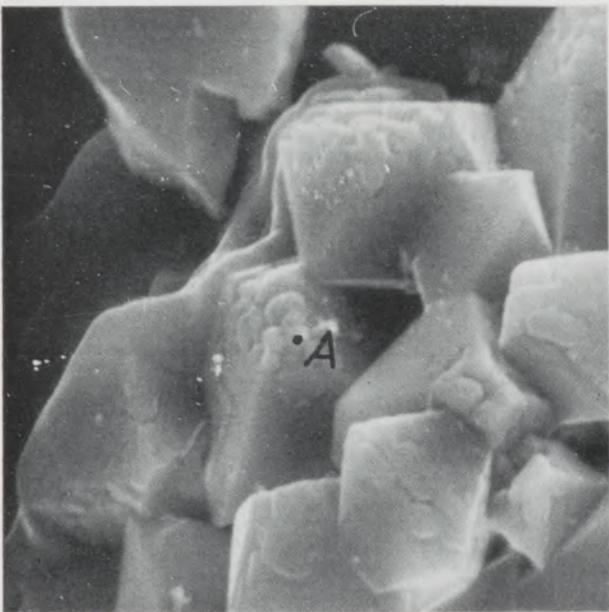


Abb. 98

Im Zusammenhang mit der Oberflächenausbildung von Chromit ist noch erwähnenswert, daß u. d. LM. mitunter scharfzackige bizarre Randbegrenzungen (Abb. 94) auftreten. Erklärbar wäre diese Ausbildung durch die mit dem REM nachweisbaren stufenförmigen Wachstumserscheinungen an lokalen Stellen (Abb. 95).

Wendet man sich von den chromerzhaltigen Steinen reinen Magnesitprodukten zu, dann bietet sich als Übergang die Spezialqualität 2 an, bei der durch den Einsatz kalzinierter Tonerde ebenfalls Spinellbildung auftritt. Die Spinelle liegen in dieser Qualität nach den Untersuchungen u. d. LM. in nesterartigen Haufwerken vor, wobei die einzelnen Spinelle annähernd oktaederförmige Querschnitte zeigen (Abb. 96). Im Auflicht erscheinen die Zwischenräume meist durch Silikatphasen aufgefüllt. Die REM-Untersuchung zeigt, daß die Zusammenballung der Spinelle (Abb. 97) tatsächlich besteht, und eine Feinbereichsanalyse eines erfaßten Ausschnittpunktes (Abb. 98) beweist, daß es sich um MA-Spinelle handelt (Abb. 99). Interessant ist dabei, daß auch diese Spinelle teilweise eine höckerige Ausbildung haben, jedoch offensichtlich in der Endphase der Fertigungskristallisation, da daneben vollständig auskristallisierte Individuen vorliegen. Diese höckerige Oberflächenausbildung unterscheidet sich von den oft sehr unvollkommenen und durchwegs nierig-traubigen Wachstumsgebilden der M(F, Cr)-Spinelle. Während man bei den M(F, Cr)-Spinellen diese aufgelockerten Oberflächen im Auflicht nachweisen konnte, ist dies bei den MA-Spinellen nicht möglich, wohl auf Grund der stets vorhandenen Innenreflexe und des sehr ähnlichen Reflexionsvermögens der Spinelle mit den umgebenden

20646 K

A

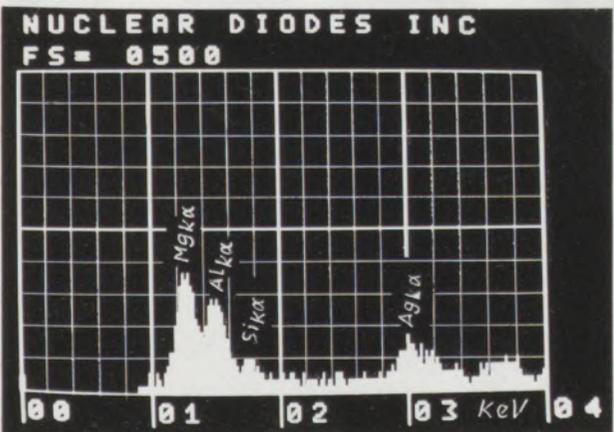


Abb. 99

Silikaten und Periklasen, wodurch ein Arbeiten in Ölimmersion kaum möglich ist. Die Beobachtung in Luft gestattet jedoch nur die Anwendung von Trockenobjektiven mit Aperturen bis 0,90.

Periklase zeigen im Auflicht oft M(A, F)-Spinellsäume oder M(A, F)-Zwickelfüllungen (Abb. 100), die nach den REM-Untersuchungen dendritische Oberflächenkrustationen darstellen (Abb. 101). In reinen Magnesitsteinen sind MF-Überzüge von gleicher Ausbildung.

Bei den Untersuchungen sind zwei Qualitäten

reiner Magnesitsteine erfaßt worden (Qualität 1 und 3, siehe Abschnitt 4 „Probenmaterial“). Nach der Analyse (siehe Tabelle 2) ist in Qualität 3 neben Periklas C_2F zu erwarten. Auflichtmikroskopisch sind die Zwickel der Periklase tatsächlich weitgehend mit C_2F erfüllt (Abb. 102), und lokal können in C_2F kryptokristalline Ausscheidungen von C_2S beobachtet werden. Die Periklase weisen sternchenförmige dendritische Entmischungen auf. Mit dem REM ist das C_2F durch Feinbereichsanalysen anzusprechen, kann aber nicht unmittelbar in der Aufnahme als eine

14358

400×

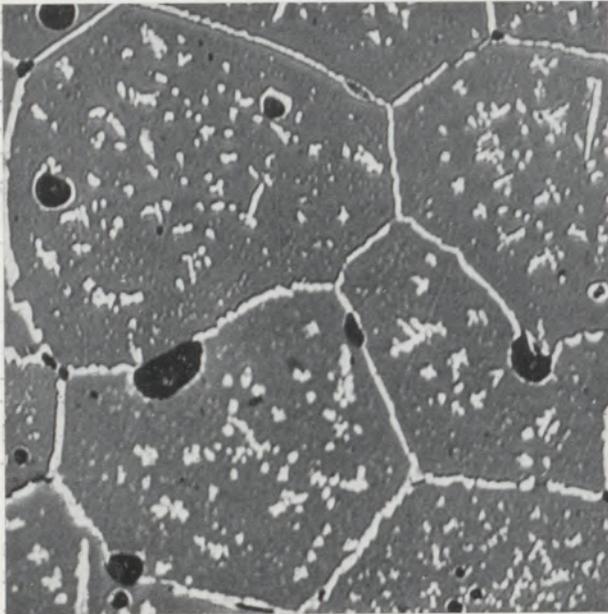


Abb. 100

24719

1890×

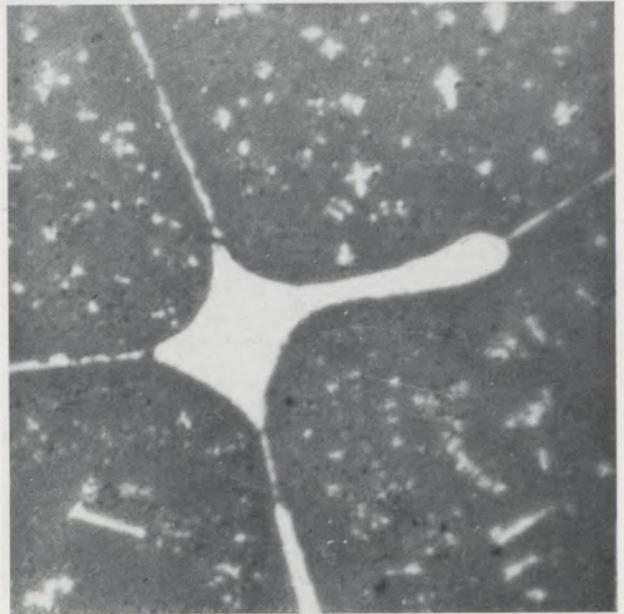


Abb. 102

17813 K

1700×

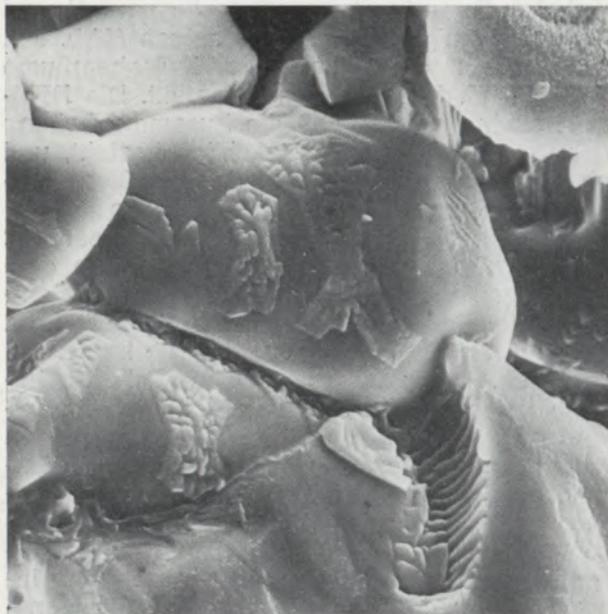


Abb. 101

21015 K

1530×

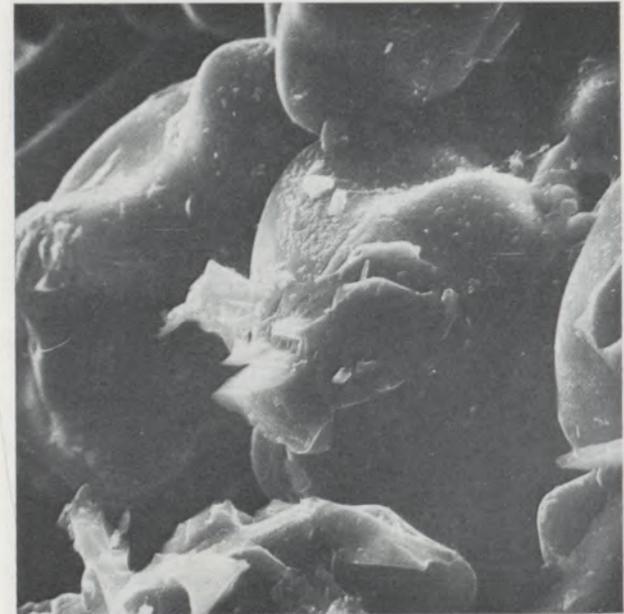


Abb. 103

derartige Verbindung deklariert werden (Abbildungen 103 und 104, mit dazugehörigen Röntgenspektren Abb. 105, 106, sowie Abb. 107, mit dem Röntgenspektrum Abb. 108). Anhaltspunkte sind lediglich dadurch gegeben, daß C₂F eher in

21013 K 3825 X



Abb. 104

20998 K A

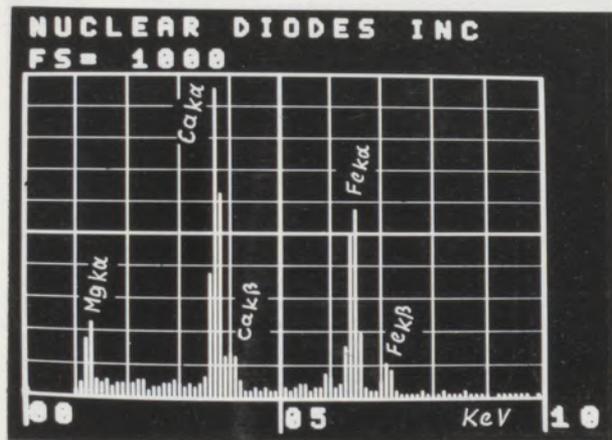


Abb. 105

20999 K B

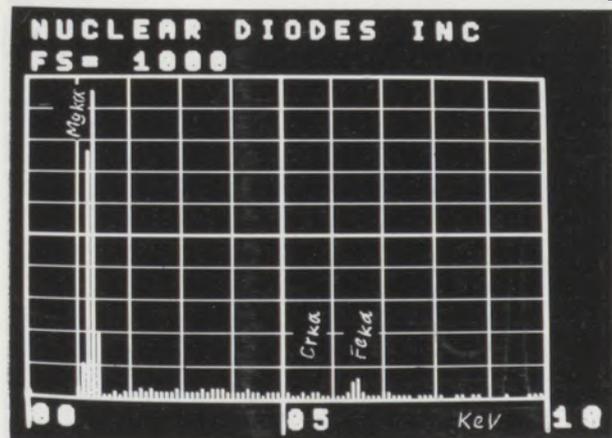


Abb. 106

21003 K 4675 X

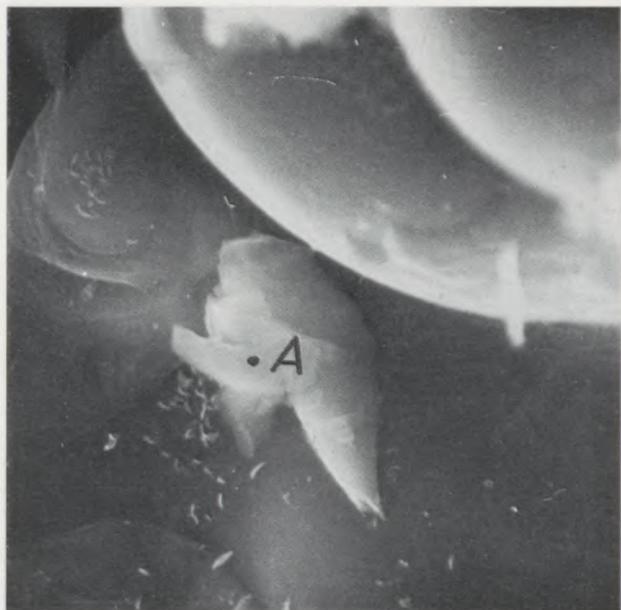


Abb. 107

20996 K A

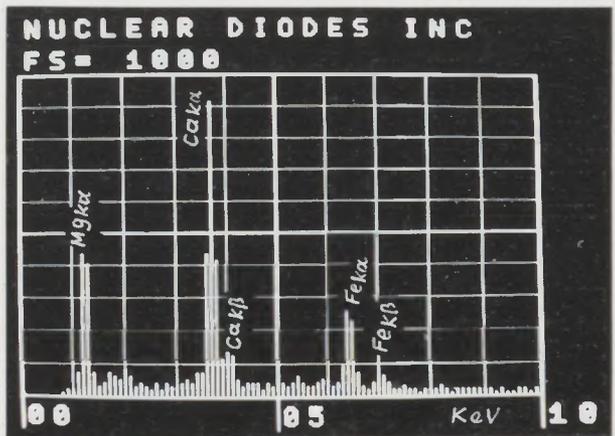


Abb. 108

24720 2350 X, ÖI

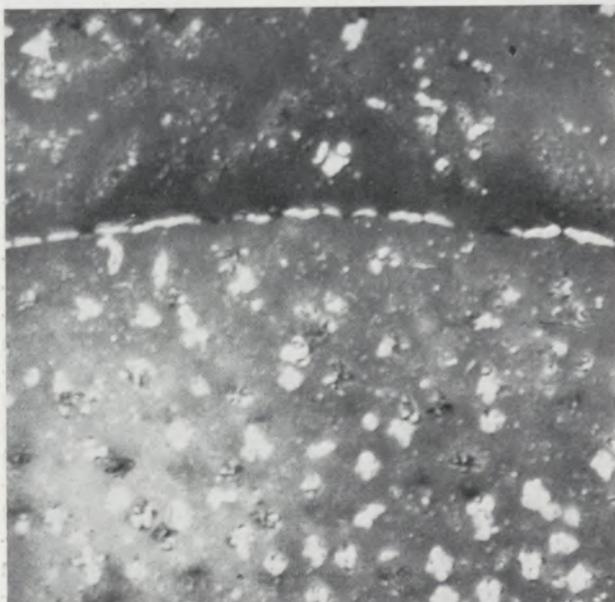


Abb. 109

17895 K

1700×



Abb. 110

17893 K

1700×

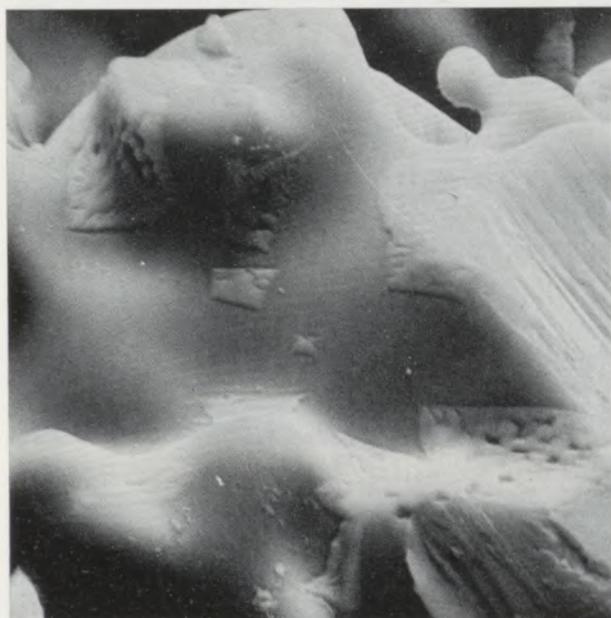


Abb. 111

kantiger Form vorliegt, während Periklase wiederum die typischen verrundeten Oberflächen zeigen. Auf den runden Oberflächen der Periklase finden sich feine Krusten von Ferritabscheidungen, die mitunter auch gröber ausgebildet sein können. Im Auflicht sind diese dünnen Krusten meist nur als ganz schmale Saumbildungen festzustellen (Abb. 109), während es sich nach den REM-Beobachtungen um isometrisch bis längsgestreckte sternförmige Anlagerungen handelt (Abb. 110, 111). Erfasst man eine derartige Stelle durch Feinbereichsanalysen, dann stellt sich heraus, daß diese Überzüge Magnesiumferrit sind (Abb. 112, mit dazugehörigen Röntgenspektren Abb. 113, 114). Diese dendritische Ausbildung kann mit einiger Phantasie bei

Ölimmerisationsbetrachtung tiefer liegender Bereiche auch im Auflicht erahnt werden (Abb. 115), wobei durch die gegebene Interferenz farbige Konturen und Verzerrungen resultieren.

21001 K

4675×

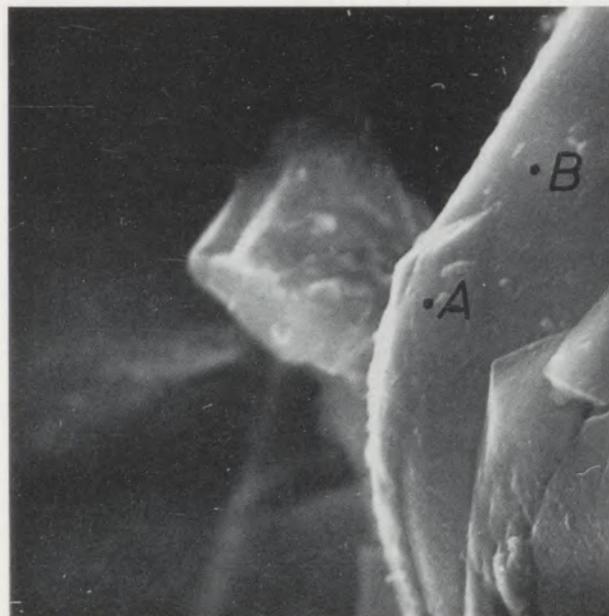


Abb. 112

21297 K

A

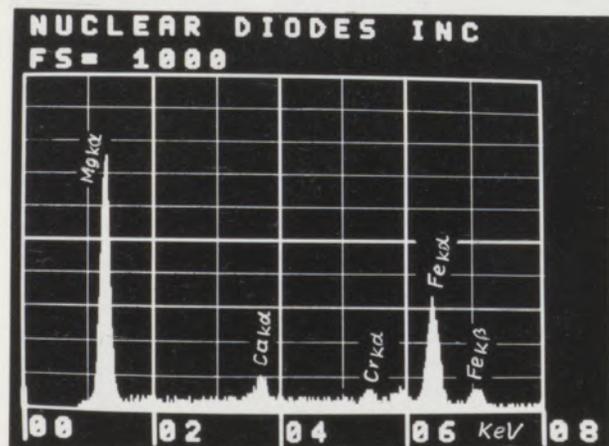


Abb. 113

21296 K

B

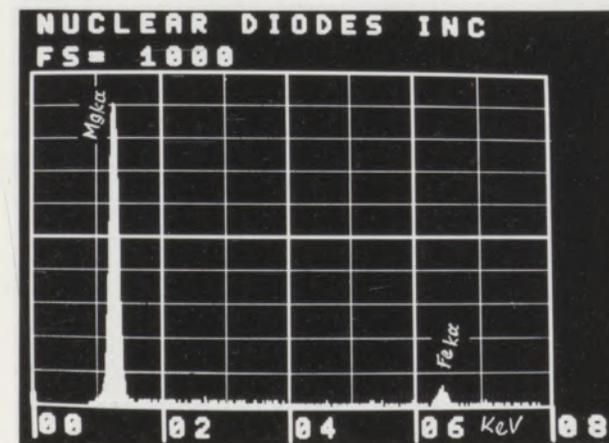


Abb. 114

Bei der Qualität 1 wurde ein Sinter mit Zirkonzusatz eingesetzt. Im Auflicht zeigt sich in den Periklasen eine ähnliche Entmischungsform wie vorhin beschrieben. In den Zwickeln können Kalziumzirkonat, MF als saumartiger Überzug und Dikalziumsilikat beobachtet werden (Abb. 116).

Mit dem REM läßt sich die Verteilung der einzelnen Komponenten wiederum gut nachweisen. Eine allgemeine Übersichtsaufnahme zeigt die ausschließlich rundliche Ausbildung der

Periklase und deren tröpfchenartige Verteilung (Abb. 117). Die Oberflächen der Periklase können durch entsprechende Bilderzeugung unter Verwendung von teilweise reflektierten Elektronen für verschiedene Komponenten deutlicher sichtbar gemacht werden (siehe Abb. 118, 119 von derselben Stelle). Es ist aus diesen beiden Abbildungen ersichtlich, daß einerseits die rundlichen Periklase die Hauptmenge stellen, andererseits auf den Periklasen feinkrustige dendritische Gebilde vorliegen, in der Art, wie

24721

3360×, Öl

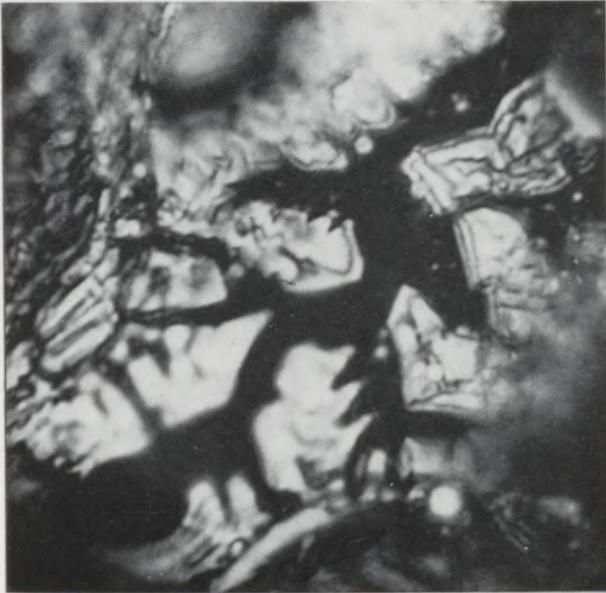


Abb. 115

21031 K

170×

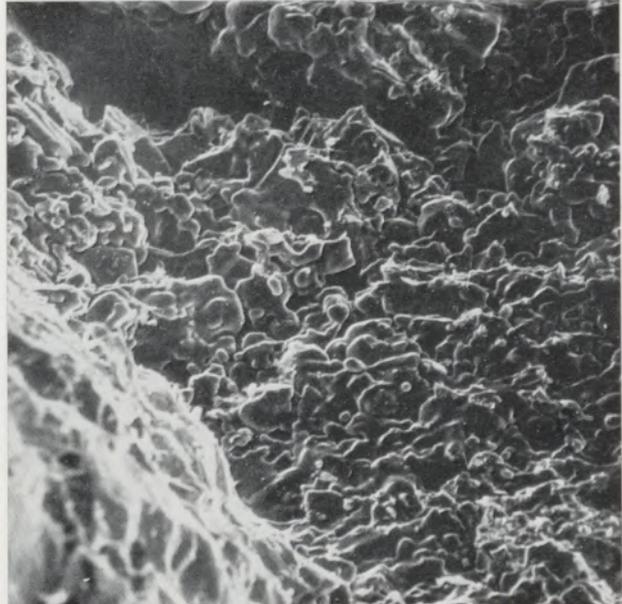


Abb. 117

24722

1890×



Abb. 116

21020 K

850×



Abb. 118

21021 K

1700×



Abb. 119

sie bei der Qualität 3 beschrieben wurden. Weiter finden sich teilweise helle, annähernd globulare Teilchen, die, je nach Art der Bild-erzeugung, gegenüber der Umgebung heller bis weißlich erscheinen. Feinbereichsanalysen der einzelnen Komponenten, wie sie in Abb. 120, 121 (dieselbe Stelle) festgehalten sind, ergaben folgende Kristallphasen:

- Punkt A und D = Kalziumzirkonat (Abb. 122 und 123)
- Punkt B = Periklas (Abb. 124)
- Punkt C = Magnesiumferrit (Abb. 125)

Alle bisher beschriebenen Qualitäten sind ohne

21016 K

1700×

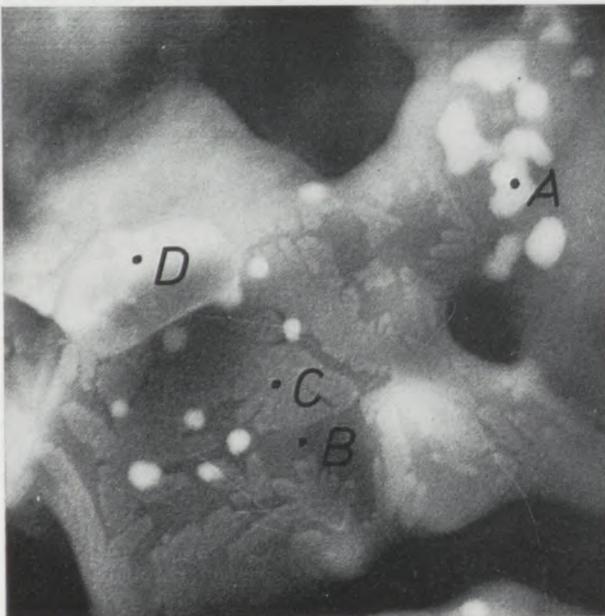


Abb. 120

ausführliche Erwähnung der Silikatphasen be-sprochen worden, und es erhebt sich abschlie-ßend die Frage, wie sich diese Silikate unter dem REM darstellen. Wie schon eingangs aus-

21017 K

1700×

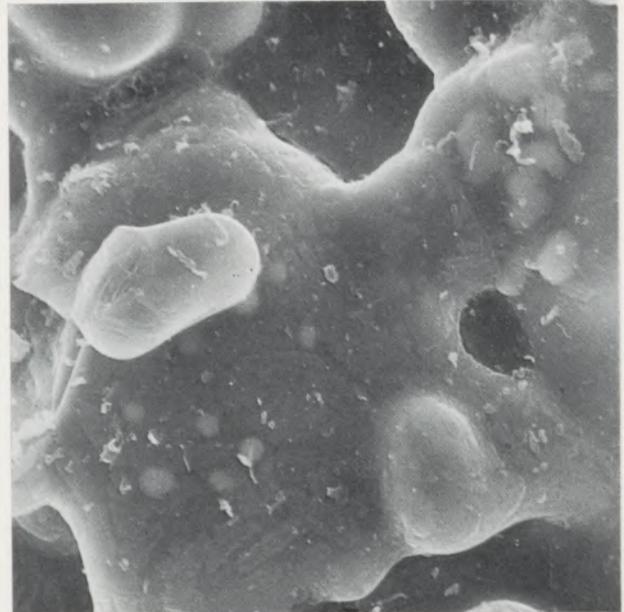


Abb. 121

21269 K

A

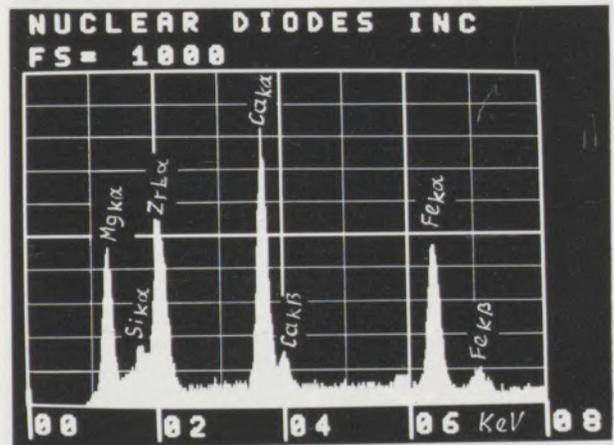


Abb. 122

21034 K

D

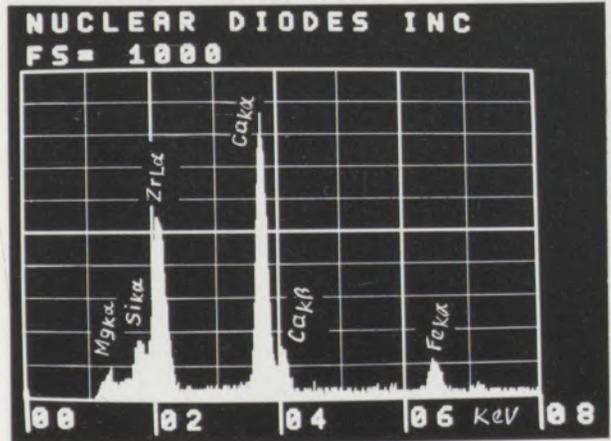


Abb. 123

21271 K

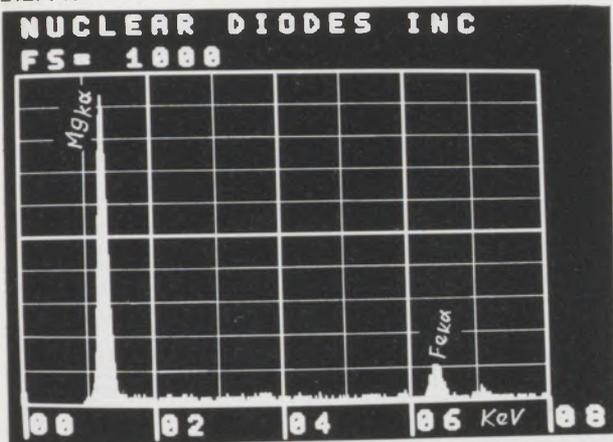


Abb. 124

B

24724 K

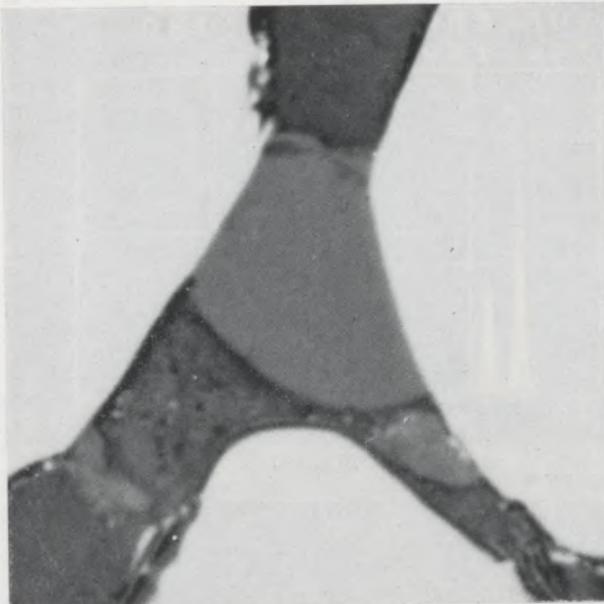


Abb. 127

2970X

21274 K

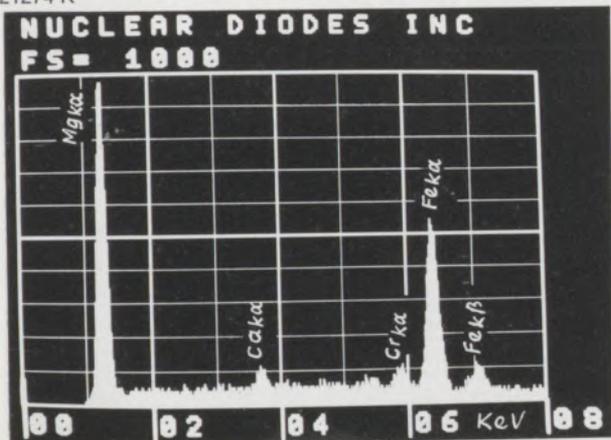


Abb. 125

C

21218 K

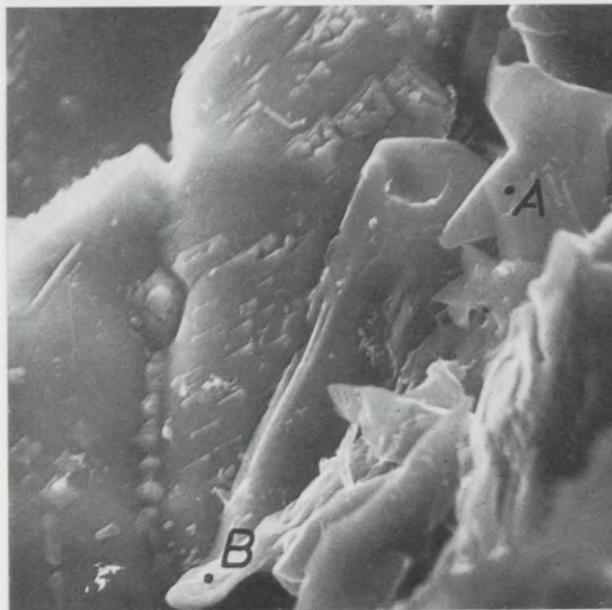


Abb. 128

1700X

geführt, ergeben sich hier einige Schwierigkeiten. Auflichtmikroskopisch sind die Silikate meist raumerfüllend. Es gibt jedoch Fälle, wo festgestellt werden kann, daß Silikatträger lose

24723

2970X

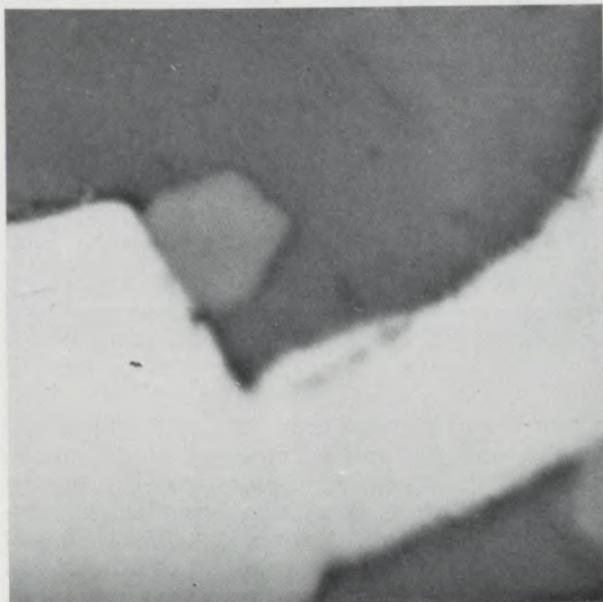


Abb. 126

21280 K

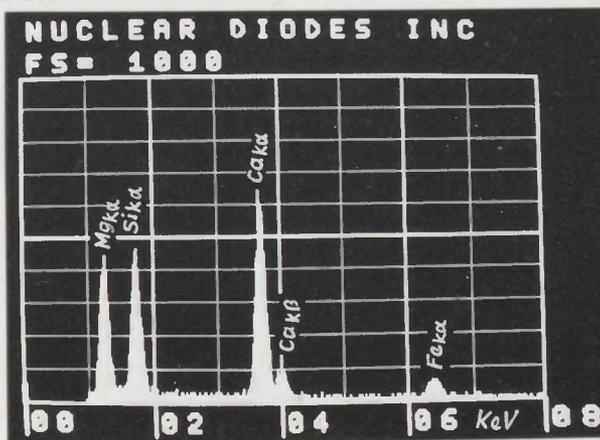


Abb. 129

A

21281 K

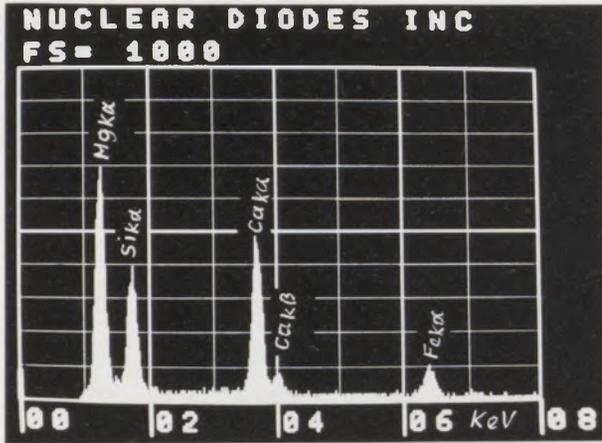


Abb. 130

B

21105 K

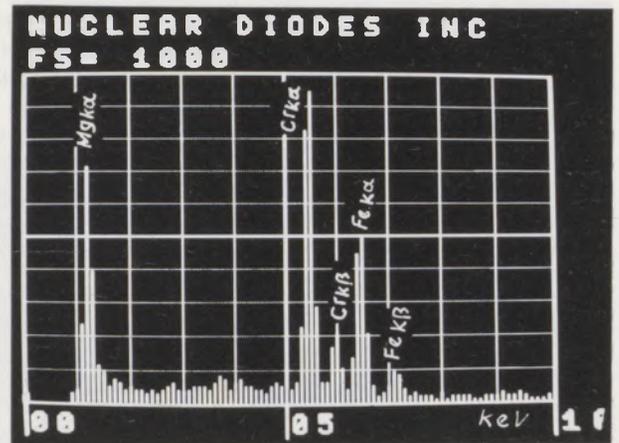


Abb. 133

A

21096 K

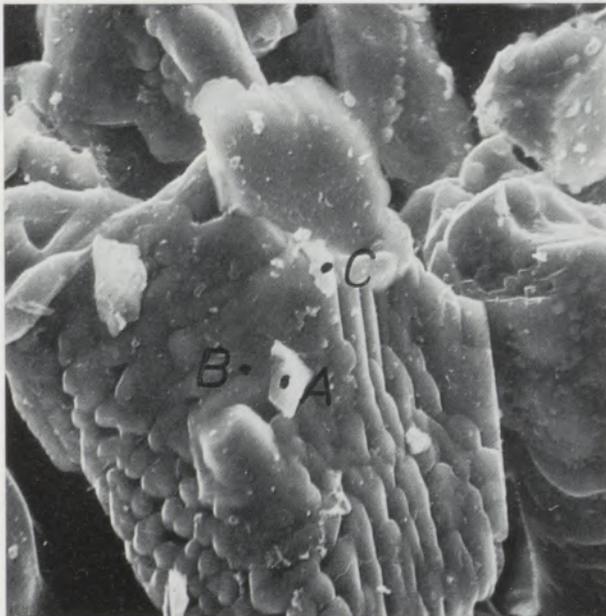


Abb. 131

1360x

21106 K

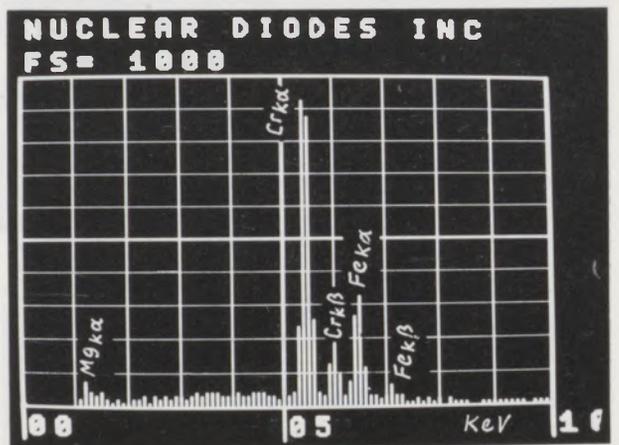


Abb. 134

B

21095 K

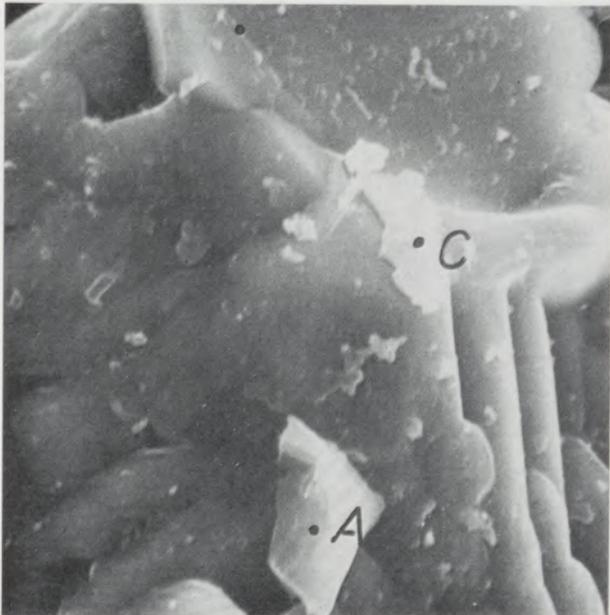


Abb. 132

3400x

21107 K

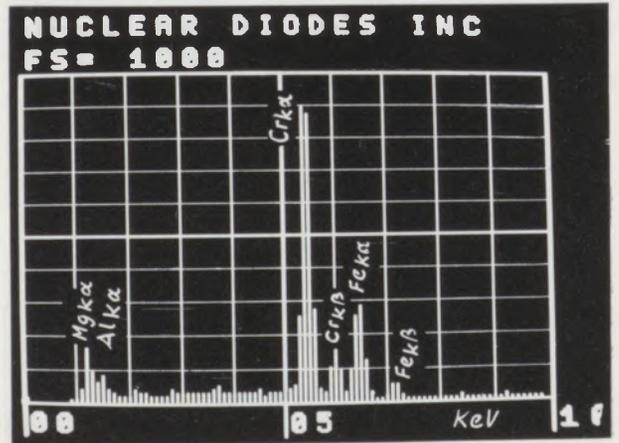


Abb. 135

C

in den Raum stehen (Abb. 126, 127). Unter den gegebenen Polierbedingungen sind solche Silikatindividuen meist schwieriger zu erfassen, schon auf Grund der gegebenen Härteunterschiede, wie etwa Chromit zu Silikat. Meist gehen diese Teilchen verloren. Im REM liegt das Silikat in Form von frei im Raum stehenden Partikeln, die durchwegs heller als die Umgebung

erscheinen, vor und erinnert eher an Verunreinigungen (Abb. 128, mit Röntgenspektren Abbildungen 129, 130). Leider ist diese Art des Erscheinungsbildes nicht signifikant, so daß ein heller erscheinendes Teilchen keinesfalls immer als Silikat deklariert werden kann. Als Beweis hierfür ist etwa die Abb. 132 (Ausschnitt aus Abbildung 131) heranzuziehen, wo die losen Teilchen nach den Feinbereichsanalysen ebenfalls Spinellsubstanz sind (Abb. 133, 134, 135).

Abschließend muß noch auf die auflichtmikroskopisch relativ leicht nachweisbaren R_2O_3 -Entmischungen in den Chromiten (Abb. 136) oder die MA- (Abb. 137) und MF- bzw. M(F, Cr)-Entmischungen (Abb. 138, 139) in den Periklasen hingewiesen werden. Diese konnten bisher mit Hilfe des REM nicht erfaßt werden und es wird noch der Entwicklung ergänzender Methoden bedürfen, um diese Entmischungen auch mit Hilfe des REM sichtbar machen zu können.

24725

2240x, Öl

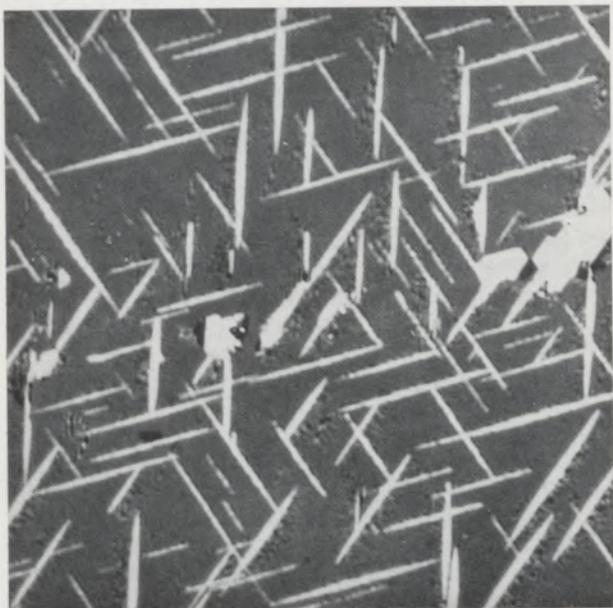


Abb. 136

24727

2240x, Öl

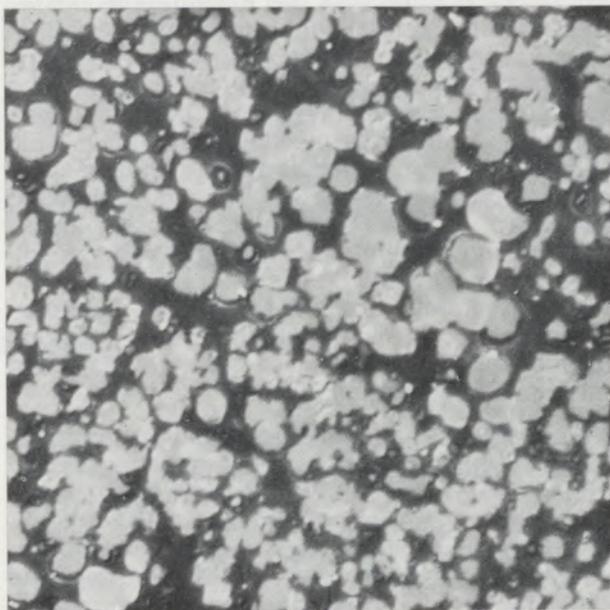


Abb. 138

24726

900x

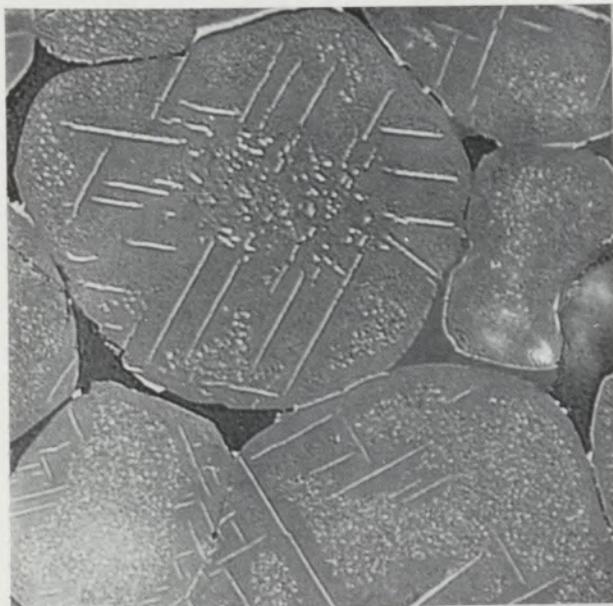


Abb. 137

24729

2240x, Öl

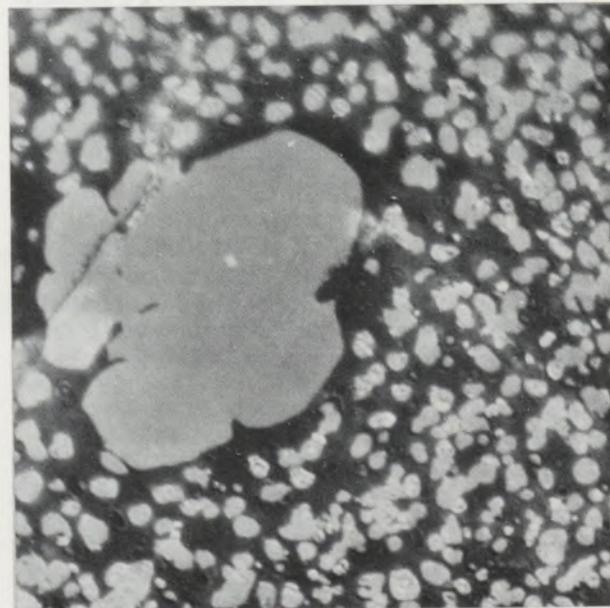


Abb. 139

6. Diskussion der aus den Untersuchungen gezogenen Schlußfolgerungen

Vergleichende Untersuchungen im Auflicht und mit Hilfe des REM zeigten, daß es möglich ist, Details von Auflichtbildern bei der räumlichen Betrachtung wiederzuerkennen. Andererseits konnten Einzelheiten im Auflicht erst rückwirkend, nach Kenntnis des räumlichen Aufbaues und der Oberflächenbeschaffenheit einzelner Komponenten, unter Einsatz stärkster Vergrößerungen, gefunden bzw. geklärt werden. Die durch das REM gegebene räumliche Betrachtung ermöglicht, die Verteilung und Anordnung der festen Phasen und der Porenräume besser zu beurteilen. Es ist jedoch insofern beim REM eine Aussageverminderung gegeben, als eine sichere Identifizierung einzelner Komponenten durch direkte Beobachtung ohne entsprechende Vorkenntnis nicht ohne weiteres möglich ist. Ein Ansprechen der verschiedenen Phasen wird zwar durch signifikante Oberflächenausbildung erleichtert, es gibt jedoch Verbindungen, deren Bestimmung nur unter Zuhilfenahme der Röntgenmikroanalyse möglich ist. Gerade die Kombination Rasterelektronenmikroskopie – Röntgenmikroanalyse ist eine unabdingbare Forderung zur raschen Erkennung von Phasen in basischen feuerfesten Materialien.

Die als Grundlage für die vorliegende Veröffentlichung durchgeführten Untersuchungsreihen sollten den Anschluß von typischen Auflichtmikrobildern zu den räumlichen REM-Aufnahmen herstellen, wobei eine Anzahl besonderer Merkmale herausgearbeitet wurde, die folgende Rückschlüsse für Komponenten in gebrannten feuerfesten basischen Produkten erlauben:

1. Die Sekundärspinelle auf M(F, Cr)-Basis haben eine ganz typische räumliche Ausbildung, die von den Brennbedingungen des Materials beeinflußt wird. Bei Standard-Steinbrand unter Verwendung normaler Vormaterialien, wie Sintermagnesia und Chromerz, sind die Oberflächen der Sekundärspinelle meist nierig-traubig aufgelockert. Liegen verbesserte Brennbedingungen vor, wie erhöhte Brenntemperatur, längere Brenndauer etc., beginnen sich die Sekundärspinelle zunehmend geometrisch zu formen, wobei letztlich Oktaederbildung in vollendeter Gestalt resultiert. Es können dabei alle Übergänge dieser Rekristallisationserscheinungen erfaßt werden, was lichtmikroskopisch kaum möglich ist. Im Auflicht sind lediglich einzelne Stufen bis zu Oktaederschnitten verfolgbar.
2. Chromit, wie er durch das Einbringen von Chromerzkörnern in basische feuerfeste Produkte im Steinverband vorliegt, zeigt eine ähnliche Oberflächentextur wie die Sekundärspinelle. Hier ist auflichtmikroskopisch insofern eine Schwierigkeit gegeben, als die Poliertechnik vor allem bei der Routineschliffherstellung stärkere Oberflächenzerstörungen bewirkt. Erst eine meist zeitraubende sorgfältigere Anschliffpräparierung läßt dann bei Anwendung stärkerer Vergrößerungen Details, wie sie beim REM sofort erkannt werden, ablesen.
3. MF- bzw. M(F, Cr)-Überzüge auf Periklasen zeigen ebenfalls randlich beginnende Oktaederbildung mit höckerigen Innenbereichen, äquivalent zu den bisher beschriebenen Ausbildungsformen. Auch in diesem Fall ist es möglich, auflichtmikroskopisch den Nachweis für diese Ausbildung zu erbringen, jedoch nur an sehr wenigen Stellen eines Anschliffpräparates. Der Arbeitsaufwand für das Auffinden derartiger Stellen steht jedoch in keinem Verhältnis zu der erhaltenen Information, schon allein deshalb, weil mit dem REM für größere Bereiche eine rasche generelle Aussage möglich ist, die im Auflicht nicht erhalten werden kann.
4. Bei der Herstellung reiner Chromitsteine kommt es zur Entwicklung andersartiger Oberflächenformen an Chromitkristallen, und zwar bilden sich Streifen und Krater. Außerdem liegen die Silikaträger als Glasphasen in größeren Kratern angesammelt vor.
5. Periklas, der in basischen feuerfesten Steinen eine der Hauptkomponenten darstellt, zeigt eine signifikante Topographie in Form verrundeter Oberflächen. Diese Gestalt war schon aus dem Erscheinungsbild im Auflicht abzuleiten. Interessant ist jedoch, daß mit dem REM zusätzlich Wachstumsformen und feinste Krustenbildungen von Magnesiumferriten und Magnesiumaluminaten nachgewiesen werden können. Die beiden zuletzt genannten Spinellphasen liegen häufig in dendritenähnlichen oder strahligen Gebilden vor und können im Auflicht nur als hellere Umsäumungen um Periklase angesprochen werden.
6. Zusätze, wie etwa Aluminium- oder Zirkonträger, sind ebenfalls mit dem REM zu erfassen, zweckmäßigerweise erfolgt aber in derartigen Fällen eine Feinbereichsanalyse. Kleinkristalline Aluminiumverbindungen bilden Spinelle, die in der gegebenen Mineralparagenese weitgehend in Oktaedern auskristallisieren und im Unterschied zu den nierig-traubigen Formen der M(F, Cr)-Spinelle nur vereinzelt höckerige Oberflächen als Endphase der Fertigungskristallisation zeigen.
7. Schwierigkeiten bereiten bisher noch die Silikate, da sie offenbar keine spezifische Ausbildung im Raum aufweisen. Es ist selbst beim Vergleich mit auflichtmikroskopischen Bildern schwierig oder sogar unmöglich, eindeutige Zuordnungen vorzunehmen. Die in vielen Fällen als typisch anzusehenden hellen Partikel müssen zur exakten Bestimmung

mung einer Röntgenmikroanalyse unterzogen werden. Es läßt sich jedoch aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial ableiten, daß offensichtlich keine komplette räumliche Auffüllung der Zwickel zwischen den Periklasen durch Silikate, wie dies durch Auflichtbilder häufig dokumentiert wird, vorliegt.

8. Entmischungen, sowohl in Chromerzen als auch in Periklasen, konnten bisher mit dem REM nicht klar erfaßt werden. Hier muß man auf die Auflichtmikroskopie oder auf die Raster-Elektronen-Mikroskopie an Schlifften zurückgreifen. Entsprechende Untersuchungen werden derzeit durchgeführt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit dem REM ein wesentlich tieferer Einblick in den räumlichen Aufbau feuerfester basischer Steine ermöglicht wird und dadurch neue Überlegungen hinsichtlich der Reaktionsvorgänge während der Steinherstellung und auch beim Einsatz feuerfester basischer Produkte angestellt

werden können. Das REM wird allerdings das Auflichtmikroskop keinesfalls ablösen, sondern vielmehr eine unbedingt erforderliche Ergänzung bei weiteren intensiven Untersuchungen der Mikrostruktur keramischer Produkte sein.

Die vorliegende Arbeit soll den Anschluß der Auflichtmikroskopie zur Rasterelektronenmikroskopie erleichtern helfen. Sie ist als Beginn einer Reihe weiterer vergleichender Untersuchungen gedacht. Es erscheint auf Grund der erarbeiteten Unterlagen notwendig, diese Gegenüberstellung systematisch aufzubauen, um Erfahrungen, wie sie in der Auflichtmikroskopie allgemein geläufig sind, auch für die räumliche Betrachtungsweise zu sammeln.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. Peter Haubert für die Unterstützung bei der Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Ferner sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn – Bad Godesberg für die Bereitstellung des Rasterelektronenmikroskopes zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Ausgehend von einer Literaturübersicht über bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Rasterelektronenmikroskopie anorganischer Werkstoffe, wird die Notwendigkeit abgeleitet, einen Übergang von der schon allgemein eingeführten Auflichtmikroskopie zur räumlichen Beobachtung bei wesentlich verbesserter Schärfentiefe zu finden. Mit vorliegender Arbeit wird für den speziellen Bereich gebrannter feuerfester basischer Steine diese Brücke hergestellt. An einigen Proben gebrannter Magnesit-, chromerzhaltiger Magnesit- und Chromitsteine wurden vergleichende Untersuchungen durchgeführt, wobei markante Mikrobilder der Auflichtmikroskopie solchen des REM gegenübergestellt wurden. Es ist dabei der Versuch unternommen worden, diese Gegenüberstellung systematisch aufzubauen, um Erfahrungen über die Ausbildung und Verteilung einzelner Komponenten im Raum zu sammeln. Mit dieser ersten Arbeit konnte für Chromit, MA-, MF- bzw. M(F, Cr)-Spinelle eine

markante Oberflächenausbildung nachgewiesen werden, die sich von der signifikanten runden Ausbildung der Periklase deutlich unterscheidet. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß Details, die auflichtmikroskopisch nicht mehr erfaßbar sind, mit dem REM noch ganz deutlich sichtbar werden. Es ist versucht worden, typische räumliche Ausbildungsmerkmale mit Herstellungsbedingungen in Beziehung zu setzen. Aus den bisherigen Ergebnissen läßt sich ableiten, daß mit dem REM ein Instrument zur Verfügung steht, welches einen tieferen Einblick in Reaktionsvorgänge während der Herstellung und in Konsequenz auch während des Einsatzes feuerfester basischer Produkte ermöglichen wird, wobei neue Überlegungen und Erkenntnisse auf dem Feuerfestsektor zum Tragen kommen werden. Das REM wird die Auflichtmikroskopie nicht ablösen, wohl aber werden sich die beiden Verfahren wesentlich ergänzen.

Summary

Beginning with a literature survey on the papers presented on scanning electron microscopy of inorganic materials until today, the necessity is derived to find a transition from the already generally introduced reflected light microscopy to steric observation at a substantially improved depth of field. With this paper this connection is established for the special field of basic refractory brick. Comparative investigations were conducted with several samples of burned magnesite, chrome containing magnesite, and chromite brick, whereby typical photomicrographs of reflected light microscopy were com-

pared with those of scanning electron microscopy. It was hereby tried to systematically build up this comparison in order to gain experience on formation and distribution of the single components in space. With this investigation it was possible to prove typical surface development for chromite, MA-, MF-, and M(F, Cr)-spinel, which is significantly different from the rounded development of periclases. Additionally, it was found that details no longer discernible in reflected light microscopy can still be clearly visible by scanning electron microscopy. It was tried to correlate typical space development

characteristics with manufacturing conditions. From the results obtained until now it can be derived that with scanning electron microscopy there is an instrument available to gain deeper insight into the reaction mechanisms during manufacture, and, consequently, also during

service life of basic refractories, yielding new ideas and knowledge in the field of refractories in general. Scanning electron microscopy will not replace reflected light microscopy, both methods certainly will substantially supplement each other, however.

Résumé

En examinant la bibliographie des travaux effectués jusqu'à présent dans le domaine de la microscopie électronique à balayage des matériaux non organiques, on s'aperçoit de la nécessité de trouver une transition entre la microscopie en lumière réfléchie très généralement appliquée et l'observation dans l'espace comportant une amélioration sensible de la précision de vision en profondeur. Dans le présent travail, on a réalisé cette transition dans le domaine particulier des réfractaires basiques cuits. Des essais comparatifs ont été effectués sur quelques échantillons de briques cuites de magnésie, magnésie-chrome et chromite, et des micrographies caractéristiques prises au microscope à lumière réfléchie et au microscope électronique à balayage ont été comparées les unes aux autres. On a essayé de donner à cette comparaison un caractère systématique afin de recueillir des données sur la structure et la distribution dans l'espace des différents constituants. Dans ce premier travail, on a pu mettre en évidence

une structure superficielle particulière de la chromite, de la magnésie, du magnésioferrite ou du spinelle de magnésioferrite-chrome, qui se distingue nettement de la structure arrondie caractéristique des grains de périclase. De plus, on a établi que des détails qui ne peuvent plus être observés au microscope à lumière réfléchie, sont encore très nettement visibles au microscope électronique à balayage. On a tenté de mettre des caractéristiques de structure spatiale typiques, en relation avec les conditions de fabrication. D'après les résultats obtenus jusqu'à présent, on peut conclure que le microscope électronique à balayage est un instrument qui permet d'avoir une vision plus approfondie des réactions évoluant au cours de la fabrication et par conséquent aussi au cours de l'utilisation des réfractaires basiques, ce qui mènera à de nouvelles réflexions et connaissances dans le domaine des réfractaires. Le microscope électronique à balayage ne prendra pas la place du microscope à lumière réfléchie, ces deux procédés seront plutôt appelés à se compléter.

Literaturverzeichnis

1. Elias, H., ed.: *Stereology*; Springer-Verlag, Berlin (1967).
2. Dorfner, G., u. J. C. Russ: A System for Stereometric Analysis with the Scanning Electron Microscope; *Scanning Electron Microscopy (1970)*, Proceedings of the 3rd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 17.
3. White, E. W., et al.: Particle Size Distributions of Particulate Aluminas from Computer-Processed SEM Images; *Scanning Electron Microscopy (1970)*, Proceedings of the 3rd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 57-64.
4. Braggins, D. W., G. M. Gardner u. D. W. Gibbard: The Applications of Image Analysis Techniques to Scanning Electron Microscopy; *Scanning Electron Microscopy (1971)*, Proceedings of the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 393-400.
5. Malissa, H.: *Elektronenstrahl-Mikroanalyse*; Springer-Verlag, Wien/New York (1966).
6. Ogilvie, R. E.: Quantitative X-Ray Analysis with the Scanning Electron Microscope; *Scanning Electron Microscopy (1969)*, Proceedings of the 2nd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 21.
7. Russ, J. C., u. A. Kabaya: Use of a Nondispersive X-Ray Spectrometer on the Scanning Electron Microscope; *Scanning Electron Microscopy (1969)*, Proceedings of the 2nd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 57.
8. Sutfin, L. V., u. R. E. Ogilvie: A Comparison of X-Ray Analysis Techniques available for Scanning Electron Microscopes; *Scanning Electron Microscopy (1970)*, Proceedings of the 3rd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 17.
9. Bühler, H. E., S. Baumgartl, J. Dittmann u. P. L. Ryder: Über neue Anwendungsmöglichkeiten eines energiedispersiven Spektrometers an Mikrosonde und Raster-Elektronenmikroskop; *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 4/2 (1971)*, S. 51.
10. Johari, O.: SEM and Analytical Possibilities; *Scanning Electron Microscopy (1971)*, Proceedings of the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 529.
11. Kegel, B., K. Wehner u. H. Strauß: Röntgenmikroanalyse mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop. Ein Vergleich wellenlängendispersiver und energiedispersiver Spektrometer; *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 4/2 (1971)*, S. 23.
12. Ryder, P. L., u. S. Baumgartl: Leistungsmerkmale eines energiedispersiven Spektrometers an Rastermikroskop und Mikrosonde; *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 4/2 (1971)*, S. 33.
13. Russ, J. C.: The Application of Nuclear Diodes' EDAX-Systems in Geology, Metallurgy and Biology; *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 4/2 (1971)*, S. 93.
14. Russ, J. C.: Progress in the Design and Application of Energy Dispersion X-Ray Analyzers for the Sem; *Scanning Electron Microscopy (1971)*; Proceedings of

- the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 65.
15. Russ, J. C.: „ASTM-STIP“ **485**, 154 (1971).
 16. Christian, H., u. A. Woitscheck: Die Anwendung von Ionen-, Elektronen- und Röntgenstrahlen in der modernen Werkstoffuntersuchung; Der Maschinenschaden **45** (1972), H. 4, S. 151–159, herausgegeben von der Allianz Versicherungs-AG, München-Berlin, 1972.
 17. Gedcke, D. A.: „The Si (Li) X-ray energy analysis system: operating principles and performance“; X-Ray Spectrometry (1972), 1, S. 129–141.
 18. Krönert, W., u. P. Haubert: Möglichkeiten der Materialanalyse mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop an ff. Stoffen; Science of Ceramics **6** (1973), S. VI/1 bis VI/15.
 19. Lifshin, E., u. M. F. Ciccarelli: „Present Trends in X-Ray Analysis with the Sem“; Scanning Electron Microscopy (1973); Proceedings of the 6th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 89.
 20. Bomback, J. L.: Stereoscopic Techniques for Improved X-Ray Analysis of Rough SEM Specimens; *ibid.*, S. 97.
 21. Russ, J. C.: Microanalysis of thin Sections, Coatings and Rough Surfaces; *ibid.*, S. 113.
 22. Lebidzik, J., K. G. Burke, S. Troutmann, G. G. Johnson Jr. und E. W. White: New Methods for quantitative Characterization of Multiphase Particulate Materials Including Thickness Measurement; *ibid.*, S. 121.
 23. Yakowitz, H.: X-Ray Microanalysis in Scanning Electron Microscopy; Scanning Electron Microscopy (1974); Proceedings of the 7th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 1030.
 24. Krönert, W., u. P. Haubert: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen im System CaO-MgO-Cr₂O₃-SiO₂; Anwendung des energiedispersiven Systems zur Mikroanalyse; Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl., Bd. 5 (im Druck).
 25. Booker, G. R.: Electron Channelling Effects using the Sem; Scanning Electron Microscopy (1970); Proceedings of the 3rd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 489.
 26. Booker, G. R.: Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science; S. Amelinckx et al., ed., Amsterdam, North-Holland (1970), S. 613–653.
 27. Booker, G. R.: Applications of the SEM channelling pattern technique to material problems; Scanning Electron Microscopy (1971); Proceedings of the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 465–472.
 28. Booker, G. R., D. C. Joy, J. P. Spencer u. C. J. Humphreys: Imaging of Crystal Defects in the Sem; Scanning Electron Microscopy (1973); Proceedings of the 6th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 251.
 29. Coates, D. G.: Pseudo-Kikuchi Orientation Analysis in the Scanning Electron Microscope; Scanning Electron Microscopy (1969); Proceedings of the 2nd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 27–40.
 30. van Essen, C. G., u. E. M. Schulson: J. of Materials Science **4** (1969), S. 336.
 31. Humphreys, C. J., J. P. Spencer, R. J. Woolf, D. C. Joy, J. M. Titchmarch und G. R. Booker: Theory and Practice of Revealing Crystallographic Defects with the Sem by Means of Diffraction Contrast; Scanning Electron Microscopy (1972); Proceedings of the 5th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 205.
 32. Joy, D. C., u. G. R. Booker: Recent Developments in Electron Channelling Techniques; Scanning Electron Microscopy (1973); Proceedings of the 6th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 137.
 33. Newbury, D. E.: The Origin, Detection, and Uses of Electron Channelling Contrast; Scanning Electron Microscopy (1974); Proceedings of the 7th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 1048.
 34. Stickler, R., u. C. W. Hughes: Application of the SA-ECP Method to Deformation Studies; Scanning Electron Microscopy (1971); Proceedings of the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 473.
 35. McDonald, N. C., H. L. Marcus u. P. W. Palmberg: Microscopic Auger Electron Analysis of Fracture Surfaces; Scanning Electron Microscopy (1970); Proceedings of the 3rd Annual Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 27.
 36. McDonald, N. C.: Auger Electron Spectroscopy for Scanning Electron Microscopy; Scanning Electron Microscopy (1971); Proceedings of the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 89.
 37. Chang, C. C.: „Auger electron spectroscopy for Scanning Electron Microscopy“; Science **25** (1971), S. 53–79.
 38. Holm, R.: „Überlegungen zur Auger-Mikroanalyse aus der Sicht des Anwenders“; Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. **6** (1973), S. 147.
 39. Johari, O.: Total Material Characterization with the Scanning Electron Microscope; Scanning Electron Microscopy (1972); Proceedings of the 5th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 365–374.
 40. Johari, O.: „Umfassende Materialcharakterisierung mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop“; Microscopica Acta **75** (1973), S. 1–19.
 41. Scanning Electron Microscopy (1968); Proceedings of the 1st Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois.
 42. Scanning Electron Microscopy (1969); Proceedings of the 2nd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois.
 43. Scanning Electron Microscopy (1970); Proceedings of the 3rd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois.
 44. Scanning Electron Microscopy (1971); Proceedings of the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois.
 45. Scanning Electron Microscopy (1972); Proceedings of the 5th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois.
 46. Scanning Electron Microscopy (1973); Proceedings of the 6th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois.
 47. Thornton, P. R.: „Scanning Electron Microscopy – Applications to Materials and Device Science“; Barnes and Noble, Inc., New York (1968).
 48. Reimer, L., u. G. Pfefferkorn: Raster-Elektronen-Mikroskopie; Springer-Verlag (1973), Berlin - Heidelberg - New York.
 49. Pease, R. F. W.: Fundamentals of Scanning Electron Microscopy; Scanning Electron Microscopy (1971); Proceedings of the 4th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 11.

50. Mitsche, R.: Das Rasterelektronenmikroskop mit Mikrosonde – Anwendung in Forschung und Praxis des Montanwesens; Berg- und Hüttenm. Mh. **118** (1973), H. 11, S. 341–348.
51. Minkoff, I.: „Applications of the Scanning Electron Microscope in Materials Science“; J. Mater. Sci. **2** (1967), S. 388–394.
52. Wenzel, W., H. W. Gudenau u. W. G. Burchard: Über den Einsatz des Raster-Elektronen-Mikroskopes in der metallurgischen Forschung; Arch. f. d. Eisenhüttenw. (1971), H. 10, S. 681–684.
53. Johari, O.: Scanning Electron Microscopy in Metallurgy; Scanning Electron Microscopy (1968); Proceedings of the 1st Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 79.
54. Johari, O., I. Corvin, R. Dragen u. N. M. Parikh: Microstructures of Common Metals and Alloys as Observed by the Sem; Scanning Electron Microscopy (1969); Proceedings of the 2nd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 277.
55. White, E. W., u. R. Roy: Applications of the Sem to Ceramic Studies; Scanning Electron Microscopy (1968); Proceedings of the 1st Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 89.
56. Thornley, R. F. M., u. L. Cartz: „Direct Examination of Ceramic Surfaces with the Scanning Electron Microscope“; J. Amer. Ceram. Soc. **45** (1962), S. 425 bis 428.
57. Majumdar, A. J.: The application of scanning electron microscopy to textural studies; Proc. Brit. Ceram. Soc. (1972), Nr. 20, S. 43–69.
58. Legrand, Ch., u. P. Farges: Raster-Elektronen-Mikroskopie; Anwendung in der Keramik (La microscopie électronique par balayages; Application céramique); Bull. Soc. Franc. Céram. (1973), Nr. 98, S. 53–62.
59. Pruden, L. H., E. J. Korda u. J. P. Williams: „Characterization of Surface Topography with the Scanning Electron Microscope“; Amer. Ceram. Soc. Bull., **46** (1967), S. 750–755.
60. Koubek, F. J.: Microstructures of Melt Sprayed Oxide Ceramic Coatings as Observed by the Scanning Electron Microscope; Scanning Electron Microscopy (1970); Proceedings of the 3rd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 393.
61. Krönert, W., u. G. Rehfeld: „Beobachtungen von Kristallisations- und Rekristallisationserscheinungen in keramischen Materialien mit Hilfe des Raster-Elektronen-Mikroskops“; Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl., Bd. 2, Koll. Karlsruhe (1969).
62. Castle, J. E., u. C. G. Wood: „Examination of Porous Oxides Scales in the Sem“; Scanning Electron Microscopy (1968); Proceedings of the 1st Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 39.
63. Obst, K.-H., J. Stradtman u. W. Münchberg: „Der Einfluß des Nachbrennens auf die Reaktionsfähigkeit von Kalk“; Tonind.-Ztg. Keram. Rundsch., **92** (1968), S. 389–392.
64. Schwiete, H. E., L. W. Berens u. W. Krönert: „Über den Einfluß des Brenngrades auf den Gefügebau von Branntkalk“; Tonind.-Ztg. **92** (1968), S. 1–6.
65. Schwiete, H. E., u. G. Rehfeld: Gefügeuntersuchungen feuerfester Werkstoffe mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop; Ber. DKG **45** (1968), Nr. 7, S. 352–354.
66. Eades, J. L., u. Ph. A. Sandberg: Scanning Electron Microscope Study of Development and Distribution of Pore Space in Calcium Oxide; Scanning Electron Microscopy (1969); Proceedings of the 2nd Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 381.
67. von Gilbert u. J. D. Batchelor: Scanning electron microscopy of BOF refractories; Amer. Ceram. Soc. Bull. **50** (1971), S. 156–159.
68. Obst, K. H., W. Münchberg u. R. Blaschke: Elektronenoptische Methoden bei der Untersuchung des Restkohlenstoffes in feuerfesten basischen Steinen; Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. **4/1** (1971), S. 103, Verlag R. A. Remy, Münster (1973).
69. Obst, K. H., W. Münchberg, u. H. Malissa: Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) zur Untersuchung basischer feuerfester Stoffe; Applied Mineralogy – Technische Mineralogie, Springer-Verlag, Wien - New York (1972).
70. Marr, R. J., u. W. S. Treffner: Microstructure of periclase and carbon in BOF refractories“; Amer. Ceram. Soc. Bull. **51** (1972), Nr. 7, S. 582–587.
71. Trojer, F.: Die Herstellung reliefreier Anschliffe; Karinthin, Klagenfurt (1952), Folge 19, S. 147–169.
72. Schneiderhöhn, H.: Erzmikroskopisches Praktikum, Stuttgart; E. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Erwin Nägele), 1952.
73. Vanderwilt, J. W.: Improvements in the polishing ores; Econ. Geol. **23** (1928).
74. Freund, H.: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. I, Teil 2: „Allgemeines Instrumentarium der Auflichtmikroskopie“; Umschauverlag, Frankfurt am Main (1960), S. 179–180.
75. Görlich, H. K., u. E. Koerfer: Herstellung und Präparation von Stahl- und Metallschliffen für mikroskopische Beobachtungen in (74), S. 445–483.
76. Ramdohr, P., u. G. Rehwald: Die Auswahl der Untersuchungsproben und die Herstellung der Anschliffe in (74), S. 189–257.
77. King, A. G., u. K. Fuchs: Das Polieren poröser Materialien; J. Amer. Ceram. Soc. **50** (1967), Nr. 6, S. 328 und 329.
78. Barannik, Ju. P., u. Ju. M. Buki: Diamantschleifen von hochtonerdehaltigen und Magnesit-Chromit-Erzeugnissen; Ogneupory **35** (1970), Nr. 11, S. 56–58.
79. Rutter, F.: Präparation von Feuerfestmaterial zur Untersuchung im reflektierenden Licht; J. Brit. Ceram. Soc. **7** (1970), Nr. 3, S. 82–85.
80. Buchmayer, P., u. H. Vaupel: Erfahrungen bei der Herstellung keramographischer Anschliffe; Tonind.-Ztg. **94** (1970), Nr. 4, S. 142–148.
81. BASF; Merkblatt der Badischen Anilin & Soda Fabrik A. G.; 81368 (632), Sept. 1964 (2. Neubearbeitung).
82. Pfefferkorn, G. E.: Techniques for Non-Conductive Samples; Scanning Electron Microscopy (1973); Proc. of the 6th Annual Scanning Electron Microscope Symposium Chicago, Illinois, S. 751.
83. Österr. Patent 317 755 (1972); Verfahren zur Herstellung von Sintermagnesia.
84. Österr. Patent 158 208 (1932); Verfahren zur Herstellung von temperaturwechselbeständigen Magnesitsteinen.
85. Endell, K.: Gegen Temperaturänderungen unempfindliche Magnesitsteine; Stahl und Eisen **52** (1932), S. 759–764.
86. Trojer, F.: Mikroskopische Untersuchungen an einem temperaturwechselbeständigen Magnesitstein; Radex-Rundschau (1948), H. 5/6, S. 98–101.
87. Mörtl, G., N. Skalla, A. Weidner u. W. Zednicek: Chromerzhaltige Steine mit hoher mechanischer Festigkeit aus Simultansinter; Radex-Rundschau (1965), H. 4, S. 559–576.
88. Dt-OS 2044 289 (1970); Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Sintermaterials.

89. Papst, K., u. W. Zednicek: Basische Steine in Gefäßen von Vakuumentgasungsanlagen; *Tonind.-Ztg.* **95** (1971), Nr. 7, S. 199–206.
90. Konopicky, K., u. F. Trojer: Der chemische und mineralogische Aufbau der feuerfesten Magnesitmassen; *Radex-Rundschau* (1947), H. 1/2, S. 3–15.
91. Rigby, G. R., H. M. Richardson u. F. Ball: Mineralogical composition of magnesite bricks; *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **46** (1947), S. 313–329.
92. Tavasci, B.: Amerikanische feuerfeste Magnesit- und Chrommagnesitsteine (Refrattari magnesiaci e cromomagnesiaci americani); *Radex-Rundschau* (1949), H. 5, S. 177–181, und H. 7, S. 245–256.
93. Rait, J. R.: Basic refractories, Their chemistry and their performance; Illiffe & Sons Ltd. (1950).
94. Rigby, G. R.: The thin-section mineralogy of ceramic materials; *Brit. Ceram. research assoc.* (1953).
95. Insley, H., und van D. Fréchette: Microscopy of ceramics and cements; Academic Press, Inc., Publishers, New York, N. Y. (1955).
96. Beljankin, D. S., W. W. Lapin u. B. W. Iwanow: Technische Petrographie (deutsche Bearbeitung J. Winkler); Bauverlag GmbH., Wiesbaden, VEB-Verlag Technik Berlin (1960).
97. Harders, F., u. S. Kienow: Feuerfestkunde, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe; Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1960).
98. McDowell, J. S., R. K. Scott u. C. B. Clark: Übersicht über die mineralogische Zusammensetzung feuerfester Stoffe; *Refractories* **38** (1962), Nr. 12, S. 438 bis 456.
99. Trojer, F.: Die oxidischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte; E. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Stuttgart (1963).
100. Trojer, F.: Die Kristallkomponenten der gebrannten Magnesit- und Chrommagnesitsteine in H. Freund: „Handbuch der Mikroskopie in der Technik“, Band IV: Mikroskopie der Silikate, Teil 3: Mikroskopie in der Sintertechnik, insbesondere der keramischen und pulvermetallurgischen Produkte; Umschau-Verlag, Frankfurt am Main (1965), S. 173–197.
101. Kappmeyer, K. K.: The importance of microstructural considerations in the performance of steel plant refractories; in "Ceramic microstructures" von R. M. Fulrath und J. A. Pask; John Wiley & Sons, Inc., New York - London - Sidney (1968), Chapter 23, S. 522–558.
102. Zednicek, W.: Feuerfestes Material und Zement; *Radex-Rundschau* (1973), H. 2, S. 499–515.
103. Ricker, R. W., u. E. F. Osborn: Additional phase equilibrium data for the system CaO-MgO-SiO_2 ; *J. Amer. Ceram. Soc.* **37** (1954), S. 133–139.
104. Stephenson, I. M., u. J. White: Die Faktoren, die Mikrostruktur und Kornwachstum in Zweiphasen- (ein Festkörper und eine Flüssigkeit) und in Dreiphasensystemen (zwei Festkörper und eine Flüssigkeit) kontrollieren (Factors controlling microstructure and grain growth in two-phase (one solid and one liquid) and in three-phase (two solid and one liquid) systems); *Trans. Brit. Ceram. Soc. Vol.* **66** (1967), Nr. 9, S. 443–483.
105. Osborn, E. F., K. H. Gee, A. Muan, P. L. Roeder u. G. C. Ulmer: Phase equilibria in the systems: $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$; *Bull. Earth Miner. Sci. Sta., Pa. State Univ.* **85** (1969).
106. Biggar, G. M., u. M. J. O'Hara: Monticellite and forsterite crystalline solutions; *J. Amer. Ceram. Soc.* **52** (1969), S. 249–252.
107. Biggar, G. M., u. M. J. O'Hara: Melting of forsterite, monticellite, merwinite, spinel and periclase assemblages; *J. Amer. Ceram. Soc.* **53** (1970), S. 534–537.
108. Biggar, G. M., u. M. J. O'Hara: Retrograde solubility of periclase, forsterite and dicalciumsilicate; *J. Amer. Ceram. Soc.* **53** (1970), S. 538–540.
109. Hatfield, T., u. C. Richmond: Löslichkeit von Monticellit in Forsterit (The Solubility of Monticellite in Forsterite); *Trans. Brit. Ceram. Soc.* (1970), H. 3, S. 99–101.
110. Yang, H. Y.: New data on forsterite and monticellite solid solutions; *Amer. Mineral.* **58** (1973), S. 343–345.
111. Warner, R. D., u. W. C. Luth: Two-phase data for the join monticellite (CaMgSiO_4)-Forsterite (Mg_2SiO_4): Experimental results and numerical analysis; *Amer. Mineral.* **58** (1973), S. 998–1008.
112. Trojer, F.: Zur Kenntnis des Merwinits; *Radex-Rundschau* (1949), H. 1, S. 22–29.
113. Smulovic, K. I.: Stabilität von Merwinit im System $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$; *Doklady Akad. Nauk SSSR* (1969), Nr. 5, S. 1177–1179.
114. Chromy, S.: Kristalloptische Beziehungen zwischen den Modifikationen von Ca_2SiO_4 ; *Silikaty* **10** (1966), Nr. 4, S. 338–349.
115. Saalfeld, H.: Kristallchemie des Dikalziumsilikates Ca_2SiO_4 ; *Ber. Dt. Keram. Ges.* **44** (1967), Nr. 6, S. 279 bis 283.
116. Niesel, K., u. P. Thormann: Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dikalziumsilikats; *Tonind.-Ztg.* **91** (1967), Nr. 9, S. 362–369.
117. Schwiete, H. E., W. Krönert u. K. Deckert: Existenzbereich und Stabilisierung von Hochtemperaturmodifikationen des Dikalziumsilikates; *Zement-Kalk-Gips* (1968), S. 359–366.
118. Chromy, S.: Zur Umwandlung der Modifikationen beta-gamma des Dikalziumsilikates; *Zement-Kalk-Gips* (1970), Nr. 8, S. 382–389.
119. Niesel, K.: Der Einfluß des α'_L - und α'_H -Überganges auf die polymorphen Phasenfolgen und die Stabilisierung des Dicalciumsilikats; *Wissensch. Ber. Arb. BA für Materialprüf. Berlin* (1973), S. 117–120.
120. Trojer, F.: Einige Beobachtungen an Trikalziumsilikat und Trikalziumaluminat; *Radex-Rundschau* (1952), H. 6, S. 267–269.
121. Woermann, E., Th. Hahn und W. Eysel: Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Trikalziumsilikat;
1. Bericht Zement-Kalk-Gips (1963), S. 370–375;
2. Bericht Zement-Kalk-Gips (1967), S. 385–391;
3. Bericht Zement-Kalk-Gips (1968), S. 241–251;
4. Bericht Zement-Kalk-Gips (1969), S. 235–241;
5. Bericht Zement-Kalk-Gips (1969), S. 414–422.
122. Butt, J. M., W. W. Timaschew u. W. J. Kauschanski: Einfluß von Magnesiumoxid auf die Eigenschaften von Trikalziumsilikat; *Izvest Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1** (1965), Nr. 1, S. 1201–1206.
123. Ono, Y., T. Uno und T. Kanai: Synthesis of five polymorphic modifications of C_3S ; *Rev. Gen. Meeting Jap. Ceram. Eng. Assoc.* **19** (1965), S. 36–41.
124. Bigave, M., A. Guinier, C. Mazieres, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysel, Th. Hahn u. E. Woermann: Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions; *J. Amer. Ceram. Soc.* **50** (1967), S. 609–619.
125. Trojer, F., u. K. Konopicky: Die Kristallisationsformen von Magnesiumferrit bei Ausscheidung aus dem festen Zustand; *Radex-Rundschau* (1948), H. 7/8, S. 149–153.

126. Hansen, W. C., R. H. Bogue u. L. T. Brownmiller: Untersuchungen über das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$; J. Amer. Ceram. Soc. **50** (1928), S. 396.
127. Swayze, M. A.: A report on studies of the ternary System $\text{CaO-C}_5\text{A}_3\text{-C}_2\text{F}$, the quaternary system $\text{CaO-C}_5\text{A}_3\text{-C}_2\text{F-C}_2\text{S}$ and the quaternary system as modified by 5 percent magnesia; Amer. Journ. Sci. **254** (1946), S. 65–94.
128. Lister, D. H., u. F. P. Glasser: Phasenbeziehungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Eisenoxid}$; Trans. Brit. Ceram. Soc. **66** (1967), Nr. 7, S. 293–305.
129. de Saint Chamant, H.: Das Diagramm: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$; Silic. Ind. **37** (1969), Nr. 5, S. 151–156.
130. Chrabin, V. A., J. E. Wilandsky, E. D. Schulimowitsch u. V. A. Aroskin: Über die Wechselwirkung des $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; Refr. in Angew. Chem. Bd. **34** (1970), Nr. 2, S. 440 bis 442.
131. Rigby, G. R., G. H. B. Lovell u. A. T. Green: An investigation of chrome ores; Third report on refractory materials; The Iron & Steel Institute Spec. Rep. **32** (1946), S. 43–153.
132. Rigby, G. R., in A. T. Green u. G. H. Stewart: Spinels and their relation to chrome ores ceramics; A symposium published by the Brit. Ceram. Soc. Stoke-on-Trent (1953), S. 488 und 497.
133. Lynam, T. R., u. A. Nicholson: Petrological determination of suitability of chromite for chrome-magnesite bricks; Trans. Brit. Ceram. Soc. **56** (1957), S. 190 bis 199.
134. Trojer, F.: Einige mikroskopische Beobachtungen über das Verhalten von Chromit in feuerfesten Chrommagnetsteinen; Radex-Rundschau (1958), H. 3/4, S. 123–130.
135. Zednicek, W.: Mineralogische Untersuchungen von Chromerzen verschiedener Lagerstätten der Erde; 1. Teil: Bestimmung des Reflexionsvermögens, der Mikrohärtigkeit und der Gitterkonstanten; Radex-Rundschau (1969), H. 4, S. 650–680; 2. Teil: Untersuchung von vier regional unterschiedlichen Erzen, die verschiedenen Temperaturen unter oxydierenden und reduzierenden Bedingungen ausgesetzt waren; Radex-Rundschau (1969), H. 5, S. 693–728.
136. Treffner, W. S.: Behavior of chromite spinel as related to microstructure; J. Amer. Ceram. Soc. Vol. **44** (1969), Nr. 12, S. 583–591.
137. Skalla, N., u. F. Trojer: Über Beziehungen zwischen keramischen Grundvorgängen und dem Verschleiß von basischem Mauerwerk; Radex-Rundschau (1955), H. 5, S. 506–517.
138. Richmond, C.: Recent developments in research on basic refractories – 1; Refract. Journ. Sept. **1970**, S. 6–18.
139. White, J., u. C. Richmond: Recent developments in research on basic refractories – 2; Microstructural relationships in basic refractories; Refract. Journ. Nov. **1970**, S. 6–18.
140. Chesters, J. H.: Refractories, production and properties; Iron and steel institute London (1973).

Alphabetisches Autorenverzeichnis

<p>A</p> <p>Aroskin, V. A. 130</p> <p>B</p> <p>Ball, F. 91</p> <p>Barannik, J. P. 78</p> <p>Batchelor, J. D. 67</p> <p>Baumgartl, S. 9, 12</p> <p>Beljankin, D. S. 96</p> <p>Berens, L. W. 64</p> <p>Bigave, M. 124</p> <p>Biggar, G. M. 106, 107, 108</p> <p>Blaschke, R. 68</p> <p>Bogue, R. H. 126</p> <p>Bombach, J. L. 20</p> <p>Booker, G. R. 25, 26, 27, 28, 31, 32</p> <p>Braggins, D. W. 4</p> <p>Brownmiller, L. T. 126</p> <p>Buchmayer, P. 80</p> <p>Bühler, H. E. 9</p> <p>Buki, J. M. 78</p> <p>Burchard, W. G. 52</p> <p>Burke, K. G. 22</p> <p>Butt, J. M. 122</p> <p>C</p> <p>Cartz, L. 56</p> <p>Castle, J. E. 62</p> <p>de Saint Chamant, H. 129</p> <p>Chang, C. C. 37</p> <p>Chesters, J. H. 140</p> <p>Christian, H. 16</p> <p>Chromy, S. 114, 118</p> <p>Ciccarelli, M. F. 19</p> <p>Clark, C. B. 98</p> <p>Coates, D. G. 29</p> <p>Corvin, I. 54</p> <p>Chrabin, V. A. 130</p>	<p>D</p> <p>Deckert, K. 117</p> <p>Dittmann, S. 9</p> <p>McDonald, N. C. 35, 36</p> <p>Dorfler, G. 2</p> <p>McDowell, J. S. 98</p> <p>Dragen, R. 54</p> <p>E</p> <p>Eades, J. L. 66</p> <p>Elias, H. 1</p> <p>Endell, K. 85</p> <p>van Essen, C. G. 30</p> <p>Eysel, W. 121, 124</p> <p>F</p> <p>Farges, P. 58</p> <p>Fréchette, D. 95</p> <p>Freund, H. 74, 100</p> <p>Fuchs, K. 77</p> <p>Fulrath, R. M. 101</p> <p>G</p> <p>Gardner, G. M. 4</p> <p>Gedcke, D. A. 17</p> <p>Gee, K. H. 105</p> <p>Gibbard, D. W. 4</p> <p>von Gilbert 67</p> <p>Glasser, F. P. 128</p> <p>Görlich, H. K. 75</p> <p>Green, A. T. 131, 132</p> <p>Gudenau, H. W. 52</p> <p>Guinier, A. 124</p> <p>H</p> <p>Hahn, Th. 121, 124</p> <p>Hansen, W. C. 126</p> <p>O'Hara, M. J. 106, 107, 108</p>	<p>Harders, F. 97</p> <p>Hatfield, T. 109</p> <p>Haubert, P. 18, 24</p> <p>Holm, R. 38</p> <p>Hughes, C. W. 34</p> <p>Humphreys, C. J. 28, 31</p> <p>I</p> <p>Insley, H. 95</p> <p>Iwanow, B. W. 96</p> <p>J</p> <p>Johari, O. 10, 39, 40, 53, 54</p> <p>Johnson, G. G., Jr. 22</p> <p>Joy, D. C. 28, 31, 32</p> <p>K</p> <p>Kabaya, A. 7</p> <p>Kanai, T. 123</p> <p>Kappmeyer, K. K. 101</p> <p>Kauschanski, W. J. 122</p> <p>Kegel, B. 11</p> <p>Kienow, S. 97</p> <p>King, A. G. 77</p> <p>Koerfer, E. 75</p> <p>Konopicky, K. 90, 125</p> <p>Korda, E. J. 59</p> <p>Koubek, F. J. 60</p> <p>Krönert, W. 18, 24, 61, 64, 117</p> <p>L</p> <p>Lapin, W. W. 96</p> <p>Lebiedzik, J. 22</p> <p>Legrand, Ch. 58</p> <p>Lifshin, E. 19</p> <p>Lister, D. H. 128</p> <p>Lovell, G. H. B. 131</p> <p>Luth, W. C. 111</p> <p>Lynam, T. R. 133</p>
---	---	---

M		Reimer, L.	48	Thornley, R. F. M.	56
Majumdar, A. J.	57	Richardson, H. M.	91	Thornton, P. R.	47
Malissa, H.	5, 69	Richmond, C.	109, 138, 139	Timaschew, W. W.	122
Marcus, H. L.	35	Ricker, R. W.	103	Titchmarch, J. M.	31
Marr, R. J.	70	Rigby, G. R.	91, 94, 131, 132	Treffner, W. S.	70, 136
Mazieres, C.	124	Roeder, P. L.	105	Trojer, F.	71, 86, 90, 99, 100, 112, 120, 125, 134, 137
Minkoff, I.	51	Roy, R.	55	Troutmann, S.	22
Mitsche, R.	50	Russ, J. C.	2, 7, 13, 14, 15, 21		
Mörthl, G.	87	Rutter, F.	79	U	
Muan, A.	105	Ryder, P. L.	9, 12	Ulmer, G. C.	105
Münchberg, W.	63, 68, 69			Uno, T.	123
N		S		V	
Newbury, D. E.	33	Saalfeld, H.	115	Vanderwilt, J. W.	73
Nicholson, A.	133	Sandberg, Ph. A.	66	Vaupel, H.	80
Niesel, K.	116, 119	Scott, R. K.	98	W	
O		Skalla, N.	87, 137	Warner, R. D.	111
Obst, K. H.	63, 68, 69	Smulovic, K. I.	113	Wehner, K.	11
Ogilvie, R. E.	6, 8	Spencer, J. P.	28, 31	Weidner, A.	87
Ono, Y.	123	Sutfin, L. V.	8	Wenzel, W.	52
Osborn, E. F.	103, 105	Swayze, M. A.	127	White, E. W.	3, 22, 55
P		Sch		White, J.	104, 139
Palmberg, P. W.	35	Schneiderhöhn, H.	72	Wilandsky, J. E.	130
Papst, K.	89	Schulimowitsch, E. D.	130	Williams, J. P.	59
Parikh, N. M.	54	Schulson, E. M.	30	Woermann, E.	121, 124
Pask, J. A.	101	Schwiete, H. E.	64, 65, 117	Woitschek, A.	16
Pease, R. F. W.	49	St		Wood, C. G.	62
Pfefferkorn, G.	48, 82	Stephenson, I. M.	104	Woolf, R. J.	31
Pruden, L. H.	59	Stewart, G. H.	132	Y	
R		Stickler, R.	34	Yakowitz, H.	23
Rait, J. R.	93	Stradtman, J.	63	Yank, H. Y.	110
Ramdohr, P.	76	Strauß, H.	11	Yannaquis, N.	124
Regourd, M.	124	T		Z	
Rehfeld, G.	61, 65	Tavasci, B.	92	Zednicek, W.	87, 89, 102, 135
Rehwal, G.	76	Thormann, P.	116		

DK 666.768 : 669.184.23

DEC D 44/E 14

Temperung teergebundener magnesitischer Konvertersteine

Von F. Hubner, Linz und G. Zoglmeyr, Radenthein

In systematischen Temperversuchen wurde der Einfluß der Temperbedingungen — Aufheizgeschwindigkeit, Temperaturhöhe, Haltedauer, Ofenzug — sowie jener der Steinqualität — Sintersorte, Bindemittelmenge und -sorte und Herstellungsbedingungen — auf die Änderung der Prüfwerte teergebundener Konvertersteine untersucht.

Investigations on tempering of tarbonded BOF brick had been made to see the influence of the process variables — heating up rate, temperature, soaking time, gas pressure in the furnace — and brick quality — type of sinter material, type and amount of tar, manufacturing conditions — on the change of brick properties.

Etude, au cours d'essais systématiques de cuisson à basse température, de l'influence des conditions de cuisson — vitesse d'élévation de température, durée de maintien, pression des gaz dans le four — ainsi que de la qualité du réfractaire — type de mélange fritté, type et quantité de liant, conditions de fabrication — sur les variations des propriétés de briques de convertisseur à liant goudronné.

Mit der weltweiten Verbreitung des LD-Verfahrens, des bedeutendsten Sauerstoff-Aufblasverfahrens, hat gleichzeitig der teergebundene Konverterstein eine Renaissance erfahren. Ausschlaggebend waren nicht zuletzt die vorhandenen Produktionsanlagen für diesen Steintyp in Ländern mit Thomastahlerzeugung.

Ein nicht unerheblicher Einfluß ging auch von der Erfinderrfirma des LD-Verfahrens, der VÖEST Alpine AG, aus, als man im Werk Linz zur Ansicht kam, daß gebrannte Magnesitsteine aus dem damals nur verfügbaren eisenreichen Sinter durch geringe Temperaturwechselbeständigkeit nicht nur niedrige Haltbarkeiten erwarten ließen, sondern sich daraus auch Schwierigkeiten in der Schlackenführung ergeben könnten. Da sich aber in Thomaskonvertern teergebundene Dolomitsteine im allgemeinen zufriedenstellend verhielten, wurde ein derartiges Feuerfestmaterial auch für den LD-Prozeß als geeignet angesehen. Es wurde daher fast gleichzeitig mit der Inbetriebnahme des ersten LD-Werkes auch die Erzeugung teergebundener Steine aus kalkreichem Magnesit in Linz aufgenommen. In Ermangelung eines Sinterdolomites in Österreich wurde auf dieses Material (1) zurückgegriffen und nach guten Erfahrungen beim Neubau von LD-Anlagen wurden als Zustellmaterial teergebundene Magnesitsteine empfohlen.

Andererseits erzielte man im Werk Donawitz mit gebrannten Spezialmagnesitsteinen gute Resultate. Abplatzungen traten nicht auf (2). Die weitere Entwicklung auf dem gebrannten Sektor führte über Versuche im VÖEST-Alpine-Konzern zu den teerimprägnierten gebrannten Magnesitsteinen (3).

Seit der erstmaligen Verwendung eines teerhaltigen basischen Zustellungsmaterials durch S. G. Thomas im Jahre 1878 hatten sich an diesem Produkt in bezug auf Herstellung und Qualität entscheidende Veränderungen vollzogen. Über viele Jahre war es übliche Praxis, den Konverter zur Zustellung mit einer warmen Mischung aus Teer und Dolomit auszustampfen. Die Böden wurden hingegen gesondert in

Eisenformen vorgefertigt und bei Temperaturen bis zu 700 °C gebrannt (4–6). Die Herstellung von gepreßten Steinen hat bereits um 1880 begonnen, als es möglich wurde, Pressen mit der dafür erforderlichen Leistung zu erzeugen (4) (7). Eine Temperaturvorbehandlung teergebundener Steine vor deren Einbau analog zum Brennen von Konverterböden war bereits vereinzelt in den frühen Jahren des Thomasverfahrens ausgeführt worden (8). Es wurde auch vorgeschlagen, zur Erzielung einer hohen Festigkeit teergebundene Steine bei 800 °C vorzubrennen und anschließend in stark reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen von über 1350 °C nachzubrennen (9). Zur Anwendung kam weiters in geringem Umfang auch eine Verschmelzung bei Temperaturen von 500 bis 550 °C (10).

Über eine Temperung oder Vergütung im heute gebräuchlichen Temperaturbereich schreibt P. Metz (11) im Zusammenhang mit der Aufheizung von Thomaskonvertern. Er weist darauf hin, daß zur Begünstigung der Polymerisationsvorgänge ein langsames Aufheizen des Mauerwerkes im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C von Vorteil wäre. Dies könne jedoch wegen Einsturzgefahr des Mauerwerkes nicht durchgeführt werden, es sei denn, daß das Anwärmen der Steine vor dem Mauern mit nachträglicher Abkühlung erfolgen würde. Im gleichen Jahr erfolgte dann auch tatsächlich eine Patenterteilung über eine Temperaturvorbehandlung bei 150–350 °C (12), der rasch weitere folgten (13–19). Der darin angesprochene Temperaturbereich erstreckt sich auf 100–500 °C. Mit der produktionsmäßigen Temperung wurde in Europa im Jahre 1957 begonnen. Die Anfrage für die Aufstellung dieses ersten Ofenaggregates zur Temperung teergebundener Steine ging auf das Jahr 1955 zurück (20, 21).

Die polyfunktionale Wirkung des Bindemittels in teergebundenen Steinen wurde oft untersucht und besonders auf die Bedeutung von dessen Menge, Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften für die Steinprüfdaten und das Aufheizverhalten hingewiesen. Entscheidend für das betriebliche Verschleißverhalten sind jedoch

die Steineigenschaften nach dem Übergang des Teeres in die Koksphase. Vom Aufheizbeginn bis zu deren Bildung unterliegt der Stein einer Reihe von Veränderungen. Durch eine Temperung wird ein Teil derselben außerhalb des Konverters vorweggenommen. Laut Patentliteratur sollen über eine solche Temperaturvorbehandlung folgende Vorteile für den Stein erreicht werden:

1. Erhöhung der Hydratationsbeständigkeit bzw. Lagerbeständigkeit für Dolomitsteine (13–16).
2. Erhöhung der Festigkeit im Anlieferungszustand (14, 17).
3. Erhöhung der Warmdruckfestigkeit (18, 19). Abgesehen von diesen Veränderungen wird manchmal der Temperung auch eine haltbarkeitserhöhende Wirkung zugesprochen (22),

ohne daß in der Literatur entsprechende Untersuchungen oder Angaben darüber aufscheinen. Hingegen hat die Praxis bereits gezeigt, daß die Temperung eine Möglichkeit zur Verhinderung von Abplatzungen während der Aufheizung des Mauerwerkes darstellt. Es hat sich aber auch erwiesen, daß nur eine extrem hohe Aufheizgeschwindigkeit eine derartige Vorbehandlung erforderlich macht.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit systematischen Untersuchungen über die durch eine Temperaturvorbehandlung hervorgerufenen Veränderungen in den Eigenschaften der Steine und deren Verschleißverhalten in der Praxis.

1. Versuchsdurchführung

1.1 Ausgangsmaterialien

Tabelle 1

Durchschnittsanalysen der zur Steinerzeugung eingesetzten Sintersorten

Sintersorte	1	2
SiO ₂ , %	0,6	1,4
Fe ₂ O ₃ , %	4,5	3,9
CaO, %	26	2,0
MgO, %	68	92
Gesamtporosität, %	3–4	6–8

Für den überwiegenden Teil der Versuche kamen Steine aus Sintersorte 1 und Weichpechsorte WP 1 zum Einsatz.

Tabelle 2

Kenndaten der verwendeten Bindemittel

Bindemittelsorte	WP 1	WP 2
Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow, °C	15	45
Siedeanalyse, %		
Wasser	Spuren	Spuren
0–170 °C	0,0	0,0
170–270 °C	8,5	0,2
270–350 °C	16,5	8,2
Pechrückstand, % umger. auf KS 67 °C	74,7	91,2

Die angegebenen Bindemittelzusätze beziehen sich auf 100 % Sintereinsatz.

Die Verpressung der Steine erfolgte auf einer ölhdraulischen 1200-t-Drehtischpresse der VÖEST-Alpine AG mit automatischer Steinstape-

Tabelle 3

Zusammensetzung und Eigenschaftswerte der eingesetzten Steinsorten

Steinsorte	A				B	C
	1		2		1	2
Mischtemperatur, °C	110		110		110	150
Preßtemperatur, °C	20		20		100	100
Bindemittel	WP 1		WP 2		WP 1	WP 2
	5 %	6 %	5 %	6 %	5 %	5 %
Prüfdaten der grünen Steine						
ber. Raumgewicht, g/cm ³	3,06	3,06	3,03	2,98	3,09	3,02
KDF, N/mm ²	6	4	14	11	15	50
KDF, nach ASTM-Verkokung, N/mm ²	13	23	19	24	27	45

lung im Format 450 x 130 x 172/128 mm.

1.2 Temperung

Für die Temperung stand ein gasbeheizter Muffelofen mit Teergasumwälzung zur Ver-

fügung. Der Ofen wurde diskontinuierlich betrieben. Die Regelung der Aufheizgeschwindigkeit erfolgte über Zeitrelais und jene der Temperaturniveau mittels Thermostaten. Ein Besatz umfaßte 240 Steine, was einem Gesamtgewicht

TEMPERBEDINGUNGEN

Tabelle 4

Versuchsprogramm

s = schnelle Aufheizung (durchschnittlich 40 °C/h)

l = langsame Aufheizung (durchschnittlich 15,4 °C/h)

Nr.	Stein-sorte	Bindemittel		Temp. °C	Aufheizung		Halte-dauer/h	Gesamt-dauer/h	Ofenzug mm WS
		Sorte	Menge, %		s/l	Dauer/h			
1	A	WP 1	5	150	s	0,9	19,1	20	- 4
2	A	WP 1	5	200	s	1,8	18,1	20	- 4
3	A	WP 1	5	200	l	7	13	20	- 4
4	A	WP 1	5	250	s	3	17	20	- 4
5	A	WP 1	5	300	s	5	15	20	- 4
6	A	WP 1	5	350	s	7,5	12,5	20	- 4
7	A	WP 1	5	300	s	5	7	12	- 4
8	A	WP 1	5	300	s	5	11	16	- 4
9	A	WP 1	5	300	s	5	15	20	- 4
10	A	WP 1	5	300	s	5	19	24	- 4
11	A	WP 1	5	300	l	13	7	20	- 4
12	A	WP 1	5	300	l	13	11	24	- 4
13	A	WP 1	5	300	l	13	15	28	- 4
14	A	WP 1	5	300	l	13	19	32	- 4
15	A	WP 1	5	300	s	5	7	12	- 1
16	A	WP 1	5	300	s	5	19	24	- 1
17	A	WP 1	5	300	l	13	7	20	- 1
18	A	WP 1	5	300	l	13	19	32	- 1
19	A	WP 1	6	250	s	3	17	20	- 4
20	A	WP 1	6	300	s	5	15	20	- 4
21	A	WP 1	6	350	s	7,5	12,5	20	- 4
22	A	WP 2	5	250	s	3	17	20	- 4
23	A	WP 2	5	300	s	5	15	20	- 4
24	A	WP 2	5	350	s	7,5	12,5	20	- 4
25	A	WP 2	6	250	s	3	17	20	- 4
26	A	WP 2	6	300	s	5	15	20	- 4
27	A	WP 2	6	350	s	7,5	12,5	20	- 4
28	B	WP 1	5	300	s	5	19	24	- 4
29	C	WP 2	4,5	300	s	5	15	20	- 4
30	C	WP 2	5	300	s	5	15	20	- 4
31	C	WP 2	5,5	300	s	5	15	20	- 4
32	C	WP 2	5	300	s	5	19	24	- 4
33	C	WP 2	5	230	s	3	12-60	15-62	- 4
34	C	WP 2	5	300	s	5	12-60	17-65	- 4
35	C	WP 2	5	300	s	5	12-60	17-65	- 4

von 6,4 t entsprach. Die Steine wurden auf zwei Wagen in drei Etagen stehend mit seitlichem Abstand auf Lochplatten gesetzt. Der Ofen stand nur eine begrenzte Zeit zur Verfügung, so daß weitere, über das vorliegende Programm hinausgehende Versuche nicht durchgeführt werden konnten. An zahlreichen vorangegangenen Temperfahrten konnten die notwendigen Erfahrungen für einen gezielten Einsatz der Anlage für die hier berichteten Versuche gesammelt werden.

Die Steine wurden generell kalt in den 130 °C heißen Ofen eingefahren. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten, über die die Temperatur auf rund 100 °C abfiel, wurde mit der Aufheizung begonnen. Nach Temperende wurden die Wagen sofort aus dem Ofen ausgefahren.

1.3 Versuchsprogramm

Die vorhandene Temperanlage erlaubte eine Variationsmöglichkeit für Aufheizgeschwindigkeit, Tempertemperatur, Haltedauer und Ofenzug. Darauf basierend wurde das in Tab. 4 wiedergegebene Versuchsprogramm erstellt.

1.4 Untersuchung der Steine

Für jeden Temperversuch wurden von fünf Steinen im grünen Zustand Gewicht und Abmessungen bestimmt und daraus das Raumgewicht berechnet. Die Steine wurden einzeln gekennzeichnet und 24 Stunden nach erfolgter Temperung wieder abgemessen und gewogen. Weiters wurde an der kopfseitigen Hälfte die KDF (senkrecht zur Preßrichtung) ermittelt. Die KDF-Prüfung der grünen Steine erfolgte an weiteren fünf ganzen Steinen.

Die Probesteine befanden sich bei jeder Temperrfahrt an der gleichen Stelle in Ofenmitte.

Für die Zonenanalysen auf benzolextrahierbares und -unlösliches Bindemittel wurden jeweils die

Zonenproben von zwei Steinen (jeweils gleiche Position am Temperwagen je Temperrfahrt) vereinigt. Von jedem Stein wurde aus Steinmitte eine 50 mm starke Scheibe entnommen und diese in drei Zonenproben aufgeteilt.

Randzone:	46 Vol.-%
Zwischenzone:	31 Vol.-%
Kern:	22 Vol.-%

Nach Benzol-Extraktion der auf 0–10 mm aufgebrochenen Proben wurden diese getrocknet und nach Mahlung der Kohlenstoff über Verbrennungsanalyse bestimmt. Der Tempergrad wurde als Quotient von Kohlenstoffgehalt und der Summe von extrahierbarem Anteil und Kohlenstoffgehalt errechnet.

Neben den Prüfungen an ganzen bzw. halben Steinen wurden die üblichen Bestimmungen an Zylindern (50 x 50 mm) aus den grünen und getemperten Steinen im Ursprungszustand und nach ASTM-Verkokung (C 607–67) ausgeführt. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der Warmdruckfestigkeit nach einer Haltedauer der Zylinder von einer Stunde auf Prüftemperatur (250 bzw. 300 °C). Im Laufe der Untersuchungen wurden entsprechend den bis dahin gewonnenen Erkenntnissen neben Zylindern auch Steinscheiben mit einer Höhe von 100 mm zur Prüfdatenbestimmung herangezogen. Damit wurde dem zonaren Aufbau über den Steinquerschnitt Rechnung getragen.

1.5 Prüfung der Steine in der Praxis

Je Versuch wurden 192 getemperte Steine in zwei geschlossenen, versetzt angeordneten Feldern von je 8 x 12 Steinen im unmittelbaren Schlackenbereich bzw. darüber in einem 30-t-LD-Tiegel eingebaut. Die restliche Zustellung bestand jeweils aus den grünen Steinen der

Tabelle 5

Abscheidung von Vercrackungsprodukten
in Abhängigkeit von der Tempertemperatur für
Steinsorte A

Tempertemperatur, °C Abscheidungsform	150		200		250		300		350	
	Bl	Vk								
5 % WP 1	1	0	1	0	1	0	1	0	3	3
6 % WP 1	—	—	—	—	1	0	2	1	3	3
5 % WP 2	—	—	—	—	—	—	0	1	1	2
6 % WP 2	—	—	—	—	—	—	0	1	2	2

Bl = Bläschen

Vk = Verkrustung

Intensität im Auftreten: 1 gering
2 mittel
3 stark

gleichen Erzeugung. Nur die Steine aus den Temperversuchen Nr. 3 und 21 konnten wegen zu starker Hydratation bzw. Deformation nicht eingebaut werden. Das Verhalten der Ausmauerung wurde sowohl während der Aufheizung als auch über die gesamte Konverterreise beobachtet und beim Ausbrechen des Restmauerwerkes eine Verschleißskizze aufgenommen. Der durchschnittliche Verschleiß in der Schlackenzone betrug über den Zeitraum der Versuchseinbauten 0,75 mm/Charge.

2. Untersuchungsergebnisse

2.1 Aussehen der Steine

2.1.1 Abscheidung von Vercrackungsprodukten

Durch die Temperaturbehandlung kam es an den Steinoberflächen zur Abscheidung von Vercrackungsprodukten in zwei Erscheinungsformen. Und zwar kalottenförmige Bläschen bis zu einem Basisdurchmesser von maximal 12 mm und rund 0,5 mm starke Verkrustungen von flächenförmiger Ausdehnung. Das Auftreten beider Formen war auf die kopfseitige Steinhälfte beschränkt. Zusätzlich war die gesamte Steinoberfläche noch geringfügig mit einem leicht anhaftenden, pulverförmigen Vercrackungsprodukt bedeckt. Das Auftreten erstgenannter Abscheidungsformen wird in den Tabellen 5 und 6 in Abhängigkeit von den Temperbedingungen wiedergegeben.

Tabelle 6

Abscheidung von Vercrackungsprodukten in Abhängigkeit von der Haltedauer bei 300 °C (Steinsorte A, 5 % WP 1)

Aufheizung Abscheidungsform	schnell		langsam	
	Bl	Vk	Bl	Vk
Haltedauer, h				
7	1	0	0	0
11	1	0	1	0
15	2	0	1	2
19	2	1	1	2

Demnach traten bei 5 % WP 1 bereits ab einer Tempertemperatur von 150 °C Bläschen auf, deren Anzahl und Größe mit steigender Temperatur und Haltedauer zunahm. Verkrustungen waren ab 350 °C, bei 6 % WP 1 ab 300 °C zu beobachten. Bei WP 2 traten Verkrustungen ab 300 °C und Bläschenbildung ab 350 °C auf.

Da für die Bildung der Bläschen nicht nur das Vorhandensein einer flüssigen Phase, sondern auch deren Austritt aus der Steinoberfläche Voraussetzung ist, muß angenommen werden, daß ein Anteil des Bindemittels durch Gasdruck

vom Steininneren nach außen gedrückt wurde. Die höhere Porosität am Steinfuß reichte offensichtlich für einen freien Gasaustritt ohne Mitnahme von Bindemittel in flüssiger Form aus, bzw. konnte solches in den Randpartien des Steines noch selbst aufgenommen werden. Für den dichteren Kopfteil trafen diese Voraussetzungen aber nicht mehr zu, so daß es in diesem zur Bildung von Bläschen oder Verkrustungen kam.

Bei den höheren Bindemittelzusatzmengen kam es zu einer verstärkten Ausbildung von Bläschen und Verkrustungen, wie auch nach dem dargelegten Bildungsmechanismus zu erwarten war.

Zum Unterschied davon wird für die pulverförmige Abscheidung eine Bildung aus der Gasphase über Vercrackung angenommen.

2.1.2 Ribbildung

Generell trat bei allen Steinen mit einer Bindemittelzusatzmenge von 5 % – unabhängig von den angewandten Temperbedingungen – keine Ribbildung auf. Mit dem Übergang von 5 auf 6 % Bindemittel erfuhren jedoch Steine nach einer Temperung bei 300 °C Ribbildung. Das Auftreten der Risse erfolgte ausschließlich in Längsrichtung der Steine und bevorzugt an deren Ausstoßflächen, wobei die Häufigkeit in der kopfseitigen Hälfte höher war. Fallweise auftretende Haarrisie an den kopfseitigen Ausstoßflächen sind auf Grund ihrer maximalen Tiefe von 0,5 mm als ein Aufreißen der glatten und durch Mehl verschmierten Oberflächenschicht anzusehen.

Demnach steht das Auftreten bzw. Fehlen von Ribbildung in kausalem Zusammenhang mit der Bindemittelmenge und der Dichte des Steines. Hingegen scheint der im Temperaturbereich bis 350 °C erfolgende Bindemittelverlust bei den gegebenen Steinprüfdaten einen weniger großen Einfluß auf die Ribbildung bei der Temperung zu besitzen.

2.1.3 Hydratativer Angriff

Ein visuell feststellbarer hydratativer Angriff während der Temperung trat nur bei den Steinen der Sintersorte 1, die freien Kalk enthielt, und zwar nach schneller Aufheizung bei Tempertemperaturen von 150 und 200 °C, nach langsamer Aufheizung bis zu einer Tempertemperatur von 300 °C auf. Während im ersten Fall die Steine nur an freiliegenden gröberen Körnern weiße Ausblühungen von Calciumhydroxid aufwiesen, waren die bei 200 °C und alle nach langsamer Aufheizung getemperten Steine verstärkt oberflächlich angegriffen und Kanten sowie Ecken hatten ihre Festigkeit verloren.

Es konnte weiters festgestellt werden, daß Steine aus über drei Tagen gelagerten Mischungen aus Sintersorte 1 nicht mehr einer Tempe-

zung unterworfen werden konnten, da die während dieser Lagerzeit aufgenommene Feuchtigkeit auch unter günstigen Temperbedingungen zu Ribbildung und verstärkter oberflächlicher Hydratation der Steine führte.

2.2 Steinabmessungen

Die durch die Temperung bei Steinen der Sorte A hervorgerufenen Dimensionsänderungen waren in Längsrichtung, welche der Setzrichtung entsprach, am niedrigsten. In dieser Richtung betrug die Längenzunahme bei 5 % Bindemittel zwischen 0,13 und 0,43 %. Nur im Falle einer Tempertemperatur von 200 °C nahm die Steinlänge um 0,6 % zu.

Bei einer Zusatzmenge von 6 % WP 1 lag die Längenausdehnung in Setzrichtung wesentlich niedriger (max. 0,08 %), bzw. kam es zu einer Abnahme derselben. So zeigte sich bei einer Tempertemperatur von 250 °C neben einer starken Zunahme in Steinhöhe und -breite noch eine geringe Längenausdehnung in Setzrichtung. Mit zunehmender Temperatur kam es jedoch bei einer weiteren Ausdehnung über den Steinquerschnitt bereits zu einer Längenabnahme. Im Falle einer Tempertemperatur von 350 °C waren die Steine schon mit freiem Auge als deformiert anzusprechen. Demgegenüber wiesen Steine mit 6 % WP 2 keine Deformation auf.

Das Zusammensinken der Steine steht in Zusammenhang mit deren Warmdruckfestigkeit, die bekanntlich von Bindemittelsorte und -menge bei gegebenem Sintermaterial und Kornaufbau bestimmt wird.

Für die Steine der Sorte A ergab sich unabhängig von Pechsorte und -menge, daß die Ausdehnung in der Breite (Preßrichtung) am Steinfuß (B 2) bei einer Tempertemperatur bis 200 °C größer war als am Kopfteil (B 1) und in der Höhe des gesamten Steines. Hingegen kam es bei höheren Temperaturen in Steinhöhe und -breite (B 1) zu einer stärkeren Ausdehnung. Für ersten Fall sehen wir die Last der Steinmasse als Ursache der stärkeren Ausdehnung für B 2 gegenüber B 1 an, im zweiten Fall die höhere Dichte am Steinkopf (23).

Steine der Sorte C zeigten demgegenüber nach einer Temperung bei 300 °C eine Abnahme in der Längsrichtung und über die Höhe, die maximal 0,1 % betrug. In der Preßrichtung wurde bis zu 24 Stunden Haltedauer eine geringfügige Zunahme, danach eine Abnahme registriert. Der Gewichtsverlust nach einer Temperung über 60 Stunden betrug rund 0,25 % und die Änderung im berechneten Raumgewicht 0,01 g/cm³.

2.3 Volumen, Gewicht, Raumgewicht

2.3.1 Einfluß der Tempertemperatur

Die Änderung von Steinvolumen und Raumgewicht mit der Tempertemperatur (Abb. 1) zeigt

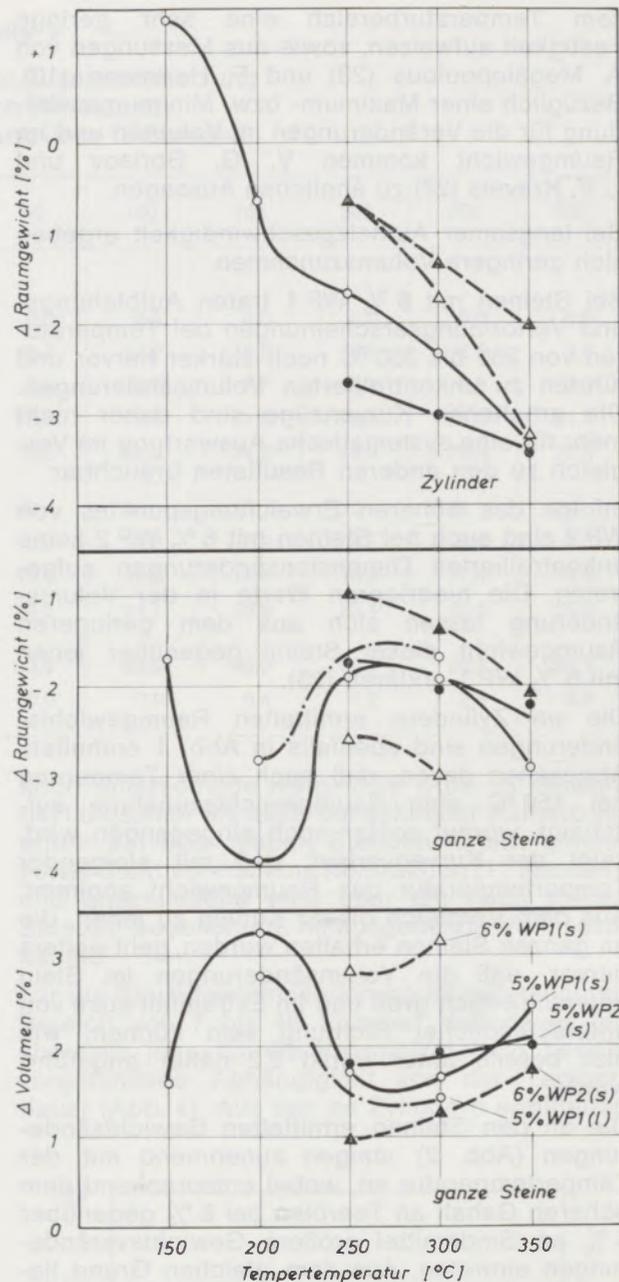


Abb. 1

Einfluß der Tempertemperatur auf die Änderung von Volumen und Raumgewicht (Steinsorte A)

s schnelle Aufheizung
l langsame Aufheizung

nach den Messungen am ganzen Stein einen S-förmigen Verlauf, der für das Steinvolumen bei 200 °C ein Maximum und zwischen 200 und 300 °C den Tiefstwert aufweist; darüber steigt die Volumsänderung wieder an. Eine Erklärung für eine derartige Abhängigkeit wird in folgenden Punkten gesehen. Die bei 200 °C getemperten Steine weisen im Vergleich zu jenen aus allen anderen Temperversuchen dieser Reihe (5 % WP 1) die stärksten Dimensionszunahmen auf. Dies erklärt sich daraus, daß die Steine in die-

sem Temperaturbereich eine sehr geringe Festigkeit aufweisen, sowie aus Messungen von A. Megalopoulos (23) und F. Hartmann (10). Bezüglich einer Maximum- bzw. Minimausbildung für die Veränderungen im Volumen und im Raumgewicht kommen V. G. Borisov und L. V. Kravets (24) zu ähnlichen Aussagen.

Bei langsamer Aufheizgeschwindigkeit ergeben sich geringere Volumszunahmen.

Bei Steinen mit 6 % WP 1 traten Aufblähungs- und Verformungserscheinungen bei Temperaturen von 250 bis 350 °C noch stärker hervor und führten zu unkontrollierten Volumsänderungen. Die erhaltenen Kurvenzüge sind daher nicht mehr für eine systematische Auswertung im Vergleich zu den anderen Resultaten brauchbar.

Infolge des höheren Erweichungspunktes von WP 2 sind auch bei Steinen mit 6 % WP 2 keine unkontrollierten Dimensionsänderungen aufgetreten. Die niedrigeren Werte in der Volumsänderung lassen sich aus dem geringeren Raumgewicht dieser Steine gegenüber jenen mit 5 % WP 1 erklären (23).

Die an Zylindern ermittelten Raumgewichtsänderungen sind ebenfalls in Abb. 1 enthalten. Abgesehen davon, daß nach einer Temperung bei 150 °C eine Raumgewichtszunahme aufscheint, worauf später noch eingegangen wird, zeigt der Kurvenverlauf, daß mit steigender Tempertemperatur das Raumgewicht abnimmt. Aus dem Vergleich dieser Kurven zu jenen, die an ganzen Steinen erhalten wurden, geht weiters hervor, daß die Volumsänderungen im Stein unterschiedlich groß und im Extremfall auch von unterschiedlicher Richtung sein können, wie dies bereits unter Punkt 2.2 näher angeführt wurde.

Die an den Steinen ermittelten Gewichtsänderungen (Abb. 2) steigen zunehmend mit der Tempertemperatur an, wobei entsprechend dem höheren Gehalt an Teerölen bei 6 % gegenüber 5 % an Bindemittel größere Gewichtsveränderungen eintreten. Aus dem gleichen Grund liegen die Gewichtsveränderungen für WP 2 niedriger als für WP 1, ebenso bei langsamer Aufheizung infolge der kürzeren Haltedauer auf der jeweiligen Tempertemperatur.

Mit WP 1 wurden zusätzlich Erhitzungsversuche ausgeführt, um zu sehen, welche Gewichtsveränderungen das Bindemittel allein unter Temperatureinwirkung erfährt. Dazu wurden jeweils 500 g WP 1 in einem Stahlgefäß 15 Stunden auf den angegebenen Temperaturen gehalten. Der Schraubdeckel des Gefäßes besaß in der Mitte eine Öffnung (ϕ 8 mm), durch die ein Thermometer (ϕ 6 mm) führte.

Die an Tabelle 7 wiedergegebenen Analysen zeigen im wesentlichen, daß ein Bindemittelverlust ab 150 °C eintritt. Ab dieser Temperatur nimmt auch der Anteil an den Fraktionen 200–250 °C und 250–300 °C stetig ab, während

der Anteil 300–350 °C, der Pechrückstand und das Benzolunlösliche im Teer infolge Verharzung zunehmen. Der Gehalt an Benzolunlöslichem im Pechrückstand bleibt hingegen kon-

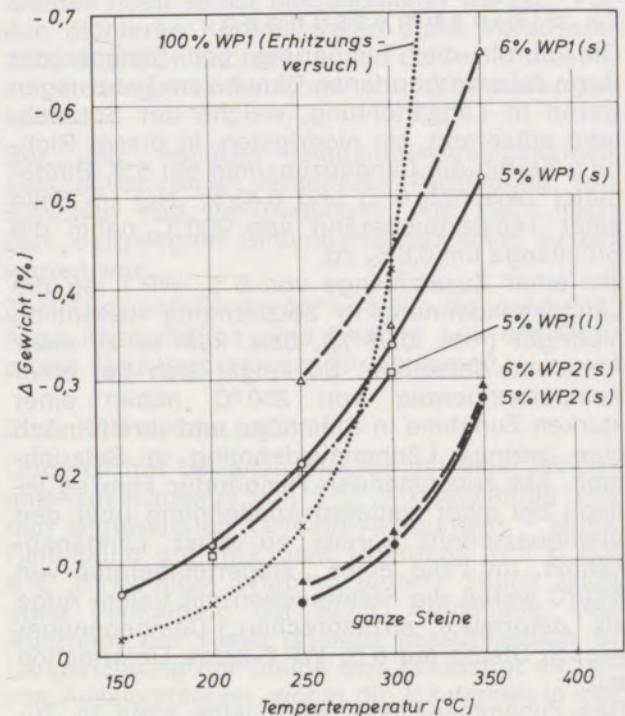


Abb. 2

Einfluß der Tempertemperatur auf die Gewichtsänderung (Steinsorte A)

s schnelle Aufheizung
l langsame Aufheizung

stant, was bedeutet, daß die Bildung größerer Moleküleinheiten aus Substanzen der Fraktion 300–350 °C, nicht aber aus dem Pechrückstand selbst erfolgt. Diese gebildeten Kondensationsprodukte haben weiters ein höheres H/C-Verhältnis gegenüber dem Benzolunlöslichen im Pechrückstand, so daß dadurch der Kohlenstoffgehalt im Benzolunlöslichen vom Teer sinkt.

Würden bei der Temperung die gleichen Vorgänge am Bindemittel im Stein wie im Erhitzungsversuch ablaufen – was jedoch, wie später gezeigt wird, nicht ganz der Fall ist –, käme es zu einer Senkung der flüchtigen Bestandteile bis 300 °C sowie zu einer Zunahme in der Fraktion 300–350 °C und im Pechrückstand. Der Kohlenstoffgehalt im Benzolunlöslichen, bezogen auf die Ausgangsteermenge, stieg nach der 15stündigen Erhitzung bei 300 °C geringfügig, nämlich um rund 1 abs.-%. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Gewichtsverlust beim Erhitzen in diesem Versuch 8,8 % betrug.

In Abb. 2 ist zu den Kurven für den Gewichtsverlust der Steine durch Temperung auch die Gewichtsverlust-Kurve für WP 1 im Erhitzungsversuch (Tab. 7), umgerechnet auf das Stein-

Tabelle 7

Veränderungen in der Zusammensetzung
von Weichpech WP 1 durch
Temperatureinwirkung über 15 Stunden

Temperatur, °C	20	50	100	150	200	250	300
Siedeanalyse							
0–200 °C, %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
200–300 °C, %	14,6	15,7	17,2	16,9	14,9	12,6	5,5
300–350 °C, %	8,6	8,5	6,7	7,7	8,8	8,8	9,3
Pechrückstand, %	76,4	75,5	75,5	74,5	75,8	78,2	84,7
Pechrückstand, % (Gew.-Verl. O)	76,4	75,5	75,5	74,2	74,9	75,9	77,3
Erweichungspunkt vom Rückstand nach K. S., °C	69	67	66	70	70	68	70
Dest.-Verlust, %	0,4	0,3	0,6	0,9	0,5	0,4	0,5
Benzol-Unlösliches im Teer, %	15,9	16,6	16,2	17,6	16,9	17,4	19,3
im Pechrückstand, %	26,4	24,5	24,1	26,9	25,4	23,6	26,0
Kohlenstoff im Benzol-Unlös. vom Teer, %	93,6	93,5	93,9	93,0	92,7	92,7	91,1
Gewichtsverlust beim Erhitzen, %	—	0,0	0,0	0,4	1,2	2,9	8,8

gewicht, eingetragen. Vergleicht man letztere mit jener für Steine mit 5 % WP 1, zeigt sich bis zum Schnittpunkt der beiden Kurven (rund 280 °C) ein geringerer, darüber hinaus aber ein höherer Gewichtsverlust im Erhitzungsversuch. Dies bedeutet andererseits, daß vom Stein im Vergleich zum WP 1 im Erhitzungsversuch vorerst mehr Bindemittel abgegeben wird (Verdunstung, Bläschenbildung), oberhalb rund 280 °C jedoch weniger, was auf eine Abscheidung von Ver crackungsprodukten im Steinrandbereich über Sekundärpyrolyse hinweist.

2.3.2 Einfluß der Haltedauer

Untersucht wurden in dieser Serie ausschließlich Steine der Sorte A mit einer Zusatzmenge von 5 % WP 1. An den Temperbedingungen wurden die Aufheizgeschwindigkeit und der Ofenzug (– 1 bzw. – 4 mm WS) bei konstanter Gesamttemperdauer und Tempertemperatur von 300 °C variiert.

Die Gewichtsverluste durch die Temperung (Abb. 3) zeigen innerhalb 7–19 Stunden Haltedauer nur geringfügige, statistisch jedoch nicht gesicherte Veränderungen, da die Variationsbreite der Gewichtsverluste in der Größenordnung des Einflusses der Unterschiede ($\pm 5^\circ\text{C}$) in den Tempertemperaturen der einzelnen Versuche liegt.

Die einzig mögliche Aussage geht dahin, daß die registrierbaren Gewichtsabnahmen zum überwiegenden Teil während der Aufheizung und innerhalb der ersten sieben Stunden auf der Tempertemperatur erfolgen.

Demgegenüber wurden bezüglich der Volumsänderung im Bereich von 7 bis 19 Stunden

noch Unterschiede festgestellt (Abb. 4). Sowohl bei langsamer als auch bei schneller Aufheizung erfuhren ein über sieben Stunden hinaus getemperter Stein vorerst eine Kontraktion (11 Stunden) und anschließend eine über die nach sieben Stunden beobachtete hinausgehende Volumszunahme.

Für die Raumgewichtsänderung im untersuchten Bereich von 7 bis 19 Stunden Haltedauer gilt ebenfalls jene für die Volumsänderung bereits vorgefundene Abhängigkeit von der Tempertemperatur (Abb. 4). Aus den an Zylindern ermittelten

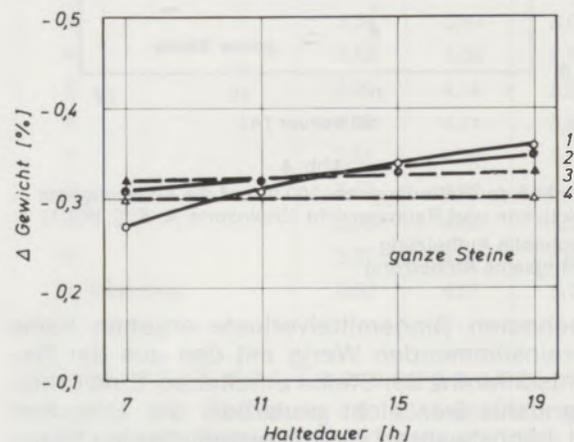


Abb. 3

Einfluß der Haltedauer bei 300 °C auf die
Gewichtsänderung (Steinsorte A, 5 % WP 1)

- 1 schnelle Aufheizung, – 4 mm Zug
- 2 langsame Aufheizung, – 4 mm Zug
- 3 schnelle Aufheizung, – 1 mm Zug
- 4 langsame Aufheizung, – 1 mm Zug

Werten ergibt sich von 7 bis 19 Stunden Tempordauer eine kontinuierliche Abnahme im Raumgewicht.

2.4 Verlust an Bindemittel

Die aus den Zonenproben auf Benzollösliches und -unlösliches über den Steinquerschnitt

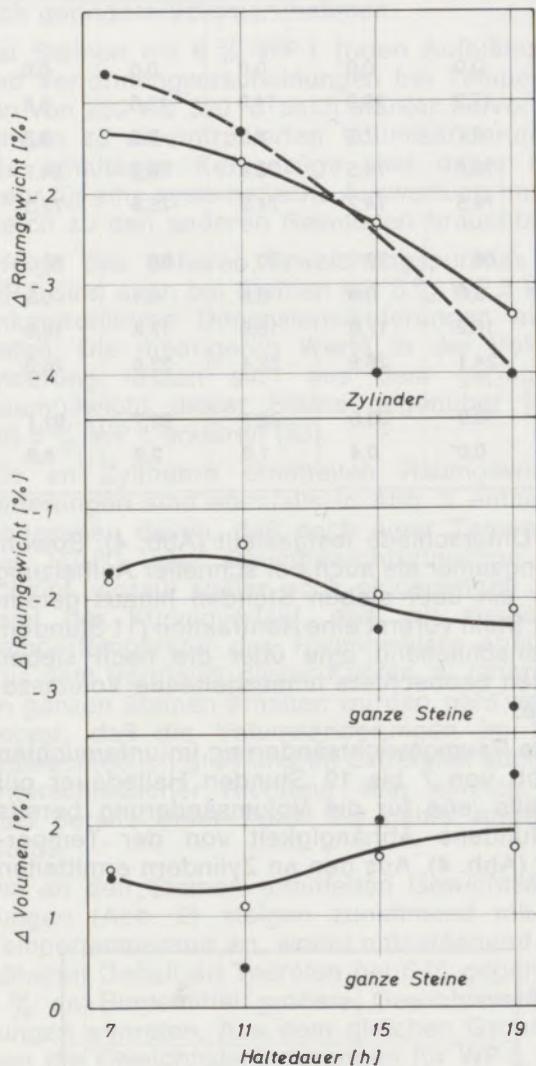


Abb. 4

Einfluß der Haltedauer bei 300 °C auf die Änderung von Volumen und Raumgewicht (Steinsorte A, 5 % WP 1)

- schnelle Aufheizung
- langsame Aufheizung

errechneten Bindemittelverluste ergeben keine übereinstimmenden Werte mit den aus der Gewichts-differenz der Steine erhaltenen. Eine Erklärung dafür war nicht eruierbar; die Ursachen sind höchstwahrscheinlich systematischer Natur.

2.4.1 Einfluß der Tempertemperatur

Für den Bindemittelverlust in Abhängigkeit von der Tempertemperatur zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten über den Steinquerschnitt (Abb. 5). Für den Steinkern ergibt sich

ein progressiver Bindemittelverlust mit steigender Temperatur. Auch der Randbereich verliert Bindemittelanteile, jedoch wird deren Verlust ab 200–220 °C durch Bindemittelerhalt aus dem Steininneren überkompensiert. Dieser Nachschub erfolgt auf Grund der Beobachtungen über das Auftreten von Ver-crackungsprodukten sowohl in flüssiger Form, bei höherer Temperatur jedoch auch über Sekundärpyrolyse, die nach Untersuchungen von A. Megalopoulos (23) ab rd. 200 °C wirksam wird. Die dabei ab-geschiedenen Bindemittelanteile sind auf Grund des stärkeren Anstieges des Tempergrades in der Randzone gegenüber den anderen Zonen-bereichen im Steininneren von solchem Aufbau, daß sie zu einer Erhöhung des Benzolun-löslichen führen.

Die zwischen Steinrandzone und -kern gelegene Zwischenzone verhält sich bis rund 220 °C wie der Steinkern. Ab dieser Temperatur bleibt der Anstieg im Bindemittelverlust gegenüber jenem des Kernes zurück, da mehr Bindemittel vom

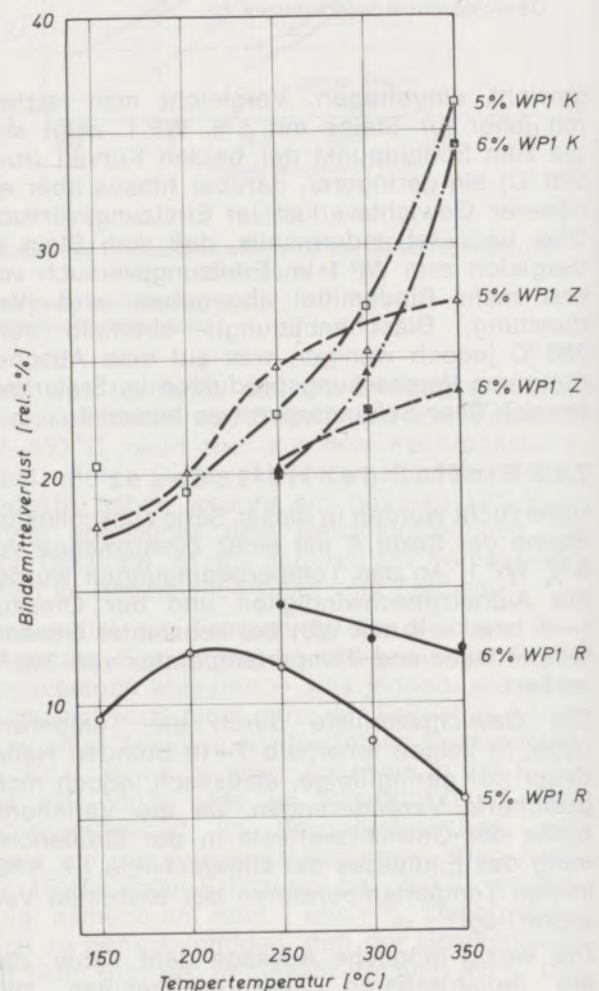


Abb. 5

Einfluß der Tempertemperatur auf den Bindemittelverlust (Steinsorte A, schnelle Aufheizung)

- R Randzone
- Z Zwischenzone
- K Kern

Steininneren erhalten wird. Bei 5 % WP 1 beträgt z. B. die Zunahme im Bindemittelverlust für die Temperaturspanne von 250 auf 300 °C im Steinkern 13,5 %, hingegen in der Zwischenzone nur 2,9 %. Wie aus Abb. 5 weiters hervorgeht, liegt bereits bei einer Temperaturbehandlung von 150 °C ein beträchtlicher Bindemittelverlust vor, was mit dem Austreten von flüssigem Bindemittel aus dem Stein zu erklären ist. Die Voraussetzungen für eine derartige Bindemittelwanderung sind in zwei Ursachen zu sehen. Der zur Steinherstellung eingesetzte Sinter besitzt mit 3–4 % eine sehr niedrige Gesamtporosität und ist daher nur in geringem Ausmaß befähigt Bindemittelanteile aufzusaugen. Die vorhandene Möglichkeit dazu wird noch zusätzlich durch eine relativ niedrige Mischtemperatur nicht voll ausgenützt. Das zugesetzte Weichpech liegt demnach fast zur Gänze als Intergranularbindemittel vor, was in Verbindung mit der geringen Steinporosität eine große Mobilität für dasselbe ergibt. Da bei der Temperaturbehandlung nach Erreichen einer entsprechenden Viskosität nur eine sehr geringe Teerölmenge von den Sinterkörnern aufgenommen wird, verbleibt auch dann noch eine relativ hohe Intergranularbindemittelmenge. Von dieser wird nach den vorliegenden Beobachtungen ein Teil aus dem Stein herausgedrückt. Die an Zylindern – entnommen aus Randnähe der Steine – bei 150 °C Tempertemperatur ermittelte Verringerung der Wasseraufnahme gegenüber dem grünen Stein ist eine Bestätigung für das vom Steinzentrum in den Steinrandbereich und darüber hinaus nach außen gedrückte Bindemittel.

Bei einem Bindemittelzusatz von 6 % liegen völlig analoge Verhältnisse vor (Abb. 5). Der Bindemittelverlust von Kern und Zwischenzone ist zwar gegenüber den Steinen mit 5 % WP 1 geringer, durch den höheren Wert in der Randzone, die volumsmäßig den größten Teil des Steinquerschnittes einnimmt, ergibt sich jedoch in der Gesamtheit ein höherer Bindemittelverlust. Die erhaltenen Aussagen gelten jedoch offensichtlich nur für Steine nach den angewandten Produktionsbedingungen. Wie in Tabelle 8 gezeigt wird, ändert sich der Bindemittelverlust bereits deutlich unter anderen Voraussetzungen.

Tabelle 8

Bindemittelverlust durch Temperung in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen (5 % WP 1)

Steinsorte	Bindemittelverlust, abs.-%		
	Randzone	Zwischenzone	Kern
A	0,48	1,22	1,33
B	0,24	0,60	0,84

Der Vergleich der Steine A und B nach einer

Temperung bei 300 °C ergibt einen etwa doppelt so hohen Bindemittelverlust für die kalt verpreßten Steine A, was darauf hinweist, daß mehr Bindemittel bei der Warmverpressung und weiteren Lagerung der Steine vom Sinter aufgesaugt wird als bei den kalt verpreßten Steinen. Dadurch wird die intergranulare Bindemittelmenge im Stein gesenkt und bei der Temperung weniger Bindemittel vom Kern in den Randbereich bzw. von diesem nach außen hin abgegeben. Als Folge davon wiesen die Steine B auch keine Bläschenabsonderung auf.

Den bisherigen Ausführungen zufolge führte der Tempervorgang zu einer beträchtlichen Verschiebung des Bindemittelgehaltes über den Steinquerschnitt, deren Ausmaß von den Herstellungsbedingungen sowie von Bindemittelsorte und -menge abhängig ist. Auch hatte sich ein Einfluß der Sintersorte ergeben. Für Steine der Sorte C mit 4, 5 und 6 % WP 2 wurde weiters die Bindemittelverteilung in Längsrichtung nach einer Temperung bei 300 °C untersucht. Die Zonenanalysen auf Pechglühverlust in Steinmitte erbrachten die in Tabelle 9 enthaltenen Ergebnisse, denen zufolge bei 6 % WP 2 ein Absinken des Bindemittels im Stein erfolgte. Bei 5 und 4 % WP 2 treten hingegen bloß die üblichen Schwankungen auf, das Bindemittel wandert jedoch nicht durch die Schwerkraft in Richtung Steinfuß.

Tabelle 9

Zonenanalyse getemperter Steine in Setzrichtung auf Pechglühverlust

Zone Nr.	Zusatzmenge an WP 2, %		
	4,0	5,0	6,0
1 (Steinkopf)	3,56	4,14	4,93
2	3,38	3,81	4,88
3	3,39	3,83	5,05
4	3,42	4,06	5,03
5	3,28	4,14	5,25
6	3,25	4,21	5,32
7	3,37	4,30	5,08
8	3,43	4,22	5,14
9	3,36	4,08	5,31
10	3,37	4,06	5,66
11 (Steinfuß)	3,50	4,27	5,72

2.4.2 Einfluß der Tempordauer

Aus den in Abbildung 6 für Steinsorte A ersichtlichen Kurven geht hervor, daß der Bindemittelverlust bei 300 °C oberhalb einer Haltedauer von 15 Stunden wesentlich geringere Veränderungen als zwischen 7 und 15 Stunden erfährt. Bei langsamem Aufheizschema und damit längerer Gesamttemperzeit wurde ein analoger Kurvenverlauf zu höheren Werten hin verschoben erhalten.

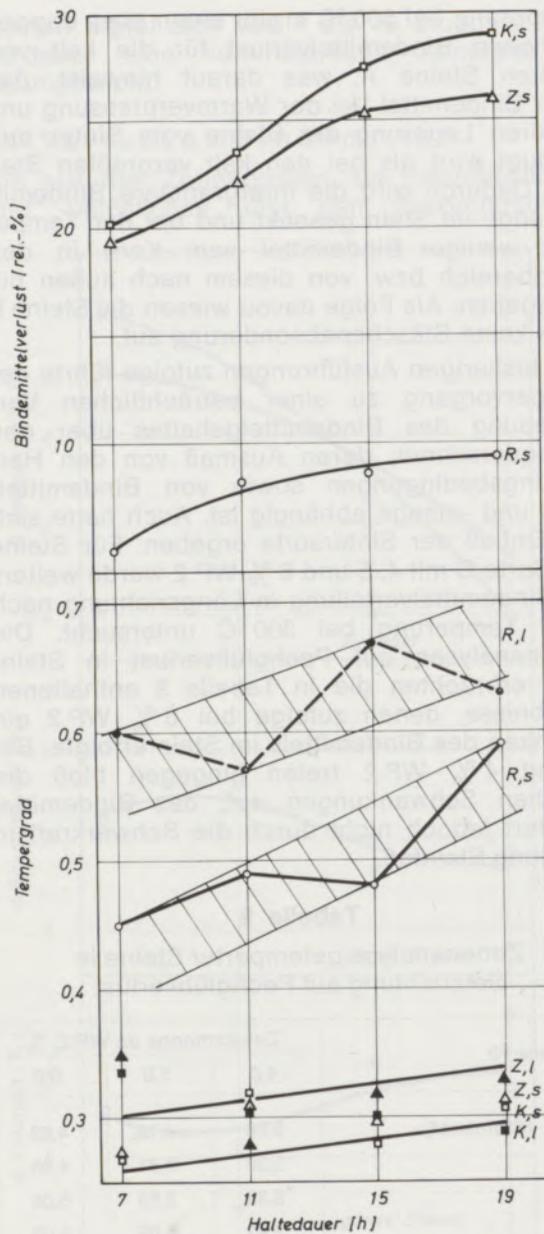


Abb. 6

Einfluß der Haltedauer bei 300 °C auf Bindemittelverlust und Tempergrad (Steinsorte A, 5 % WP 1)

- R Randzone
- Z Zwischenzone
- K Kern
- s schnelle Aufheizung
- l langsame Aufheizung

2.5 Tempergrad

2.5.1 Einfluß der Tempertemperatur

In Abb. 7 sind die Veränderungen im Tempergrad mit der Tempertemperatur wiedergegeben. Ausgehend von einem Tempergrad des Bindemittels (WP 1) von rund 0,26 steigt der Tempergrad mit zunehmender Tempertemperatur in allen drei analytisch erfaßten Steinzonen an. Die Zunahme im Randbereich ist dabei weitaus am stärksten, im Kern am geringsten und erreicht

in diesem nach einer Temperung bei 350 °C einen Wert von 0,32. Die Zwischenzone liegt in der Höhe des Tempergrades stets näher zum Kern.

Bei Anwendung eines geringeren Ofenzuges (-1 gegenüber -4 mm WS) wurde bei 300 °C ein um rund 0,1 geringerer Tempergrad der Randzone bei gleichen Werten für den Steinkern erhalten. In diesem Fall wurde, wie die Analyse zeigte, dem Steinaußenbereich weniger Bindemittel entzogen.

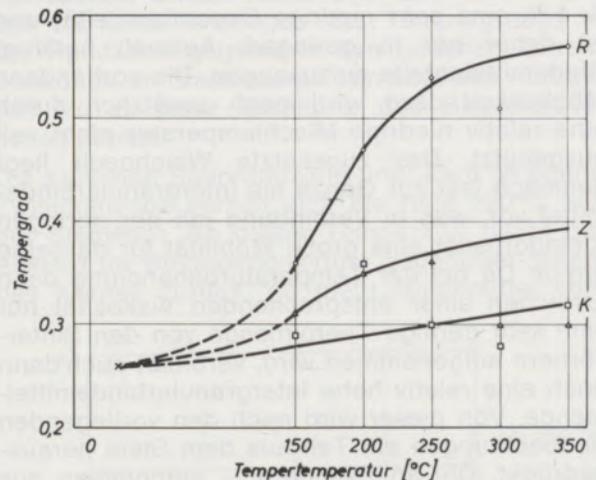


Abb. 7

Einfluß der Tempertemperatur auf den Tempergrad (Steinsorte A, 5 % WP 1, schnelle Aufheizung)

Bei Steinen mit 6 % Bindemittel ergab sich prinzipiell im untersuchten Temperaturbereich von 250 bis 350 °C die gleiche Abhängigkeit im Tempergrad von der Tempertemperatur. Mit 6 % WP 1 (Abb. 8) wurde jedoch gegenüber 5 % WP 1 in der Rand- und in der Zwischenzone ein niedrigerer Tempergrad bei gleicher Höhe im Kern erhalten. Hingegen ergaben sich mit 6 % WP 2 höhere Werte im Tempergrad, bedingt durch den größeren Anteil an Unlöslichem in dieser Bindemittelsorte.

Des weiteren wurde an Steinen der Sorte C die Abhängigkeit des Tempergrades von der Zusatzmenge an WP 2 untersucht. Dabei ergab sich mit steigender Bindemittelmenge eine Abnahme für denselben in allen drei Steinzonen (Abb. 9), was mit den Ergebnissen an den Steinen der Sorte A im Einklang steht (Abb. 7 und 8).

Es wurde ferner an Steinen der Sorte C mit Rußzusatz (Abb. 10) sowie der Sorte B (Abb. 11) eine Beeinflussung des Tempergrades durch den Preßdruck in der Form festgestellt, daß dieser mit steigendem Preßdruck abnimmt.

Die erhaltenen Zusammenhänge zwischen Tempergrad und Preßdruck einerseits und Bindemittelzusatzmenge andererseits basieren auf der Beeinflussung des Tempergrades durch die Porosität des grünen Steines, die mit steigendem Preßdruck und Bindemittelzusatz fällt. In dieser Richtung fällt in allen drei Zonen auch

der Gehalt an analytisch bestimmtem Kohlenstoff bzw. steigt der Anteil an Extrahierbarem. Daraus ergibt sich, daß mit fallender Steinporosität mehr extrahierbares Bindemittel vom Steinkern in die Randzone gedrückt wird, soferne dies geschieht, und weniger Vercrak-

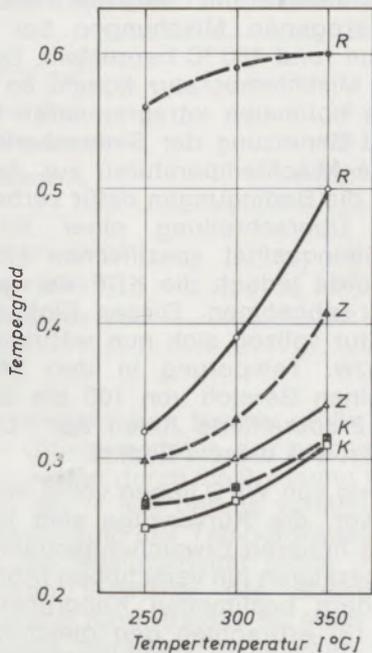


Abb. 8

Einfluß der Tempertemperatur auf den Tempergrad bei 6% Bindemittel (Steinsorte A, schnelle Aufheizung)

- WP 1
- WP 2

kungsprodukte über Sekundärpyrolyse aus der Gasphase ausgeschieden werden.

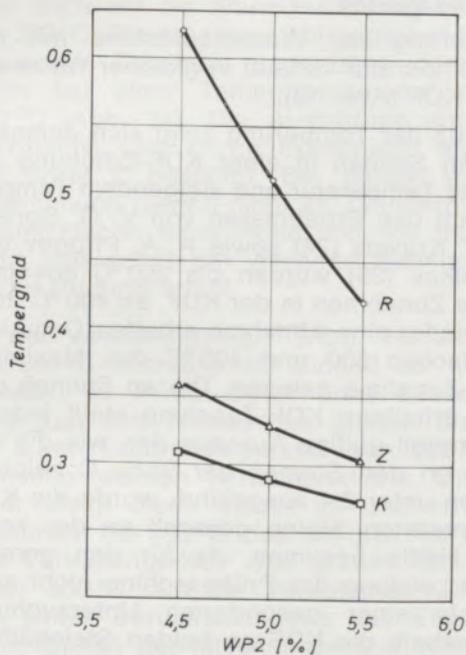


Abb. 9

Einfluß der Bindemittelmenge auf den Tempergrad (Steinsorte C, 15 Stunden, 300°C)

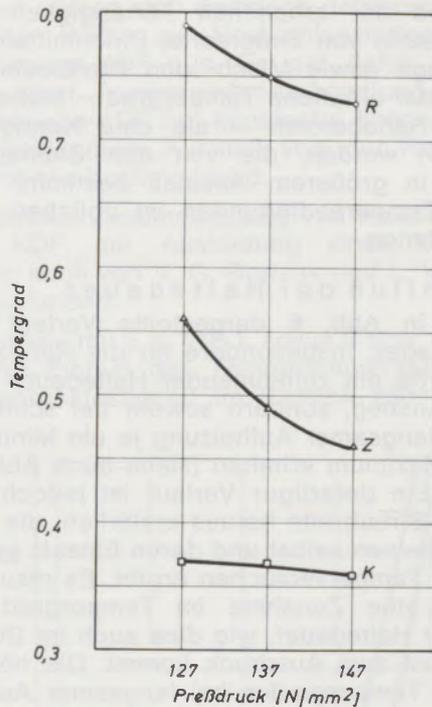


Abb. 10

Einfluß des Preßdruckes auf den Tempergrad (Steinsorte C, 19 Stunden, 300°C)

Da eine Warm- gegenüber einer Kaltverpressung ebenfalls zu einer niedrigeren Porosität und zu einem höheren Raumgewicht führt, ergab sich auch dadurch eine Senkung im Tempergrad (Abb. 11).

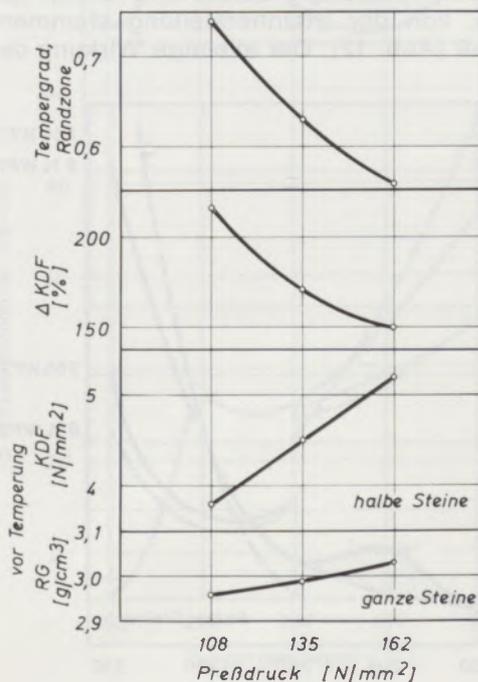


Abb. 11

Einfluß des Preßdruckes auf den Tempergrad (Steinsorte B, 19 Stunden, 300°C)

Auf Grund der erhaltenen Abhängigkeit des Tempergrades von Sintersorte, Bindemittelsorte und -menge sowie Misch- und Preßbedingungen muß der erhaltene Tempergrad – insbesondere im Randbereich – als eine Kenngröße angesehen werden, die von den Steineigenschaften in größerem Ausmaß bestimmt wird als von Temperbedingungen im üblichen Verfahrensrahmen.

2.5.2 Einfluß der Haltedauer

Wie der in Abb. 6 dargestellte Verlauf des Tempergrades, insbesondere für die Randzone, zeigt, wurde mit zunehmender Haltedauer kein linearer Anstieg, sondern sowohl bei schneller als auch langsamer Aufheizung je ein Minimum und ein Maximum erhalten (siehe auch Abb. 16 und 17). Ein derartiger Verlauf ist jedoch nur aus einer Streubreite heraus erklärlich, die sich aus den Steinen selbst und deren Einsatz in den einzelnen Temperversuchen ergibt. Es resultiert demnach eine Zunahme im Tempergrad mit steigender Haltedauer, wie dies auch im Bindemittelverlust zum Ausdruck kommt. Die höhere Lage des Tempergrades bei langsamer Aufheizung und dessen geringerer Anstieg stehen mit der längeren Aufheizzeit bei gleicher Haltedauer im Einklang.

2.6 Druckfestigkeiten und Restkohlenstoffgehalt

2.6.1 Einfluß der Tempertemperatur

Die Änderung der Kaltdruckfestigkeit (KDF) mit der Tempertemperatur resultiert im vorliegenden Fall aus der Temperung selbst und einem zusätzlichen, von der Steinherstellung stammenden Einfluß (Abb. 12). Die alleinige Wirkung der

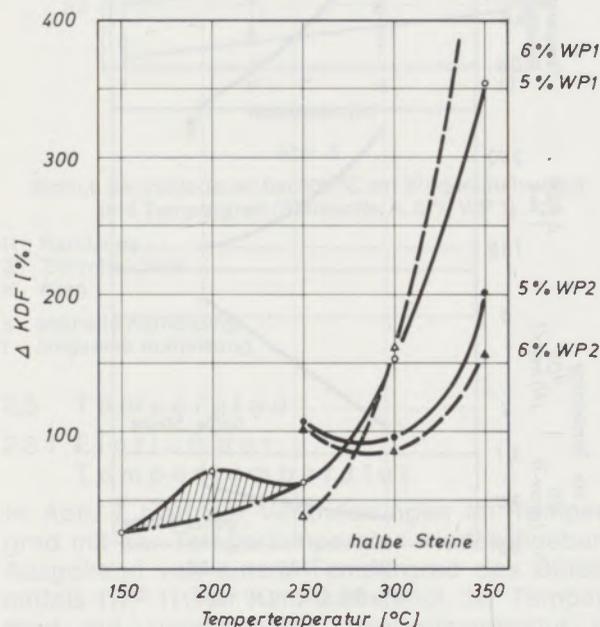


Abb. 12

Einfluß der Tempertemperatur auf die Änderung der Kaltdruckfestigkeit (Steinsorte A, schnelle Aufheizung)

Temperung würde bis rund 250 °C einen langsamen, darüber hinaus einen stärkeren Anstieg in der KDF-Zunahme gegenüber dem grünen Stein erbringen. Dieser Abhängigkeit überlagert sich im Bereich von 100 bis 250 °C der Einfluß der Herstellungsbedingungen. Die Steine wurden mit Raumtemperatur verpreßt und die dafür herangezogenen Mischungen bei einer Temperatur von rund 100 °C hergestellt. Bei der angewandten Mischtemperatur kommt es noch nicht zu einer optimalen intragranularen Pechaufnahme und Benetzung der Sinteroberfläche. Kämen höhere Mischtemperaturen zur Anwendung, würden die Bedingungen dafür verbessert werden. Mit Überschreitung einer für die betreffende Steinqualität spezifischen Höchsttemperatur würde jedoch die KDF der grünen Steine wieder abnehmen. Dieser Einfluß der Mischtemperatur vollzog sich nun während der Aufheizung bzw. Temperung in den Steinen selbst über einen Bereich von 100 bis 250 °C. Der in Abb. 12 schraffierte Anteil der KDF-Zunahme resultiert aus diesem Einfluß.

Bei Verwendung von WP 2 liegen völlig analoge Verhältnisse vor, die Kurvenzüge sind jedoch auf Grund des höheren Erweichungspunktes zu höheren Temperaturen hin verschoben (Abb. 12). Die an Zylindern bestimmten Kaltdruckfestigkeiten (Abb. 13) erbrachten den gleichen Abhängigkeitsverlauf von der Tempertemperatur. Da jedoch die Zylinder mit einem Abstand von jeweils 10 mm von den Steinoberflächen aus den Steinen gebohrt wurden, blieb damit die am stärksten verfestigte Außenschicht unberücksichtigt. Daraus resultiert in Verbindung mit der allgemeinen Abhängigkeit der KDF von den Prüfkörperdimensionen die Verschiebung zu niedrigeren Werten.

Die Änderung der Wasseraufnahme mit der Tempertemperatur verläuft in gleicher Weise wie jene der KDF (Abb. 13).

Der Einfluß der Temperung zeigt sich demnach bei diesen Steinen in einer KDF-Erhöhung mit steigender Temperatur und steigendem Tempergrad. Nach den Ergebnissen von V. G. Borisov und L. V. Kravets (24) sowie A. A. Pirogov und N. V. Volkov (25) wurden bis 300 °C ebenfalls steigende Zunahmen in der KDF, ab 400 °C aber bereits wieder eine Abnahme erhalten. Demnach wäre zwischen 300 und 400 °C das Maximum der KDF-Zunahme gelegen. Die an Steinen der Sorte A erhaltene KDF-Zunahme stellt jedoch keine generell gültige Aussage dar, wie die Ergebnisse an den Steinen der Sorte C zeigten. Wie schon unter 2.4 ausgeführt, wurde die KDF der getemperten Steine generell an der kopfseitigen Hälfte bestimmt, da für den ganzen Stein die Leistung der Prüfmaschine nicht ausreichte. In einer gesonderten Untersuchung wurde deshalb die KDF an beiden Steinhälften vor und nach Temperung ermittelt. Dabei ergaben sich die in Tabelle 10 angeführten Resultate.

Tabelle 10

Änderung von KDF und RG in Kopf- und Fußhälfte durch Temperung

Steinsorte A, 5 % WP 1	Kopfhälfte	Fußhälfte
KDF, N/mm ²		
grüner Stein	6,6	5,1
getemperter Stein	10,8	18,1
Differenz, %	+ 63,6	+ 254,9
RG (ber.), g/cm ³		
grüner Stein	3,08	3,04
getemperter Stein	3,02	2,98

Daraus zeigen sich bereits große Unterschiede in den Ursprungsdaten der beiden Steinhälften, hervorgerufen durch die Pressung über den Keil. Infolge der – wie bereits vorstehend diskutiert – Beeinflussung des Tempergrades und der KDF durch die Steinporosität nahm letztere in der poröseren Fußhälfte des Steines durch die Temperung rund dreimal so stark zu wie in der Kopfhälfte. Daraus ist zu ersehen, daß Veränderungen ungleichen Ausmaßes am Stein nicht nur über dessen Querschnitt, sondern noch zusätzlich über die Länge auftreten. Für vergleichbare Aussagen wäre daher jeweils unbedingt die gleiche Probestelle am Stein heranzuziehen.

Ein starker Einfluß der Tempertemperatur ergibt sich auch auf die Warmdruckfestigkeit, geprüft bei 250 °C. Die erhaltene Abhängigkeit zeigt eine maximale Zunahme gegenüber dem grünen Stein bei einer Tempertemperatur von rund 300 °C (Abb. 14). Die Ausbildung eines WDF-Maximums wird durch Ergebnisse an Steinen der Sorte C bestätigt. Bei diesen wurde die Bestimmung jedoch nicht an Zylindern, sondern Steinscheiben einer Höhe von 100 mm ausgeführt und somit der gesamte Steinquerschnitt in der Prüfung erfaßt.

In der Verkokungs-KDF (Abb. 14) zeigte sich bis 200 °C ebenfalls der Einfluß der Mischtemperatur. Es müßte daher ohne denselben ein Absinken vom Niveau des grünen Steines bis zu einer Tempertemperatur von 200 °C angenommen werden (strichpunktierte Linie); darüber steigt diese wieder an und erreicht ein Maximum bei 300 °C, das auf gleicher Höhe wie die Verkokungs-KDF des grünen Steines liegt. Über 300 °C fällt die Verkokungs-KDF wieder ab. Unter Berücksichtigung des Effektes aus dem Einfluß der Mischtemperatur resultiert ein absolut paralleler Verlauf von Verkokungs-KDF und Restkohlenstoffmenge (Abb. 14). Die Veränderungen im Bindemittel während der Tem-

perung wirken sich demnach richtungsmäßig in gleicher Weise auf Restkohlenstoffgehalt und Verkokungs-KDF aus. Es gilt daher auch im Falle einer Temperaturvorbehandlung, daß die Verkokungs-KDF bei konstanter Ursprungs-KDF in signifikantem Ausmaß von der Restkohlenstoffmenge bestimmt wird.

Der direkte Zusammenhang von Restkohlenstoff und KDF mit Ausbildung eines Maximums wurde auch von V. G. Borisov und L. V. Kravets (24) gefunden.

Für Steine mit 6 % WP 1, sowie 5 bzw. 6 % WP 2 ist der Einfluß der Tempertemperatur auf die Warmdruckfestigkeit im Bereich 250–350 °C in

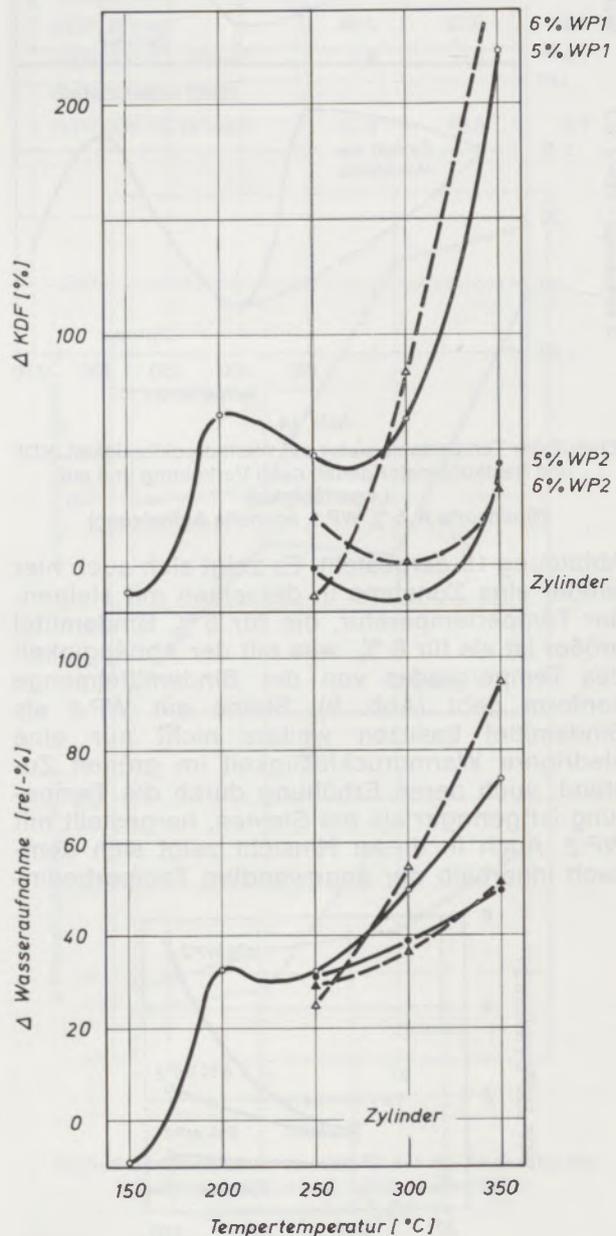


Abb. 13

Einfluß der Tempertemperatur auf die Änderung von Wasseraufnahme und Kaltdruckfestigkeit (Steinsorte A, schnelle Aufheizung)

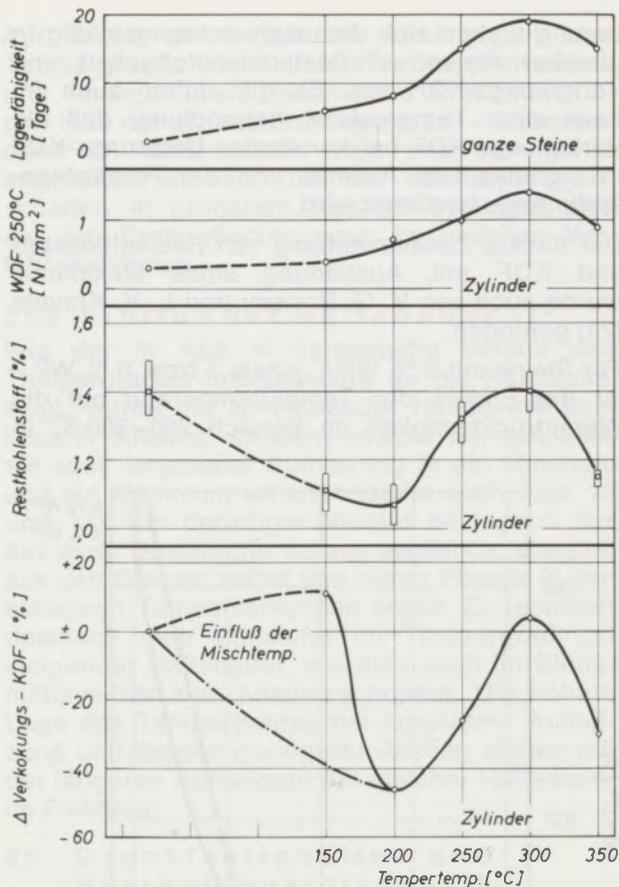


Abb. 14

Einfluß der Tempertemperatur auf Warmdruckfestigkeit, KDF und Restkohlenstoffgehalt nach Verkokung und auf Lagerfähigkeit (Steinsorte A, 5 % WP 1, schnelle Aufheizung)

Abbildung 15 dargestellt. Es zeigt sich auch hier wieder eine Zunahme in derselben mit steigender Tempertemperatur, die für 5 % Bindemittel größer ist als für 6 %, was mit der Abhängigkeit des Tempergrades von der Bindemittelmenge konform geht (Abb. 9). Steine mit WP 1 als Bindemittel besitzen weiters nicht nur eine niedrigere Warmdruckfestigkeit im grünen Zustand, auch deren Erhöhung durch die Temperung ist geringer als bei Steinen, hergestellt mit WP 2. Auch in dieser Hinsicht zeigt sich demnach innerhalb der angewandten Temperbedin-

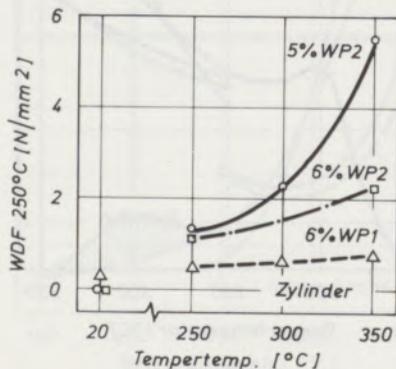


Abb. 15

Einfluß der Tempertemperatur auf die Warmdruckfestigkeit (Steinsorte A, schnelle Aufheizung)

gungen der direkte Zusammenhang von Tempergrad und Warmdruckfestigkeit.

2.6.2 Einfluß der Haltedauer

Wie bereits unter Punkt 2.5.2 ausgeführt, wurde kein geradliniger Zusammenhang zwischen Haltedauer und Tempergrad erhalten. Auch für die Festigkeit im Ursprung ergaben sich Kurvenzüge, für die nicht weiter untersucht werden konnte, inwieweit sie in ihrem Verlauf der Realität oder einer Streuung entsprechen (Abb. 16, 17). Unabhängig davon zeigt sich aber, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Tempergrad und Kaltdruckfestigkeit und Wasseraufnahme im Ursprungszustand besteht, wie er auch schon unter 2.6.1 erhalten wurde. Demnach erfahren Steine der hier vorliegenden Eigenschaften mit abnehmendem extrahierbarem Anteil bzw. zunehmendem Gehalt an Unlöslichem eine KDF-Zunahme. Es ist daher auch die KDF-Zunahme nach langsamer Aufheizung höher als nach schneller Aufheizung, da bei ersterer ein höherer Tempergrad erreicht wird.

2.6.3 Einfluß der Haltedauer bei verschiedenen Temperaturen für Steinsorte C

Neben der sich bisher ergebenden Korrelation zwischen den Prüfdaten zeigte sich außerdem, daß Veränderungen in denselben auch nach einer 19stündigen Haltedauer noch nicht abgeschlossen sind. Es wurden daher weitere Versuche in dieser Richtung an Steinen der Sorte C ausgeführt. Bei diesen ausschließlich aus Magnesit hergestellten Steinen war die Prüfung durch Wegfall der Gefahr einer Hydratation wesentlich einfacher. Der Temperprozeß selbst wurde in gleicher Weise wie bei den vorangegangenen Versuchen ausgeführt, mit dem Unterschied, daß die Temperdauer bis auf 60 Stunden ausgedehnt und die Steine mit zwölfstündigem Abstand aus dem Temperofen entnommen wurden. Es kam nur das schnelle Aufheizschema zur Anwendung.

Von den getemperten Steinen wurden Scheiben herausgeschnitten und daran eine Zonenanalyse auf Pechglühverlust und nach Verkokung auf Restkohlenstoff in Preßrichtung und senkrecht dazu ausgeführt. Die Zonenbreite war zur genaueren Erfassung der Verteilung mit 10 mm wesentlich schmaler als bei den Untersuchungen über Bindemittelverlust und Tempergrad. In Abb. 18 sind einige typische Verteilungsformen wiedergegeben.

Die Verteilung des Bindemittels über den Steinquerschnitt nach Temperung ist nicht einheitlich. In Preßrichtung des Steines ergab sich in fast allen Fällen eine asymmetrische Verteilung (Abb. 18, A-C), bedingt durch den unterschiedlichen Kornaufbau der Steinoberfläche. Die untere Preßfläche des Steines ist wesentlich glatter und etwas dichter als die obere. Diese

hat meist gröberes Aussehen durch einen geringeren Mehlgehalt. Damit ist bereits im grünen Stein in Preßrichtung eine nicht gleichmäßige Bindemittelverteilung gegeben. Die unterschiedliche Porosität der Steinoberflächen führt beim Tempervorgang zusätzlich zu verschiedenen hohem Bindemittelverlust und Abscheidungsgrad aus der Sekundärpyrolyse.

Senkrecht zur Preßrichtung liegt jedoch fast ausschließlich eine symmetrische Verteilung des Bindemittels in Form eines M nach Temperung vor. Demnach gibt also der Steinkern neben dem Steinrandbereich die größte Menge an Bindemittel ab und der dazwischen gelegene Bereich besitzt den höchsten Bindemittelgehalt.

Nach Verkokung liegt in den überwiegenden Fällen eine Restkohlenstoff-Verteilung in Wannenform vor (Abb. 18, B-E). Demnach weist die Randzone (Breite 10 mm für Analyse) den höchsten Gehalt an Restkohlenstoff auf, der über Sekundärpyrolyse in diesem Bereich abgeschieden wurde. Es scheint weiters, daß mit zunehmender Temperdauer die Menge an Restkohlenstoff in der Randzone ansteigt, wie der Verlauf der Kurven D und E für die Steine nach 24 und 36 Stunden Temperung zeigt.

In Abb. 19 sind die Veränderungen der Prüfdaten über die Haltedauer bei Tempertemperaturen von 230 und 300 °C dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen an Steinsorte A (Abb. 16) ergeben sich einige markante Unterschiede. Vor allem zeigt sich in der Kaltdruckfestigkeit vorerst eine Abnahme und nach Durchlaufen eines Minimums wieder ein Anstieg. Die Warmdruckfestigkeit steigt hingegen mit zunehmender Haltedauer bis zu einem Maximalwert und fällt anschließend wieder ab. Die Extremwerte für Kalt- und Warmdruckfestigkeit werden dabei nach gleichen Haltezeiten, die mit

steigender Tempertemperatur kürzer werden, ausgebildet. Diese beiden Steineigenschaften sind daher verkehrt proportional zueinander. Derselbe Zusammenhang zeigte sich auch aus Preßdruckversuchen sowohl für grüne als auch getemperte Steine (vgl. auch 26).

Tabelle 11

Einfluß des Preßdruckes auf Kalt- und Warmdruckfestigkeit

Preßdruck, N/mm ²	88,3	118	147
Grüner Stein			
KDF, N/mm ²	46,9	47,9	48,7
WDF 300 °C, N/mm ²	1,8	0,8	0,7
Getempertes Stein			
WDF 300 °C, N/mm ²	12,9	10,5	9,7

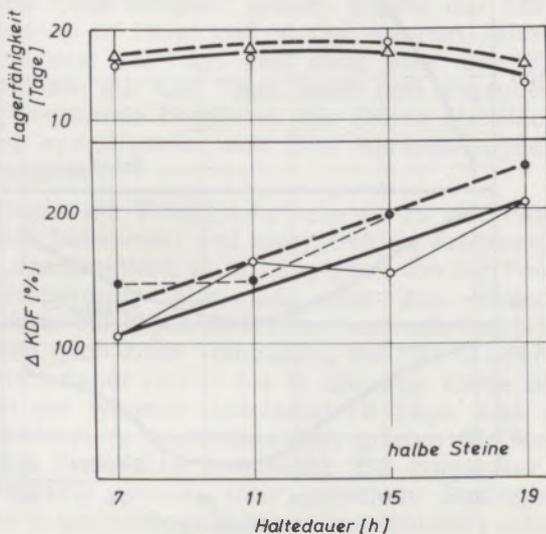


Abb. 16

Einfluß der Haltedauer bei 300 °C auf die Änderung der Kaltdruckfestigkeit und Lagerfähigkeit (Steinsorte A, 5 % WP 1)

- — ○ schnelle Aufheizung
- - - - ● langsame Aufheizung

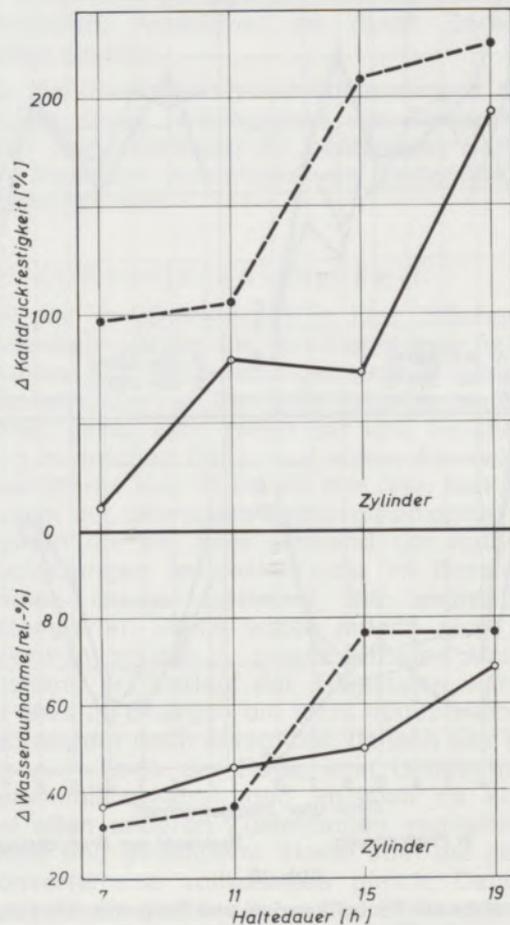


Abb. 17

Einfluß der Haltedauer bei 300 °C auf die Änderung der Wasseraufnahme und Kaltdruckfestigkeit (Steinsorte A, 5 % WP 1)

- — ○ schnelle Aufheizung
- - - - ● langsame Aufheizung

In Abb. 20 wird der Zusammenhang von Warmdruckfestigkeit und den Verkokungswerten für

Steinsorte C mit Rußzusatz nach Temperung bei 300 °C wiedergegeben. Es wird von allen drei Bestimmungsgrößen ein Extremwert bei rund 36 Stunden Haltezeit durchlaufen, bei dem die Warmdruckfestigkeit ein Maximum, die Kalt- druckfestigkeit im Ursprung und nach Verkokung sowie der Restkohlenstoffgehalt ein Minimum aufweisen. Die letzten drei Prüfgrößen verlaufen daher parallel zueinander.

Aus einem weiteren Temperversuch bei 300 °C wurden die Steine zu Scheiben aufgearbeitet und diese verkocht. Die daraus erhaltenen Resultate (Abb. 21) unterscheiden sich jedoch etwas von jenen an Zylindern. Restkohlenstoffgehalt und Kaltdruckfestigkeit verlaufen zwar wieder weitgehend parallel, es wird jedoch vorerst bei 12–15stündiger Haltezeit ein Maximum ausgebildet. Mit längerer Haltezeit nimmt dann

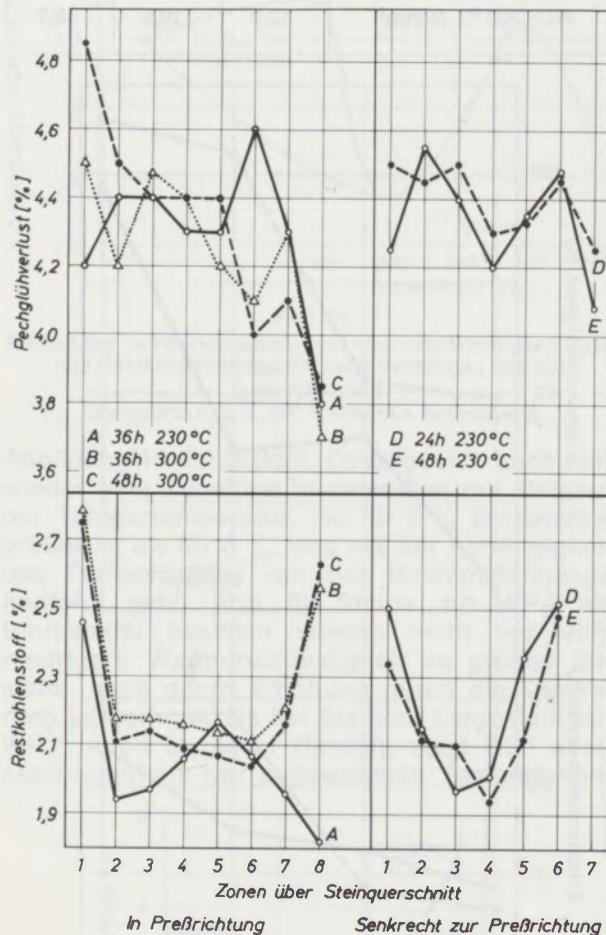


Abb. 18

Zonenanalyse auf Pechglühverlust und Restkohlenstoff über den Steinquerschnitt (Steinsorte C)

sowohl der Restkohlenstoffgehalt als auch die Kaltdruckfestigkeit wieder ab, wobei letztere bei 36stündiger Haltezeit ein Minimum durchschreitet.

Die Veränderungen in den Prüfdaten nach Verkokung von Zylindern und Steinscheiben stimmen demnach in ihrem Verlauf über die Halte-

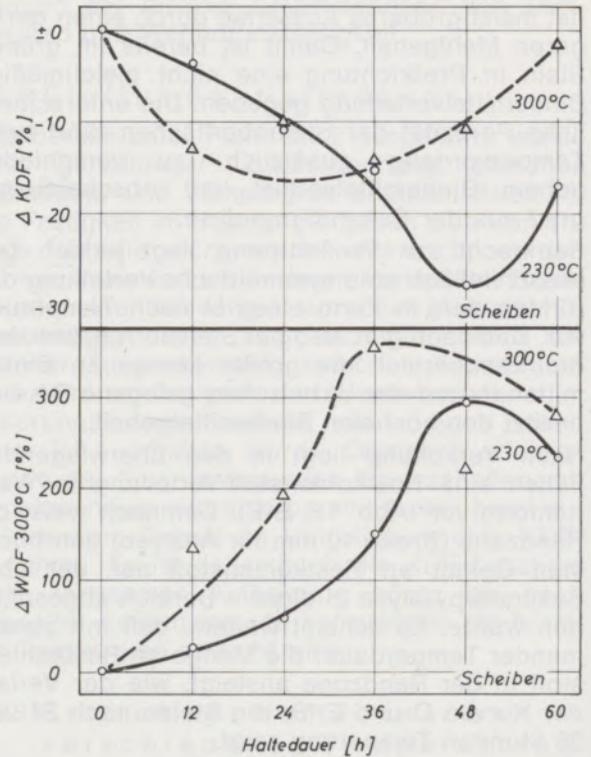


Abb. 19

Einfluß der Haltezeit bei 230 und 300 °C auf die Änderung der Kalt- und Warmdruckfestigkeit (Steinsorte C)

dauer nicht ganz überein, was bereits ein Grund dafür war, sie gegenüberzustellen. Als Erklärung für die Unterschiede ist die Erfassung nur

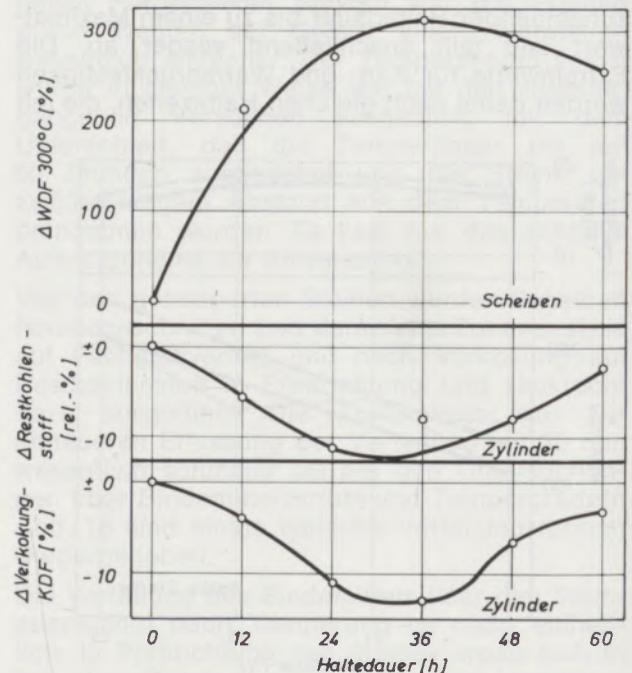


Abb. 20

Einfluß der Haltezeit bei 300 °C auf die Änderung der Warmdruckfestigkeit sowie Kaltdruckfestigkeit und Restkohlenstoffgehalt nach Verkokung (Steinsorte C mit Rußzusatz)

eines Teilbereiches vom Steinquerschnitt bei den Zylindern anzusehen und die Beeinflussung der Verkokungsdaten durch die Größe bzw. das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des verkokten Prüfkörpers. Der zylindrische Probekörper verliert anfänglich mehr Bindemittelanteile

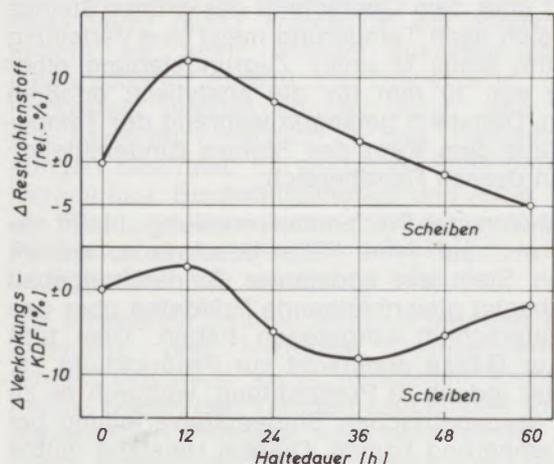


Abb. 21

Einfluß der Haltedauer bei 300 °C auf die Prüfdaten nach Verkokung (Steinsorte C mit Rußzusatz)

und es erfolgt daher keine Zunahme im Restkohlenstoffgehalt und der Kaltdruckfestigkeit. Der KDF-Anstieg nach 36stündiger Haltedauer, für den eine Umwandlung in der Bindemittelphase bei der Temperung als verantwortlich anzusehen ist, wird jedoch sowohl mit den Zylindern als auch mit den Steinscheiben registriert.

2.7 Lagerfähigkeit

Die Lagerfähigkeit grüner Steine der Sorte A betrug an freier Luft in der warmen Jahreszeit maximal 1,5 Tage und stieg über die Wintermonate auf fünf Tage. Nach den angegebenen Zeitspannen begannen die Steine oberflächlich zu hydratisieren und ihre Kantenfestigkeit zu verlieren.

Durch die Temperung kam es zu der hinlänglich bekannten und angestrebten Erhöhung der Lagerfähigkeit. In Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 14) und der Haltedauer (Abb. 16) ergab sich eine maximale Lagerfähigkeit nach einer Temperung bei 300 °C über eine Haltedauer von 11 bis 15 Stunden. Diese betrug in der warmen Jahreszeit 18 Tage, was einer Steigerung gegenüber den grünen Steinen auf das Zwölfwache entspricht. Bei langsamer Aufheizung wurde unter gleichen Bedingungen eine geringfügig höhere Lagerfähigkeit erhalten.

Die Lagerfähigkeit der getemperten Steine mit WP 2 war um rund 25 % höher, wobei mit 5 % WP 2 um 8–10 % längere Lagerzeiten als mit 6 % WP 2 erzielt wurden. Dieser Unterschied

mag sich aus dem Porositätsanstieg der Steine von 5 auf 6 % WP 2 ergeben, da bei 5 und 6 % WP 1 die Steine sowohl gleiche Porosität als auch Lagerzeiten aufwiesen.

Für die Erhöhung der Lagerfähigkeit bzw. Erniedrigung der Empfindlichkeit gegenüber Hydratation dürften mehrere durch den Tempervorgang hervorgerufene Veränderungen an den Steinen zusammenwirken. Infolge der Wanderung eines Teiles des Bindemittels nach außen kommen beim Preßvorgang frisch geschaffene Bruchflächen mit dem Bindemittel in Kontakt und werden von diesem benetzt oder auch getränkt. Die durch diesen Vorgang und die Sekundärpyrolyse entstehende Anreicherung an Bindemittel in der Steinrandzone senkt nicht nur deren Porosität, sondern führt auch zu Bindemittelabscheidung im Kornmaterial selbst. Diese Folgerung kann auch daraus gezogen werden, daß der Hydratationsprozeß bei den getemperten zum Unterschied von den grünen Steinen in wesentlich geringerem Ausmaß durch oberflächliches Ausblühen als durch Zerfall der Ecken einsetzt.

Für die maximale Hydratationsresistenz scheint infolge deren Abhängigkeit von Temperatempertemperatur und Haltedauer ein bestimmtes Verhältnis von löslichem zu unlöslichem Bindemittel maßgebend zu sein.

2.8 Konverterhaltbarkeit

Bei der im LD-Stahlwerk in Linz üblichen Aufheizpraxis werden die 30-t-Tiegel innerhalb drei Stunden auf Temperatur gebracht. Abplatzungserscheinungen an den grün eingebauten Steinen treten dabei sehr selten auf und beschränken sich in solchen Fällen auf kleine Bereiche und eine Stärke von 10 bis 20 mm. Von den Zustellungen mit teilweise Einbau getemperten Steine wurden nur bei zwei während der Aufheizung Abplatzungen festgestellt, die im Bereich der grünen Steine auftraten. Die angrenzenden getemperten Steine waren jedoch nicht davon betroffen, so daß zu diesen hin eine Abstufung entstand. Im Verlauf der Tiegelreise waren bis zu etwa 25 Chargen die nicht abgeplatzten Versuchsfelder noch erkennbar, danach war jedoch bis zum Ende der Reise kein Unterschied im Verschleißverhalten und -ausmaß zu ersehen. Bei allen anderen Zustellungen verhielten sich grüne und getemperte Steine über die gesamte Konverterreise vollkommen gleich. Dabei war auch für ein geübtes Auge das Einbaugesbiet der getemperten Steine nicht zu lokalisieren.

Die beim Ausbau vorgenommenen Verschleißmessungen ergaben über alle Versuche Unterschiede in der Verschleißgeschwindigkeit der getemperten zu den grünen Steinen von + 5 bis - 5 % ohne Zusammenhang mit den Temperbedingungen. Eine derartige Streubreite existiert aber auch schon bei Zustellungen mit einer einzigen Steinqualität in bezug auf die heran-

gezogenen Vergleichsgebiete. Bei realen Qualitätsunterschieden mit Haltbarkeitsunterschieden in der Größenordnung ab 5% hat andererseits die Erfahrung schon vielfach gezeigt, daß dadurch deutlich erkennbare Abstufungen schon nach relativ geringer Chargenanzahl auftreten und sich über die gesamte Tiegelreise verstärken. In den beiden zuvor zitierten Fällen ging der anfänglich durch die Abplatzung der Umgebung den getemperten Steinen vorgegebene Vorteil aber wieder verloren. Die aus den Vergleichszustellungen erhaltenen Resultate geben daher keinen Hinweis auf eine Erhöhung der Haltbarkeit durch eine Temperung.

3. Diskussion der Ergebnisse

Im Temperaturbereich des Temperprozesses liegt das Bindemittel als isotrope flüssige Phase vor. Die Veränderungen an demselben bei Einwirkung einer solchen Temperaturhöhe sind Verflüchtigung von nieder-molekularen Komponenten und die Bildung größerer aromatischer Struktureinheiten. Zwischen 350 und 400 °C erfolgt der Übergang in die sphärolytische Mesophase, in der die größeren aromatischen Einheiten Agglomerate bilden. Die Temperatur für den Übergang in dieses zweite Stadium im Verlauf der Pyrolyse wird durch steigenden Erweichungspunkt und Gehalt an hoch-molekularen Einheiten im Ausgangsbindemittel erniedrigt. Außerdem wurde ein solcher Einfluß auch mit abnehmender Aufheizgeschwindigkeit festgestellt. Aus dem Verlauf des H/C-Verhältnisses nach Verkokung von Pechen ergab sich weiters, daß um 350 °C das Maximum für die Verflüchtigung der Teeröle vorliegt, während Kondensationsreaktionen bevorzugt oberhalb 460 °C ablaufen (27, 28).

Daraus geht hervor, daß während einer Temperung im heute industriell üblichen Temperaturbereich eine Zunahme im Gehalt jener hoch-molekularen Substanzen eintritt, die nach H. Mallison (29, 30) zu einer Erhöhung des Rest-Kohlenstoffgehaltes führen. Dies wurde auch in einem Erhitzungsversuch an einem der verwendeten Bindemittel bestätigt, demzufolge in bezug auf die Ausgangs-Bindemittelmenge der Kohlenstoffgehalt anstieg.

Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, wäre es nicht richtig, die Veränderungen am Bindemittel mit der Temperatureinwirkung getrennt von jenen im teergebundenen Produkt zu betrachten. Vielmehr bilden die Eigenschaften des Bindemittels und des gepreßten Steines eine Einheit und beide bestimmen die Veränderungen über gegenseitige Beeinflussung.

Wie bereits erwähnt, verliert der Stein durch die Temperung an Gewicht infolge Verflüchtigung von Teerölen aus dem Bindemittel. Die Höhe des Verlustes steigt rasch mit der Temperatur an, ändert sich jedoch wesentlich weniger nach

einer Haltedauer von wenigen Stunden auf konstanter Temperatur. Über den Steinquerschnitt betrachtet, findet nicht nur eine Abgabe von Bindemittelanteilen an die Ofenatmosphäre, sondern auch eine Verschiebung des Bindemittelgehaltes innerhalb des Steines selbst statt. Ausgehend von einem konstanten Bindemittelgehalt über dem Querschnitt des grünen Steines zeigt sich nach Temperung meist eine Verteilung in Form eines M unter Zugrundelegung einer Breite von 10 mm für die analytisch erfaßten Zonen. Demnach gelangen während der Temperung aus dem Kern des Steines Bindemittelanteile in dessen Randbereich.

Die M-förmige Bindemittelverteilung bleibt jedoch nur auf jene Fälle beschränkt, wo im grünen Stein ein konstanter Bindemittelgehalt und absolut gleichbleibende Prüfdaten über den Steinquerschnitt vorgelegen haben. Dies trifft fast zur Gänze senkrecht zur Preßrichtung zu, seltener jedoch in Preßrichtung, wodurch es zu einer asymmetrischen Bindemittelverteilung bei der Temperung kommt. Diesem Umstand müßte bei der Probenahme zur Bestimmung des Tempergrades als auch dessen Bewertung Rechnung getragen werden.

Aus dem Verlauf des Bindemittelverlustes mit der Tempertemperatur (150–350 °C) wird geschlossen, daß der Randbereich des Steines vorerst Bindemittel verliert, daß aber oberhalb rund 200 °C aus dem Steininneren herangeführte gasförmige Produkte im Randbereich absorbiert und über Sekundärpyrolyse abgeschieden werden. Dadurch wird im Randbereich der Gehalt an Kohlenstoff erhöht, während in Richtung Steinmitte das Verhältnis von Benzolunlöslichem zu Benzollöslichem abnimmt.

Aus dem Auftreten von Ver crackungsprodukten in Bläschenform an der Steinoberfläche ergibt sich weiters auch ein Hinweis darauf, daß das Bindemittel auch in flüssiger Form vom Steininneren in den Randbereich und weiters nach außen gedrückt werden kann. Diese Form der Bindemittelverschiebung im Stein trägt daher auch zu einer Erhöhung des Bindemittelgehaltes im Steinrandbereich bei und beeinflußt weiters den Tempergrad. Dazu sind jedoch als Voraussetzungen ein hoher Anteil an intergranular vorliegendem Bindemittel und eine geringe Aufnahmefähigkeit für das Bindemittel durch eine niedrige offene Porosität des Sintermaterials anzusehen.

Die Zunahme des Tempergrades in der Randzone hängt neben den Temperbedingungen auch entscheidend von den Steinprüfdaten, insbesondere der Porosität, ab. So zeigte sich bei Steinen, hergestellt aus derselben Mischung mit unterschiedlichem Preßdruck, eine Zunahme des Tempergrades mit steigender Porosität des grünen Steines. Da weiters die Porosität im grünen und getemperten Stein mit einer Bindemittelerhöhung im untersuchten Bereich an-

stieg, war daher mit steigender Bindemittelmenge eine Zunahme des Tempergrades verbunden. Eine Möglichkeit der Erklärung wäre der Umstand, daß eine höhere Porosität nicht nur den Austritt von gasförmigen Bindemittelkomponenten aus dem Stein, sondern, rein räumlich gesehen, auch die Abscheidung über Sekundärpyrolyse begünstigt. Der getemperte Stein weist daher sowohl in der Bindemittelmenge als auch dessen Zusammensetzung einen zonaren Aufbau auf. Dieser wird, soweit festgestellt werden konnte, durch eine Reihe von Faktoren zusätzlich zu den Temperbedingungen bestimmt. Es sind dies Sinterporosität, Kornaufbau, Bindemittelmenge und -type sowie die Steinprüfdaten selbst, für die weiters der Preßdruck sowie Misch- und Preßtemperatur als wichtige Kriterien anzusehen sind.

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse zeigen demnach, daß bezüglich Tempergrad und Bindemittelverlust keine generellen Richtlinien gelten. Neben den Temperbedingungen sind die steineigenen Prüfdaten von nicht minder wichtigem Einfluß und Rückschlüsse vom Tempergrad auf Änderungen in den angewandten Temperbedingungen nur bei absolut konstanter Steinqualität möglich.

Durch eine Verkokung bei 980 °C wird die über Sekundärpyrolyse entstehende Anreicherung von Kohlenstoff in der Randzone des Steines noch erheblich verstärkt. Nach den Zonenanalysen (Zonenbreite 10 mm) kommt es zu einem Kohlenstoffmaximalwert in der äußersten Zone. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß in der unmittelbaren Oberflächenschicht ein niedrigerer Wert vorliegt. Diese Form der Kohlenstoffverteilung wurde auch an vorher nicht getemperten Steinen festgestellt, und findet sich weiters auch bei gebrauchten, teergebundenen und teergetränkten Steinen.

Ein grüner teergebundener Stein erfährt daher bezüglich der Bindemittelverteilung im Laufe seines Verbrauches im Konverter praktisch die gleichen Veränderungen wie bei einer außerhalb vorweggenommenen Temperung.

Eine Temperung führt weiters zu einer Reihe von entscheidenden Veränderungen auch in den physikalischen Prüfdaten des Steines. Mit steigender Temperatur verliert dieser vorerst rasch an Festigkeit infolge Erweichung des Bindemittels. Wie an Hand der Druck- oder Biegezugprüfung gemessen werden kann, wird die Festigkeit im Temperaturbereich von 100 bis 400 °C bei gegebener Steinrezeptur vor allem durch die Bindemittelmenge, in weit geringerem Ausmaß durch die Bindemittelsorte und ferner entscheidend durch einen Ruß- oder Grafitzusatz beeinflusst. Für die Temperung ist die Warmdruckfestigkeit insoferne noch von Wichtigkeit, als bei zu geringer Höhe derselben die Steine starke Volumsänderungen bis zu einem Zusammensacken erfahren können.

Die Temperung bewirkt eine Änderung in den Steinabmessungen mit unterschiedlichem Ausmaß in den einzelnen Richtungen. In Abhängigkeit von der Steinqualität können die Längenänderungen dabei sowohl positiv als auch negativ sein. Durch die Gewichtsabnahme kommt es jedoch generell zu einer Abnahme im berechneten Raumgewicht. Aus den Versuchen ergab sich weiters eine geringere Gewichtsabnahme und Volumszunahme sowie längere Lagerfähigkeit mit niedriger Aufheizgeschwindigkeit und geringerem Ofenzug.

Eine hydratative Schädigung von freien Kalk enthaltenden Steinen wurde nach schneller Aufheizung bis zu einer Temperatur von 200 °C, nach langsamer Aufheizung bis zu 300 °C beobachtet. Über diesen Temperaturen blieben die Steine jedoch auch oberflächlich frei von visuell erkennbarem Angriff.

Die Warmdruckfestigkeit wurde bei allen untersuchten Steinqualitäten unabhängig von deren Grünfestigkeit durch den Tempervorgang beträchtlich erhöht. Bemerkenswert dabei ist die Tatsache, daß eine zu lange Temperung wieder zu einem Abfall führt. Die maximale Warmdruckfestigkeit korrespondierte mit einer maximalen Lagerfähigkeit hydratationsgefährdeter Steine. Ein optimales Verhältnis von benzolunlöslichem zu extrahierbarem Anteil im Bindemittel wäre demnach für beide Prüfwerte in gleicher Weise von Bedeutung. Der Tempergrad ist hingegen mit diesen beiden Prüfwerten nur bis zu deren Maximalwert korrelierbar.

Die Veränderungen in der Kaltdruckfestigkeit durch die Temperung stehen nicht generell im Zusammenhang mit jenen in der Warmdruckfestigkeit. An kalt verpreßten Steinen wurde durch die Temperung eine Erhöhung in der Kaltdruckfestigkeit mit steigender Tempertemperatur erhalten, ebenso mit steigender Halte-dauer bei gleichbleibender Temperaturhöhe. Die Kaltdruckfestigkeit dieser Steine mit rund 6 N/mm² wurde dabei beträchtlich erhöht (z. B. um rund 150 % bei 300 °C). Da der Stein eine relativ geringe Ausgangsfestigkeit besitzt und durch die Temperung eine Volumszunahme erfährt, muß daraus geschlossen werden, daß die Veränderungen am Bindemittel die Festigkeitserhöhung herbeiführten. Als solche sind vor allem die Abscheidung von Ver crackungsprodukten aus der Sekundärpyrolyse im Steinrandbereich anzusehen.

Bei Steinen mit einer Grünfestigkeit von rund 50 N/mm² ergab sich hingegen bei konstanter Temperaturhöhe eine Abnahme in der Festigkeit bis zu einem Tiefstwert und anschließend wieder ein Anstieg. Der Tiefstwert verschob sich mit steigender Tempertemperatur zu niedrigeren Haltezeiten. Aus dem Vergleich von 230 zu 300 °C sank die Kaltdruckfestigkeit weiters mit steigender Temperatur rascher und auf einen weniger tiefen Extremwert ab. Die durch die Temperung

neu geschaffene Bindemittelzusammensetzung besitzt demnach in diesem Falle eine geringere Bindekraft als die ursprünglich vorgelegene im heißverpreßten Stein. Im kaltverpreßten Stein liegen die Verhältnisse hingegen gerade umgekehrt. Der Anstieg in der Kaltdruckfestigkeit nach einem Tiefstwert könnte mit dem Übergang des Bindemittels aus der isotropen in die sphärolitische Mesophase erklärt werden, wobei die Übergangstemperatur durch die langzeitige Temperatureinwirkung und die damit verbundenen Veränderungen am Bindemittel gesenkt wurde.

Der Kaltdruckfestigkeit entgegengesetzt verläuft die Warmdruckfestigkeit, deren Maximum sich ebenfalls mit steigender Tempertemperatur zu kürzeren Haltezeiten verschiebt.

Für die an Steinscheiben bestimmten Verkockungsprüfwerte (Kaltdruckfestigkeit und Restkohlenstoffgehalt) ergibt sich über die Haltedauer bei gleichbleibender Temperatur eine Veränderung in der Form, daß beide Werte vorerst leicht ansteigen und danach absinken. Die Festigkeit steigt jedoch nach Durchlaufen eines Minimums wieder an, nicht aber der Restkohlenstoffgehalt. Für das Abweichen von dem sonst parallelen Verlauf dieser beiden Prüfwerte kann keine Erklärung gegeben werden.

Die Extremwerte in den Festigkeiten bei Raumtemperatur, im Bereich um 300 °C sowie nach Verkockung werden nach gleichen Haltezeiten erhalten und stehen daher im Zusammenhang. Wie sich gezeigt hat, verschieben sich die

Extrema mit der Temperatur hinsichtlich ihrer Höhe sowie Lage über die Haltedauer. Auf Grund dieser Tatsachen besitzen die gebrachten Abbildungen über die Prüfdatenabhängigkeit mit der Tempertemperatur eine insofern beschränkte Aussagefähigkeit, als die einzelnen Meßpunkte keine definierte Lage innerhalb der Abhängigkeit von der Haltedauer bei konstanter Tempertemperatur darstellen.

Die ausgeführten Untersuchungen ergeben folgende qualitative Aussage über den Tempervorgang teergebundener Steine: Das Ziel einer Temperung liegt neben einer Erhöhung der Lagerfähigkeit hydratationsempfindlicher Steine in einer teilweisen Vorwegnahme des irreversiblen Anteiles in der thermischen Dehnung und der Erhöhung der Warmdruckfestigkeit, soweit beides von der jeweiligen Steinqualität aus erforderlich ist. Sollten diese Ziele aber von der Rezepturseite her erreicht werden können, müßte eine Temperung nicht mehr erforderlich sein. Bei der Wahl der Temperbedingungen – wozu neben der Temperaturhöhe und Haltedauer auch die Aufheizgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist – wäre zu beachten, daß mit einer Verbesserung hinsichtlich thermischer Dehnung und Warmdruckfestigkeit eine Verschlechterung der Ursprungsfestigkeit und ab einer temperaturabhängigen maximalen Haltedauer auch der Verkockungswerte verbunden ist. Das Ausmaß für die jeweilige Änderung ist von der Temperhöhe bei der Temperung abhängig.

Zusammenfassung

Es wurden Temperversuche unter systematischer Variation von Aufheizgeschwindigkeit, Temperaturhöhe, Haltedauer und Ofenzug durchgeführt. Die eingesetzten Steinqualitäten unterschieden sich hinsichtlich Grundmaterial, Bindemittelmenge und -sorte sowie der Herstellungsbedingungen.

Die Veränderungen am Stein infolge Temperung werden nach den vorliegenden Untersuchungen sowohl durch die Steineigenschaften selbst als auch die Temperbedingungen bestimmt. Unterschiedlich ist dabei nicht nur das Ausmaß, sondern teilweise auch die Richtung in den Veränderungen. Der Einfluß der Steineigenschaften geht dabei so weit, daß die im Stein durch die Streuung des spezifischen Preßdruckes über die gesamte Preßfläche (Materialverteilung in der Preßform, Keilpressung) hervorgerufenen Unterschiede zu ungleicher Prüfdatenveränderung bei der Temperung führen.

Die erhaltenen Resultate sind vielfach als spezifisch für die untersuchten Steinqualitäten anzusehen. Unabhängig von der Steinqualität in bezug auf Sintersorte, Kornaufbau, Bindemittelmenge und -sorte, Rußzusatz und Herstellungs- sowie Temperbedingungen ergab sich jedoch

folgende Korrelation einzelner Steinprüfdaten nach Temperung zueinander:

Mit steigender Temperaturhöhe und Haltedauer des Tempervorganges nimmt die Warmdruckfestigkeit vorerst zu, fällt jedoch nach Erreichung eines Maximums wieder ab. Dieses Maximum verschiebt sich zu kürzeren Haltezeiten mit steigender Temperatur. Ein Zusammenhang von Warmdruckfestigkeit und Tempergrad besteht nur bis Erreichung des Maximalwertes der Warmdruckfestigkeit. Hingegen besteht ein direkter Zusammenhang, auch bezüglich der Maximumausbildung, zwischen der Warmdruckfestigkeit und der Lagerfähigkeit von Steinen, die über freien Kalk einem hydratativen Angriff unterliegen.

Die Änderung der Kaltdruckfestigkeit hängt neben den Temperbedingungen auch entscheidend von den Herstellungsbedingungen der Steine ab. Es kann allgemein festgehalten werden, daß Steine mit geringer Festigkeit eine Erhöhung, solche mit bereits hoher Festigkeit im grünen Zustand eine Einbuße in diesem Eigenschaftswert durch die Temperung erfahren. Aus der Verkockung von Scheiben aus Steinen mit hoher Ausgangs-KDF ergab sich, daß durch

eine Temperung bei 300 °C bis zu einer Haltedauer von rund 12 bis 15 Stunden ein Anstieg, danach aber ein Abfall in der Kaltdruckfestigkeit bewirkt wird. Die Zunahmen gegenüber dem grünen Stein lagen bei 2,5 % für die KDF und 12 % für den Gehalt an Restkohlenstoff. Mit längerer Haltedauer durchläuft die KDF nach Verkokung ein Minimum, dessen Lage mit der des Maximums in der Warmdruckfestigkeit und dem Minimum in der Kaltdruckfestigkeit des getemperten Steines im Ursprungszustand zusammenfällt. Die Veränderungen am Bindemittel durch die Temperung sind demnach sowohl für die Prüfdaten bei Raumtemperatur, im Temperaturbereich der geringsten Festigkeit (100 bis 400 °C) als auch nach Verkokung maßgeblich. Auf Grund des erhaltenen Zusammenhanges von Warmdruckfestigkeit und Kaltdruckfestigkeit nach Verkokung — die in guter Korrelation zur Heißbiegefestigkeit steht — sind daher die Temperbedingungen entsprechend zu wählen.

Bezüglich der Rest-Kohlenstoffmenge ist weiters zu bedenken, daß der Verlust an Bindemittel beim Tempervorgang sicher größer ist als bei der Aufheizung grüner Steine im Mauerwerk selbst. Es ist daher, davon ausgehend, auch bei einer Erhöhung des Rest-C-Gehaltes durch geeignete Temperbedingungen, nicht unbedingt

mit einer Haltbarkeitssteigerung durch einen Tempervorgang zu rechnen. Die Erprobung der getemperten Steine gemeinsam mit grünen Steinen derselben Produktion in einem 30-t-LD-Tiegel ergab auch tatsächlich keinen Unterschied in der Verschleißgeschwindigkeit. Es zeigte sich jedoch, daß bei sehr rascher Aufheizung der Zustellung die getemperten Steine zum Unterschied von den grünen Steinen keine Abplatzungen aufwiesen. Die Vorwegnahme der Dimensionsänderung an den Steinen im Temperprozeß scheint daher neben der Erhöhung der Warmdruckfestigkeit das wichtigste Kriterium für ein abplatzungsfreies Aufheizen bei hoher Aufheizgeschwindigkeit zu sein.

Für eine Erhöhung der Lagerfähigkeit von hydratationsempfindlichen Steinen stellt heute weiters bereits die Schrumpffolienverpackung von Paletten eine Alternative dar.

Als maßgebliche Gründe für eine Temperung teergebundener Steine werden daher die Erzielung einer ausreichenden Warmdruckfestigkeit für spezielle Steinqualitäten und die Gewährleistung einer abplatzungsfreien Inbetriebnahme des Konverterfutters bei extrem rascher Erstaufheizung angesehen.

Summary

Trials for tempering tarbonded brick have been carried out, varying heating-up rate, temperature, soaking time and gas pressure in a furnace of 6,4 t capacity. Additionally, the brick quality had been altered to see the influence of sinter material, amount and type of pitch and production parameters.

The changes in the brick generated by the tempering procedure are determined by brick properties as well as by tempering conditions. In general it can be said that the alterations are not only differing with regard to their degree but partially also in respect to their direction. The influence of brick properties is even going so far that the differences in the brick itself, caused by different specific pressure varying in the pressing surface (distribution of the material in the mold, pressing over the key) give unequal changes in brick properties by tempering.

The results obtained can be seen in many respects as specific for the brick brands investigated. Independent from the above listed variables in brick quality and tempering procedure, the following correlations of brick properties after tempering were obtained.

With increasing temperature and soaking time during tempering the warm crushing strength first rises and drops after reaching a maximum value. This maximum occurs at shorter soaking times with higher temperatures. A connection

between soaking time and tempering degree exists only up to the maximum warm crushing strength. On the other side, the connection between warm crushing strength and shelf life of brick containing free lime for hydrative attack is also valid in respect to the formation of a maximum.

Aside from the tempering conditions the change in the cold crushing strength also depends on the production parameters of the brick. It can generally be concluded that brick with low cold crushing strength while develop an increase in that direction, will brick high in C.C.S. will lose a part of it through tempering.

On coked sheaves cut from brick high in cold crushing strength as made after tempering at 300 °C and soaking times of up to 12–15 hours an increase, beyond this time a decrease in cold crushing strength resulted. The increase relative to the green brick ranged at 2,5 %, while the residual carbon rose for about 12 %. With longer soaking time the C.C.S. after coking goes through a minimum. This minimum occurs after the same soaking time as the extreme values of warm and cold crushing strength of the tempered uncoked brick. The changes in the pitch through tempering therefore influence to a high extend brick properties at room temperature, in the range of minimal strength (100–400 °C) as well as after coking. The tempering conditions should therefore be selected on the basis of the

correlation between cold and warm crushing strength, and also coking strength — which is in good correlation to the hot modulus of rupture value.

As for the residual carbon it should be considered, that the lost portion of pitch during tempering is definitely greater than during heat-up of untempered brick in the lining. It therefore can not absolutely be expected that brick, despite of an increase in residual carbon content under proper tempering conditions, give higher lining lives than untempered brick. The installation of tempered brick together with green one from the same production in a 30 t BOF brought indeed no difference in the rate of wear. But it could be observed that at high heating up rates

tempered bricks showed no spalling compared to green ones. The anticipation of the dimensional change of the brick during tempering and the increase in warm crushing strength seem to be the most important criteria for heating up under rapid temperature increase without any spalling.

For a satisfying shelf life of brick sensitive to hydration there is also the possibility of wrap shrinking of palletes to day.

The major reasons for tempering tarbonded brick are seen in achieving sufficient warm crushing strength for special types of brick and to guarantee spalling-free heating of the vessel lining at extremely steep primary heating rates.

Résumé

On a effectué des essais de tempérage de réfractaires en faisant varier systématiquement la vitesse d'élévation de température, la température, la durée de maintien et les conditions de pression dans le four. Les types de briques étudiés présentaient des différences de matière première, de quantité et de type de liant et de conditions de fabrication.

Les variations constatées après tempérage des briques sont déterminées, selon les résultats des essais, aussi bien par les propriétés des briques elles-mêmes que par les conditions de cuisson. Les modifications présentent des différences non seulement d'intensité, mais aussi de direction. L'influence des propriétés des briques présente une importance telle, que les différences provoquées dans la brique par le réglage de la pression spécifique sur l'ensemble de la surface pressée (distribution de matériau dans le moule, pressage en coin) entraînent des variations de propriétés inégales lors du tempérage.

Les résultats obtenus doivent souvent être considérés comme spécifiques pour les types de briques étudiés. Mais, indépendamment de la qualité des briques en ce qui concerne le type de mélange fritté, la structure des grains, le type et la quantité de liant, l'addition de suie et les conditions de fabrication et de cuisson, on a pu trouver les corrélations suivantes entre les diverses propriétés et les paramètres de cuisson.

La résistance à la compression à chaud augmente d'abord avec l'élévation de température et l'accroissement de durée de tempérage mais, après avoir atteint un maximum, elle commence à diminuer. Ce maximum se déplace vers de plus courtes durées de maintien pour une température croissante. Une relation entre la résistance à la compression à chaud et le degré de cuisson ne subsiste que jusqu'à une valeur maximale de cette résistance. Par contre, il existe une relation directe, aussi en ce qui con-

cerne la position du maximum, entre la résistance à la compression à chaud et l'aptitude au stockage des briques qui sont exposées, en raison de la présence de chaux libre, à une attaque par hydratation.

La variation de résistance à la compression à 20 °C dépend, en dehors des conditions de tempérage, d'une manière déterminante, des conditions de fabrication des briques. On a pu établir, d'une manière générale, que les briques à faibles résistance subissent une augmentation et les briques à haute résistance à l'état cru subissent un abaissement de cette propriété en cours de tempérage.

D'après la cokéfaction de disques provenant de briques à haute résistance initiale à la compression à 20 °C, il est apparu qu'un tempérage à 300 °C avec un maintien allant jusqu'à 12–15 h, entraîne un accroissement, puis un abaissement de résistance. Les augmentations par rapport aux valeurs en cru sont d'environ 2,5 % pour la résistance à la compression à 20 °C et de 12 % pour la teneur en carbone résiduel. Au bout d'un maintien plus prolongé, la résistance à la compression déterminée après cokéfaction passe par un minimum dont la position se confond avec celle du maximum de résistance à la compression à chaud et du minimum de résistance à la compression à 20 °C des briques cuites se trouvant à leur état initial. Les modifications subies par le liant au cours du tempérage sont par conséquent déterminantes pour les résultats d'essais effectués aussi bien à la température ambiante que dans l'intervalle de température de la plus faible résistance (100 – 400 °C) et après cokéfaction. Etant donné que l'on a trouvé une relation entre la résistance à la compression à chaud et la résistance à la compression à 20 °C — qui se trouve en bonne corrélation avec la résistance à la flexion — les conditions de tempérage doivent être choisies en conséquence.

En ce qui concerne la teneur en carbone rési-

duel, il faut encore tenir compte du fait que la perte de liant au cours du tempéage est certainement plus élevée que lors du chauffage des briques crues dans le revêtement lui-même. Partant de cette constatation, il ne faut donc pas, même si l'on obtient un accroissement de teneur en carbone résiduel grâce à des conditions de cuisson appropriées, compter absolument sur une augmentation de durée de vie du fait de l'application d'un tempéage. L'essai de briques ainsi cuites en même temps que de briques crues provenant d'un même lot de production, dans un creuset LD de 30 t, n'a effectivement pas donné de différence de vitesse d'usure. Mais il s'est avéré que lors d'un chauffage de mise à température très rapide du revêtement, les briques ayant subi un tempéage ont présenté très peu de craquelures thermiques, contrairement aux briques creus. La prise en considération de la modification de dimensions des briques au cours du tempéage doit donc

être, en ce qui concerne le comportement de mise à température des briques, le critère le plus important, en dehors de l'accroissement de la résistance à la compression à chaud, en vue de l'obtention d'une mise à température sans craquelures lorsqu'on applique de grandes vitesses de chauffage.

L'emballage en feuille plastique contractable pour palettes est actuellement une solution satisfaisante pour améliorer l'aptitude au stockage de briques sensibles à l'hydratation.

Les causes déterminantes d'un tempéage de briques liées au goudron sont donc l'obtention d'une résistance suffisante à la compression à chaud de briques de qualité spéciale et la recherche d'une mise en marche des convertisseurs sans craquelures du revêtement lors d'un premier chauffage extrêmement rapide.

Literaturverzeichnis

1. Klepp, F., Rinesch, R. F., 1 Jahr LD-Stahl, Eigenverlag VÖEST-Linz (1954), S. 48–53.
2. Wegscheider, A., Stahl und Eisen 76 (1956), S. 595 bis 599.
3. ÖP 239.121.
4. Trömel, G., Hartmann, T., Tonind. Ztg. 82 (1953), S. 137–148.
5. Vittie, D. F., Refr. Journ. (1961), S. 2–6.
6. Lee, H. C., Greenlee, C. A., Proc. Electr. Furn. Conf., (1962), S. 176–183.
7. Welter, A., Sprechsaal 87 (1964), S. 592–594.
8. Herzog, E., Stahl und Eisen 43 (1923), S. 1063–1073.
9. DP 829.419.
10. Hartmann, F., DKG 11 (1930), S. 47–62.
11. Metz, P., Stahl und Eisen 74 (1954), S. 10–23.
12. DP 915.675.
13. DP 1,057.942.
14. DT-OS 1,471.397.
15. USP 3,168.602.
16. ÖP 265.958.
17. DP 915.675.
18. DT-OS 1,571.411.
19. DT-AS 1,962.058.
20. Mendheim, G., Private Mitteilung.
21. Flachsenberg P., Sprechsaal 93 (1960), S. 123–126.
22. Debenham, W. S., Tonind.-Zg. 91 (1967), S. 300–306.
23. Megalopolous, A., Dissertation und Radex-Rundschau (Heft 1, 1974), S. 3–20.
24. Borisov, V. G., Kravets, L. V., Ogneupory 34 (1969), Nr. 9, S. 37–43, bzw. Refractories (1971), S. 562–568.
25. Pirogov, A. A., Volkov, N. V., Ogneupory 31 (1966), Nr. 11, S. 53–56.
26. DT-OS 1,571.520.
27. Hüttinger, K. H., Chemie-Ing.-Technik 43 (1971), S. 1145–1150.
28. Hüttinger, K. H., DKG 48 (1971), S. 216–221.
29. Mallison, H., Straßen- und Tiebau (1948), S. 238–240.
30. Mallison, H., Bitumen, Teere, Asphalte, Peche und verwandte Stoffe, 1 (1950), S. 313–317.

RADDEX

RUNDSCHAU



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1974

INHALT

	Seite
Vorwort	
<i>Von M. B. Ussar, Leoben</i>	231
Das Trägergas-Brennsystem und seine Anwendbarkeit zum Brennen und Rösten mineralischer Rohstoffe	
<i>Von O. Jenne, Essen</i>	232
Die Maximierung der Eindüsung von Kohlenwasserstoffen im Hochofen	
<i>Von K. H. Olschewski und W. Posch, Hamburg</i>	241
Berechnung der Strahlungswärmeübertragung von Verbrennungsgasen	
<i>Von Chr. God, Leoben</i>	250
Wechselwirkungen von Metalloxiden, -hydroxiden, -carbonaten und -sulfiden mit Wasser	
<i>Von H. Gamsjäger, Bern</i>	274



RADEX R U N D S C H A U

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine
Tochtergesellschaft der General Refractories Company
USA.

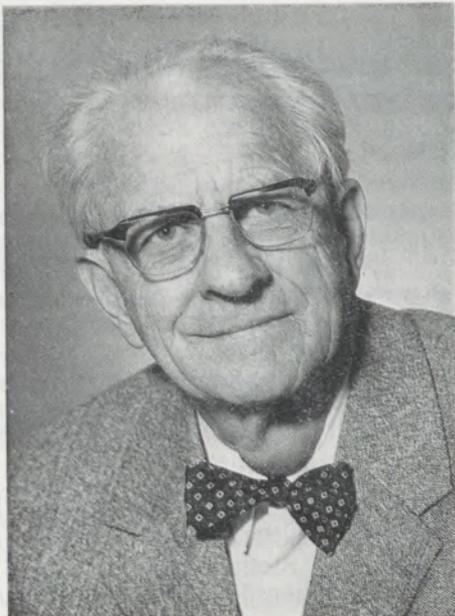
Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros
der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten
herausgegeben.

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

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

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

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



Erich
Schwarz-Bergkampf

Prof. Schwarz-Bergkampf begeht am 29. Dezember d. J. seinen 70. Geburtstag. Aus diesem Anlaß soll auch der Rahmen der herkömmlichen Glückwünsche überschritten werden.

Die von Prof. Schwarz-Bergkampf während seiner beruflichen Tätigkeit geleisteten wissenschaftlichen Arbeiten sind sehr vielfältig und erstrecken sich auf das Gebiet der quantitativen und physikalischen Chemie. Hervorzuheben sind seine Arbeiten über grundlegende allgemeine Erkenntnisse der Ähnlichkeit der Metalle als Ursache der Mischkristallbildung. Ein weiteres Gebiet seiner wissenschaftlichen Tätigkeit umfaßte den Bereich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Werkstoffe Metall, Glas, Keramik und Graphit, welche für die Vakuumtechnik von maßgebender Wichtigkeit waren. Als bedeutendes Ergebnis dieser seiner Tätigkeit ist die Erfindung und Ausführung hochfester Glas-Metall-Verschmelzungen zu erwähnen. Schwarz-Bergkampf hat schon sehr früh die notwendige vielfältige Anwendung der Ähnlichkeitstheorie im Zusammenhang mit der Dimensionslehre der Vergleichsphysik und des Modellwesens für die allgemeine und insbesondere für die hüttenmännische Verfahrenstechnik erkannt; Modellbetrachtungen und rationale Modellberechnungen für brennstoffbeheizte Industrie- und Elektrowärmeöfen waren die Folge dieser wichtigen Erkenntnisse. Besondere Anerkennung wurde seiner wissenschaftlichen Tätigkeit durch die Verleihung der Ehrenmitgliedschaft im Gas-Wärme-Institut Essen zuteil.

Dem akademischen Lehrer Schwarz-Bergkampf galt als vornehmste Aufgabe, die Studierenden mit den Grundlagen der physikalischen Chemie und damit im Zusammenhang mit der Handhabung von Erkenntnissen der angewandten Mathematik vertraut zu machen. Dadurch gelang es ihm immer wieder, bei den Studenten die Neigung für die hüttenmännische Verfahrenstechnik zu wecken und diese für wissenschaftliche Arbeiten zu interessieren. Hiefür und für die Wahrung der Belange unserer Hochschule in den Nachkriegsjahren und während der Zeit seines Rektorates sei ihm an dieser Stelle besonders gedankt. Seine gewesenen Mitarbeiter nehmen gerne diese Gelegenheit zum Anlaß und widmen in Dankbarkeit Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Erich Schwarz-Bergkampf das vorliegende Heft der Radex-Rundschau zu seinem 70. Geburtstag.

Max B. Ussar

DK 66.046.4 : 66.041.36

Das Trägergas-Brennsystem und seine Anwendbarkeit zum Brennen und Rösten mineralischer Rohstoffe

Von O. J e n n e, Essen *

Das Trägergas-Brennsystem zur thermischen Behandlung feinkörniger Feststoffe wird verfahrenstechnisch beschrieben, mit anderen Verfahren verglichen und anwendungstechnisch gekennzeichnet; praktische Anwendungen in der Rohstoffindustrie werden an Hand ausgeführter Anlagen sowie an Hand durchgeführter Versuche beispielhaft geschildert.

The "Crossflow-Suspension Reactor" for the thermal treatment of finely divided solids is described as an industrial unit-process and compared with other processes; practical applications in the minerals industries are indicated by reporting on plants applying this new system as well as on tests for their basic design.

On décrit, du point de vue de son mode d'application, le système gaz porteur-combustion destiné au traitement thermique des matières solides en grains fins, on le compare à d'autres procédés et on souligne ses principales caractéristiques; les applications pratiques sont examinées d'après des installations construites dans l'industrie des matières premières et d'après des essais effectués dans ce domaine.

Einleitung

Während über sehr lange Zeit die mineralischen Rohstoffe unserer Wirtschaft in stückiger Form gewonnen und verarbeitet wurden, ist im Rahmen der Einführung und Verbesserung moderner Technologien der Anteil der feinkörnig und zum Teil sogar staubförmig zur Verwendung anfallenden Minerale und Erze immer größer geworden. Dabei haben sowohl die Verfahren der Gewinnung und der Anreicherung mitgewirkt. Im Rahmen gewisser Industrien, wie z. B. vornehmlich der Zementindustrie, war eine Feinmahlung der Rohstoffe schon immer Voraussetzung für eine homogene Vermengung der mineralischen Bestandteile gewesen. Es ist natürlich, daß sich in Verfolgung dieser Tendenz auch diejenigen Verfahren, die eine thermische Behandlung der in immer feinerer Form vorliegenden Feststoffe bezweckten, den sich ändernden Aufgabekorngrößen anpassen. Während ursprünglich Schacht- und Rotieröfen überwogen, haben sich später Mehretagenöfen und Wirbelschichtöfen, Flash-Öfen (1), (2) usw. entwickelt. Dazu kommt, daß man heute teilweise feinkörnige Erze oder Minerale wieder agglomeriert, um sie zum Einsatz in Schacht- und Rotieröfen oder auf Sinterrosten vorzubereiten, da insbesondere diese Ofentypen noch immer konstruktive und wirtschaftliche Vorteile bieten. Andererseits hat insbesondere die Zementindustrie Verfahren eingeführt, welche den intensiven Wärmeaustausch zwischen den Drehofenabgasen und den feinkörnigen Aufgaberohtstoffen ermöglichen.

Für in sich abeschlossene thermische Behandlungen von Rohstoffen in feinverteilter Form — wie z. B. das Kalzinieren von Karbonaten, das Entgasen von Kohle oder Ölschiefer, das Rösten von Erzen zur Entfernung von Kristallwasser

und/oder Sulfidschwefel, die Durchführung von thermischen Rekrystallisationen unter eventuell gleichzeitigem Stoffaustausch — hat sich jedoch bisher eigentlich kein einziges Verfahren oder Behandlungssystem als universell einsetzbar erwiesen. Zwar haben sich gewisse spezielle Anwendungsgebiete entwickelt, wo dieses oder jenes Brennsystem seinen festen Platz gefunden hat, doch sind vielseitigere Anwendungen über weite Bereiche der Körnung und der Kontaktzeit aus wirtschaftlichen Kriterien begrenzt geblieben (Abb. 1).

Die Gründe für eine niedrige Wirtschaftlichkeit lagen dabei in mehreren Tatsachen begründet:

- die systembedingte Verweilzeit war meist wesentlich länger als für den gewünschten thermischen Behandlungsvorgang bei der geringen Korngröße erforderlich,
- der wärmetechnische Wirkungsgrad war (entsprechend) niedrig,
- das System konnte nur mit aufwendigen Zubauten (Granulierung, Entstaubung) für die Verwendung von feinkörnigen Aufgabestoffen modifiziert werden.

Beschreibung des Trägergassystems

Das in diesem Aufsatz beschriebene Trägergas-Brennverfahren (3), (6), vermeidet diese sich auf die Wirtschaftlichkeit einer thermischen Behandlung von feinkörnigen Feststoffen auswirkenden Nachteile und erfüllt damit wesentliche Voraussetzungen für einen verbreiteten Einsatz in den dafür nach Abb. 1 gekennzeichneten Grenzen. Eine nach dem Trägergassystem arbeitende Anlage besteht, ähnlich wie die Schwebegasvorwärmer der Zementindustrie, aus einer Reihe entsprechend zueinander angeordneter Einzellemente, die jeweils eine Rohrleitung mit einem mechanischen Staubabscheider (Zyklon etc.) an ihrem Ende umfassen. Einem durch

* Dr. mont. Oswald Jenne, M. Sc.
Thyssen Rhein Stahl-Technik GmbH., D-43 Essen
Am Rheinstahlhaus 1

Rohrleitung und Zyklon strömenden heißen Gas wird am Beginn des Rohres der feinkörnige Feststoff zugegeben und bei ausreichender Strömungsgeschwindigkeit bis in den Zyklon mitgerissen. Alle Feststoffteilchen werden vom Trägergas mitgerissen, und während des Transportes erfolgt ein rapider und fast vollständiger Wärmeaustausch, wenn die Transportstrecke in Abhängigkeit von der Korngröße des Feststoffes ausreichend bemessen war. Im Zyklon werden Trägergasstrom und Feststoff weitgehend wieder voneinander getrennt und dadurch die Voraussetzung geschaffen, den erwärmten Feststoff in einer nachfolgenden Stufe höher erhitzen zu können, während der noch immer heiße Trägergasstrom seinen Wärmeinhalt in einer vorgeschalteten Stufe zur teilweisen Aufwärmung des kalten Feststoffes nutzbar abgeben kann. Dieses Prinzip benützen die Schwebegasvorwärmer an Zementdrehöfen zwecks größtmöglicher Wärmeausnutzung in einer Gegenstromschaltung der Zykclone zueinander und zum Drehofen.

In einer Trägergasanlage stellt jedoch die Gruppe der zusammenhängenden Zyklonstufen das in sich geschlossene Brennsystem dar und wird durch keinen nachfolgenden Ofen ergänzt. Dementsprechend kann die Zueinanderschaltung der Zyklonstufen nicht nur Rücksicht auf die höchstmögliche Wärmeausnutzung nehmen, sondern muß auch die Frage der Kontaktzeit zwischen Feststoff und Trägergas sowohl zur Aufwärmung als auch bei hohem Temperaturniveau zur Durchführung auch stofflicher Umwandlungs- und Austauschvorgänge berücksichtigen. Hier hat sich ein Aufbau als optimal erwiesen, welcher im Bereich der Vorwärmung des Feststoffes auf dem Gegenstromprinzip, im Bereich der hohen Feststofftemperaturen jedoch auf dem Kreuzstromprinzip beruht (4), (5). Abbildung 2 gibt in schematischer Form Schaltung und Temperaturverläufe einer Trägergasanlage wieder. Gleichfalls sind in dieser Abbildung ein einstufiges Wirbelschichtsystem und ein Schachtofensystem vergleichsweise dargestellt. Aus den in der Abb. 2 grundsätzlich dargestell-

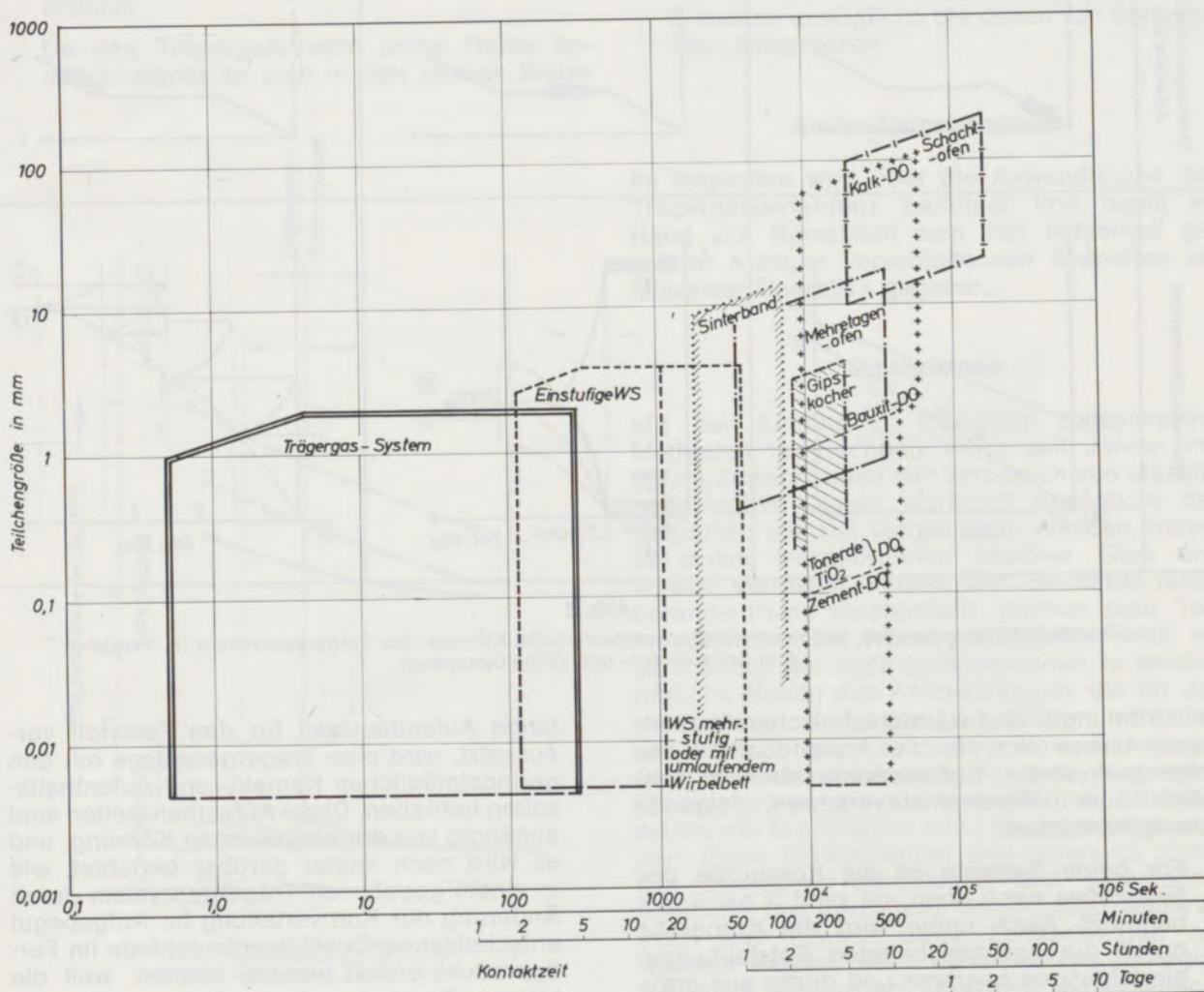


Abb. 1

Anwendungsbereiche thermischer Behandlungsverfahren nach Teilchengröße und Kontaktzeit

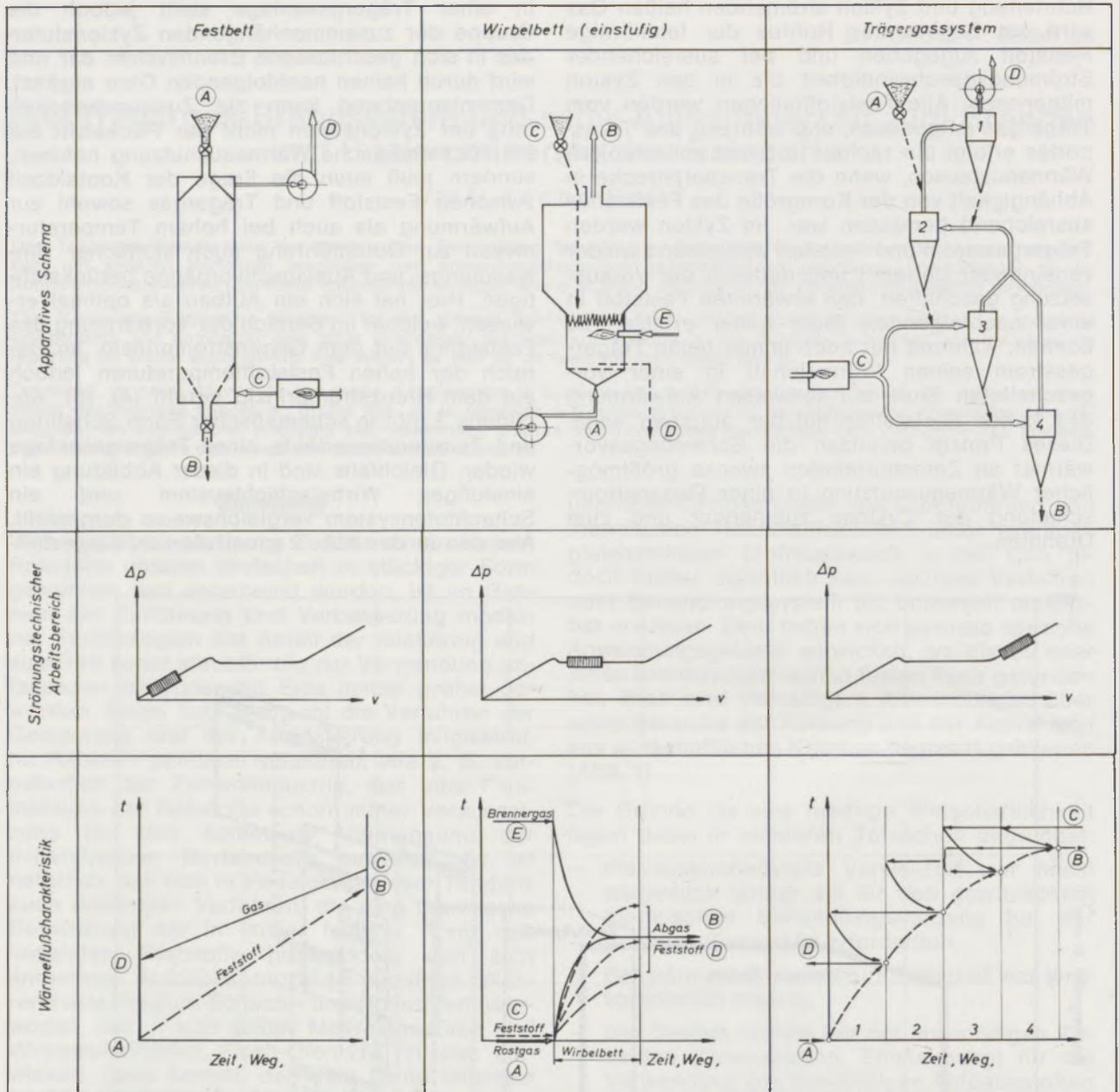


Abb. 2

Grundsätzliche apparative, strömungs- und wärmetechnische Kriterien des Trägergassystems im Vergleich zum Schachtofen- und Wirbelbettsystem

ten strömungs- und wärmetechnischen Verhältnissen lassen sich für die Anwendbarkeit des Trägergassystems, insbesondere aber im Vergleich zum Wirbelschichtverfahren, folgende Aussagen machen:

- Für beide Systeme ist die Korngröße des Feststoffes nach oben mit rund 3 bis 5 mm begrenzt. Nach unten wird die Korngröße durch die nachgeschalteten Entstaubungseinrichtungen begrenzt und dürfte aus praktischen Erwägungen bei rd. $5 - 10 \times 10^{-3}$ mm liegen.
- Während eine Wirbelschicht eine relativ

lange Aufenthaltszeit für den Feststoff voraussetzt, wird eine Trägergasanlage mit den geringstmöglichen Kontakt- und Aufenthaltszeiten betrieben. Diese Aufenthaltszeiten sind abhängig von der eingesetzten Körnung, und es wird noch später darüber berichtet, wie in einem gegebenen Trägergassystem durch Änderung der Kornverteilung im Aufgabegut entscheidende Qualitätsunterschiede im Fertigprodukt erzielt werden können, weil die kleinen Partikel und die äußeren Schalen der größeren Partikel länger höheren Temperaturen ausgesetzt sind als die Kerne der letzteren.

Auch unter Annahme eines als Einkorn vorliegenden Feststoffes und einer ohnehin relativ langen durchschnittlichen Aufenthaltszeit im Wirbelbett stellt das Produkt eines Wirbelschichtofens stets eine Mischung dar, in der neben weitgehend behandeltem und langfristig erhitztem Material auch noch weniger behandeltes Rohmaterial vorkommt.

- c) Die Konstruktion eines Wirbelschichtofens industrieller Abmessungen benötigt einen Rost, welcher die Temperatur der durch ihn hindurchströmenden Gase limitiert. Diese müssen darüber hinaus so wenig staubeladen sein, daß ein Verstopfen und Zuwachsen, insbesondere im Hochtemperaturbereich, vermieden wird. Beides erschwert – wie durch die Erfahrungen mehrerer, vornehmlich in den USA, durchgeführter Versuche bewiesen – die Anordnung mehrerer Wirbelschichten übereinander, um unter Anwendung des Gegen- und Kreuzstromprinzips eine erhöhte Wärmewirtschaft unter Verzicht auf umfangreiche Abgaskesselanlagen zu erzielen.

Da das Trägergassystem keine Roste benötigt, eignet es sich in fast idealer Weise

für eine kaskadenartige Anordnung sowie ein Rezirkulieren eines Teiles der Abgase zur Erzielung höchster Wärmewirtschaftlichkeit ohne Abgaswärmeverwertung.

- d) Beiden Systemen ist gemeinsam, daß sie mit einem systembedingten Minimum an Trägergas bzw. Gasstrom durch den Rost betrieben werden müssen, damit entweder die zum Transport der Feststoffpartikel erforderliche Gasgeschwindigkeit in den Rohrleitungen oder die zur Ausbildung einer Wirbelschicht erforderliche Durchströmung erreicht werden. Diese minimalen Gasmengen sind weitgehend unabhängig vom Feststoffdurchsatz, und es ist daher verständlich, daß spezifischer Wärme- und Energiebedarf solcher Anlagen in hohem Maße von der Feststoffbelastung bzw. dem Gas-Feststoff-Verhältnis abhängig sind.

Es soll aber an dieser Stelle erwähnt werden, daß das Trägergasverfahren das Kalzinieren von Magnesit und Kalkstein sowie das Brennen von Gipsen mit spezifischen Wärmeverbräuchen ermöglicht, die denen von Schachtöfen entsprechen.

Anwendungsbeispiele

Im folgenden wird über die Anwendungen des Trägergasverfahrens berichtet und damit an Hand von Beispielen zum Teil industriell genutzter Anlagen verschiedenster Branchen ein teilweiser Überblick gegeben.

Gipsbrennen

Mit der Einführung moderner zeitsparender Methoden im Hochbau steigt seit Jahren mit hohen Zuwachsraten der Verbrauch von Maschinenputzgips. Dieser Werkstoff ermöglicht das Verputzen von roh vermauerten Wänden, indem in einem transportablen Mischer Gips und Wasser vermischt werden und die dabei resultierende Paste mechanisch, ähnlich dem Torkretieren, auf die Wand geschleudert wird, wo sie manuell nur noch glattgestrichen zu werden braucht. Neben den Anforderungen, die für das Verstreichen, Abbinden und Glätten normalerweise an Putzgips zu stellen sind, müssen jedoch bei Maschinenputzgips ganz besondere Eigenschaften, wie die Ansteif- und Abbindezeiten, die Ergiebigkeit u. ä., berücksichtigt werden. Diese Eigenschaften sind einerseits durch das Zusetzen chemischer und organischer Stilmittel und Verzögerer beeinflussbar, andererseits aber können diese Zusätze nur wirksam werden, wenn der erbrannte Basisgips aus einer definierten Mischung verschiedener Kristallphasen besteht, die in ihrer Wechselwirkung mit gewissen inerten Bestandteilen die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

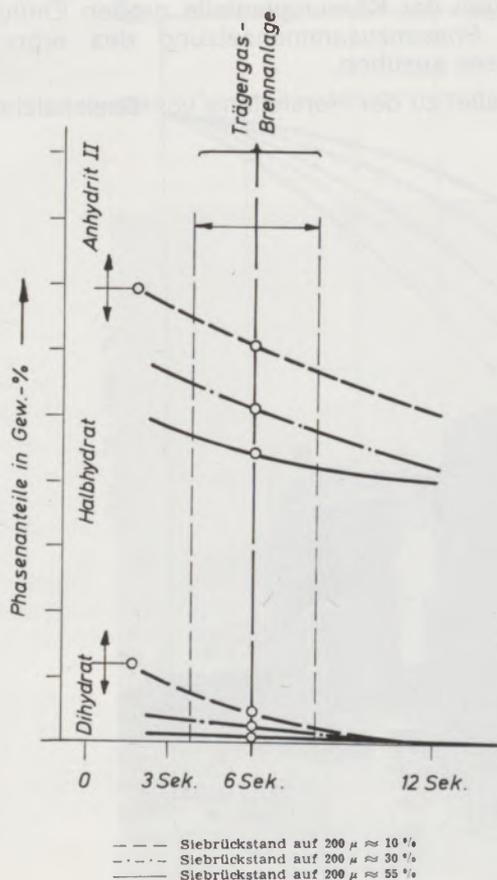


Abb. 3

Einfluß der Verweilzeit und der Rohgipskörnung auf die Phasenzusammensetzung

Der Rohgips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wird beim Brennen zuerst bei niedrigen Temperaturen in das sogenannte Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) und bei mittleren Temperaturen dann in Anhydrite verschiedenster Kristalltracht und Eigenschaften (Löslichkeiten) zersetzt. Erst eine wohlabgewogene Mischung all dieser Phasen ergibt einen Basisgips geeigneter Qualität. Mangels geeigneter Brennverfahren war es bisher in der einschlägigen Industrie üblich, die einzelnen Phasen und Komponenten getrennt bzw. hintereinander zu erhitzen und anschließend zu mischen. Eine Ausnahme stellte das Erhitzen von geeigneten Basisgipsen auf dem Sinterband dar, wo es theoretisch möglich ist, Rohgipsknollen derart thermisch zu behandeln, daß die oberflächlichen Schalenbezirke sehr hoch gebrannt werden, während im Kern zum Teil noch unveränderte Rohgipsreste verbleiben. Dazwischen fand sich der gesamte Bereich der intermediären Phasenbestandteile, die im Herstellungsprozeß erwünscht sind.

Dieses Prinzip läßt sich auch auf die im Trägergassystem einsetzbaren Körnungen übertragen, solange die Brennzeiten von nur wenigen Sekunden den nunmehr von 20 bis 50 mm auf 0,05 bis 1 mm verkleinerten Partikelgrößen entsprechen (Abb. 3). Nach Durchführung von Laborversuchen über die Abstimmung von Brennzeiten und -temperaturen auf die praktisch zum Einsatz gelangenden Korngrößen und nach Pilotversuchen wurden inzwischen durch

namhafte Gipshersteller in der BRD und in Österreich mehrere industrielle Anlagen nach dem RTB-System (Rheinstahl-Trägergas-Brennsystem) gebaut, deren größte Einheit eine Tagesleistung von 500 t Basisgips aufweist (Abb. 4).

Der Aufbau dieser Anlagen ist bestechend einfach und weist außer einigen Gebläsen, Zellrädern und untergeordneten Transportaggregaten keine bewegten, verschleißenden oder wartungsintensiven Prozeßeinrichtungen auf (6).

Bei voller Auslastung der installierten Kapazitäten sind spezifische Wärme- und Energieverbräuche sehr niedrig und mit anderen wirtschaftlich arbeitenden Verfahrenssystemen vergleichbar. Sie benützen teilweise das RTB-System ebenfalls zur Kühlung des Kalzinats in außerordentlich kurzer Zeit, was anfänglich zur Bildung instabiler Kristallmodifikationen mit sehr kurzen Abbindezeiten führte. Dieses Problem konnte jedoch durch die Beladung des Trägergases mit Wasserdampf vermieden werden, was bei Temperaturen über 135°C zur Unterdrückung dieser Phasen führte.

Selbstverständlich ist es beim Betrieb dieser Anlagen erforderlich, das Kornband des Aufgabegutes genau zu kontrollieren, da Veränderungen der Körnungsanteile großen Einfluß auf die Phasenzusammensetzung des erbrannten Gipses ausüben.

Parallel zu der Herstellung von Basiskalzinat für

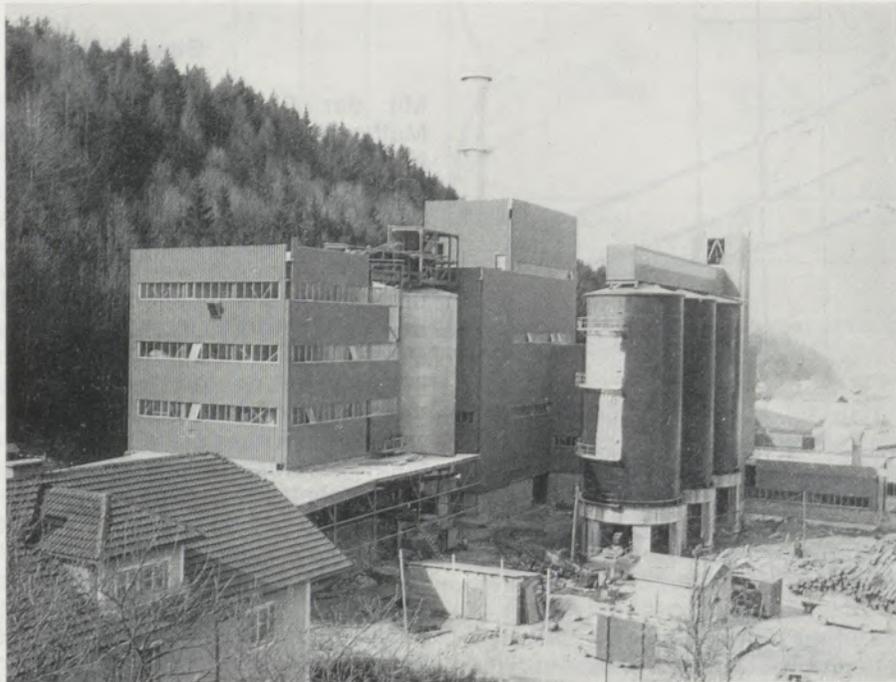


Abb. 4

Modernes Gipswerk zur Herstellung von 500 t/d Basisgips nach dem RTB-Trägergasbrennverfahren (Foto Rheinstahl)

die Herstellung von Maschinenputzgips ist es in Trägergasanlagen natürlich auch möglich, einphasige Kalzinate herzustellen. So läßt sich das für die Herstellung von Gipsplatten und Zwischenwandplatten sowie von normalen Putzen benötigte Halbhydrat herstellen, indem bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Brenntemperatur bei rund 400 °C beschränkt wird und eventuell gleichzeitig noch das Maximalkorn aus der Vermahlung auf unter 0,5 mm gehalten wird. Ebenfalls läßt sich in umgekehrtem Sinne Anhydrit II bei Berücksichtigung entsprechender Minimaltemperaturen und ausreichender Kontaktzeit bzw. nicht zu großer Körnung fast hundertprozentig herstellen. Diese Anwendungsmöglichkeit dürfte in einigen Ländern an Bedeutung gewinnen, wo angestrebt wird, Fällungsgips aus der chemischen Industrie, welcher aus feinkörnigem Di- oder Halbhydrat besteht, für die Schwefelsäurerückgewinnung einzusetzen. Das Trägergassystem erscheint aber auch in den Industrieländern für das Verarbeiten des Chemiegipses in der Baustoffindustrie besonders geeignet zu sein. Dafür lassen sich Drehöfen, Mehretagenöfen oder andere bisher verwendete Gipsbrenneinrichtungen weniger vorteilhaft einsetzen. Somit könnte eine RTB-Anlage als uni-

versell einsatzfähig in der Gipsindustrie bezeichnet werden, da mit raschest durchzuführenden Änderungen der Betriebsbedingungen alle praktisch gefragten Produkte hergestellt werden können. Der besondere Wert liegt neben der Universalität und einfachen Betreibbarkeit jedoch in der Möglichkeit, mehrphasigen Basisgips für die Herstellung von Maschinenputzgips in einem einzigen Brennvorgang erburnen zu können.

Karbonatbrennen

Neben der erprobten und in der Industrie inzwischen eingeführten Anwendung zum Gipsbrennen haben sich Untersuchungen mit dem Kalzinieren der industriell wichtigen Karbonate Kalkstein, Dolomit und Magnesit beschäftigt.

Spezielle Untersuchungen der in Frage kommenden Kornfraktionen haben hier zuerst die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen Temperatur, Kontaktzeit, Partikelgröße und Entsäuerungsgrad beleuchtet (7) und wegen der Übereinstimmung strömungs- und brenntechnisch relevanter Kriterien die grundsätzliche Anwendbarkeit des Verfahrens bestätigt (Abb. 5). Industrielle Erfahrungen konnten an einer Trä-

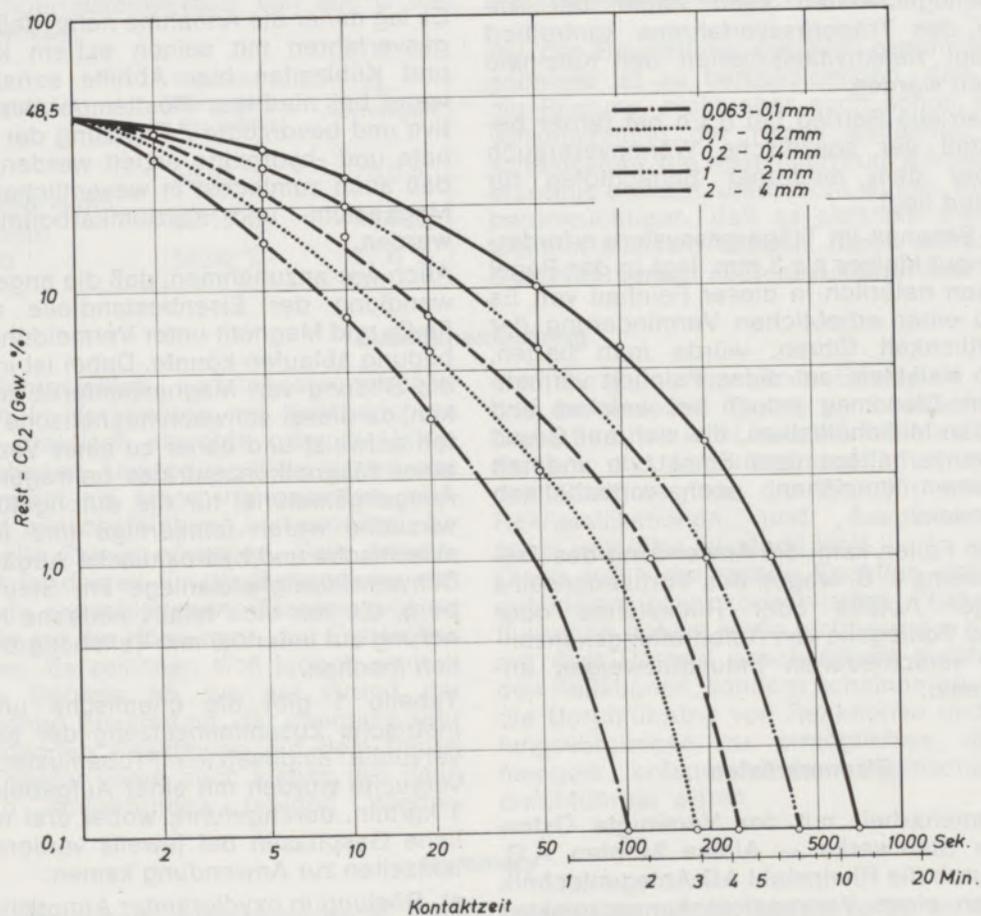


Abb. 5

Ablauf der Entsäuerung feinkörniger Kalksteinfraktionen bei einer Trägergastemperatur von 900 °C

gergasanlage von nominell 6 t/h Durchsatzleistung gewonnen werden, die über viele Jahre kaustischen Magnesit aus einem Flotationskonzentrat erzeugte und auch für Versuche mit anderen Stoffen zur Verfügung stand.

Die im Trägergasstrom erbrannten Kalzinate, wie Branntkalk und kaustischer Magnesit, weisen außerordentlich hohe Aktivitäten auf, die auf die Schnelligkeit des Brennvorganges und des unmittelbar darauffolgenden Kühlvorganges in analoger Systemschaltung zurückzuführen sind. So haben Feinkalke mit einem Restkohlen säuregehalt von nur rund 0,1 Gew.-% Naßlöschwerte von 1 bis 2 Minuten für den 80%igen Umsatz ergeben (8). Es ist allerdings zu erwähnen, daß die üblichen Bestimmungsmethoden bei so hohen Aktivitäten schon gewissen Beschränkungen unterliegen. So hohe Reaktivität von Feinkalk wird praktisch nicht oder nur selten für Spezialzwecke verlangt, doch ist es durch verzögertes Kühlen möglich, niedrigere Reaktivitäten, die dem Verhalten von Weichbranntkalk entsprechen würden, einzustellen. Andererseits kann das Trägergasbrennen von Feinkalk durch entsprechende Temperaturhöhe und das Rezirkulieren von Teilen des Kalzinats auch zu einem weitgehenden Totbrennen des Kalkes führen. Unter Berücksichtigung beider Beeinflussungsmöglichkeiten kann daher bei Anwendung des Trägergasverfahrens kontrolliert Einfluß auf Reaktivitätskriterien der Kalzinate genommen werden.

Der industrielle Betrieb bei 6 t/h hat ferner bestätigt, daß der spezifische Wärmeverbrauch nicht über dem moderner Schachtofen für Weichbrand liegt.

Das zum Brennen im Trägergassystem erforderliche Feingut kleiner als 3 mm liegt in der Regel nicht schon natürlich in dieser Feinheit vor. Es würde zu einer erheblichen Verminderung der Wirtschaftlichkeit führen, würde man harten, stückigen Kalkstein auf diese Feinheit vermahlen wollen. Dies mag jedoch bei weichen und zerfallenden Muschelkalken, die sich auf Grund ihres Brennverhaltens dem Einsatz in anderen Ofensystemen entziehen, noch wirtschaftlich vertretbar sein.

In anderen Fällen kann die Anwendung des Trägergassystems z. B. wegen des Vorhandenseins feinkörniger Abfälle oder Rückstände oder wegen des Vorliegens von Aufbereitungskonzentraten in verschiedenen Industriezweigen angebracht sein.

Eisenerzrösten

In Zusammenarbeit mit der Vereinigte Österreichische Stahlwerke — Alpine Montan A.G. wurden durch die Rheinstahl AG Anlagentechnik im Rahmen eines Vertragsforschungsprojektes der Österreichischen Industrieverwaltungs-A.G. in einer Versuchsanlage nach dem Trägergassystem Versuche durchgeführt, um die Anwend-

barkeit dieses Brennverfahrens auf die Röstung von Feinerzen des Steirischen Erzberges als Vorbereitung für eine weitere Anreicherung über Magnetscheider zu untersuchen. Dieser Erztyp ist gekennzeichnet durch einen Mischkristallaufbau, an dem — in unterschiedlichen Anteilen — Kalzium, Magnesium, Eisen und Mangan neben Karbonat-, Hydroxid- und Oxydionen beteiligt sind.

Aus Eisengehalten von nur rund 25 bis 30 % im Roherz lassen sich bisher durch Verfahren der Sortierung und Schwereflüssigkeitswäsche und bei nur relativ niedrigem Eisenausbringen Konzentrate von rund 30 bis 35 % Eisengehalt erzielen, die nach einer Röstung ein oxidisches Röstgut mit rund 45 bis 50 % Eisengehalt als Einsatz für den Hochofen ergaben.

Bisherige Bemühungen, höherwertige Eisenkonzentrate durch magnetisierendes Rösten mit nachfolgender Magnetscheidung zu erzeugen, ließen verfahrenstechnisch Eisengehalte von nur maximal 53 % erwarten, wohl weil bei den erforderlichen Rösttemperaturen und -zeiten die Bestandteile des Erzes molekular unter Bildung von Ferriten reagierten, die sich einer wirkungsvollen Magnetscheidung entzogen oder Verunreinigungen ins Magnetkonzentrat einbrachten.

Es lag daher die Annahme nahe, daß das Trägergasverfahren mit seinen extrem kurzen Röst- und Kühlzeiten hier Abhilfe schaffen könnte, wenn bei niedriger Rösttemperatur eine selektive und bevorzugte Zersetzung der Eisenkarbonate und -hydroxide erzielt werden kann, ohne daß auch zumindest in wesentlicher Menge die Magnesium- und Kalziumkarbonate entsäuert werden.

Auch war anzunehmen, daß die angestrebte Umwandlung der Eisenbestandteile zu Gamma- Fe_2O_3 und Magnetit unter Vermeidung von Ferritbildung ablaufen könnte. Dabei ist insbesondere die Bildung von Magnesiumferrit zu unterdrücken, da dieser schwachmagnetische Eigenschaften aufweist und daher zu einer Verunreinigung eines Magnetkonzentrates beitragen würde (9). Ausgangsmaterial für die durchgeführten Röstversuche waren feinkörnige und überwiegend sideritische und hydroxidische Abgänge aus der Schwereflüssigkeitsanlage am Steirischen Erzberg, die nur eine relativ einfache Nachzerkleinerung auf unter 0,5 mm Teilchengröße erforderlich machen.

Tabelle 1 gibt die chemische und granulometrische Zusammensetzung der für die Röstversuche eingesetzten Probemuster. Die Röstversuche wurden mit einer Aufgabeleistung von 1 kg/min. durchgeführt, wobei drei unterschiedliche Gasphasen bei jeweils variierenden Kontaktzeiten zur Anwendung kamen:

- Röstung in oxydierender Atmosphäre;
- Röstung in erst oxydierender und dann reduzierender Atmosphäre;
- Röstung in reduzierender Atmosphäre.

Tabelle 1

Zusammensetzung und Körnung des Roherzes vor Aufgabe in die Trägergasröstung

Chemische Zusammensetzung		Siebanalyse	
Fe met.	0,18 %	+ 500 μ	0,8 %
Fe ^{***}	3,24 %	300 – 500 μ	30,6 %
Fe ^{**}	22,55 %	200 – 300 μ	23,4 %
		125 – 200 μ	16,4 %
Fe ges.	25,97 %	90 – 125 μ	9,8 %
SiO ₂	3,40 %	63 – 90 μ	5,3 %
Al ₂ O ₃	0,75 %	– 63 μ	13,8 %
CaO	16,40 %		100,0 %
MgO	5,65 %		
H ₂ O ges.	0,90 %		
CO ₂	36,40 %		
Na ₂ O + K ₂ O	0,40 %		

Die schwachreduzierende Trägergasatmosphäre wies ein CO/CO₂-Verhältnis von 0,55 und ein H₂/H₂O-Verhältnis von 0,28 auf. Die nachfolgenden Magnetscheidungen wurden naß auf einer Davis-Tube durchgeführt, und es ergaben sich bei einer Trägergastemperatur von 800 °C folgende Ergebnisse:

Trägergasatmosphäre	Gesamteisengehalt im Konzentrat	Fe-Ausbringen
oxydierend	58,45 %	70,0 %
$\frac{1}{3}$ oxydierend, dann		
$\frac{2}{3}$ reduzierend	59,15 %	74,6 %
reduzierend	59,90 %	77,6 %

Zusammenfassung

Die hier dargestellten verfahrenstechnischen Kennzeichen in Verbindung mit Kurzberichten über einige praktisch erprobte oder in Untersuchung stehende Anwendungsfälle lassen das Trägergassystem als einen interessanten, vielseitigen und wirtschaftlichen „unit-process“ für die industrielle Praxis erkennen. Sein Anwendungsgebiet ist derzeit für die Behandlung von Feststoffen in verschiedenen Gasatmosphären und in bezug auf die Körnungen des Feststoffes klar umrissen. Es zeichnen sich jedoch weitere interessante Gebiete ab, wo auf Grund der überaus raschen Erwärmung, der ebenfalls sehr rasch ablaufenden Reaktionen auf dem neuen Temperaturniveau sowie auch wegen der dann unverzüglich einsetzenden rapiden Wieder-

Während der Röstung in oxydierender Atmosphäre wird bereits sehr rasch ein großer Teil des Eisenkarbonates in Gamma-Fe₂O₃ umgewandelt, wobei sich die Umwandlung mit zunehmender Kontaktzeit vervollständigt.

Dabei tritt auch Zerfall der verwachsenen Körner auf, was merkbar verbessernden Einfluß auf den Eisengehalt des Magnetkonzentrates hat. Bei längerer Röstzeit wird jedoch das Gamma-Fe₂O₃ in Hämatit übergeführt.

Wenn eine oxydierende Röstphase, in welcher auch die CO₂-Austreibung schon fortgeschritten ist, durch eine magnetisierende Röstphase vervollständigt wird, dringt der schon im oxydierenden Medium eingeleitete Magnetisierungseffekt tiefer in die Partikel ein. Dabei wird die Bildung von Kalkferriten in Grenzen gehalten. Das nur schwachreduzierende Gas kann eine Überreduktion a priori ausschließen.

Wird die Röstung nur in reduzierender Atmosphäre durchgeführt, so wird unter Vermeidung von Kalkferritbildung insbesondere oberflächlich Magnetit gebildet. Eine Verlängerung der Kontaktzeiten führt nicht unbegrenzt auch zu einer Erhöhung der Magnetisierung, da sich dann andere Reaktionen dieser Wirkung überlagern.

Bei der Beurteilung der hier geschilderten Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß hier nur die Röstung, nicht aber auch schon eine Vervollkommnung der relativ einfachen Magnetscheidestufe, die wesentlich zum Anreicherungsresultat beiträgt, untersucht wurde. Auch ist zu berücksichtigen, daß es sich um Versuche in kleinem Maßstab handelt, deren wirtschaftliche Durchführbarkeit noch abzuklären sein wird.

abkühlung überraschende Effekte im Verhalten des behandelten Gutes zu beobachten sind. Diese beruhen wohl hauptsächlich auf gewissen Fehlern und Imperfektionen im Kristallaufbau des Röstgutes, da die Zeit für weitgehende Rekristallisationen und Ausgleichsvorgänge sonst instabiler Zustände fehlt.

Diese durch die rasche Reaktion und Kühlung gebildeten bzw. konservierten Phasen beeinflussen in hohem Maße nicht nur die Kinetik der mit dem Röstgut anschließend durchzuführenden Reaktionen, sondern scheinen grundsätzlich die Durchführung von Reaktionen und Behandlungsvorgängen zu ermöglichen, die bisher mangels entsprechender Eigenschaften undurchführbar waren.

Summary

The above described process-technical data connected with short reports on several practically tested cases, or cases of practical application under investigation, let the crossflow-

suspension reactor appear to be an interesting, versatile, and economical unit-process for industrial application. Presently, its field of application clearly comprises treatment of solids

in various types of gaseous atmospheres, and with respect to grain sizing of the solid. Also, other interesting fields become apparent, where because of the outstandingly rapid heating, the also very rapidly performed reaction at the new temperature level, as well as the instantaneous beginning of the rapid re-cooling, surprise effects of the material treated can be observed. In general, these base on certain faults and imperfections within the crystal-structure of the

material roasted, because time is lacking for extensive recrystallization and stabilizing processes of otherwise instable states.

These phases formed or preserved by the rapid reaction and cooling, to a large extent influence not only the kinetics of the reactions with the roasted material lateron, but basically seem to make possible reactions and types of treatment which could not be performed until now, because of lack of the corresponding properties.

Résumé

Les caractéristiques techniques décrites dans le présent travail ainsi que de brefs compte-rendus sur des exemples d'utilisation pratique ou d'expérimentation, montrent que le système du gaz porteur est un «unit-process» intéressant, polyvalent et économique pour l'exploitation industrielle. Son domaine d'application est actuellement nettement délimité pour le traitement de matières solides dans diverses atmosphères gazeuses et aussi en ce qui concerne la granulométrie des matières solides à traiter. Mais on peut envisager d'autres domaines intéressants dans lesquels on peut observer des effets surprenants sur le matériau traité, que l'on peut attribuer à un réchauffage extrêmement rapide, à des réactions également très rapides au nouveau niveau de températures, ainsi qu'au

refroidissement intervenant immédiatement après. Ces effets sur le comportement des matériaux traités peuvent s'exercer probablement grâce à la présence de certains défauts et imperfections dans la structure du matériau soumis à la calcination, car les phénomènes de recrystallisation et d'égalisation des états instables n'ont pas le temps de se produire.

Ces phases formées ou conservées grâce à des réactions et à un refroidissement rapides, agissent fortement non seulement sur la cinétique des réactions auxquelles participe par la suite le matériau traité, mais permettent apparemment de réaliser des réactions et d'appliquer des modes de traitement qui étaient jusqu'à présent impraticables en raison du manque de propriétés nécessaires à cet effet.

Literaturverzeichnis

1. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Urban u. Schwarzenberg, München (1951), Band 1.
2. Chemical Engineer's Handbook, 3rd edition McGraw-Hill, New York (1950).
3. Österr. Patentschrift Nr. 231 883.
4. Deutsches Bundespatent Nr. 1 218 927.
5. Österr. Patentschrift 307 298.
6. Steinkuhl, J., O. Wiechmann u. K. Moldan, Zement-Kalk - Gips 25 (1972), S. 383-386.
7. Int. Versuchsbericht der Rheinstahl AG Anlagen-technik.
8. Schiele, E., u. L. W. Berens, Kalk, Stahleisenverlag, Düsseldorf (1972), S. 163.
9. Richardson, F. D., u. J. H. E. Veffes, Journal Iron Inst. 163 (1949), S. 397-420.

Die Maximierung der Eindüsung von Kohlenwasserstoffen im Hochofen

Von K. H. Olschewski* und W. Posch**, Hamburg

Parameter für die Maximierung der Heizöleindüsung: Ersatzverhältnis, Kostenrelation Heizöl/Koks, Randbedingungen für den Beginn der Rußbildung bei der Verbrennung; theoretische Betrachtungen für die Verbrennung in der Blasform und das Luftverhältnis im Hochofenprozeß; Untersuchungen über durch Zugabe von leichten Kohlenwasserstoffen optimale Aufbereitung und rußarme Verbrennung im stöchiometrischen Bereich.

Factors for maximization of fuel oil injection in blast furnaces: exchange rate fuel oil/coke, price ratio fuel oil/coke and boundary conditions for initiation of soot formation; theoretical conditions on combustion into tuyere region, oil/fuel ratio in blast furnace process as a whole; investigations on optimization of fuel oil injection rate by spiking with light hydrocarbons, leading to sootless combustion under substoichiometric combustion conditions.

Paramètre pour l'injection maximale de fuel dans le haut fourneau: rapport de réchange, relation coût fuel/coke, conditions marginales pour le commencement de la formation de suie lors de combustion; considérations théoriques sur la combustion dans la zone de tuyère et relation air/fuel dans le procédé du haut fourneau; études sur la valorisation et la combustion du fuel avec faible formation de suie dans la zone stöchiométrique par addition d'hydrocarbures légers.

1. Einführung

Die Eindüsung von schwerem Heizöl (HS) in die Blasform des Hochofens gehört seit mehr als 15 Jahren zum Stand der Technik. Zunächst wurden ca. 30 kg HS/t Roheisen in der Blasformebene eingedüst; später konnte diese Verfahrenstechnik so verbessert werden, daß heute die Eindüsung von ca. 80 kg HS/t RE im allgemeinen problemlos beherrscht wird.

Während dieser Periode wurden jedoch noch weitere technische Fortschritte erreicht, die zur Optimierung der Betriebsbedingungen und der Wirtschaftlichkeit beigetragen haben. So konnte die Windtemperatur von $< 1000^\circ\text{C}$ auf $> 1200^\circ\text{C}$ angehoben werden. Die Sauerstoffanreicherung des Windes wurde vor allem im Zusammenhang mit der HS-Eindüsung praktiziert, und der Koksanteil pro t Roheisen konnte von > 700 kg auf < 500 kg reduziert werden.

Im Zusammenhang mit der Eindüsung von Kohlenwasserstoffen (KW-Stoffen) wurde auch das sogenannte Ersatzverhältnis bekannt und genutzt, wobei die aus der Praxis gewonnenen Erkenntnisse so gedeutet wurden, daß mit zunehmender Eindüsungsrates das Ersatzverhältnis vom theoretischen Maximalwert 1,42 kg Koks/kg HS, was der Heizwertrelation entspricht, abfällt und damit je nach Preisrelation Koks zu Heizöl die Grenze der wirtschaftlich eindüsbaren HS-Menge festliegt, falls nicht, bereits bei einer kleineren Eindüsungsrates, prozeßtechnische Nachteile, wie z. B. starker Rußanfall im Gichtgas, auftreten und die Eindüsungsrates begrenzen. In diesem Zusammenhang waren die bereits erwähnten Maßnahmen, wie Anhebung der Windtemperatur und der O_2 -Anreicherung, Mittel, um

die Rußgrenze hinauszuschieben, d. h. um eine möglichst große Eindüsungsrates zu erreichen.

So ist im Laufe der letzten zehn Jahre eine Reihe von Veröffentlichungen (1) erschienen, die sich mit der Eindüsung von HS im Hochofen auseinandersetzen. Dies geschieht vornehmlich in Verbindung mit den metallurgischen Umwandlungen der zu verarbeitenden Stoffe, wobei über den oben erwähnten Trend des Ersatzverhältnisses noch als erschwerender Faktor für die Maximierung der HS-Eindüsung der Temperaturabfall bei der Verbrennung in der Blasformebene erwähnt wird.

Bemerkenswert ist, daß nur sehr wenig Literatur bekannt wurde, in welcher der Hochofen aus der Sicht der Thermodynamik und der Umsetzung von Brennstoffen bei über- und unterstöchiometrischen Luft-Brennstoff-Verhältnissen und unterschiedlich hohen Temperaturen betrachtet wurde. Weiterhin ist sehr wenig über die Anforderungen der Brennstoffaufbereitung vor der Zerstäubung in einen fließenden Luftstrom, dessen Geschwindigkeit > 150 m/s und dessen Temperatur $> 1000^\circ\text{C}$ beträgt, veröffentlicht worden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen deshalb die im Hochofen, und hier speziell die in der Blasformebene, in Betracht kommenden verbrennungstechnischen Aspekte behandelt und über Laboratoriumsuntersuchungen berichtet werden, die sich mit der Aufbereitung und Verbrennung von HS im Sinne der Maximierung der Eindüsungsrates beschäftigen.

2. Verbrennungsbetrachtungen

Thermodynamisch betrachtet, können die metallurgischen Umsetzungen im Hochofen nur dann optimal ablaufen, wenn das Brennstoffangebot so gehalten wird, daß

das Wärmeangebot dem Wärmebedarf entspricht, die Wärmeumwandlung in der Blasform-

* Olschewski, Kurt-Heinz, Ing.
Leiter der Abteilung Wärmetechnik bei der Deutschen Shell A. G., Hamburg

** Posch, Walter, Dr. Ing.
Leiter des Bereiches Marketing Technik bei der Deutschen Shell A. G., Hamburg

ebene bei der prozeßbedingten Temperatur erfolgt, bei der Wärmeumwandlung die prozeßbedingte Atmosphäre ($\text{CO} + \text{H}_2$) erzeugt wird und diejenige Koks-Kohlenstoff-Menge in der direkten Reduktionszone vorliegt, die zur Reduktion des Wüstits (FeO) und zur Bildung der erforderlichen Eisenkarbidmenge (Fe_3C) benötigt wird.

Darüber hinaus muß sichergestellt sein, daß die Erz- und Brennstoffmengenverteilung gleichmäßig über den Ofenquerschnitt erfolgt und die in der Blasformebene zugeführte Windmenge ebenfalls, gleichmäßig über den Querschnitt verteilt, auf den Brennstoff trifft, um einen optimalen Umsatz zu ermöglichen. Veröffentlichungen (2) der letzten Jahre berichten darüber, daß diese optimalen Voraussetzungen in der Praxis nicht gegeben sind und noch ein weites Feld für die Erforschung der Verfahrenstechnik offensteht.

Im Zusammenhang mit thermodynamischen Betrachtungen ist es jedoch erforderlich, die theoretisch möglich erscheinenden Anforderungen für den Prozeß deutlichzumachen, um ein Verbrennungsmodell für einen koksbeheizten oder einen mischbeheizten Hochofen ableiten zu können, um so die in der Praxis auftretenden Abweichungen erkennen und die vorliegenden Verbrennungsprobleme prozeßgerecht erfassen und lösen zu können.

Gleichviel, ob nun ein rein koksbeheizter Hochofen oder ein solcher mit additioneller Heizöl-

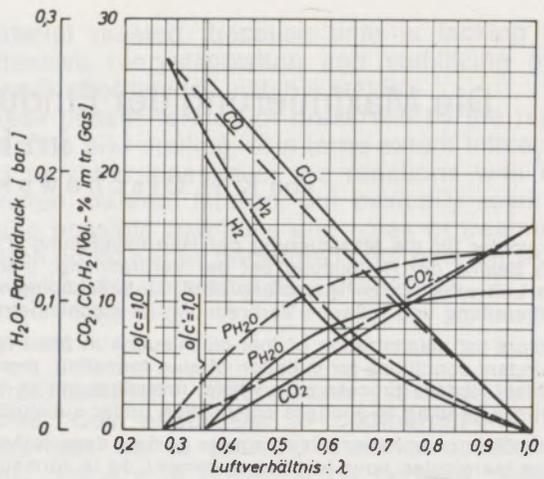


Abb. 2

Unterstöchiometrische Verbrennung von Heizöl S:

- a) mit Luft [21 Vol.-% O_2]
 - b) mit Luft + 0,3 kg/kg Wasserdampfzusatz - - -
- Bestandteile des trockenen Verbrennungsgases
[CO_2 , CO , H_2]

Wasserdampfpartialdruck im Verbrennungsgas [bei einem Gesamtdruck von $\Sigma p = 1$ bar]
[bezogen auf homogenes WG-Gleichgewicht bei 1300°C]

eindüsung betrachtet wird, kann angenommen werden, daß mit der zugeführten Windmenge eine Umsetzung des Brennstoffes im Sinne einer sichtbaren bzw. schnellen Verbrennung lediglich in der Blasformebene erfolgt, wobei die prozeßbedingte Temperatur, das erforderliche Wärmeangebot und der ($\text{CO} + \text{H}_2$)-Anteil erzeugt werden.

Alle danach folgenden Umsetzungen in der höher gelegenen Schüttung können als Vergasungs- und/oder chemische Reaktionen angesehen werden, die je nach Art und Reaktionstemperatur teils endotherm, teils exotherm ablaufen.

Kennzeichnend ist weiterhin, daß der Sauerstoffumsatz, resultierend aus Wind- und Erzsauerstoff, für den Gesamtprozeß unterstöchiometrisch erfolgt, und zwar bezogen auf den Brennstoff bei einem Luftverhältnis von

$$\text{etwa } n = 0,68 \text{ bis } 0,72.$$

In diesem Zusammenhang zeigen die Abb. 1 und 2 die Verbrennungsdiagramme für Koks und schweres Heizöl (HS). Daraus ließe sich für die oben angeführten Luftverhältniszahlen die Gichtgaszusammensetzung ablesen, wenn sich das homogene Wassergasgleichgewicht eingestellt hat. Aus Abb. 2 läßt sich weiterhin erkennen, welche Veränderung durch den Einfluß von Wasserdampfzugabe, was der Feuchte des Windes im Prinzip entspricht, auftritt.

Naturgemäß stimmen die bei $n \sim 0,7$ abgelesenen Werte in der Gaszusammensetzung mit einer Gichtgasanalyse nicht überein, weil in einem Hochofen der Sauerstoff einmal über Luft in der Blasformebene und zum anderen über das Erz dem thermisch-chemischen Prozeß zugeführt

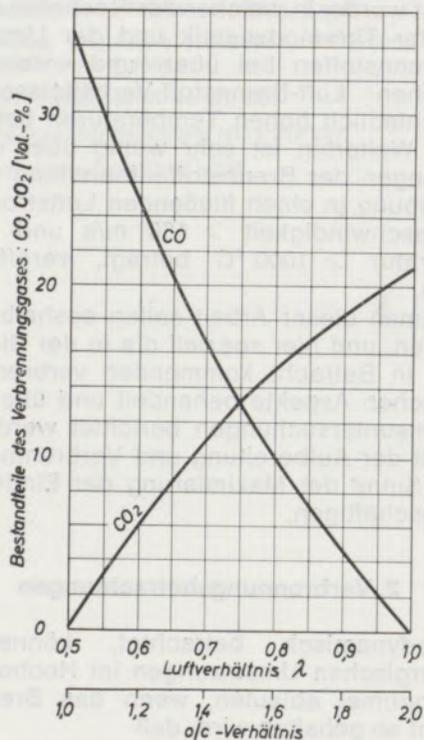


Abb. 1

Unterstöchiometrische Verbrennung von Kohlenstoff mit Luft (nur bis $\lambda \leq 1,0$)

wird, wobei hier die gasförmige Komponente Stickstoff fehlt. Man hat es also mit einem O₂-angereicherten System zu tun, sofern man Betrachtungen hinsichtlich des Luft-Brennstoff-Verhältnisses und der Verbrennung anstellt.

Für den praktischen Anwendungsfall bedeutet dies, daß, bezogen auf 1 t Roheisen, z. B.

1200 m ³ Wind entsprechend 360 kg Sauerstoff	
und über das Erz	
plus Zuschläge	ca. 430 kg Sauerstoff
d. h. insgesamt	790 kg Sauerstoff

in dem Prozeß mit Brennstoff umgesetzt werden. Dies bedeutet, anders ausgedrückt, daß dem Brennprozeß eine Luftart mit ca. 36,5 Vol.-% Sauerstoff zugeführt wird. Dementsprechend liegen die Partialdrücke und die Gasanteile für CO, CO₂ und H₂ wesentlich höher als bei einem Brennprozeß mit Luft und stimmen mit denen einer Gichtgasanalyse eines Hochofens auch weitgehend überein (siehe Abb. 3, Verbrennungsdiagramm O₂-angereicherter Luft).

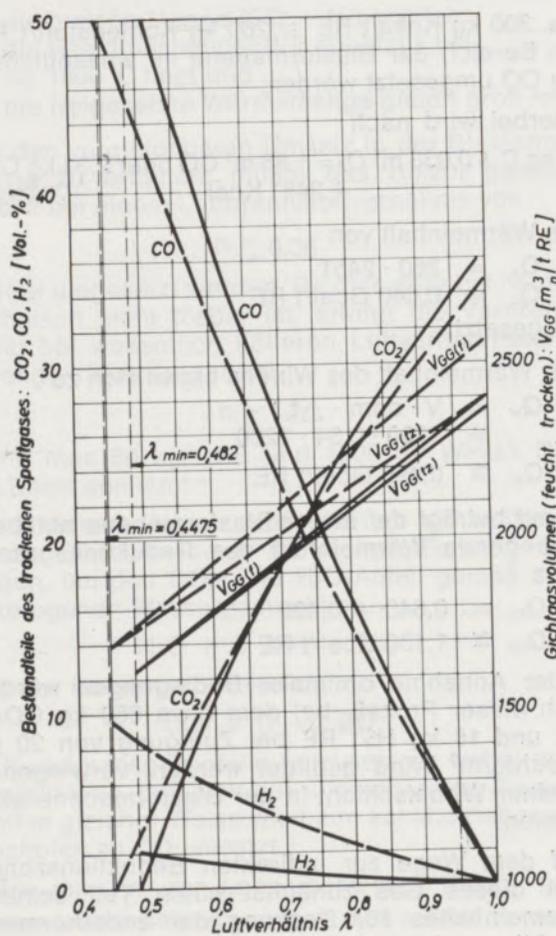


Abb. 3

Bestandteile des (trockenen) Spaltgases bei unterstöchiometrischer Verbrennung

- von 540 kg Koks + 25 kg H₂O:
(25 kg H₂O $\hat{=}$ 20 g H₂O/m³ Heißwind)
- von 420 kg Koks + 25 kg H₂O + 100 kg HOS
O₂-Gehalt in der Ofenatmosphäre 36,5 Vol.-%

Aus dem unterstöchiometrischen Luftverhältnis des Gesamtprozesses könnte nun abgeleitet werden, daß beim Hochofenprozeß nicht der ganze Heizwert eines Brennstoffes freigesetzt wird, sondern nur der Anteil, der dem vorliegenden Luftverhältnis, resultierend aus Wind- plus Erzsauerstoffmenge, entspricht, während die Differenz bis zum stöchiometrischen Verhältnis in Form von chemisch gebundener Energie als (CO + H₂) vorliegt und für chemische Umsetzungen genutzt werden kann. Dieses ist zwar allgemein gültig und richtig, da es sich aber bei diesem Ansatz um den Zustand des Gichtgases handelt und dieses für den Hochofenprozeß nicht mehr unmittelbar genutzt wird, gilt es, diese Betrachtung dahin zu verlegen, wo der Umsatz tatsächlich anteilig zum Zwecke der Wärmeerzeugung und der Erzeugung eines arbeitsfähigen Gases erfolgt. Dieses geschieht in der Blasformebene. Hier erfolgt in der Tat der Brennstoffumsatz mit Hilfe des Windsauerstoffes in thermisch und chemisch gebundener Energie, wobei die freigesetzte Wärmemenge den Wärmebedarf und die Wärmeverluste decken muß.

Zwecks Erreichung der optimalen prozeßbedingten Temperatur in der Blasformebene wird die Windmenge auf Temperaturen > 1000 °C aufgeheizt, bevor der Umsatz mit dem Brennstoff erfolgt. In Abb. 4 ist die Reaktionstemperatur bei O/C \geq 1 für Kohlenstoff und Heizöl dargestellt. Es ist ersichtlich, daß bei Umsatz des Kohlenstoffes Temperaturen > 1800 °C vorliegen, während bei der Verbrennung von Heizöl bei n = 0,36 etwa 1300 °C vorliegen würden, wenn dieses prozeßtechnisch möglich wäre. Da in der Praxis bei Heizöleindüsung ein Mischprozeß, bestehend aus Heizöl- und Koksumsatz, in der Blasformebene abläuft, beträgt die resultierende Reaktionstemperatur etwa 1700 °C und ist somit geringfügig niedriger als bei reinem Koksbetrieb, was durch eine etwas höhere Windtemperatur und/oder O₂-Anreicherung ausgeglichen werden muß.

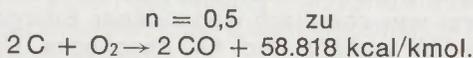
2.1 Koksbefeuerter Hochofen

Grundsätzlich können die Verbrennungsabläufe in und vor der Blasform variabel gestaltet werden, d. h. die Verbrennung mit Luftüberschuß oder Luftmangel ist möglich. Sinnvoll ist der Brennstoffumsatz aber erst dann, wenn der vorliegende Sauerstoff mit dem Brennstoff bei O/C = 1 zu CO verbrennt und diejenige Wärmemenge und Temperatur auslöst, die für den Ablauf des Gesamtprozesses notwendig sind. O/C = 1 bedeutet, daß so viel Sauerstoff dem Brennprozeß zugeführt wird, daß der Kohlenstoff zu CO umgesetzt wird.

Im Falle eines Brennstoffmangels würden Folgeerscheinungen im ablaufenden Produkt entstehen; im Falle eines Brennstoffüberschusses würden Rußerscheinungen im Gichtgas und

Folgeerscheinungen im ablaufenden Produkt auftreten.

Somit hat das in Abb. 1 gezeigte Verbrennungsdiagramm für Kohlenstoff wieder Gültigkeit. Unter Vernachlässigung von Windfeuchte und O₂-Anreicherung erfolgt der Umsatz der zugeführten Windmenge bei



Es entsteht somit ein Gas, dessen CO-Gehalt bei ca. 35 Vol.-% liegt, wenn der Verbrennungsprozeß in der Blasformebene als abgeschlossen betrachtet wird.

Der Wärmeinhalt dieses Reduktionsgases ergibt sich aus dem unterstöchiometrischen Umsatz, vergrößert um den Teil, der über die angewärmte Windmenge als fühlbare Wärmemenge hinzukommt, wobei sich die erforderliche Windtemperatur aus der zu erreichenden Reaktionstemperatur und Gaszusammensetzung errechnen läßt (siehe auch Abb. 4).

Da der in der Praxis verwendete Koks einen gewissen Wasserstoffanteil enthält und aus prozeßtechnisch bedingten Gründen ein Feuchteanteil von 10 bis 20 g/m³ dem Wind zugegeben wird, verändern sich die hier angegebenen Größen etwas, was aber im Rahmen dieser Arbeit zunächst nicht von Bedeutung ist, da es sich nur um generelle Betrachtungsmodelle handelt.

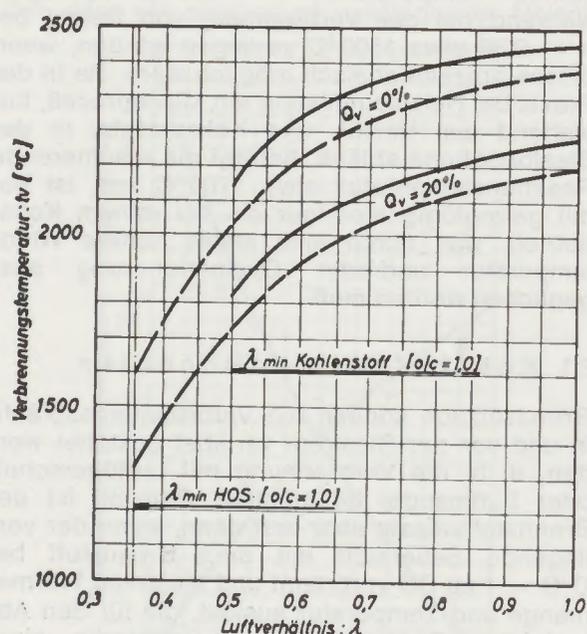


Abb. 4

Verbrennungstemperatur von HOS - - - ;
 Kohlenstoff ———
 bei Verbrennung mit Luft [O₂ = 21,0 Vol.-%]
 Lufttemperatur: t_L = 1200 °C
 HOS-Temperatur: t_{HOS} = 100 °C
 Kohlenstofftemperatur: t_C = 1700 °C
 [Näherungswerte bei adiabater Verbrennung und bei einem Wärmeverlust von Q_v = 20 %]

Somit können als kennzeichnende Größen in der Blasformebene angesehen werden

ein Reduktionsgas mit ca. 35 Vol.-% CO,
 dessen Temperatur ca. 1800 °C
 beträgt.

Der Wärmeinhalt dieses in der Blasformebene erzeugten Gases ergibt sich aus

$$Q_{zu} = Q_c + Q_w \text{ kcal/t RE,}$$

wobei

Q_c: unterstöchiometrischer Wärmeumsatz des Brennstoffes,

Q_w: Wärmeinhalt des Windes ist.

Da sich der stöchiometrische Luftbedarf aus

$$L_o = \frac{2,67 \cdot c + 8h + s}{1,429 \cdot 0,21} \text{ m}^3/\text{kg Brennstoff}$$

$$= \frac{2,67 \cdot 0,87 + 8 \cdot 0,005 + 0,01}{0,3} \text{ zu}$$

$$L_o = 8 \text{ m}^3/\text{kg Brennstoff}$$

errechnet, ergibt sich, daß z. B. mit 1200 m³ Wind/t RE

ca. 300 kg Koks/t RE \triangleq 260 kg Kohlenstoff/t RE im Bereich der Blasformebene im wesentlichen zu CO umgesetzt werden.

Hierbei wird nach



ein Wärmeinhalt von

$$Q_c = 260 \cdot 2451$$

$$Q_c = 0,640 \text{ Gcal/t RE}$$

freigesetzt.

Der Wärmeinhalt des Windes ergibt sich zu

$$Q_w = V \cdot c_{pm} \cdot \Delta t$$

$$= 1200 \cdot 0,34 \cdot 1200$$

$$Q_w \approx 0,490 \text{ Gcal/t RE}$$

Somit beträgt der in der Blasformebene nutzbar vorliegende Wärmeinhalt des Reduktionsgases etwa

$$Q_{zu} = 0,640 + 0,490$$

$$Q_{zu} \approx 1,130 \text{ Gcal/t RE}$$

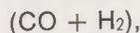
Unter Annahme optimaler Bedingungen würde sich dieser Prozeß, bei dem etwa 650 kg CO/t RE und 18 kg H₂/t RE bei Zufügung von 20 g Feuchte/m³ Wind gebildet werden, vorwiegend in einer Wirbelschicht in der Blasformebene abspielen.

Auf dem Wege zur indirekten Reduktionszone gibt dieses Gas zunächst einen Teil seines Wärmeinhaltes zur Deckung der endothermen Reaktionen in der direkten Reduktionszone ab und wird dabei im CO-Anteil – resultierend aus der integrierten Reaktion –



angereichert. Auf dem Wege zur indirekten Reduktionszone kühlt es sich dann auf etwa

1000 °C ab und leistet hier entsprechend den Reduktionsbedingungen die erforderliche Reduktionsarbeit. Von der Gesamtmenge des verfügbaren



die vor der indirekten Reduktionszone vorliegt, hängt es somit offensichtlich ab, welche Sauerstoffmenge hier abgebaut werden kann und welcher Anteil in der direkten Reduktionszone abgebaut werden muß. In der Praxis dürfte dies stets auf die Maximierung der direkten Reduktion hinauslaufen, wenn man bestrebt ist, den Koksanteil zu minimieren.

2.2 Hochofen mit Heizöleindüsung

Grundsätzlich dürften im Hochofenprozeß bei Einsatz von Heizöl keine Veränderungen in der Prozeßführung gegenüber dem koksbetriebenen Hochofen auftreten, wenn man in der Lage wäre, Heizöl in der Blasformebene so umzusetzen, daß mit einer Windmenge von ca. 1200 m³/t RE

die gleiche Menge (CO + H₂) entsteht, die Reaktionstemperatur ebenfalls bei ca. 1800 °C liegt und die freigesetzte Wärmemenge gleich groß ist.

Um den vergleichbaren Umsatz in der Blasformebene zu erhalten, müßte das Heizöl gemäß Abb. 2 bei einem Luftbrennstoffverhältnis von

$$n \approx 0,36$$

rußfrei umgesetzt werden. Da dies aber bis heute technisch nicht lösbar ist, erfolgt die Verbrennung bei wesentlich höheren Luftverhältnissen, im allgemeinen sogar bei

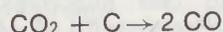
$$n \approx 1,5,$$

wenn man 80 kg/t RE und 1200 m³ Wind/t RE als Basis annimmt.

Nach diesem Umsatz muß offenbar ein weiterer in der Blasformebene mit Koks-kohlenstoff erfolgen, um den CO₂- und H₂O-Anteil gemäß der heterogenen Wassergasreaktion



und der Boudouard-Reaktion



in Reduktionsgasanteile umzusetzen, wobei unterstellt wird, daß sich der überschüssige Sauerstoff in gleicher Weise wie beim koksbetriebenen Hochofen zu CO umsetzt.

Wäre man in der Lage, schweres Heizöl bei einem Luftverhältnis von $n \approx 0,36$ rußfrei zu verbrennen, so könnte man die Heizöleindüsung auf einen Wert von

$$\frac{1200}{3,6} = 333 \text{ kg/t RE}$$

unter Wegfall entsprechender Koks-kohlenstoffmengen maximieren oder aber auf Werte, wie sie

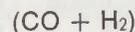
sich über Abb. 2 errechnen lassen, wenn die rußfreie Verbrennung bei Luftverhältniswerten zwischen

$$n = 0,36 \text{ und } 1$$

möglich ist. Würde die Brennstoffumsetzung bei $n = 0,8$ erfolgen, was praktisch denkbar ist, so würde die Eindüsungsrate

$$\frac{1200}{8} = 150 \text{ kg/t RE}$$

betragen. Natürlich ist bei jedem Wert über $n = 0,36$ eine Zusatzreaktion erforderlich, um über Koks-kohlenstoff



zu bilden, bevor die Gase im Hochofen Reduktions- und/oder Wärmearbeit leisten können. Da sich bei Heizöleindüsung und konstanter Windmenge die Gesamtmenge an (CO + H₂), und hier vor allem auch die H₂-Menge, vergrößert, muß zwangsläufig die indirekte Reduktionszone größer werden als bei reiner Koks-befuerung, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt werden soll. Hier soll vielmehr festgestellt werden, woran es liegen kann, daß die Eindüsungs-raten bis heute im allgemeinen unterhalb 100 kg/t RE liegen, d. h. nachzuforschen, warum die unterstöchiometrische rußfreie Verbrennung problematisch ist.

Betrachtet man nun die Vorgänge in der Blasform, und zwar an der Eindüsungsstelle des schweren Heizöls, so kann folgendes festgehalten werden (siehe auch Abb. 5):

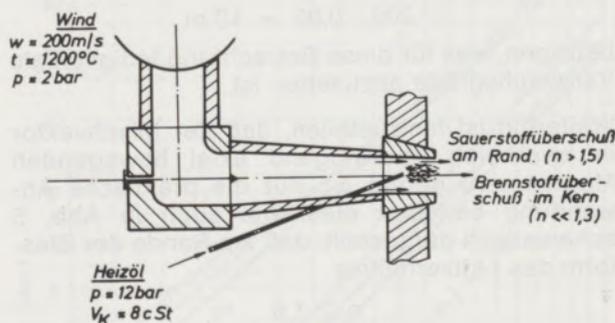


Abb. 5

Schematische Darstellung der Blasform / Kennzeichnung der Prozeßbedingungen

- Der Wind strömt mit einer Geschwindigkeit von ca. 150 bis 250 m/s in den Hochofen.
- Die Windtemperatur beträgt bis zu 1250 °C.
- Der statische Druck liegt zwischen 1,5 und 4 bar.
- Das Heizöl wird im allgemeinen durch einfache Bohrungen mehr oder weniger axial in den Wind gedrückt und zerstäubt.
- Die Öltemperatur im Augenblick der Zerstäubung liegt bei < 150 °C, weil bei höheren Temperaturen eine Krackung des Öls in der Zerstäubungslanze erfolgen würde.
- Der Öldruck liegt je nach Hochofenanlage zwischen 6 und 20 bar.

Da, wie bereits erwähnt, nach dem heutigen Stand der Technik Eindüsungsraten über 80 kg/t RE im allgemeinen nicht rußfrei verbrannt werden können, müssen offensichtlich Probleme bei der Brennstoffaufbereitung, der Luft-Brennstoff-Mischung und dem Brennverhalten auftreten.

Geht man im einzelnen diesen Überlegungen nach, so stellt man fest, daß sich der mittlere Tropfendurchmesser aus der empirischen Gleichung

$$SMD = 120 M^{0,282} \cdot p^{-0,397\mu} [\mu m],$$

worin

M = Brennstoffdurchsatz lb/h
 P = Brennstoffdruck psi_g
 μ = Brennstoffviskosität cSt bedeuten,

ergibt, wobei gemäß Abb. 6 bei einem Differenzdruck an der Lanzenspitze von 10 bar der mittlere Öltropfen bei

$$SMD = 110 \mu m$$

liegt, wenn man eine Zerstäubungviskosität von ca. 8 cSt zugrunde legt, was einer Öltemperatur von ca. 150°C entspricht (siehe Abb. 7). Aus Abb. 8 geht hervor, daß für einen solchen Tropfen eine Brennzeit von etwa

$$t_B = 0,05 \text{ Sek.}$$

erforderlich ist. Da der Tropfen auf dem Brennweg auf die Windgeschwindigkeit von etwa 200 m/s beschleunigt wird, würde der zurückgelegte Weg ohne Turbulenz bis zum völligen Ausbrand mindestens

$$200 \cdot 0,05 = 10 \text{ m}$$

betragen, was für diese Betrachtung lediglich als Vergleichsgröße anzusehen ist.

Weiterhin ist festzustellen, daß der Mischvektor in zwei sich überwiegend axial bewegenden Medien sehr gering ist. Für die praktische Anwendung bedeutet dies, wie auch in Abb. 5 schematisch dargestellt, daß am Rande der Blasform das Luftverhältnis

$$n > 1,5$$

und im Kern der Strömung

$$n \ll 1,3$$

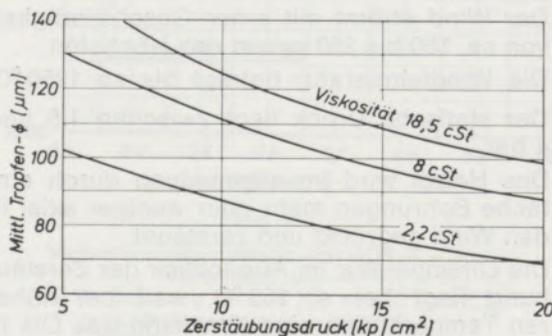


Abb. 6

Zerstäubung von KW-Stoffen; mittlerer Tropfendurchmesser als Funktion des Zerstäubungsdruckes

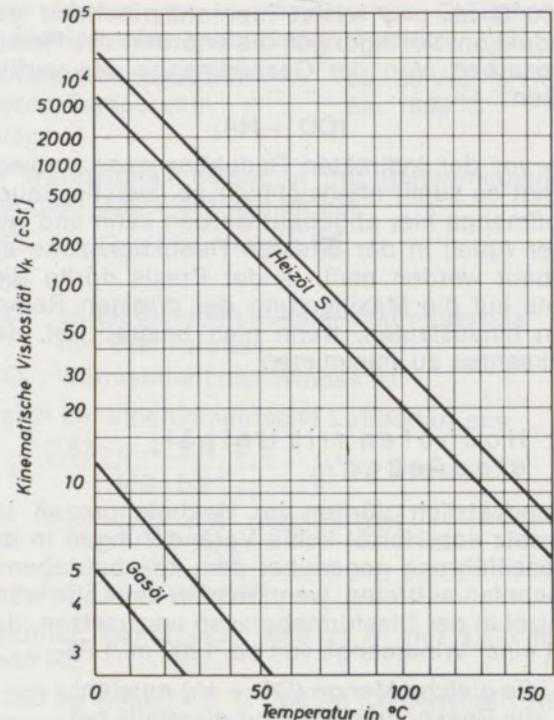


Abb. 7

Viskositätsdiagramm für HOS und Gasöl

betragen muß, wenn der rechnerische Wert bei etwa

$$n \approx 1,4$$

liegt. Am Rande der Blasform liegt also ein relativ großer Überschuß an Sauerstoff vor, während im Kern möglicherweise ein Luftverhältnis vorliegt, das von bestimmten Eindüsungsraten an nicht mehr rußfrei umgesetzt werden kann.

Will man jedoch die Eindüsungsrate von Heizöl maximieren, wobei die Eigenschaften und Kennwerte des Windes nicht verändert werden sollen, so müssen offensichtlich die Eigenschaften des eingedüsten Heizöles verändert werden. Die Möglichkeiten hierzu sind:

- Herabsetzung der Zerstäubungviskosität, um den Durchmesser der zerstäubten Tropfen zu verkleinern;
- Vergrößerung des Mischvektors, um eine homogene Brennstoff-Luft-Mischung über den Querschnitt zu erreichen;
- Stabilisierung der Flammenwurzel, um den zur Verfügung stehenden Brennweg voll zu nutzen.

Es ist natürlich zweifelhaft, ob es gelingt, all diese Möglichkeiten in einer einfachen erfolgversprechenden Konstruktion zu realisieren. Häufig wurde z. B. versucht, die Zerstäubung mit Hilfe von Dampf, Wasser, Luft oder anspruchsvollen und damit empfindlichen Zerstäubungsvorrichtungen zu verbessern. Es ist auch denkbar, durch Ausnutzung der physikalischen Eigenschaften des Windes, die Mischung des

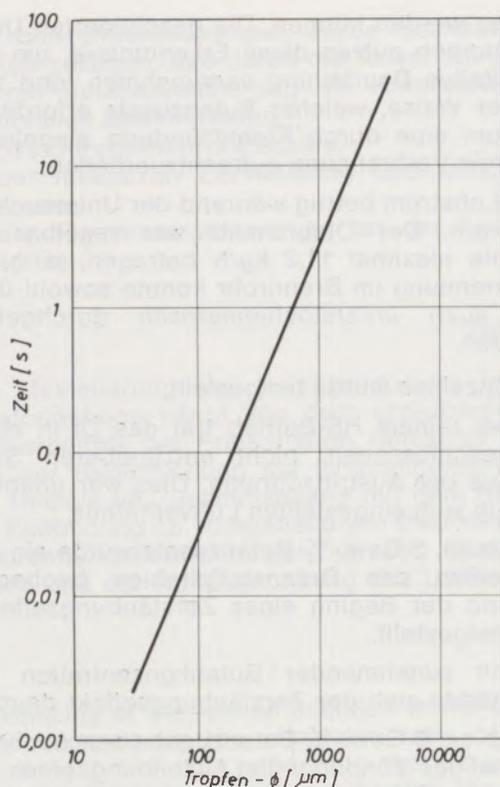


Abb. 8
Verbrennung von KW-Stoffen; Beziehung zwischen Brennzeit und Tropfendurchmesser

Windes mit dem zerstäubten Öl maßgeblich zu verbessern. Da jedoch andererseits die Reaktionstemperatur nach Möglichkeit nicht herabgesetzt werden sollte, was bei den meisten additionell zugesetzten Zerstäubungsmedien der Fall ist, schien es sinnvoll, durch Zusatz von leicht siedenden Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Butan,

die Zerstäubungviskosität herabzusetzen, um damit

- kleinere Öltröpfen zu erzeugen,
- den radialen Mischvektor des zerstäubten Öles durch schnelle Verdampfung und additionelle Zerstäubung zu vergrößern,
- eine Flammenstabilisierung an der Lanzenspitze zu erreichen.

3. Heizöleindüsung mit Butananreicherung

Bei Einblendung von Butan zum schweren Heizöl ist es vorteilhaft, daß dieses im Heizöl unter Druck voll gelöst wird und im Augenblick der Entspannung eine Zerstäubung bewirkt, deren Intensität mit zunehmender Umgebungstemperatur wächst. Das Temperatur/Druck-Verhalten einiger Flüssiggase ist in Abb. 9 dargestellt. Aus Tabelle 1 sind die Viskositäten von schwerem Heizöl und Butan ersichtlich sowie die Mischviskositäten beider Stoffe bei Einblendung von 10 % Butan.

Beträgt z. B. die Viskosität von HS bei 160 °C — 6,2 cSt, so liegt die Mischviskosität bei Zusatz von 10 % Butan bei HS/C₄ — 3,3 cSt.

Der mittlere Öltröpfendurchmesser gemäß Abbildung 6 würde sich dabei mit

90 μm

ergeben, wenn man einen Differenzdruck von 12 bar zugrunde legt. Die Brennzeit würde sich dadurch auf

ca. 0,02 Sek.

verringern und die Vergleichsbrennstrecke auf 200 · 0,02 = 4 m verkürzen,

d. h. um 60 % verringern.

Es besteht kein Zweifel, daß sich diese Veränderungen günstig auf das

Zerstäubungs-, Misch- und Ausbrennverhalten

einer mit Butan angereicherten Heizölflamme auswirken müßten.

Es wurden deshalb zunächst Laboruntersuchungen durchgeführt, um im Vergleich zu einer reinen Heizölflamme festzustellen, welche Veränderungen im chemisch-physikalischen Verhalten erkennbar sind.

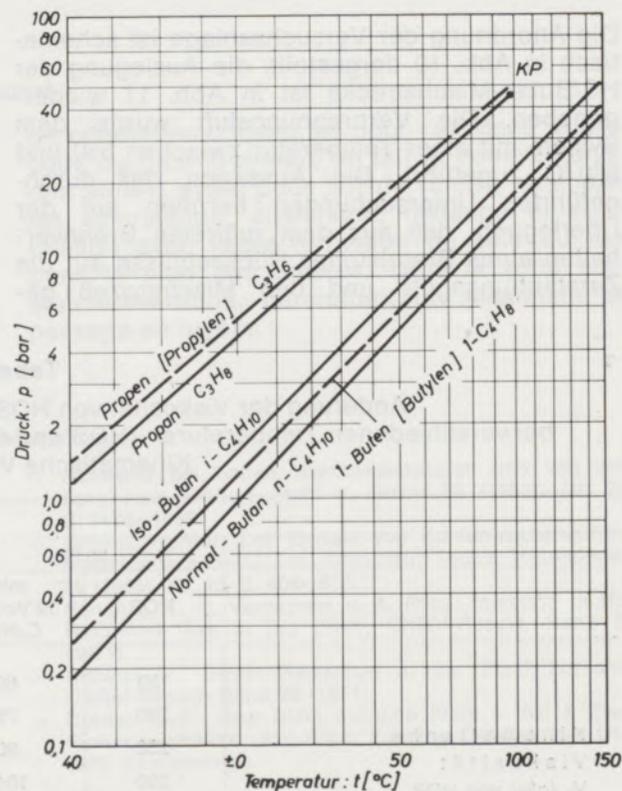


Abb. 9
Dampfdruck-Nomogramm (log p, 1/T-Nomogramm) für Flüssiggase
bez. auf P_{abs} [bar]; 1 bar = 1,020 kp/cm² = 1,020 at = 0,9869 atm = 10,21 mWS (15 °C)

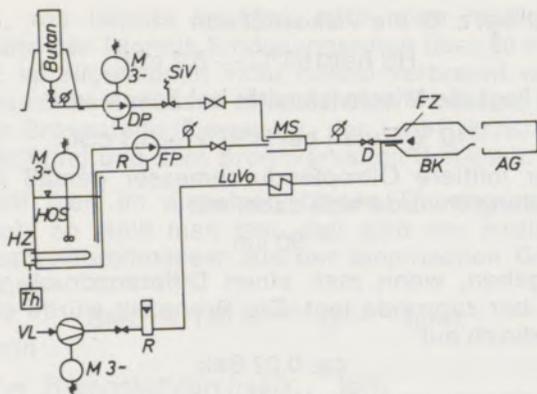


Abb. 10

Zerstäubung von HOS mit Butan
Schema der Versuchsanlage

DP	Dosierpumpe	D	Entspannungsdüse
P _B	Butandruck	VL	Verbrennungsluft
SiV	Sicherheitsventil	R	Rotameter
HZ	Heizung	FZ	Fremdzündung
Th	Thermostat	BK	Brennkammer
FP	Förderpumpe HÖS	AG	Auffanggefäß
MS	Mischstrecke		

Im einzelnen wurde untersucht:

- welches Zerstäubungsverhalten bei Einsatz von HS vorliegt und
- welcher Butananteil erforderlich ist, um eine ausreichend gute Zerstäubung des HS zu erreichen.

Die Anordnung der Versuchsanlage ist schematisch in Abb. 10 dargestellt, die Auslegung der HS/Butan-Mischstrecke ist in Abb. 11 wiedergegeben. Die Verbrennungsluft wurde dem System mit einer Temperatur zwischen 550 und 600 °C zugeführt. Die Aussagen der durchgeführten Untersuchungen beruhen auf der Überlegung, daß aus dem rußfreien Brennverhalten eines Brennstoffes Rückschlüsse auf die Zerstäubungsgüte und den Mischprozeß ge-

zogen werden können. Die geschilderten Untersuchungen nutzen diese Erkenntnisse, um eine qualitative Beurteilung vorzunehmen, und zwar in der Weise, welcher Butanzusatz erforderlich ist, um eine durch Fremdzündung eingeleitete rußfreie Verbrennung aufrechtzuerhalten.

Der Luftstrom betrug während der Untersuchung 75 kg/h. Der Öldurchsatz war regelbar und konnte maximal 11,2 kg/h betragen, d. h. die Verbrennung im Brennrohr konnte sowohl überals auch unterstöchiometrisch durchgeführt werden.

Im einzelnen wurde festgestellt:

- bei reinem HS-Betrieb trat das Öl in einem geschlossenen, nicht entzündbaren Strahl aus der Austrittsöffnung. Dies war unabhängig vom eingestellten Luftverhältnis,
- ab ca. 3 Gew.-% Butanzusatz wurde ein Aufreißen des Brennstoffstrahles beobachtet und der Beginn eines Zerstäubungseffektes festgestellt,
- mit zunehmender Butankonzentration verstärkte sich der Zerstäubungseffekt deutlich,
- ab ca. 6 Gew.-% Butanzugabe war nach einmaliger Zündung die Ausbildung einer stabilen Flammenfront gegeben. Selbst bei einem Luftverhältnis $n \sim 0,6 \text{ / } 0,7$ war eine annähernd rußfreie Brennstoffumsetzung unter den gegebenen Bedingungen möglich.

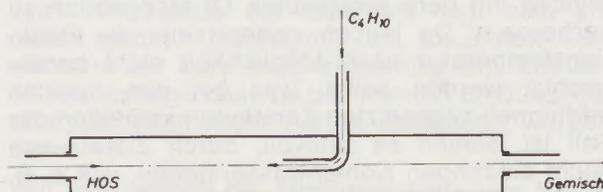


Abb. 11

Prinzipskizze Mischstrecke

Tabelle 1

Änderung der Viskosität von HOS bei Zusatz von 10 Vol.-% Butan bei verschiedenen Temperaturen (HOS und C₄H₁₀ jeweils bei gleicher Bezugstemperatur)
Kinematische Viskosität in cSt

	Temperatur HOS bzw. (HOS + C ₄ H ₁₀)					
	50 °C		100 °C		160 °C	
	HOS	mit 10 Vol.-% C ₄ H ₁₀	HOS	mit 10 Vol.-% C ₄ H ₁₀	HOS	mit 10 Vol.-% C ₄ H ₁₀
Kinematische Viskosität V _k (cSt) von HOS bzw. (HOS + C ₄ H ₁₀)	150	60	21	10	5,5	3,0
	200	75	25	11,5	6,2	3,3
	250	90	28,5	13	6,8	3,55
	300	104	32	14,4	7,4	3,8
	350	116	35,5	15,8	7,9	4,0
	400	128	38,5	17	8,4	4,2
	450	138	41	18	8,8	4,4

Aus den Untersuchungen wurde deshalb der Schluß gezogen, daß durch die Anwendung von HS mit Butananreicherung die Anforderungen hinsichtlich Beeinflussung

des Öltropfendurchmessers,
der intensiven Zerstäubung und Mischung
sowie
der Flammenstabilisierung an der Lanzen-
spitze

bei gleichzeitiger Rußunterdrückung erfüllbar sind und eine Möglichkeit darstellen, die Maximierung der Heizöleindüsung in der Blasformebene eines Hochofens durchzuführen. Über den Erfolg großtechnischer Untersuchungen, die in diesem Zusammenhang durchgeführt wurden, soll unter Berücksichtigung des technischen Aufwands und der erforderlichen Investitionen zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Zusammenfassung

Die Maximierung der Heizöleindüsung in der Blasformebene hängt von dem erzielbaren Ersatzverhältnis der Preisrelation Heizöl zu Koks und der Beherrschung der Brenneigenschaften der Heizöle im Zusammenhang mit dem Beginn der Rußbildung ab. Ausgehend von theoretischen Verbrennungsbetrachtungen in der Blasformebene und der Konstanthaltung des Luftverhält-

nisses über den Gesamtprozeß des Hochofens, wird über Untersuchungen berichtet, deren Ziel es war, die Aufbereitung, Zerstäubung, Mischung und rußarme Verbrennung von Heizöl im unterstöchiometrischen Bereich in der Blasformebene zu optimieren, um so die Maximierung der Heizöleindüsung zu erreichen.

Summary

Maximizing of the fuel oil injection in the tuyere level depends on the attainable ratio of substitution and on the price ratio fuel oil versus coke and on the possibility to control the combustion properties of the fuel oil in connection with the beginning formation of soot. Beginning with the theoretical discussion of the combustion in the tuyere level and of keeping the

gas ratio constant in the overall blast furnace process, it is reported on investigations aiming at preparing, spraying, mixing and combustion of the fuel oil with minimum formation of soot within sub-stoichiometric limits in the tuyere level under optimum conditions, in order to obtain maximized fuel oil injection.

Résumé

La quantité maximale de fuel pouvant être injectée dans le plan des tuyères, dépend de la possibilité d'obtenir un rapport plus favorable du point de vue prix entre le fuel et le coke et des possibilités de contrôle des propriétés de combustion des fuels en rapport avec le commencement de la formation de suie. En partant de quelques considérations théoriques sur la combustion dans le plan des tuyères et le maintien

de conditions constantes pour l'air dans le procédé de haut-fourneau, on fait le compte rendu des études ayant pour but de rendre optimales les valorisation, dispersion, mélange et combustion avec faible formation de suie du fuel dans le plan des tuyères, dans la zone sub-stoichiométrique, permettant un maximum de passage en tuyère.

Literaturverzeichnis

1. u. 2. Schulz, D., u. D. Bülter: Die Wirkung der Öleindüsung auf das Hochofenverfahren; Stahl u. Eisen **92** (1972), Nr. 23, S. 1179–1188.
- Kister, H., U. Pückoff, H. Wysocki, J. Fleming u. R. Wartmann: Rechnerische Abschätzung der Wirkung von Spaltgas- und Ölzusätzen auf den Koksverbrauch und die Leistung des Hochofens; Stahl u. Eisen **93** (1973), Nr. 22, S. 997–1004.
- Schulz, D., K. Fabian, D. Bülter u. G. Esfeld: Überlegungen zur Optimierung des Hochofenverfahrens; Stahl u. Eisen **92** (1972), Nr. 13, S. 629–637.
- von Bogdany, L., u. H.-J. Egell: Die Reduktion der Eisenerze; Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf (1967).
- Ischebeck, P., G. Heynert u. H. Beer: Einblasen von Schweröl bei hohen Windtemperaturen und voll vorbereitetem Möller; Stahl u. Eisen **82** (1962), Nr. 22, S. 1476–1485.
- Grimm, Werner: Der Einsatz von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Heizöl, im Hochofen; Techn. Mitteilungen **56** (1963), Nr. 10, S. 404–412.
- Ponghis, N., C. Vanarmael u. A. Poos: Injection of Hot Reformed Gas in the Bosh; CNRM-Report, Band **29** (1971).
- Coheur, P.: Direct Reduction in the Blast Furnace; CNRM-Report; Band **29** (1971).
- Crellin, C.-R.: New Blast Furnace Plant – No 3 Blast Furnace-Lanwern; 41st Blast Furnace Conference, Oct. 1973, Scarborough.

Berechnung der Strahlungswärmeübertragung von Verbrennungsgasen

Von Chr. God, Leoben *

Bedeutung und Anwendungsgebiete der Gasstrahlung; leuchtende und nichtleuchtende Flammenstrahlung im Industriefornbau; Wesen der Temperaturstrahlung von Gasen; Berechnung des Strahlungswärmeaustausches zwischen als „grau“ angenommenen Gasen und einer „schwarzen“ oder „grauen“ Umgebung; Vereinfachungen in unterschiedlichen Berechnungsverfahren; die Emission der $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{-O}_2$ -Gemische; Messungen der CO_2 - und H_2O -Strahlung von Hottel und Mitarbeitern unter Einbeziehung gültiger Meßwerte von E. Schmidt und E. Eckert; Messungen der H_2O -Strahlung von Boynton und Ludwig; Berechnungsverfahren von A. Schack, Geck, Landferman, Gurvic-Bloch und Nosovickij, God, K. Schack, Hadvig, Echigo-Nishiwaki und Hirata sowie Detkov und Vinogradov; Verlauf der Abweichungen und Gültigkeitsbereiche der Berechnungsverfahren zur Auswahl der für praktische Zwecke geeigneten Näherungsfunktion; Berechnung der Emission von $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-SO}_2\text{-CO-CH}_4\text{-NO}$ -Gemischen nach Edwards.

Meaning and application fields of gas radiation; luminous and non-luminous radiation of flames with the construction of industrial furnaces; characteristics of temperature radiation of gases; calculation of radiation heat exchange of as "grey" assumed gases and a "black" or "grey" environment; simplifications in differing calculation methods; emission of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{-O}_2$ -mixtures; measurements of CO_2 and H_2O radiation by Hottel and assistants considering binding measurement values by E. Schmidt and E. Eckert; measurements of H_2O -radiation by Boynton and Ludwig; calculation methods by A. Schack, Geck, Landferman, Gurvic-Bloch and Nosovickij, God, K. Schack, Hadvig, Echigo-Nishiwaki and Hirata as well as Detkov and Vinogradov; course of deviations and of applicability fields of the calculation function suitable for practical purposes; calculation of emission of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-SO}_2\text{-CO-CH}_4\text{-NO}$ -mixtures following Edwards.

Importance et domaines d'application du rayonnement gazeux; rayonnement de flammes éclairant et non éclairant dans la construction des fours industriels; nature du rayonnement thermique des gaz; calcul de l'échange de chaleur par rayonnement entre les gaz dits « gris » et un environnement « gris » ou « noir »; simplification dans divers procédés de calcul; émission des mélanges de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{O}_2$; mesures du rayonnement de CO_2 et H_2O effectuées par Hottel et coll. compte tenu de résultats expérimentaux valables de E. Schmidt et E. Eckert; mesures du rayonnement de H_2O par Boynton et Ludwig; procédés de calcul de A. Schack, Geck, Landferman, Gurvic-Bloch et Nosovickij, God, K. Schack, Hadvig, Echigo-Nishiwaki et Hirata ainsi que Detkov et Vinogradov; évolution des écarts et des domaines de validité des méthodes de calcul pour le choix de la fonction d'approximation utilisable dans des buts pratiques; calcul de l'émission de mélanges de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-SO}_2\text{-CO-CH}_4\text{-NO}$ d'après Edwards.

Einleitung

Die Strahlung und Absorption von Gasen besitzt eine mannigfache Bedeutung und Anwendung. Neben ihren in der Physik und Chemie seit langem untersuchten Eigenschaften, z. B. zur Feststellung des Atom- und Molekülaufbaues oder in der Spektroskopie der analytischen Chemie, wird auch der Wärmehaushalt der Erde durch die atmosphärische Absorption beeinflusst. Strahlungsmessungen geben Aufschluß über die Menge, Zusammensetzung und die Temperatur eines Gases. Dies kann zur Kontrolle des Luftraumes, z. B. des von der Temperatur, bei der die Verbrennung durchgeführt wurde, abhängigen Anteiles an Stickoxiden verwendet werden. Die Wärmeübertragung in Raketenbrennkammern und Verbrennungsmotoren sowie von Verbrennungsprodukten der Brennstoffe, die in Industrieöfen zur Erwärmung und Wärmebehandlung der verschiedensten Werkstoffe verbrannt werden, beruht auf der Temperaturstrahlung der jeweils vorhandenen Gasbestandteile. Auf letztere beziehen sich die folgenden Ausführungen. — Verbrennungsgase in industriellen Öfen enthalten je nach dem verwendeten Brennstoff oder der Art der Verbren-

nung einen mehr oder weniger großen Anteil an kleinsten Kohlenstoffteilchen und deswegen im ersteren Fall zusätzlich eine Festkörperstrahlung, die sogenannte „leuchtende Flammenstrahlung“, die aber ohne Gasstrahlung nicht auftritt. Hottel (1) hat auf Grund von Messungen vorgeschlagen, 0,05 zum Emissionsgrad des nichtleuchtenden Gases zu addieren, wenn die Flamme hell, aber nicht stark leuchtet, und 0,10 zu addieren, wenn die Flamme ganz hell ist. Da der leuchtende Teil einer Ölflamme nicht das ganze Ofenvolumen ausfüllt, hält Hottel einen Emissionsgrad von 0,4 für einen begründeten Wert. Die Wärmeübertragung in zweckentsprechend gebauten Industrieöfen erfolgt vorwiegend durch Strahlung und hat einen um so größeren Anteil an der gesamten Wärmeübertragung, je höher die Gastemperatur unterhalb technisch bedeutender Dissoziation und je stickstoffärmer das Verbrennungsmittel ist.

Theorie — Wesen der Temperaturstrahlung von Gasen

Die Strahlung, die von Gasen auf Grund ihres Wärmeinhaltes im thermischen Gleichgewicht ausgesendet wird, ist eine Temperaturstrahlung, weil sie bei gegebener chemischer Zusammensetzung und Schichtdicke des Gases nur eine Funktion seiner Temperatur ist. Unter dem thermischen Gleichgewicht versteht man einen

* Hochschulprofessor Dipl.-Ing. Dr. mont. Chr. God, A-8700 Leoben, Montanistische Hochschule, Institut für Wärmetechnik, Industrieofenbau und Energiewirtschaft.

Zustand, bei dem die Energie auf alle voll angeregten Freiheitsgrade im zeitlichen und räumlichen Mittel gleichmäßig verteilt ist, und unter den Freiheitsgraden versteht man alle Typen von Phasenkoordinaten und ihre Mannigfaltigkeit, von denen die Energie der Moleküle abhängt: drei Translationsfreiheitsgrade, zwei bis drei Rotationsfreiheitsgrade, Schwingungsfreiheitsgrade und Elektronenfreiheitsgrade. Daher kann die Anregung der möglichen Freiheitsgrade zu Translationsenergie, Rotationsenergie, Schwingungsenergie und Energie der angeregten Elektronenterme führen. Außerdem ist in eine Energiebilanz noch die Energie, wie sie durch Ionisation oder Dissoziation entstehen kann, einzubeziehen. Während ein einatomiges Gas nur Translationsenergie und bei hohen Temperaturen auch noch Elektronenterm- und Ionisationsenergie besitzen kann, können zwei- und mehratomige Gase alle Energieformen enthalten. Die Zahl der Freiheitsgrade der Rotation und daher auch der Atomschwingung hängt dabei von der Konfiguration der Moleküle ab (z. B. CO₂: gestreckt, 2 Rotationsfreiheitsgrade; H₂O: gewinkelt, 3 Rotationsfreiheitsgrade).

Die Ausstrahlung elektromagnetischer Energie erfolgt beim Übergang von einem Zustand höherer in einen Zustand niedrigerer Energie durch einen Quantensprung nach der Frequenzbedingung Gl. [1]:

$$h \cdot \nu = E_1 - E_2 \quad [1]$$

$h = 6,625 \cdot 10^{-13} \text{ J} \cdot \text{s}$, Wirkungsquantum nach Planck

$\nu =$ Frequenz der Strahlung in s^{-1}

$E_1 =$ Energieinhalt vor bzw. nach der Ausstrahlung in J

$E_2 =$

Weil einatomige Gase außer der optisch inaktiven Translationsenergie nur Elektronentermenergie und eventuell Ionisationsenergie besitzen, weisen sie ein sogenanntes „Linienspektrum“ auf, das aus gesetzmäßig in Serie angeordneten scharfen monochromatischen Linien besteht. Mehratomige Gase können sowohl Rotations- als auch Schwingungsenergie besitzen. Eine Ausstrahlung durch Änderungen dieser Energieformen führt zum sogenannten „Rotations-Schwingungsspektrum“, einem Bandenspektrum, dessen verschiedene Banden (Wellenlängenbereiche) durch die verschiedenen Stufen der Schwingungsenergie entstehen. Je mehratomiger die Moleküle sind, desto größer ist die Zahl der möglichen Eigenschwingungen und die Zahl der Banden, die verschiedenen weit im Infrarotgebiet des elektromagnetischen Spektrums liegen (Abb. 1). Ausnahmen sind zweiatomige Gase, die aus gleichen Atomen aufgebaut sind wie N₂, O₂, H₂. Diese symmetrischen sogenannten „Nicht-Dipolgas“ besitzen kein infrarotes Spektrum und senden im Temperaturgebiet der industriellen Wärmeübertragung keine Strahlung aus.

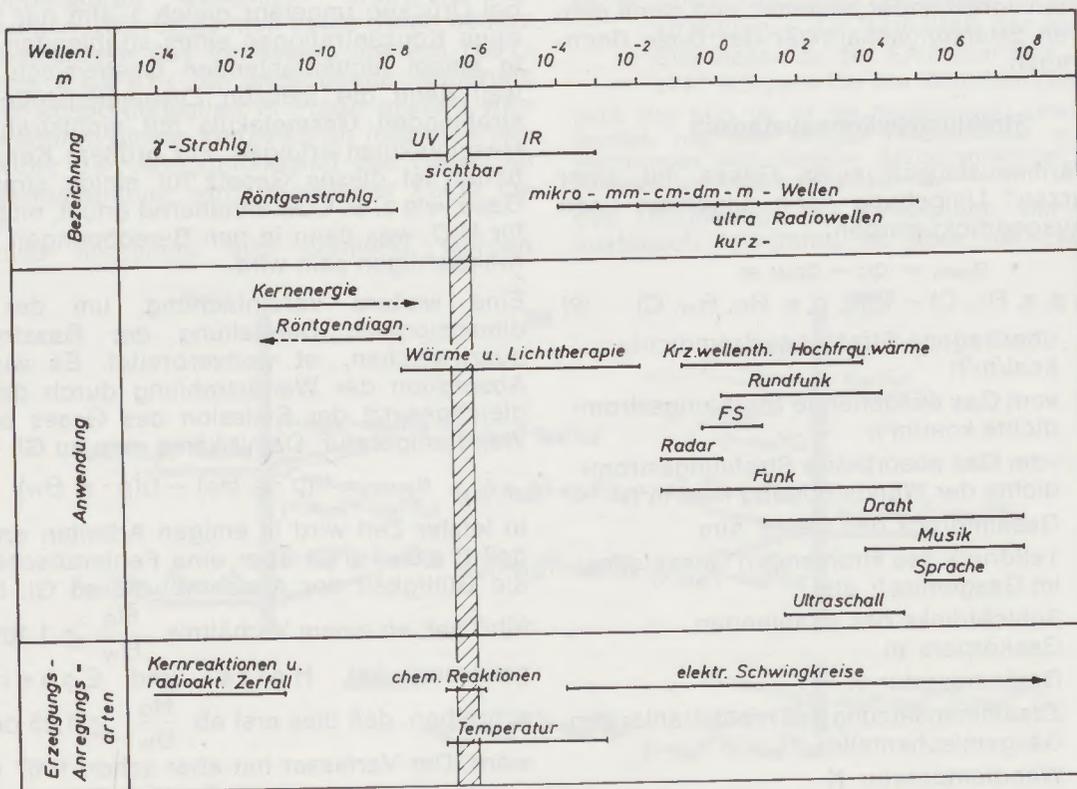


Abb. 1
Elektromagnetisches Spektrum

Die Energie der angeregten inneren Molekülschwingung kann in einem unelastischen Stoßvorgang mit einem anderen Molekül oder durch Ausstrahlung abgegeben werden. Letzteres aber nur dann, wenn durch die Schwingung ein molekulares Dipolmoment erzeugt oder ein bereits vorhandenes beeinflusst wird. Die Dipolschwingung beruht auf einer periodischen Abstandsänderung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte eines Moleküls.

Diese kurzen Erwähnungen der Grundlagen erklären den Bandencharakter der Gase als selektive Strahler. — Im Gegensatz zum kontinuierlichen Spektrum der meisten festen und flüssigen Stoffe strahlen und absorbieren Gase daher nur in bestimmten Wellenlängenbereichen, zwischen denen die sogenannten Fenster liegen, das sind Wellenlängenabschnitte, die für jede Strahlung völlig durchlässig sind. Somit wird auch verständlich, daß die meisten festen und flüssigen Stoffe in einer Stärke von wenigen μm oder mm die gesamte auf sie treffende nicht-reflektierte Strahlung absorbieren, während Gase zu einer vollkommenen Absorption Schichtdicken benötigen würden, die in der Technik nicht vorkommen und praktisch keine Reflexion zeigen. Bei Gasen teilt sich jede auftreffende Strahlung in einen absorbierten und einen durchgelassenen Anteil. Man kann mit einem aus Messungen stammenden integrierten Gesamtemissionsgrad bzw. Absorptionsgrad und damit einem als „grau“ angenommenen Gas rechnen oder mittlere Absorptionsgrade für die einzelnen Banden eines Gases ermitteln, die je nach den Bedingungen aus mehr oder weniger breiten Linien mit mehr oder weniger großen Abständen voneinander bestehen und damit dem selektiven Strahlungscharakter der Gase Rechnung tragen.

Strahlungswärmeaustausch

Der Wärmeaustausch eines Gases mit einer „schwarzen“ Umgebung kann allgemein nach Gl. [2] ausgedrückt werden:

$$q_{\text{netto}} = q_G - q_{\text{GW}} = f_1(p_0, p, s, \Theta_G, C) - f_2(p_0, p, s, \Theta_G, \Theta_W, C) \quad [2]$$

q_{netto} = übertragene Strahlungsstromdichte kcal/m²h

q_G = vom Gas ausgehende Strahlungsstromdichte kcal/m²h

q_{GW} = vom Gas absorbierte Strahlungsstromdichte der Wandstrahlung kcal/m²h

p_0 = Gesamtdruck des Gases atm

p = Teildruck des strahlenden Gasanteiles im Gasgemisch atm

s = Schichtdicke des strahlenden Gaskörpers m

Θ_G = Gastemperatur K

C = Zusammensetzung des nichtstrahlenden Gasgemischanteiles

Θ_W = Wandtemperatur K

Experimentelle Untersuchungen mit wechselnden Mengen von N₂, O₂ und Luft als nichtstrah-

lendem Anteil im Gasgemisch haben gezeigt, daß ihr Einfluß auf die Gasstrahlung nur wenig verschieden ist (4), (15). Der Gesamtdruck des Gasgemisches wird mit 1 atm angenommen. Im zu besprechenden Anwendungsgebiet der Gasstrahlung, dem industriellen Ofenbau, ist dieser Wert mit dem mitteleuropäischen Jahresdurchschnitt von 0,935 atm annähernd, aber genügend genau erfüllt. Der notwendige Überdruck im Arbeitsraum der Industrieöfen von einigen Zehntel mm WS fällt nicht ins Gewicht. Die tiefere Ursache für diese Annahme liegt aber darin begründet, daß bis heute trotz einiger Anwendungsgebiete der Gasstrahlung bei höheren Drücken keine Messungen über deren starke Druckabhängigkeit vorliegen. Setzt man weiters die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes von Beer voraus, welches besagt, daß Emission und Absorption einer Gasmasse nur von der Anzahl der strahlenden Moleküle abhängt und nicht von dem Raum, den diese einnehmen, wenn sich die einzelnen strahlenden Moleküle bei ihren Schwingungen gegenseitig nicht beeinflussen, dann gehen Teildruck und Schichtdicke nicht mehr als voneinander unabhängige Veränderliche in die Beziehung zur Berechnung des Strahlungswärmeaustausches ein, sondern nur noch als Produkt, als Schichtstärke $p \cdot s$, und man kommt zu Gl. [3]:

$$q_{\text{netto}} = f_1(p \cdot s, \Theta_G) - f_2(p \cdot s, \Theta_G, \Theta_W) \quad [3]$$

$p \cdot s$ = Schichtstärke atm · m

Das Absorptionsgesetz von Beer ist aber auch bei Drücken ungefähr gleich 1 atm nur für geringe Konzentrationen eines strahlenden Gases in einem nichtstrahlenden Gasgemisch gültig, weil dann die meisten Zusammenstöße eines strahlenden Gasmoleküls mit nichtstrahlenden Gasmolekülen erfolgen. Für größere Konzentrationen ist dieses Gesetz für einige strahlende Gase, wie z. B. CO₂, annähernd erfüllt, nicht aber für H₂O, was dann in den Berechnungen zu berücksichtigen sein wird.

Eine weitere Vereinfachung, um der dreidimensionalen Darstellung der Gasstrahlung auszuweichen, ist weitverbreitet. Es wird die Absorption der Wandstrahlung durch das Gas gleichgesetzt der Emission des Gases bei der Wandtemperatur. Damit käme man zu Gl. [4]:

$$q_{\text{netto}} = f_1(p \cdot s, \Theta_G) - f_2(p \cdot s, \Theta_W) \quad [4]$$

In letzter Zeit wird in einigen Arbeiten erwähnt, daß Hadvig (2) über eine Fehlerabschätzung die Gültigkeit der Annahme, die zu Gl. [4] geführt hat, ab einem Verhältnis $\frac{\Theta_G}{\Theta_W} \geq 1,10$ nachgewiesen hat. Hottel und Egbert (4) schreiben, daß dies erst ab $\frac{\Theta_G}{\Theta_W} \geq 1,25$ der Fall wäre. Der Verfasser hat aber schon 1967 (3) für Temperaturverhältnisse $\frac{\Theta_G}{\Theta_W} = 1,06$ bis 1,34 und Temperaturen von 1400 bis 1800 °C für den ge-

samten in Frage kommenden Schichtstärkenbereich von 0,001 bis 1,0 atm · m grafisch gezeigt, mit welchen Fehlern man in der Berechnung der übertragenen Strahlungsstromdichte zu rechnen hat, wenn man statt des Absorptionsgrades des Gases für die Wandstrahlung bei der Gastemperatur die Emission des Gases bei der Wandtemperatur verwendet. Die Ergebnisse dort haben gezeigt, daß die Fehler für die H₂O-Strahlung bei Schichtstärken < 0,1 atm · m für alle Temperaturverhältnisse $\frac{\Theta_G}{\Theta_W}$ größer als - 10 % sind (ca. - 20 bis - 30 %), bei Schichtstärken $\geq 0,1$ atm · m aber innerhalb der 10-%-Fehlergrenze liegen. Für die CO₂-Strahlung liegt der Fehler erst ab $\frac{\Theta_G}{\Theta_W} \geq 1,25$ innerhalb ± 10 %, beträgt aber bei $\frac{\Theta_G}{\Theta_W} = 1,10$ noch ± 13 %.

Hadvig hat sich für seine obengenannte Feststellung verhältnismäßig großer Schichtstärken und niedriger Gastemperaturen (ungefähr 200 bis 1000 °C) bedient, für welche die ϵ_G -Kurven für die einzelnen Gastemperaturen in Abhängigkeit von der Schichtstärke schon sehr flach verlaufen und es keinen großen Unterschied mehr ausmacht, ob der Absorptionsgrad für $p \cdot s$ oder für $p \cdot s \cdot \frac{\Theta_W}{\Theta_G}$, wie es Hottel und Egbert

(4) vorgeschlagen haben, bestimmt wird. Beide Einschränkungen verhindern die Feststellung der bei kleinen Schichtstärken und größeren Gastemperaturen wesentlich größeren Abweichungen. Allerdings muß heute durch neuere Untersuchungen des Verfassers die von Hottel und Egbert (4) angegebene Näherung für das Absorptionsglied in Frage gestellt werden, wodurch dieser Vergleich an Interesse verliert. Über den Absorptionsgrad des Gases für die Wandstrahlung wird in weiterer Folge berichtet. Es muß allerdings hier vermerkt werden,

daß bei Anwendung der obengenannten Vereinfachung des Absorptionsgliedes die Absorption der Wandstrahlung durch das Gas unabhängig wäre von der Gastemperatur, was natürlich theoretisch nicht zutrifft und nur in einem begrenzten Bereich des Temperaturverhältnisses $\frac{\Theta_G}{\Theta_W}$ möglich ist.

Da man sich international in Anlehnung an die Abhängigkeit der Festkörperstrahlung von der vierten Potenz der absoluten Temperatur nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann entschlossen hat, dies auch im nicht zutreffenden Fall der Gasstrahlung beizubehalten und deswegen eher stark temperaturabhängige Emissions- und Absorptionsgrade in Kauf zu nehmen, lautet Gl. [4] für den Wärmeaustausch zwischen einem als „grau“ angenommenen Gas und einer „schwarzen“ Umgebung:

$$q_{\text{netto}} = \sigma(\epsilon_G \Theta_G^4 - a_G \Theta_W^4) = c_s \left[\epsilon_G \left(\frac{\Theta_G}{100} \right)^4 - a_G \left(\frac{\Theta_W}{100} \right)^4 \right] \quad [5]$$

$\sigma = 4,965 \cdot 10^{-8}$ kcal/m²hK⁴, Stefan-Boltzmann-Konstante

$c_s = 4,965$ kcal/m²h $\left(\frac{K}{100} \right)^4$, Strahlungszahl des schwarzen Körpers

ϵ_G = Emissionsgrad des Gases – das Verhältnis der Strahlung des Gases zu der des „schwarzen“ Körpers bei gleicher Temperatur

a_G = Absorptionsgrad des Gases für die Wandstrahlung – das Verhältnis der Absorption des Gases zu der Emission des „schwarzen“ Körpers bei der Wandtemperatur

Nach DIN 5485 (5) ist die Bezeichnung „Grad“ zu verwenden, was dem völligen Durcheinander in den Bezeichnungen auch jüngster deutschsprachiger Veröffentlichungen ein Ende bereiten könnte.

Die Umgebung, die tatsächlich am Wärmeaustausch teilnimmt, ist aber nie „schwarz“,

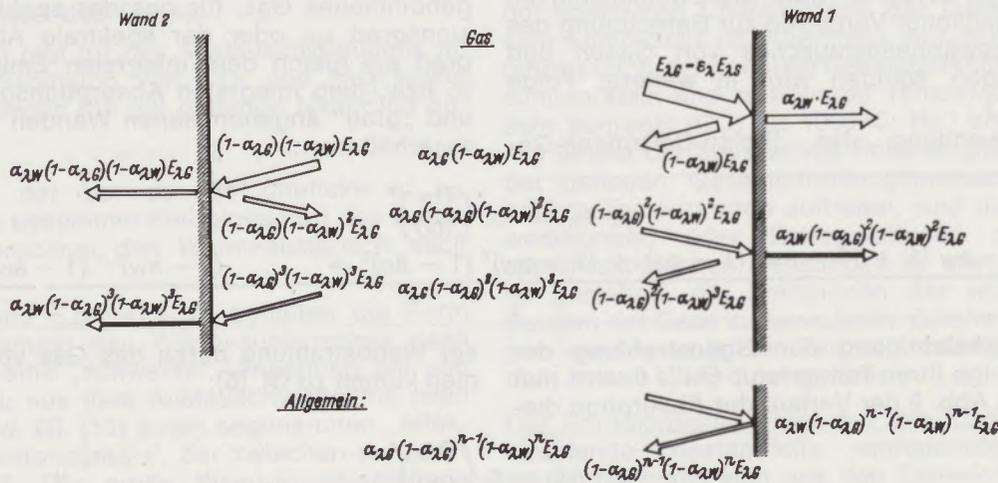


Abb. 2
Schema des Verlaufes der Absorption einer Gasstrahlung durch umgebende Wände

sondern nicht einmal vollständig „grau“, zeigt aber im infraroten Teil des Spektrums meistens annähernd „graues“ Verhalten und hat große Absorptionsgrade. Dabei muß zweierlei bedacht werden: Einmal tritt im Arbeitsraum des Industrieofens die „schwärzende“ Wirkung des Hohlraumes auf. Diese erhöht die Absorptionsgrade der freistrahrenden Materialien wesentlich und läßt sie infolge der mit großer Geschwindigkeit verlaufenden diffusen Reflexionen bei den im Vergleich dazu nicht ins Gewicht fallenden Abmessungen des Arbeitsraumes nur so zur Auswirkung kommen. Zweitens ist der Absorptionsgrad eine Oberflächeneigenschaft. Metalle, die in blankem Zustand mit glatter Oberfläche sehr kleine Absorptionsgrade besitzen, werden in den meisten Fällen mehr oder minder stark oxydiert oder verzündert und mit relativ rauher Oberfläche erwärmt, wobei die hohen Absorptionsgrade der Metalloxide zur Auswirkung kommen. Das heißt, die Annahme einer „grauen“ Umgebung mit hohen Absorptionsgraden ist in den meisten Fällen gerechtfertigt.

Wenn die umgebende Wand auf Grund ihres Spektrums im Infrarotgebiet als selektiver Strahler behandelt werden muß, könnte eine Beziehung für den Strahlungswärmeaustausch zwischen einem Gas und einer solchen Wand nur bei genauer Kenntnis der spektralen Verteilung von Absorption und Emission des Gases und der Wand erfolgen. Eine Zugrundelegung des Bandencharakters der selektiv strahlenden Gase statt „grauer“ Gase in den Austauschrechnungen ist bei Annahme „grauer“ Wände als Austauschpartner nicht notwendig, kompliziert die Rechnungen aber sehr. Außerdem werden in Verfahren, die selektiv strahlende Gase berücksichtigen, gleichzeitig noch andere Vereinfachungen angenommen, wie Gleichsetzung des Emissions- und Absorptionsgrades des Gases, wobei der Emissionsgrad schon von der Meßmethode her einen Mittelwert über den erfaßten Querschnitt darstellt. (Über die Zweckmäßigkeit unterschiedlicher Verfahren zur Berechnung des Strahlungswärmeaustausches von Gasen und umgebenden Wänden wird in weiterer Folge berichtet.)

Zur Anwendung des Stefan-Boltzmann-Ge-

setzes für den Strahlungswärmeaustausch zwischen als „grau“ angenommenen Gasen und „grauen“ Wänden muß man daher im Vergleich zu Gl. [5] zusätzlich sogenannte Austauschverhältnisse einführen, welche den Anteil der vom Gas an die Wand und umgekehrt übertragenen Wärme angeben. Zur Herleitung dieser Austauschverhältnisse betrachte man zunächst nach Abb. 2 den Verlauf der Absorption einer monochromatischen Gasstrahlung durch die umgebenden „nichtscharzen“ unendlich großen und parallelen Wände von konstanter Temperatur Θ_w . Auf eine „schwarze“ Wand der Temperatur $\Theta_w = 0$ würde das Gas die Wärme $E_{\lambda G} = \epsilon_{\lambda G} \cdot E_{\lambda s}$ übertragen. Da die umgebenden Wände aber einen Absorptionsgrad $a_{\lambda W} < 1$ und eine Temperatur $\Theta_w > 0$ besitzen, wird ein Teil der vom Gas eingestrahlt Wärme von der Wand reflektiert: $\epsilon_{\lambda G} \cdot E_{\lambda s} \cdot (1 - a_{\lambda W})$. Außerdem kommt es zu einer Eigenstrahlung der Wand, die ebenfalls berücksichtigt werden soll. Der reflektierte Anteil durchläuft das Gas und wird von diesem zum Teil absorbiert, zum anderen Teil durchgelassen: $\epsilon_{\lambda G} \cdot E_{\lambda s} \cdot (1 - a_{\lambda W})(1 - a_{\lambda G})$. Der durchgelassene Anteil wird wiederum von der gegenüberliegenden Wand zum $a_{\lambda W}$ -ten Teil absorbiert und zum $(1 - a_{\lambda W})$ -ten Teil reflektiert. Addiert man die Anteile der Strahlung, die von den umgebenden Wänden aufgenommen werden, bis die Strahlung nach n -Absorptionen aufgebraucht ist, erhält man:

$$\epsilon_{\lambda G} \cdot E_{\lambda s} \cdot a_{\lambda W} [1 + (1 - a_{\lambda W})(1 - a_{\lambda G}) + (1 - a_{\lambda W})^2(1 - a_{\lambda G})^2 + \dots + (1 - a_{\lambda W})^{n-1}(1 - a_{\lambda G})^{n-1}] \quad [6]$$

Hierin bedeutet $\epsilon_{\lambda G}$ den Emissionsgrad und $a_{\lambda G}$ den Absorptionsgrad des Gases, $a_{\lambda W}$ den Absorptionsgrad der Wand und $E_{\lambda s}$ die Strahlung des „schwarzen“ Körpers. Alle bei der Wellenlänge λ .

Für einen Wellenlängenbereich, innerhalb dessen der Emissionsgrad des Gases von der Wellenlänge unabhängig ist, oder für ein „grau“ angenommenes Gas, für das der spektrale Emissionsgrad $\epsilon_{\lambda G}$ oder der spektrale Absorptionsgrad $a_{\lambda G}$ gleich dem integralen Emissionsgrad ϵ_G bzw. dem integralen Absorptionsgrad a_G ist, und „grau“ angenommenen Wänden mit $a_{\lambda W} = a_W$ erhält man:

$$q_{G \rightarrow W} = c_s \left(\frac{\Theta_G}{100} \right)^4 \cdot \frac{\epsilon_G \cdot a_W [1 + (1 - a_W)(1 - a_G) + (1 - a_W)^2(1 - a_G)^2 + \dots + (1 - a_W)^{n-1}(1 - a_G)^{n-1}]}{\epsilon} \quad [7]$$

Zur Berücksichtigung der Eigenstrahlung der Wand infolge ihrer Temperatur $\Theta_w > 0$ wird nun analog zu Abb. 2 der Verlauf der Absorption die-

ser Wandstrahlung durch das Gas verfolgt und man kommt zu Gl. [8]:

$$q_{W \rightarrow G} = c_s \left(\frac{\Theta_w}{100} \right)^4 \cdot \frac{\epsilon_w \cdot a_G [1 + (1 - a_W)(1 - a_G) + (1 - a_W)^2(1 - a_G)^2 + \dots + (1 - a_W)^{n-1}(1 - a_G)^{n-1}]}{a} \quad [8]$$

Somit sind die Austauschverhältnisse, die Anteile der vom Gas an die Wand $\bar{\epsilon}$ und von der Wand an das Gas \bar{a} übertragenen Wärmen bestimmt. Die von einem „grau“ angenommenen Gas an „graue“ Wände übertragene Wärme ist demnach:

$$q_{\text{netto}} = c_s \left[\bar{\epsilon} \left(\frac{\Theta_G}{100} \right)^4 - \bar{a} \left(\frac{\Theta_W}{100} \right)^4 \right] \quad [9]$$

Mit der Annahme $\epsilon_G = a_G$ und $a_W = \epsilon_W$ werden Gl. [7] und Gl. [8] gleich und man erhält:

$$q_{\text{netto}} = c_s \cdot \bar{\epsilon} \left[\left(\frac{\Theta_G}{100} \right)^4 - \left(\frac{\Theta_W}{100} \right)^4 \right] \quad [10]$$

Der Ausdruck für $\bar{\epsilon}$ stellt eine konvergierende geometrische Reihe dar, deren Summe für $n \rightarrow \infty$ lautet:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_G \cdot a_W \frac{1}{1 - [(1 - a_W)(1 - \epsilon_G)]} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_G} + \frac{1}{a_W} - 1} \quad [11]$$

Die Beziehung Gl. [6] wurde mehrfach, unter anderem auch von Hottel (4) und Elgeti (7), dazu benützt, um das Austauschverhältnis durch Emissionsgrade bzw. Absorptionsgrade für die ein- bis n-fache Schichtdicke des Gases auszudrücken. Man erhält:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_W \cdot \epsilon_G \left[1 + \frac{\epsilon_{G2} - \epsilon_G}{\epsilon_G} (1 - \epsilon_W) + \frac{\epsilon_{G3} - \epsilon_{G2}}{\epsilon_G} (1 - \epsilon_W)^2 + \dots \right] \quad [12]$$

und

$$\bar{a} = \epsilon_W \cdot a_G \left[1 + \frac{a_{G2} - a_G}{a_G} (1 - \epsilon_W) + \frac{a_{G3} - a_{G2}}{a_G} (1 - \epsilon_W)^2 + \dots \right] \quad [13]$$

wobei ϵ_{G2} , ϵ_{G3} usw. den Emissionsgrad des Gases bei der doppelten, dreifachen usw. Gasschichtdicke bedeuten. Das gleiche gilt für die Absorptionsgrade des Gases.

Elgeti (7) gibt für das Austauschverhältnis im Falle der Strahlung von CO₂ und H₂O sowie deren Gemische die gut geltende Näherung an:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_W \cdot \epsilon_{G^*} \quad [14]$$

wobei ϵ_{G^*} der bei der Schichtdicke $s^* = \epsilon_W^{0,85} \cdot s$ bestimmte Emissionsgrad des Gases ist und berechnet den Wärmeaustausch nach Gl. [10].

Hottel und Egbert (4) behalten die Form der Berechnung des Wärmeaustausches nach Gl. [5] für eine „schwarze“ Umgebung bei und bilden dazu aus dem Austauschverhältnis nach Gl. [12] bzw. Gl. [13] einen sogenannten „effektiven“ Emissionsgrad ϵ' , der zwischen ϵ_W und 1 liegen muß. Für große Wand-Emissionsgrade $\epsilon_W \geq 0,8$ gilt im gesamten Schichtstärkenbereich der CO₂- und H₂O-Strahlung sowie deren Gemische mit einem Fehler von $\pm 5\%$:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_W + 1}{2} \quad \text{für } \epsilon_W \geq 0,8 \quad [15]$$

und nach Splett (6):

$$\epsilon' = \frac{2 \epsilon_W}{\epsilon_W + 1} \quad \text{für } \epsilon_W = 0,2 \text{ bis } 0,8 \quad [16]$$

Somit berechnet sich der Wärmeaustausch zwischen CO₂ bzw. H₂O sowie deren Gemischen mit einer „grauen“ Umgebung nach Gl. [17]:

$$q_{\text{netto}} = c_s \cdot \epsilon' \left[\epsilon_G \left(\frac{\Theta_G}{100} \right)^4 - a_G \left(\frac{\Theta_W}{100} \right)^4 \right] \quad [17]$$

Man sieht aus den Gleichungen zur Berechnung des Strahlungswärmeaustausches (Gl. [9] mit Gl. [7] und [8] oder Gl. [10] mit Gl. [11] oder [14] oder Gl. [17] mit Gl. [15] oder [16]), daß die Kenntnis des Gas-Emissionsgrades, des Gas-Absorptionsgrades für die Wandstrahlung und des Wand-Emissionsgrades notwendig sind.

Gasemission – Emissionsgrad

Messungen

Wenn ein Gasgemisch im wesentlichen aus den strahlenden Bestandteilen CO₂ und H₂O gemischt mit N₂ oder O₂ besteht und sein Gesamtdruck nicht wesentlich von 1 atm abweicht, kann sein Emissionsgrad aus den von Hottel und Egbert (4) aufgestellten Diagrammen bestimmt werden (Abb. 3, 4, 5, 6). Diese Diagramme sind das Ergebnis sorgfältig ausgeführter Messungen der Gesamtstrahlung von CO₂ und H₂O, wobei die herausragenden Arbeiten von Hottel und Mangelsdorf (8), Hottel und Smith (9), Hottel und Egbert (10) mit denen von E. Schmidt (11) und Eckert (12) zusammengefaßt worden sind. Diese sind noch immer als die derzeit gültigen Gasstrahlungswerte anzusehen. Man bedient sich in technischen Strahlungsaustauschrechnungen vorwiegend der Messungen einer integrierten Gesamtstrahlung, weil die vollständige Beschreibung der spektralen Charakteristik der Gasstrahlung sehr kompliziert ist. Allerdings war der Temperaturbereich der genauen Gesamtstrahlungsmessungen klein und zu höheren Temperaturen hin sehr begrenzt (CO₂ bis 1000 °C; H₂O bis 700 °C). Auf Grund der apparativen Schwierigkeiten, die bei genauen Gesamtstrahlungsmessungen für höhere Temperaturen auftreten, sind derzeit Erweiterungen oder Extrapolationen nur von spektroskopischen Messungen zu erwarten, die es gestatten, die Emissionen der wichtigsten Banden der Gase zu berechnen. Solche Messungen werden in letzter Zeit sehr häufig, besonders in den USA, durchgeführt.

Der Emissionsgrad eines nur CO₂ und H₂O als strahlende Bestandteile enthaltenden Gasgemisches setzt sich aus den Emissionsgraden der beiden Gase ϵ_{CO_2} und $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ zusammen, wobei wegen der besonders schlechten Gültigkeit des Absorptionsgesetzes von Beer für den Was-

serdampf $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ noch mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden muß. Da sich einige Banden des CO_2 und H_2O überschneiden, muß die Summe der beiden als Einzelgase bestimmten Strahlungen um $\Delta\epsilon$ vermindert werden:

$$\epsilon_G = \epsilon_{\text{CO}_2} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta\epsilon \quad [18]$$

Befinden sich aber in einem Gasgemisch außer CO_2 und H_2O noch andere nichtvernachlässigbare strahlende Gase, kann nicht nach dem obengenannten Verfahren vorgegangen werden,

weil zumindest Angaben über die gegenseitigen Bandenüberschneidungen und die sich daraus ergebende Verminderung der Gasstrahlung fehlen. Es wäre auch sehr umständlich, dies in der oben beschriebenen Weise berücksichtigen zu wollen. In solchen Fällen müssen verschiedene Beziehungen über Bandenmodelle, wie sie von Hines und Edwards (13) aufgestellt worden sind, verwendet werden. Edwards und Balakrishnan (14) haben unter Verwendung der neuesten Meßergebnisse über die

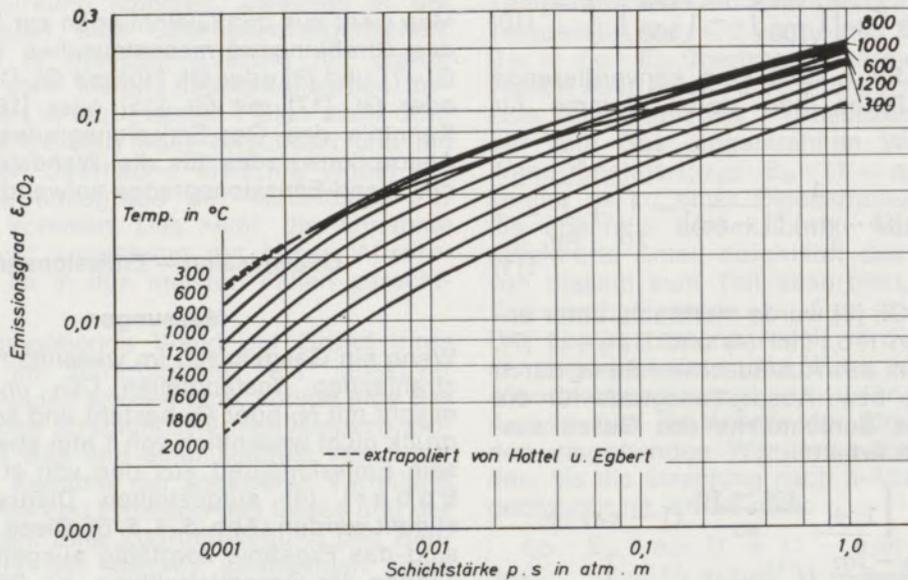


Abb. 3
Emissionsgrad des CO_2 nach Hottel und Egbert
($p_0 = 1 \text{ atm}$)

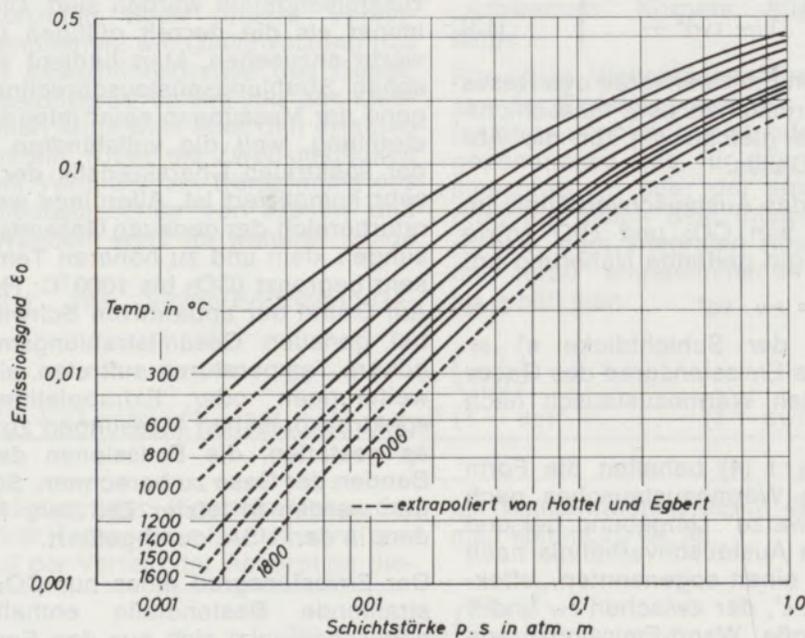


Abb. 4
Emissionsgrad des H_2O ϵ_0 nach Hottel und Egbert
($p_0 = 1 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ atm}$)

Bandenintensität, Bandenbreite und Linienbreite Verfahren zur Berechnung der Gasstrahlung von CO_2 -, H_2O -, SO_2 -, CO -, CH_4 -, NO -Gasgemischen angegeben. Allerdings zeigt ein dort gerechnetes Beispiel für ein Gas mit 6 Vol.-% CO_2 , 18 % H_2O , 0,2 % SO_2 , 3 % CO , 0,5 % CH_4 und 0,1 % NO , bei 1400 K und 3 m Schichtdicke, daß CO_2 und H_2O allein 90 % der Gasstrahlung des vorliegenden Gemisches ergeben hätten, also eine Vernachlässigung aller anderen strahlenden Gasbestandteile von in Summe 3,8 Vol.-% eine nur um 10 % zu geringe Gasemission ergeben hätten. Für den allein interessierenden Strahlungswärmeaustausch kommt es aber auf das Verhältnis der Gas- und Wandtemperaturen an, um den dann entstehenden Fehler bestimmen zu können.

Neue Messungen der Wasserdampfstrahlung stammen von Boynton und Ludwig (15) aus dem Jahre 1971. Es wurde die spektrale Emission und Absorption des Wasserdampfes im Bereich von 1,08 bis 8,7 μm Wellenlänge an $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flammen bei atmosphärischem Druck, Temperaturen von 1200 bis 3000 K und Schichtdicken von 1,5 bis 6,1 m gemessen. — Die Versuchsanordnung und die Ableitungsverfahren für

die durchschnittliche spektrale Emission eines Wellenlängenbereiches werden in (15) (siehe dort 12 und 13) angegeben. — Aus fremden Messungen wurden den Berechnungen Werte für haupt-

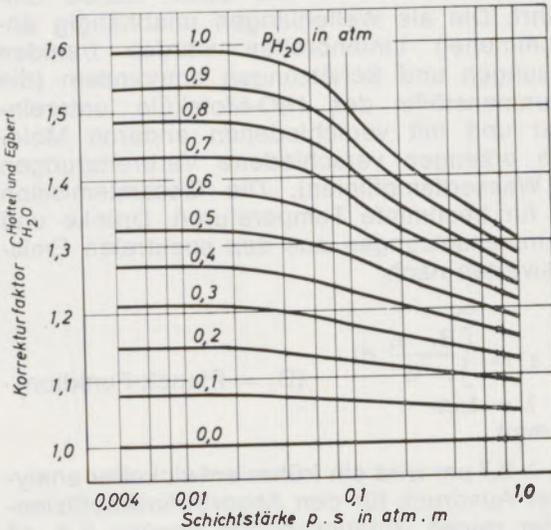


Abb. 5

Korrekturfaktor für die Wasserdampfstrahlung nach Hotel und Egbert

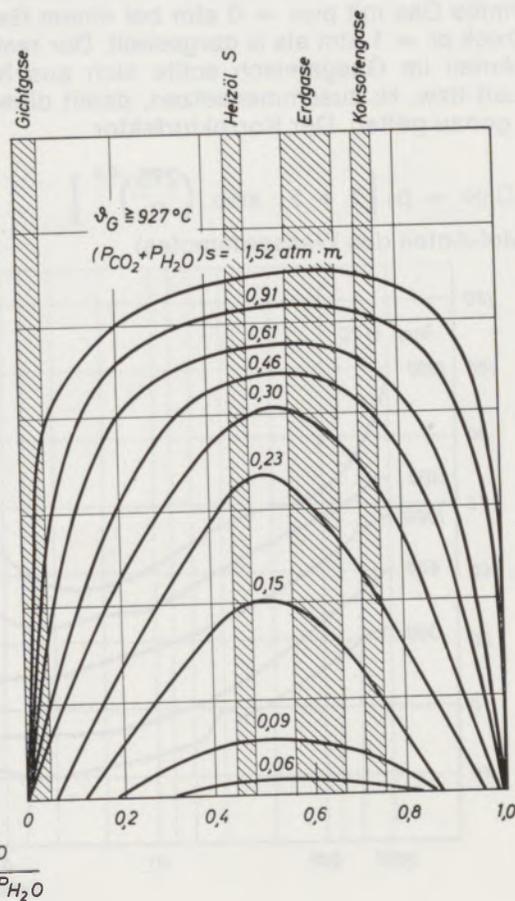
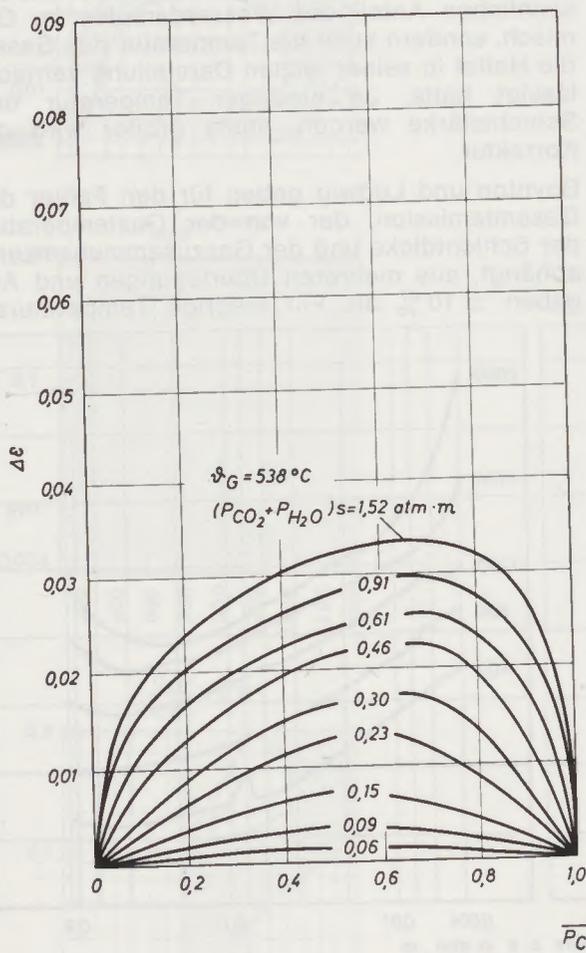


Abb. 6

Verringerung $\Delta\epsilon$ der Emissionsgrade von $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemischen gegenüber der Summe einzeln ausgerechneter Werte

sächlich niedrige Temperaturen zugrunde gelegt. Die Abhängigkeit der Emission von der Zusammensetzung des Gasgemisches wird über die Linienbreite innerhalb einer Bande eingeführt. Die als Wellenlängen unabhängig angenommenen Linienbreiten werden fremden Messungen und Schätzungen entnommen (die Zusammenstöße der H₂O-Moleküle untereinander und mit verschiedenen anderen Molekülen erzeugen verschiedene Verbreiterungen der Wasserdampflinien). Die Gesamtemission wird für bestimmte Temperaturen, Drücke und Zusammensetzungen aus den spektralen Emissionswerten nach

$$\epsilon = \int_{\lambda = 1\mu\text{m}}^{\infty} \frac{B_{\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda}}{\sigma \cdot \Theta^4} d\lambda \quad (B_{\lambda} = \text{Planck-Funktion})$$

bestimmt.

Für $\lambda > 8,7 \mu\text{m}$ wird ein früher entwickelter analytischer Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten der reinen Rotationsbande benutzt (Lit. 17 in (15)).

Der Gesamtemissionsgrad des Wasserdampfes wird ebenso wie von Hottel und Egbert in Abhängigkeit von der Gastemperatur und mit der Schichtstärke als Parameter für ein unendlich verdünntes Gas mit $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ atm}$ bei einem Gesamtdruck $p_0 = 1 \text{ atm}$ als ϵ_0 dargestellt. Der restliche Anteil im Gasgemisch sollte sich aus N₂ oder Luft bzw. H₂ zusammensetzen, damit diese Werte genau gelten. Der Korrekturfaktor

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = p_0 \left[1 + 5 \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{273}{\Theta} \right)^{0,5} \right]$$

(x = Mol-Anteil des Wasserdampfes)

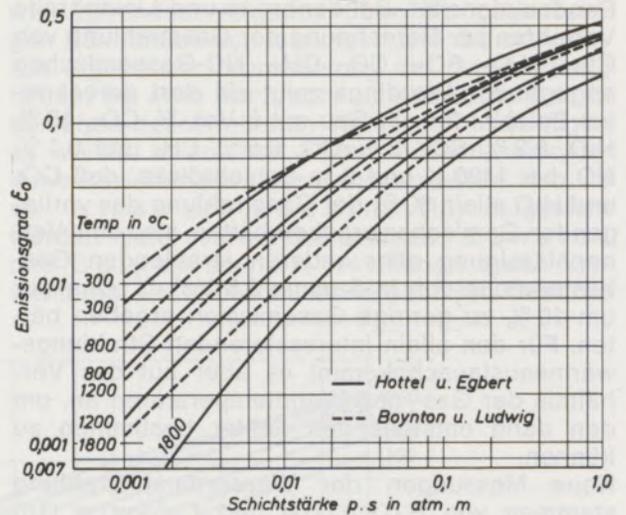
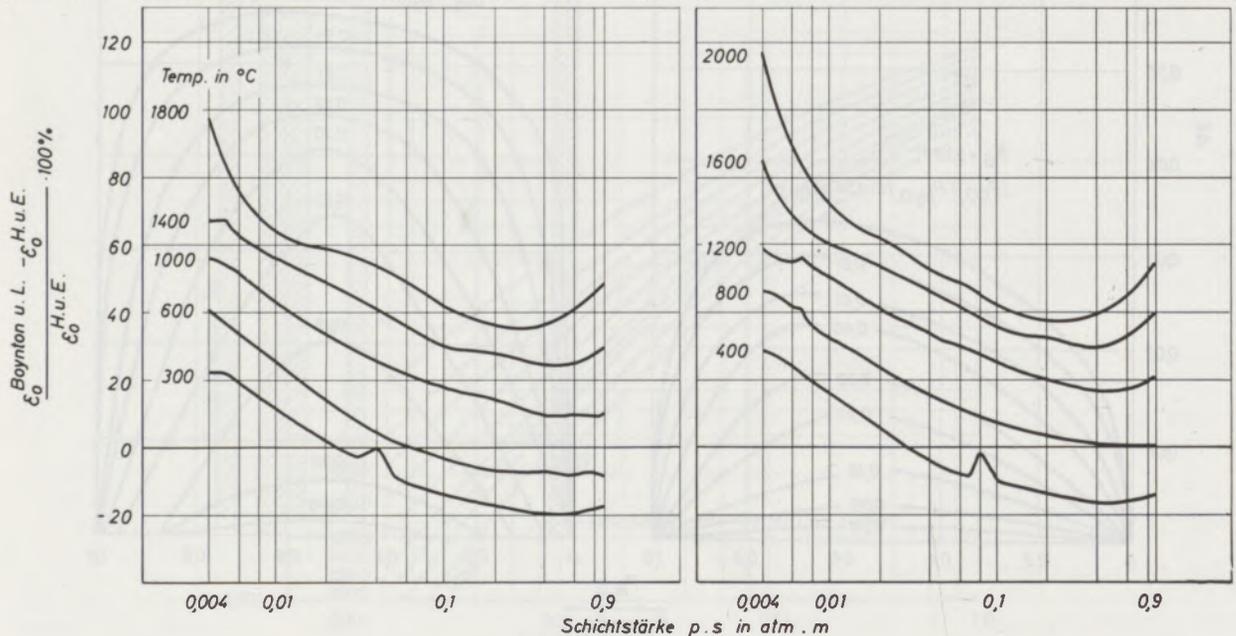


Abb. 7

Emissionsgrade des Wasserdampfes ϵ_0 nach den Meßwerten von Hottel und Egbert sowie Boynton und Ludwig ($p_0 = 1 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ atm}$)

mit dem ϵ_0 multipliziert werden muß, berücksichtigt nicht nur den Gesamtdruck und den tatsächlichen Anteil des Wasserdampfes im Gemisch, sondern auch die Temperatur des Gases, die Hottel in seiner letzten Darstellung vernachlässigt hatte. Je niedriger Temperatur und Schichtstärke werden, desto größer wird die Korrektur.

Boynton und Ludwig geben für den Fehler der Gesamtemission, der von der Gastemperatur, der Schichtdicke und der Gaszusammensetzung abhängt, aus mehreren Überlegungen und Angaben $\pm 10 \%$ an. Für niedrige Temperaturen

Verlauf der Abweichungen der Wasserdampfstrahlung ϵ_0 nach den Meßwerten von Boynton und Ludwig von den Meßwerten nach Hottel und Egbert

CO₂

H₂O

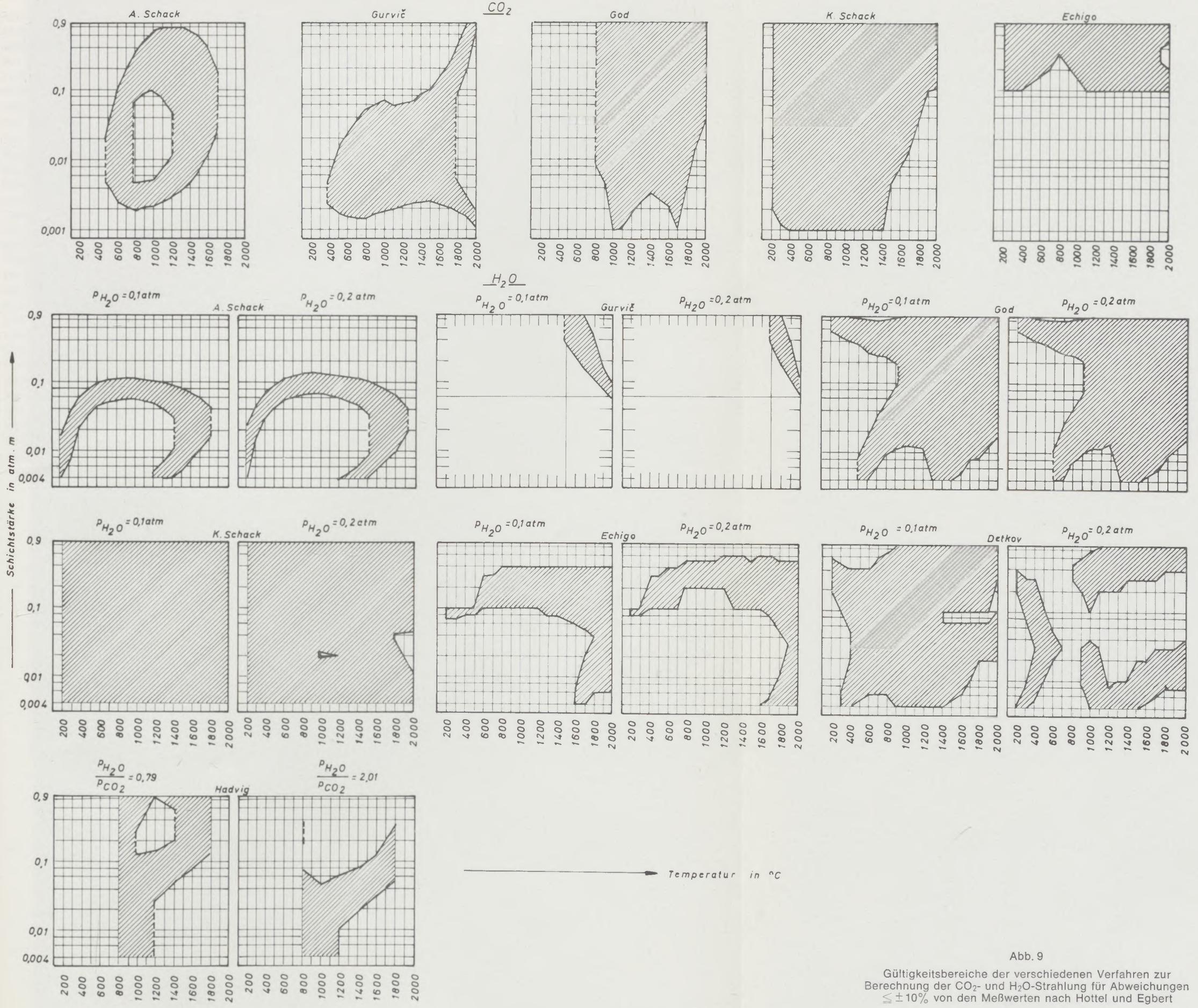


Abb. 9
 Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Verfahren zur Berechnung der CO₂- und H₂O-Strahlung für Abweichungen $\leq \pm 10\%$ von den Meßwerten nach Hottel und Egbert

und kleine Schichtdicken werden $\pm 15\%$ angenommen. — Der Fehler bei kürzeren Wellenlängen wird mit ungefähr $\pm 10\%$ geschätzt, der bei größeren Wellenlängen mit ± 20 bis $\pm 30\%$. Zum Fehler des Gesamtemissionsgrades tragen diese im Verhältnis ihres Anteiles an der Gesamtemission unter den jeweiligen Bedingungen bei.

Ein Vergleich mit den Werten von Hottel und Egbert fällt äußerst unbefriedigend aus. Dazu wurden die Diagramme für ϵ_0 und C_{H_2O} von Boynton fotografisch vergrößert und die entnommenen Werte über der Schichtstärke mit der Gastemperatur als Parameter im doppellogarithmischen Koordinatensystem bei sehr großer Einheit aufgetragen, was eine große Genauigkeit in der Übertragung ergibt. Der besseren Übersicht halber sind in Abb. 7 die Emissionsgrade ϵ_0 mit denen von Hottel und Egbert nur für vier Gastemperaturen verglichen worden. Die Kurven der Emissionsgrade von Boynton und Ludwig zeigen eine andere Tendenz als jene von Hottel und Egbert: bei niedrigen Temperaturen verlaufen sie flacher, ab ungefähr 1200°C passen sie sich annähernd dem Verlauf der Hottel-Kurven an, liegen aber wesentlich höher als diese. Nach diesem Verlauf gibt es im hier zu besprechenden Schichtstärkenbereich von $0,002$ bis $0,8 \text{ atm} \cdot \text{m}$ Schnittpunkte der ϵ_0 -Kurven nach Boynton bzw. Hottel bis 1000°C , die mit steigenden Temperaturen bei immer größeren

Schichtstärken liegen. Zu beiden Seiten dieser Schnittpunkte gibt es daher Schichtstärkenbereiche, innerhalb deren die Abweichungen nicht mehr als $\pm 15\%$ betragen (z. B. bei 1000°C ab $0,15 \text{ atm} \cdot \text{m}$). Abb. 8 zeigt, wie die Unterschiede bei steigenden Temperaturen zunehmen und bei kleinen Schichtstärken noch größer werden. — Nimmt man ein Gas mit 10 Vol.-% bzw. 20 Vol.-% Wasserdampf im Gemisch an, sind die Abweichungen im Prinzip die gleichen wie für ϵ_0 , dem Wert nach etwas kleiner. Die Tabellen 1 und 2 zeigen den Vergleich mit den Meßwerten von Hottel und Egbert für jene Schichtstärken, für die von Boynton der Korrekturfaktor C_{H_2O} angegeben worden ist.

Tatsächlich sind die Hottel-Werte bei Gastemperaturen über 700°C nur durch ungenauere Meßergebnisse belegt (9). Demnach könnte man die Meßwerte von Boynton und Ludwig als eine wichtige und willkommene Erweiterung der Meßwerte auf höhere Temperaturen ansehen. Leider weichen 30% der Werte von Boynton und Ludwig auch in dem Bereich, in dem die Meßwerte von Hottel und Egbert nach übereinstimmender Meinung sehr genau sind — das ist von 100 bis 700°C Gastemperatur und $0,01$ bis $1 \text{ atm} \cdot \text{m}$ Schichtstärke —, um mehr als $\pm 15\%$ bis zu $\pm 30\%$ von den Hottel-Werten ab. Es erscheint daher als sicher, daß in dem Gebiet höherer Temperaturen noch eine Klärung über Gesamtstrahlungsmessungen notwendig ist.

Tabelle 1

Abweichungen der H_2O -Strahlung nach den Meßwerten von Boynton und Ludwig von den Meßwerten nach Hottel und Egbert für

$$p_{H_2O} = 0,1 \text{ atm} \quad \frac{\epsilon \text{ B. u. L.} - \epsilon \text{ H. u. E.}}{\epsilon \text{ H. u. E.}} \quad 100\%$$

Schichtstärke $\text{atm} \cdot \text{m}$	Gastemperatur $^\circ\text{C}$									
	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
0,001	30,82	38,15	39,11	38,12	43,48	63,33	91,75	202,13	266,67	366,67
0,010	9,82	13,89	21,34	26,33	35,75	40,82	46,49	48,94	53,12	60,82
0,100	-12,50	-9,78	-3,26	5,93	14,92	21,40	24,55	29,23	34,74	33,19
1,000	-16,18	-13,95	-8,36	-0,19	8,31	18,09	26,62	36,03	44,94	49,67

Tabelle 2

Abweichungen der H_2O -Strahlung nach den Meßwerten von Boynton und Ludwig von den Meßwerten nach Hottel und Egbert für

$$p_{H_2O} = 0,2 \text{ atm} \quad \frac{\epsilon \text{ B. u. L.} - \epsilon \text{ H. u. E.}}{\epsilon \text{ H. u. E.}} \quad 100\%$$

Schichtstärke $\text{atm} \cdot \text{m}$	Gastemperatur $^\circ\text{C}$									
	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
0,001	37,62	33,91	36,60	32,06	38,75	53,75	80,58	184,00	243,75	342,11
0,010	10,75	13,04	19,10	22,43	29,61	33,97	38,14	41,11	44,12	51,54
0,100	-10,26	-8,20	-3,21	4,95	12,89	18,29	20,30	24,34	28,00	26,48
1,000	-15,55	-12,84	-7,57	0,24	8,26	18,08	26,11	34,81	42,97	46,88

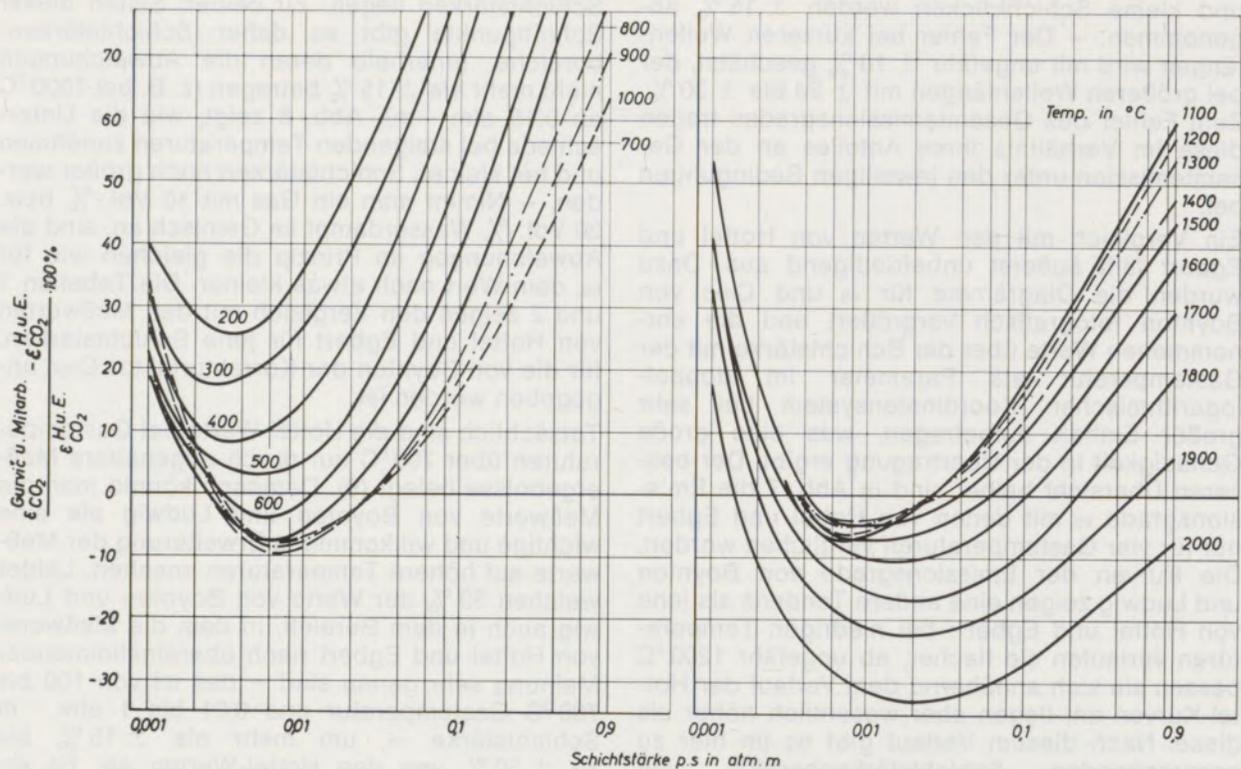


Abb. 10

Verlauf der Abweichungen der CO₂-Strahlung, berechnet mit der Näherungsformel von Gurvic, Bloch und Nosovickij von den Meßwerten nach Hottel und Egbert

Berechnungen

Außer den angeführten Messungen der Gasstrahlung hat es nicht an Versuchen gefehlt, einerseits die von Hottel und Egbert zusammengefaßten Meßwerte durch Näherungsfunktionen wiederzugeben, andererseits halbempirische Verfahren zu entwickeln, die zum Teil auf spektroskopischen Messungen beruhen, um die Gesamtstrahlung berechnen zu können. Die Gültigkeit älterer Formeln zur Berechnung der CO₂- und H₂O-Strahlung von A. Schack, W. Geck und C. A. Landferman wurde vom Verfasser (3) schon besprochen. Sie war durchwegs unbefriedigend. Nun sind in den letzten acht Jahren neuerliche Versuche unternommen worden, die grafische Darstellung der Meßwerte durch verschiedene aufgebaute Berechnungsformeln zu ersetzen. Diese Versuche müssen, bevor sie besprochen und bewertet werden sollen, in zwei Gruppen eingeteilt werden: die einen, die rein mit Näherungsfunktionen versuchen, die Meßwerte möglichst genau darzustellen, und die anderen, die eine mehr oder weniger weitreichende physikalische Begründung durch Verwendung eines bestimmten Bandenmodells mit den zugehörigen spektroskopischen Meßdaten aufweisen. Vorausgeschickt sei die Feststellung, daß der

Ingenieur auch in Zukunft trotz firmeneigener Großrechner in der Lage sein wird müssen, ohne diese, Einzelprobleme der Wärmeübertragung lösen zu können. Auch wenn ein entsprechender Rechnungsgang oder Teile davon schon programmiert sein sollten, wird wohl niemand im Ernst daran glauben, daß der Ingenieur bei der Lösung eines Problems für mehrfache hintereinander zu treffende Annahmen in kurzen Abständen den Rechner wird befragen können, es soll sich dabei gar nicht um die Projektierung einer ganzen Anlage handeln.

Man wird also zu unterscheiden haben in solche Verfahren, deren Rechenaufwand dem Ingenieur ohne Großrechenanlage noch zumutbar ist, und andere, die nur als Programm in Großrechnern verwendet werden können. Bei letzteren erscheint es überdies fraglich, ob die aufzuwendende Rechenzeit gegenüber einer Eingabe von Tabellenwerten der Meßwerte finanziell und technisch vertretbar ist.

Die Vorstellung und Bewertung der neuen Verfahren zur Darstellung der Gasstrahlung im für den industriellen Ofenbau interessanten Temperatur-Schichtstärke-Bereich erfolgt auch deshalb, weil diese in den zahlreich aufgestellten mathematischen Ofenmodellen und Ofenzustandsdiagrammen einen großen Einfluß auf

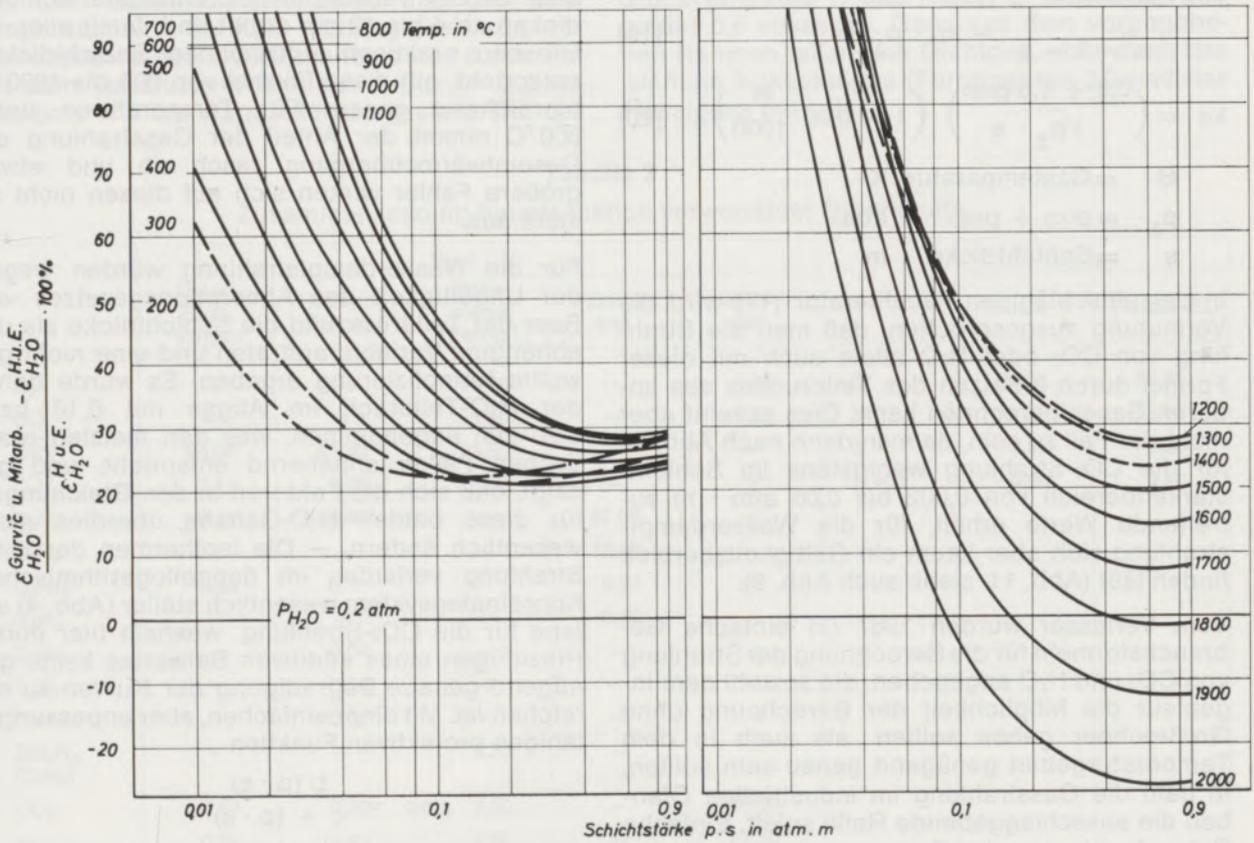
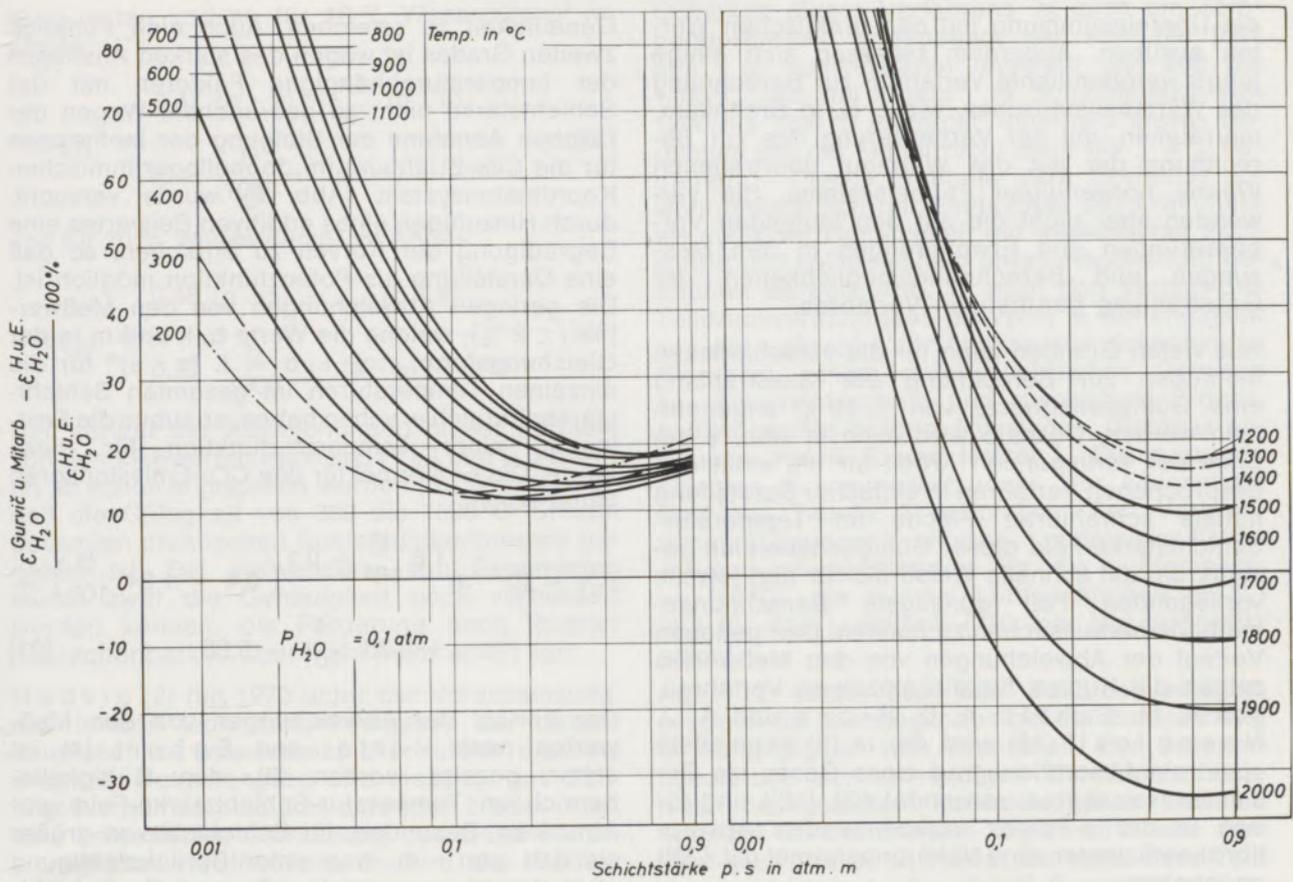


Abb. 11

Verlauf der Abweichungen der H₂O-Strahlung, berechnet mit der Näherungsformel von Gurvic, Bloch und Nosovickij von den Meßwerten nach Hotel und Egbert für p_{H₂O} = 0,1 atm und 0,2 atm

die Übereinstimmung mit den praktischen Werten ausüben. Außerdem befassen sich einige jüngst veröffentlichte Verfahren zur Berechnung des Wärmeaustausches, wie z. B. in Brennkammerräumen, mit der Verbesserung des zur Berechnung der auf das Wärmegut übertragenen Wärme notwendigen Formelsystems. Sie verwenden aber nicht die auf den laufenden Verbesserungen und Erweiterungen in den Messungen und Berechnungsmöglichkeiten der Gasstrahlung beruhenden Verfahren.

Aus vielen Gründen kann für die verschiedenen Methoden zur Berechnung der Gasstrahlung eine Gültigkeitsgrenze von $\pm 10\%$ angenommen werden. Deshalb wird auch in Abb. 9 am Ende der vorliegenden Arbeit für die einzelnen besprochenen Verfahren in einfacher Darstellung mittels schraffierter Fläche im Temperatur-Schichtstärke-Feld dieser Gültigkeitsbereich gezeigt, um auf schnelle Weise die für den jeweils vorliegenden Fall günstigste Berechnungsmethode herauszusuchen zu können. Den genauen Verlauf der Abweichungen von den Meßwerten zeigen die Kurven für die einzelnen Verfahren. Von A. M. Gurvic, A. G. Bloch und A. J. Nosovickij (16) wird der in (3) abgeleitete spektrale Absorptionsgrad eines Gases als Gesamtemissionsgrad verwendet (Gl. [19]) und für den in der e-Potenz vorkommenden Absorptionskoeffizienten eine Näherungsformel (Gl. [20]) angegeben:

$$\varepsilon_G = 1 - e^{-k_G \cdot p_\Sigma \cdot s} \quad [19]$$

$$k_G = \left(\frac{0,8 + 1,6 p_{H_2O}}{\sqrt{p_\Sigma \cdot s}} \right) \left(1 - 0,38 \frac{\Theta}{1000} \right) \quad [20]$$

Θ = Gastemperatur K

p_Σ = $p_{CO_2} + p_{H_2O}$ atm

s = Schichtdicke m

In der einschlägigen Fachliteratur (17) wird die Vermutung ausgesprochen, daß man die Strahlung von CO_2 oder H_2O allein auch mit dieser Formel durch 0-Setzen des Teildruckes des anderen Gases berechnen kann. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, da man dann nach Abb. 10 für die CO_2 -Strahlung wenigstens im Schichtstärkenbereich von 0,002 bis 0,08 atm · m zutreffende Werte erhält, für die Wasserdampfstrahlung sich aber kaum ein Gültigkeitsbereich finden läßt (Abb. 11, siehe auch Abb. 9).

Vom Verfasser wurden 1967 (3) einfache Gebrauchsformeln für die Berechnung der Strahlung von CO_2 und H_2O angegeben, die sowohl dem Ingenieur die Möglichkeit der Berechnung ohne Großrechner geben sollten als auch in dem Temperaturgebiet genügend genau sein sollten, in dem die Gasstrahlung im industriellen Ofenbau die ausschlaggebende Rolle spielt. Einfache Potenzfunktionen der Form $p \cdot s = a \cdot \varepsilon^n$ wurden schon von A. S c h a c k bestmöglich an die Meßwerte angepaßt (3), ohne die angestrebte

Genauigkeit zu erreichen. Auch eine Funktion zweiten Grades ist wegen des starken Anstieges der temperaturabhängigen Faktoren mit der Schichtstärke nicht zu gebrauchen. Wegen der raschen Abnahme der Steigung der Isothermen für die CO_2 -Strahlung im doppellogarithmischen Koordinatensystem (Abb. 3) wurde versucht, durch Hinzufügen eines additiven Beiwertes eine Begradigung der Kurven zu erreichen, so daß eine Darstellung als Potenzfunktion möglich ist. Die geringen Abweichungen von den Meßwerten ($\pm 2\%$), welche die Werte b , k und m in der Gleichungsform: $\varepsilon_{CO_2} + b = k (p \cdot s)^m$ für die einzelnen Temperaturen im gesamten Schichtstärkenbereich ergeben haben, erlauben die Festlegung einer Temperaturfunktion für diese Werte. Die Endformel für den CO_2 -Emissionsgrad lautet somit:

$$\varepsilon_{CO_2} = (p \cdot s)^{1,6 \frac{\Theta}{10^4} + 0,1} \left(0,4 - 1,24 \frac{\Theta}{10^4} \right) + 0,33 \frac{\Theta}{10^4} - 0,08 \quad [21]$$

Der Verlauf der Abweichungen von den Meßwerten nach Hottel und Egbert (4) ist schon gezeigt worden (3), den Gültigkeitsbereich im Temperatur-Schichtstärke-Feld gibt Abb. 9 an. Besonders für Schichtstärken größer als 0,01 atm · m, was unter Berücksichtigung aller derzeit verwendeten Brennstoffe Schichtdicken ab 4 bis 12 cm ergibt und damit allen im Ofenbau praktisch auftretenden Schichtdicken entspricht, gilt diese Formel von 800 bis 1800 °C hinreichend genau. Für Temperaturen unter 800 °C nimmt der Anteil der Gasstrahlung am Gesamtwärmeübergang rasch ab und etwas größere Fehler wirken sich auf diesen nicht so stark aus.

Für die Wasserdampfstrahlung würden wegen der Ungültigkeit des Absorptionsgesetzes von Beer der Teildruck und die Schichtdicke als unabhängige Variable auftreten und eine nicht gewollte Komplizierung ergeben. Es wurde daher der H_2O -Teildruck im Abgas mit 0,10 bzw. 0,20 atm angenommen, was den meisten praktischen Fällen annähernd entspricht, und gezeigt, daß sich die Faktoren in den Gleichungen für diese beiden H_2O -Gehalte überdies nicht wesentlich ändern. — Die Isothermen der H_2O -Strahlung verlaufen im doppellogarithmischen Koordinatensystem wesentlich steiler (Abb. 4) als jene für die CO_2 -Strahlung, weshalb hier durch Hinzufügen eines additiven Beiwertes keine genügend genaue Begradigung der Kurven zu erreichen ist. Mit einer einfachen, aber anpassungsfähigen projektiven Funktion

$$\varepsilon_{H_2O} = \frac{b (p \cdot s)}{c + (p \cdot s)}$$

wurde versucht, möglichst geradlinige Verläufe der Temperaturabhängigkeiten von b bis c zu erhalten. Die Endformeln für den H_2O -Emissions-

grad lauten sodann für 10 % Wasserdampf im Abgas:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} 0,10 = \frac{0,47 (p \cdot s) - \frac{\Theta}{10^4} (p \cdot s)}{0,22 \frac{\Theta}{1000} + (p \cdot s) - 0,09} \quad [22]$$

und für 20 % Wasserdampf im Abgas:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} 0,20 = \frac{0,48 (p \cdot s) - \frac{\Theta}{10^4} (p \cdot s)}{0,23 \frac{\Theta}{1000} + (p \cdot s) - 0,11} \quad [23]$$

Der Verlauf der Abweichungen dieser Formeln von den Meßwerten nach H o t t e l und E g b e r t (4) ist schon angegeben worden (3). Abb. 9 zeigt, daß die Gültigkeit von 800 bis 1800 °C für den gesamten praktischen Schichtdickenbereich gegeben ist. Bei Verwendung von Exponenten würde zwar die Genauigkeit noch verbessert werden können, die Forderung nach leichter Ausrechenbarkeit aber nicht mehr erfüllt sein.

H a d v i g (2) hat 1970 unter der Voraussetzung, daß in den technischen Abgasen der derzeit hauptsächlich verwendeten Brennstoffe, das sind Erdgase, Koksofengase und Heizöle, das Teildruckverhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}_2}$ entweder 2 oder 1 ist, eine vereinfachte Darstellung des Gesamtemissionsgrades veröffentlicht. Es wird das Produkt aus dem Gesamtemissionsgrad und der Gastemperatur $\epsilon_G \cdot \Theta_G$ K in Abhängigkeit von der Schichtstärke des CO_2 -Gehaltes $p_{\text{CO}_2} \cdot s$ atm · m mit dem Teildruckverhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}_2} = 2$ bzw. $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}_2} = 1$ als Parameter dargestellt. Für die

Gültigkeit dieses Verfahrens ist auch ein Temperaturbereich angegeben, der sich bei 0,01 atm · m Schichtstärke ungefähr von 900 bis 1400 °C und bei 1 atm · m Schichtstärke von 1200 bis 1900 °C erstreckt. Innerhalb dieses Bereiches soll der Fehler nicht mehr als ± 4 % betragen. — Dieses Ergebnis wäre zweifellos sowohl hinsichtlich der Einfachheit der Ermittlung als auch der Genauigkeit ein wesentlicher Fortschritt und sollte deshalb etwas eingehender betrachtet werden. Abb. 12 zeigt den Verlauf des Teildruckverhältnisses $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}_2}$ in Abhängigkeit von der Luftzahl n für Abgase aus Koksofengas (Fergas), einem durchschnittlichen Gemisch aus österreichischem und russischem Erdgas, holländischem Erdgas, Flüssiggas, Gichtgas sowie aus Heizöl S und Heizöl L. Die zugrunde gelegten Zusammensetzungen der Brennstoffe sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Den Verbrennungsrechnungen wurden mitteleuropäische Jahresdurchschnittswerte für die Lufttemperatur (10 °C), die relative Luftfeuchtigkeit (60 %) und für den Luftdruck (710 mm Hg) zugrunde gelegt.

Abb. 12 zeigt, daß das Teildruckverhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}_2}$ für alle möglichen bei der Verbrennung in Abhängigkeit vom Brennstoff, der Brennerbauart und der notwendigen Flammenart technisch verwendeten Luftüberschüsse ziemlich konstant ist. Die Erdgase liegen sehr nahe dem Wert $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}_2} = 2$, Heizöl EL nahe dem Teildruckverhältnis 1, das Heizöl S weicht mit ungefähr 0,8 etwas ab. Ganz aus dem vorgegebenen Rahmen fallen das Gichtgas, aber auch das wichtige Koksofengas (Fergas) mit 3,0 und das Flüssiggas mit 1,35.

Tabelle 3

Zusammensetzung hauptsächlich verwendeter Brennstoffe

	Vol. - %						%	
	Österr. Russ. Erdgas	Holländ. Erdgas	Koksofeng. (Ferg.)	Flüssiggas	Gichtgas		Heizöl S	Heizöl EL
H ₂	—	—	57,00	—	1,50	C	86,00	85,80
CO	—	—	5,50	—	26,00	H	10,50	13,00
CH ₄	95,64	81,40	23,50	—	—	S	3,00	0,80
C ₂ H ₆	2,18	2,75	—	—	—	N + O	0,50	0,40
C ₃ H ₈	0,65	0,40	—	87,60	—			
C ₃ H ₆	—	—	—	12,00	—			
C ₄ H ₁₀	0,64	0,16	—	0,30	—			
C ₄ H ₈	—	—	—	0,10	—			
C ₅ H ₁₂	—	0,04	—	—	—			
C ₆ H ₁₄	—	0,03	—	—	—			
C ₇ H ₁₆	—	0,02	—	—	—			
$\Sigma C_n H_m$ (C ₃ H ₆)	—	—	2,20	—	—			
CO ₂	0,30	0,80	2,30	—	15,00			
N ₂	0,59	14,40	9,00	—	57,50			
O ₂	—	—	0,50	—	—			

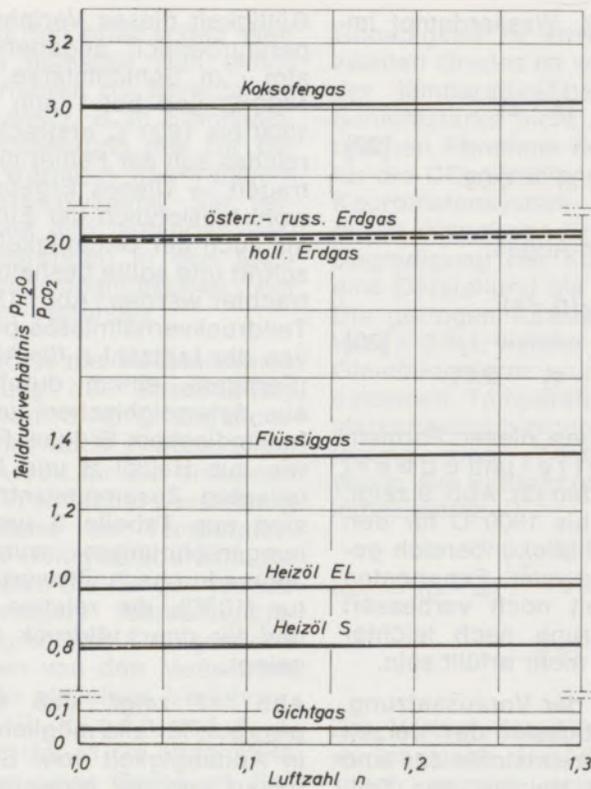


Abb. 12

Verlauf des Teildruckverhältnisses p_{H_2O}/p_{CO_2} der Abgase aus verschiedenen Brennstoffen in Abhängigkeit von der Luftzahl n

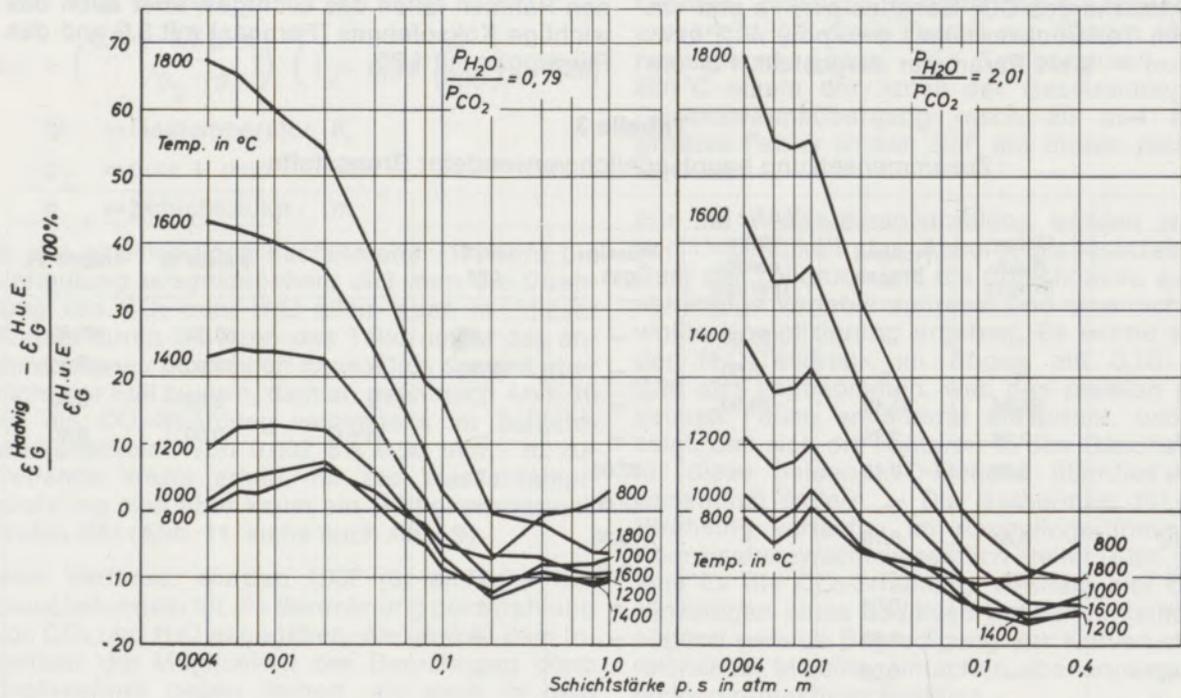


Abb. 13

Verlauf der Abweichungen der Gasstrahlung für ein Verbrennungsgas aus holländischem Erdgas ($p_{H_2O}/p_{CO_2} = 2,01$) und aus Heizöl S ($p_{H_2O}/p_{CO_2} = 0,79$), berechnet nach Hadvig von den Meßwerten nach Hottel und Egbert

Nun wurde untersucht, welche Genauigkeit die vereinfachte Darstellung von Hadvig für ein mit 5 % Luftüberschuß verbranntes holländisches Erdgas, entsprechend 8,49 Vol.-% CO₂ und 17,07 Vol.-% H₂O bzw. $p_{H_2O}/p_{CO_2} = 2,0106$ und ein mit 10 % Luftüberschuß verbranntes Heizöl S, entsprechend 12,20 Vol.-% CO₂ und 9,65 Vol.-% H₂O bzw. $p_{H_2O}/p_{CO_2} = 0,7910$ im Vergleich zu den Meßwerten aufweist. Diese Brennstoffe und Verbrennungsbedingungen wurden auf Grund der praktischen Gegebenheiten festgelegt. Abb. 13 zeigt den Verlauf der Abweichungen von den Meßwerten nach Hottel und Egbert und Abb. 9 den Gültigkeitsbereich im Temperatur-Schichtstärke-Bereich. Legt man wieder die aus verschiedenen Überlegungen entstandene Gültigkeitsgrenze von ± 10 % zugrunde, so ersieht man aus den angeführten Vergleichen, daß sich der Temperaturbereich mit zunehmender Schichtstärke erweitert, wobei die mittleren Temperaturen, 1200 bis 1400 °C, schon etwas schlechtere Werte ergeben. Das heißt, bei mittleren und niedrigen Schichtstärken ist dieses Verfahren nur bei niedrigen Temperaturen anwendbar (unter 0,04 bis 0,01 atm · m nur bis

1000 °C gültig). Das ist die Folge davon, daß zur Ableitung dieses Verfahrens die Kurven für den Verlauf der Emissionsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanten Schichtstärken als Geraden angenommen wurden.

K. Schack hat 1970 (17) für die Berechnung der Emissionsgrade des CO₂ und des H₂O sehr komplizierte Näherungsfunktionen angegeben, die nur bei Verwendung einer EDV-Anlage zu gebrauchen sind und im sehr weit gefaßten Bereich von 200 bis 2000 °C und 0,001 bis 0,9 atm · m Schichtstärke Ergebnisse liefern sollten, die innerhalb des 10-%-Abweichungs-Bereiches von den Meßwerten nach Hottel und Egbert bleiben. Die Potenzdarstellung für den Emissionsgrad des CO₂ lautet:

$$\epsilon_{CO_2} = a_0 + a_1 \cdot \tau + a_2 \cdot \tau^2 + a_3 \cdot \tau^3 \quad [24]$$

mit $\tau = (1273 - \Theta) / 1000$ und

$$a_i = \frac{b_i (p \cdot s)^{n_i}}{C_i + (p \cdot s)^{n_i}} + (a_{\infty i} - b_i) \frac{(p \cdot s)^{m_i}}{d_i + (p \cdot s)^{m_i}}$$

Die Koeffizienten sind von K. Schack nach Tabelle 4 wie folgt zusammengestellt worden:

Tabelle 4

Zusammenstellung der Koeffizienten für die CO₂-Strahlungsberechnung von K. Schack

i	a	b	c	d	m	n
0	0,252	0,1166	0,04	0,477	1,542	0,802
1	0,01	0,0658	0,0245	1,712	0,25	0,715
2	-0,0955	-0,0535	0,013	0,115	2,45	1,076
3	-0,0303	-0,0806	0,0816	0,691	0,13	0,495

Mit dieser Darstellung ergeben sich Abweichungen von den Meßwerten, die in Abb. 14 als Verlauf über der Schichtstärke für den gesamten Temperaturbereich und in Abb. 9 als Gültigkeitsbereich gezeigt werden. Man erkennt, daß das Ziel gut erreicht wurde. Lediglich bei Temperaturen über 1400 °C und kleinsten bis mittleren Schichtstärken, deren Kombinationen aber im industriellen Ofenbau von geringer Bedeutung sind, können stark negative Abweichungen auftreten.

Die gleichfalls angegebene Beziehung für die Wasserdampfstrahlung konnte das gesteckte Ziel nicht erreichen, weil ihr die wenig umfangreichen Messungen von Hottel und Mangelsdorf (8) statt jener, mehrere Arbeiten umfassenden Darstellung von Hottel und Egbert (4) zugrunde gelegt wurden. Sie ergab im wesentlichen für alle Temperaturen nur im Schichtstärkenbereich von 0,04 bis 0,15 atm · m zufriedenstellende Werte. Dieser Umstand wurde ein Jahr später von K. Schack (18) zum Anlaß genommen, eine neue Nähe-

rungsfunktion zur Berechnung der Wasserdampfstrahlung anzugeben:

$$\epsilon_{H_2O} = \epsilon_0 \cdot C_{H_2O} \quad [25]$$

$$\epsilon_0 = e^{(f + g \cdot u + h \tanh 3u)}$$

mit $f = d + \frac{C_1 \ln \left(\frac{p \cdot s}{z} \right) + C_2 (p \cdot s)}{1 + q (p \cdot s)^2}$

$$g = d + \frac{C_1 \ln \left(\frac{p \cdot s}{z} \right) + C_2 (p \cdot s)}{1 + q (p \cdot s)^2} \quad [26]$$

$$u = \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}$$

$$h = \frac{h_{\infty} (p \cdot s)^m}{r + (p \cdot s)^m}$$

$$\Theta_0 = 625 \text{ K}$$

Die Werte für die Anpassungskonstanten werden in Tabelle 5 nach K. Schack zusammengestellt:

Tabelle 5

Werte der Anpassungskonstanten zur Berechnung der Wasserdampfstrahlung nach K. Schack

	für f (p · s)	für g (p · s)	für h (p · s)	
d	-0,37	-0,27	h_{∞}	0,12
c_1	0,683	0,143	m	0,568
$c_2 [m \cdot atm]^{-1}$	-1,857	-0,226	$r [m \cdot atm]^m$	0,342
$q [m \cdot atm]^{-2}$	1,83	0,721		
$z [m \cdot atm]$	0,607	0,612		

$$C_{H_2O} = 1 + a \text{ sign}(p^*) p^{*n} e^{b(p \cdot s)} \quad [27]$$

$$p^* = p_o + p_{H_2O} - 1$$

$$a = 0,465 (atm)^{-n}$$

$$b = -0,272 (m \cdot atm)^{-1}$$

$$n = 0,771$$

Die Abhängigkeit vom Gesamtdruck ist, wie schon ausgeführt wurde, durch keinerlei Messungen bestätigt. Legt man aber wieder 1 atm zugrunde, so bleiben die Abweichungen dieser Funktion von den Meßwerten nach Hottel und Egbert (4) mit Ausnahme des bedeutungslosen Randgebietes von 0,001 atm · m Schichtstärke, das sich ab 1400 °C bis auf 0,003 atm · m Schichtstärke erweitert, innerhalb ± 10 %, bei großen Schichtstärken ab ungefähr 0,1 atm · m sogar wesentlich darunter. Ein unterschiedlicher

Wasserdampfgehalt ergibt nur kleine Verschiebungen. Der Verlauf der Abweichungen wird in Abb. 15, der Gültigkeitsbereich wieder in Abb. 9 gezeigt. Es sind somit die von K. Schack angegebenen Näherungsfunktionen zur Berechnung der CO₂- und H₂O-Strahlung unter speziellen Verhältnissen bei Zuhilfenahme von Großrechnern gut geeignet, die Meßwerte darzustellen.

An dieser Stelle sei aber noch vermerkt, daß die ehemalige Heranziehung der alten, nur beschränkt gültigen H₂O-Meßwerte von Hottel und Mangelsdorf (8) durch K. Schack (17) zu einer unrichtigen Bewertung verschiedener anderer, einfach auszurechnender Berechnungsmethoden geführt und für einige ältere Arbeiten eine zu günstige Beurteilung ergeben hatte. Mit der neuen Formulierung der Nähe-

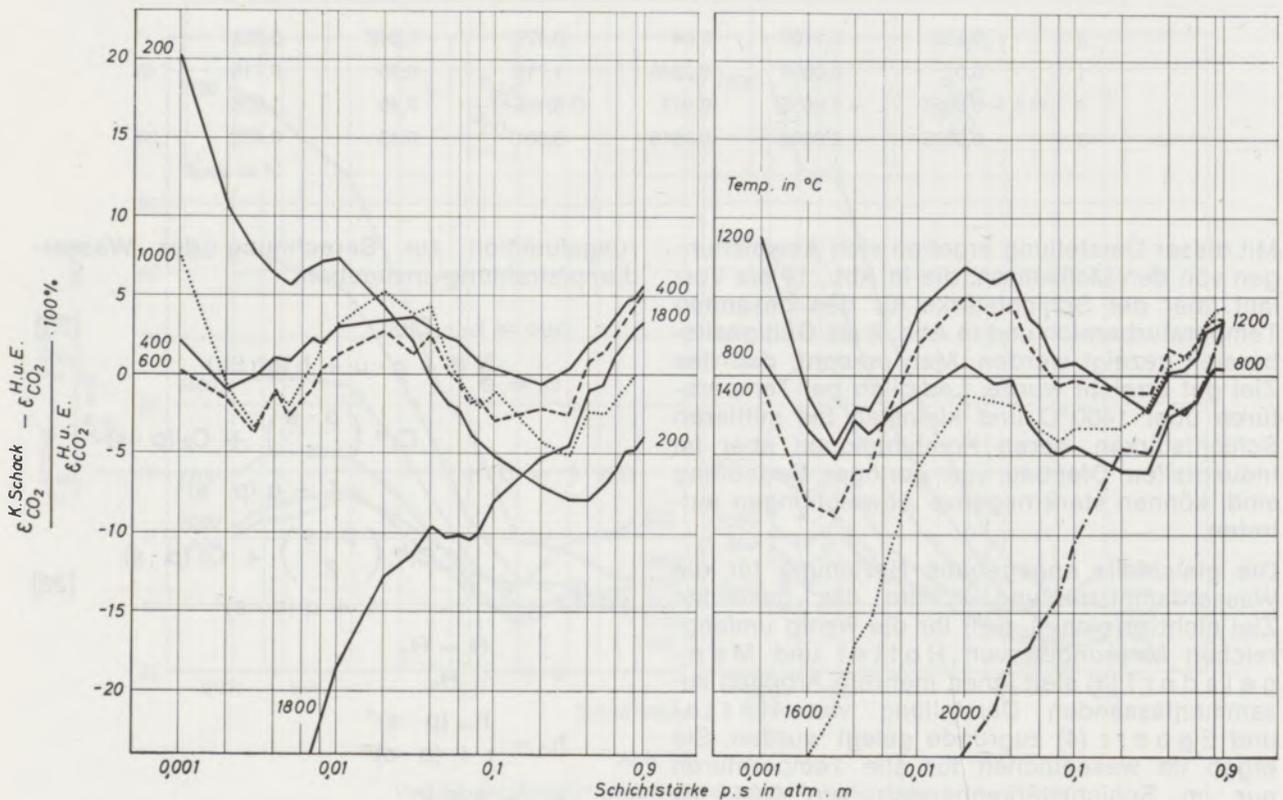


Abb. 14

Verlauf der Abweichungen der CO₂-Strahlung, berechnet mit der Näherungsfunktion von K. Schack von den Meßwerten nach Hottel und Egbert

rungsfunktion für die H₂O-Strahlung wurde die in Abb. 9 gezeigte Gültigkeit der einfachen Gebrauchsformel des Verfassers bestätigt.

Das 1967 von R. Echigo, N. Nishiwaki und M. Hirata (19) veröffentlichte Verfahren versucht die Emissionsgrade des CO₂ und H₂O über die Summierung der Emissionsgrade der wichtigsten Banden auszurechnen. Dabei wird

die Strahlungsstromdichte einer Bande nach Gl. [28] berechnet:

$$Q_{\text{Bande}} = J_{\text{sm}} \Delta w (1 - e^{-a_m \cdot p \cdot s}) \quad [28]$$

Im Bereich einer Bande wird eine mittlere Intensität der „schwarzen“ Strahlung eingesetzt und der mittlere Absorptionskoeffizient einer

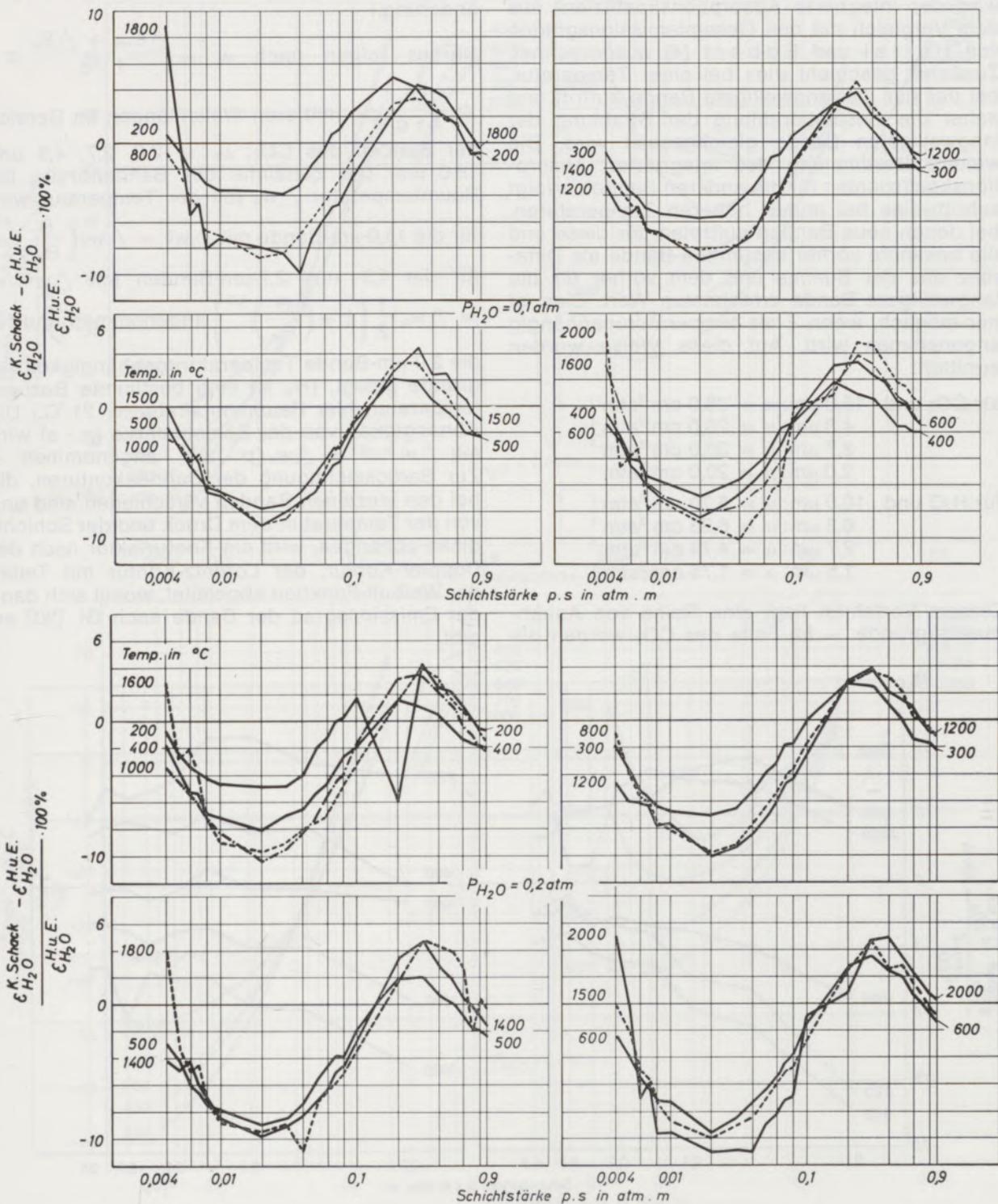


Abb. 15

Verlauf der Abweichungen der H₂O-Strahlung, berechnet mit der Näherungsfunktion von K. Schack von den Meßwerten nach Hottel und Egbert für $p_{H_2O} = 0,10 \text{ atm}$ und $0,20 \text{ atm}$

Bande a_m in Abhängigkeit vom integrierten Absorptionskoeffizienten α nach Gl. [29] angenommen:

$$a_m = \frac{\alpha}{\Delta w} \quad [29]$$

Die Bandenbreite bei Raumtemperatur Δw_0 wird aus spektroskopischen Messungen ermittelt. Als einzige Unbekannte in dieser Gleichung wird der integrierte Absorptionskoeffizient aus dem Vergleich mit den Gesamtemissionsgraden von Hottel und Egbert (4) ausgerechnet. Zunächst geschieht dies bei einer Temperatur, bei der nur die langwelligste Bande auftritt und daher die Gesamtstrahlung der Strahlung der langwelligsten Bande gleichgesetzt wird. Die weitere Bestimmung des integrierten Absorptionskoeffizienten für die anderen Banden erfolgt schrittweise bei immer höheren Temperaturen, bei denen neue Banden auftreten, für diese und die bekannte vorher bestimmte Bande als Differenz aus der Summe und dem vorher für die langwelligere Bande errechneten Wert. Dies ist nur möglich, wenn α als temperaturunabhängig angenommen wird. Auf diese Weise wurden ermittelt:

- für CO₂ und 15,0 μm : $\alpha = 28,0 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$
- 4,3 μm : $\alpha = 20,0 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$
- 2,7 μm : $\alpha = 30,0 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$
- 2,0 μm : $\alpha = 20,0 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$
- für H₂O und 10,0 μm : $\alpha = 5,70 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$
- 6,3 μm : $\alpha = 6,33 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$
- 2,7 μm : $\alpha = 4,74 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$
- 1,5 μm : $\alpha = 1,75 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$

Diesem Verfahren liegt eine Reihe von Annahmen zugrunde. – Im Falle des CO₂ werden die

mittleren Wellenlängen bzw. Wellenzahlen der berücksichtigten Banden nach $h \cdot \nu = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_s$

und mit $\frac{1}{w} \cdot \nu = c$ zu $\nu = c \cdot w = \frac{\Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_s}{h}$

berechnet. (h = Wirkungsquantum nach Planck; ν = Frequenz der Strahlung; w = Wellenzahl; c = Lichtgeschwindigkeit; ΔE_{rot} = Rotationsenergieänderung; ΔE_s = Schwingungsenergieänderung.)

Daraus folgen nach $w = \frac{\Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_s}{h \cdot c} \cong$

$\cong \frac{\Delta E_s}{h \cdot c}$ die mittleren Wellenlängen im Bereich

der Banden des CO₂: $\lambda_m = 2,0, 2,7, 4,3$ und $15,0 \mu\text{m}$. Die Zunahme der Bandenbreite bei Raumtemperatur Δw_0 mit der Temperatur wird

für die 15,0- μm -Bande mit $\Delta w^\theta = \Delta w_0 \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{1/2}$,

für die 4,3- und 2,7- μm -Banden mit $\Delta w^\theta = \Delta w_0 \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{1/2} \right]$ angenommen und für

die 2,0- μm -Bande Temperaturunabhängigkeit zugrunde gelegt. (θ_0 ist eine bestimmte Bezugstemperatur, hier Raumtemperatur = 21 °C.) Die Abhängigkeit von der Schichtstärke ($p \cdot s$) wird mit $\Delta w^{(p \cdot s)} = \Delta w_0 (p \cdot s)^{1/2}$ angenommen. – Zur Berücksichtigung der Bandenkonturen, die bei den einzelnen Banden verschieden sind und von der Temperatur, dem Druck und der Schichtdicke abhängen, wird ein Konturfaktor nach der Doppler-Kontur, der Lorentz-Kontur mit Teilen der Weibull-Funktion abgeleitet, womit sich dann der Emissionsgrad der Bande nach Gl. [30] ergibt:

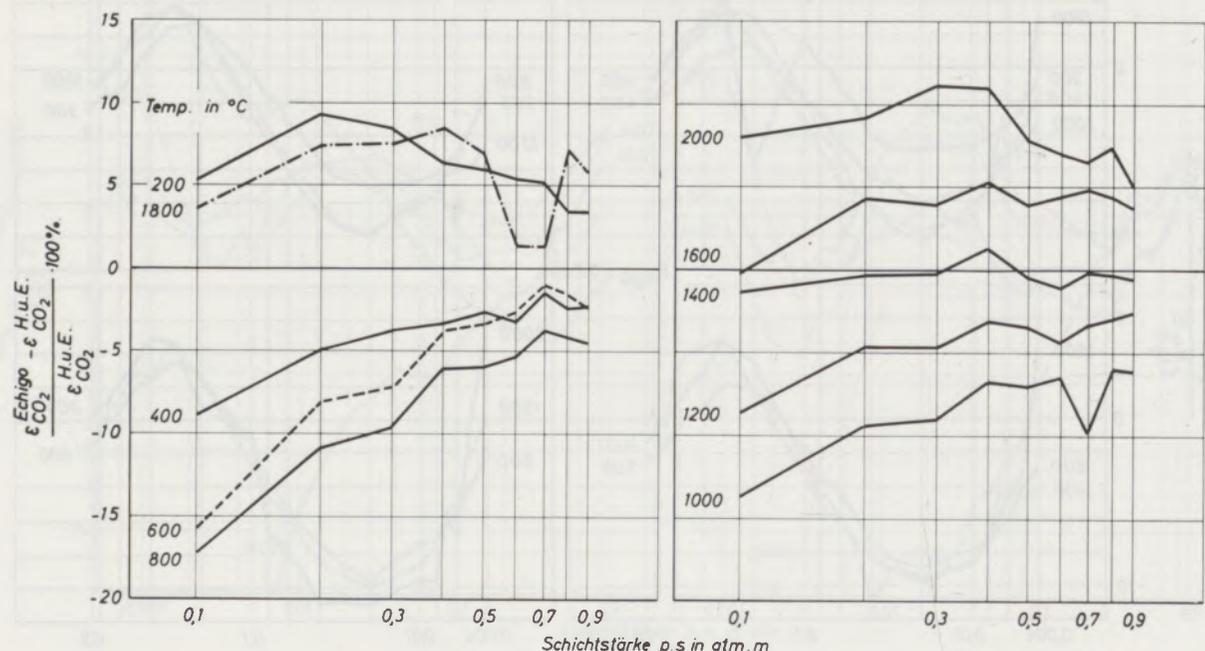


Abb. 16

Verlauf der Abweichungen der CO₂-Strahlung, berechnet mit dem Näherungsverfahren von Echigo, Nishiwaki und Hirata von den Meßwerten nach Hottel und Egbert

$$\epsilon_{\text{Bande}} = \frac{2\pi c_0^2 \cdot h \cdot w_0^3 \cdot c_F}{c_0 \cdot h \cdot w_0} \Delta w \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{\Delta w} p \cdot s} \right) \frac{k \cdot \Theta}{e^{-1}} \frac{1}{\sigma_s \cdot \Theta^4} \quad [30]$$

Für den Wasserdampf werden mittlere Wellenlängen der berücksichtigten Banden bei 1,5, 2,7, 6,3 und 10 μm angenommen. — Für die 1,5- μm -Bande wurde eine Temperaturunabhängigkeit der Bandenbreite zugrunde gelegt, für alle anderen Banden wurde die Temperaturabhängigkeit mit $\Delta w^\ddagger = \Delta w_0 \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right)^{1/2}$ angenommen.

$k = 1,3804 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K} = 1,3804 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, Boltzmann-Konstante.

keit mit $\Delta w^\ddagger = \Delta w_0 \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right)^{1/2}$ angenommen.

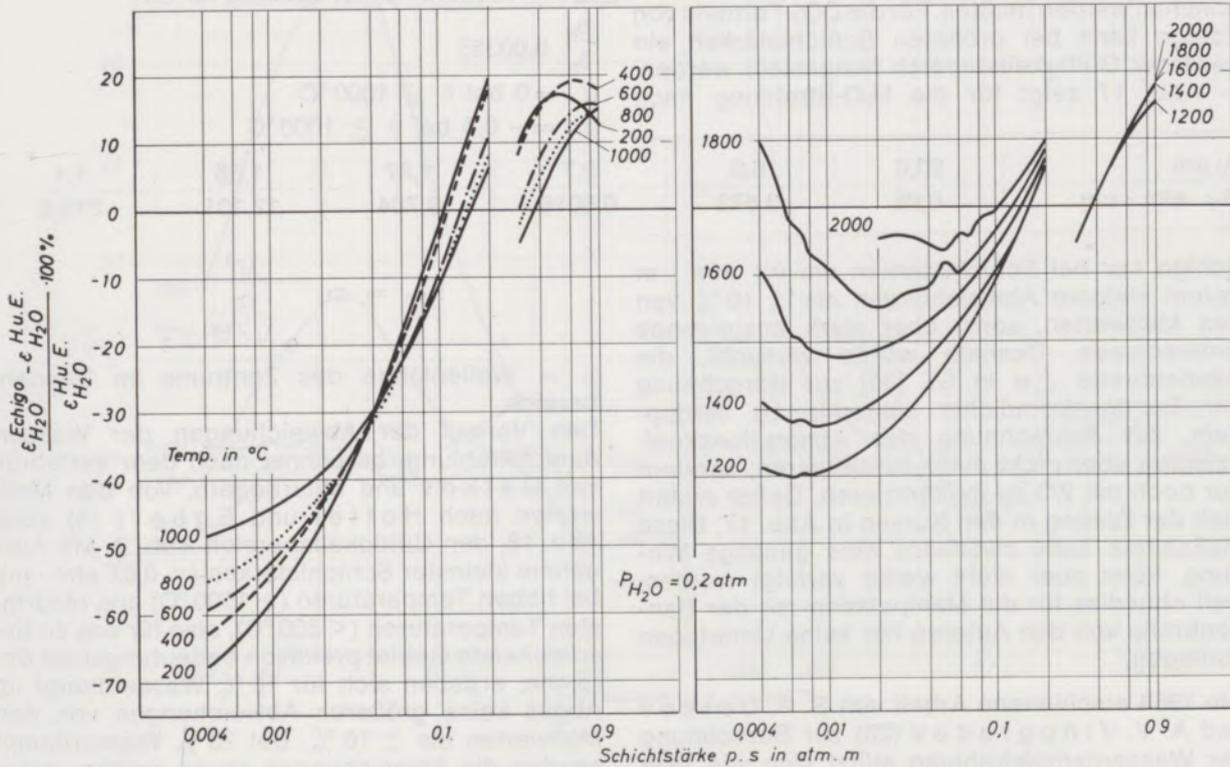
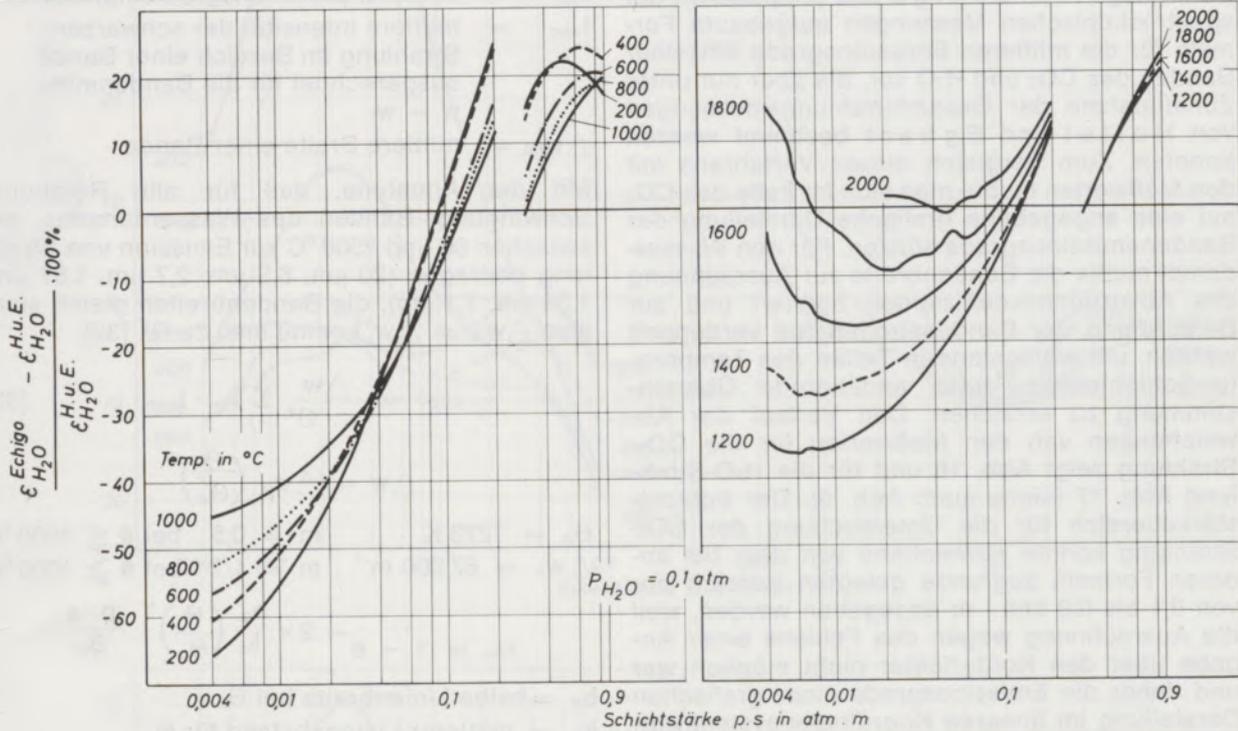


Abb. 17 Verlauf der Abweichungen der H₂O-Strahlung, berechnet mit dem Näherungsverfahren von Echigo, Nishiwaki und Hirata von den Meßwerten nach Hottel und Egbert für p_{H₂O} = 0,10 atm und 0,20 atm

Zur Berücksichtigung schwächerer, vernachlässigter Banden werden bestimmte Bandenbreiten bei der Bezugstemperatur, hier $\Theta_0 = 373,1 \text{ K}$, angenommen. Der Konturfaktor wurde wegen der Diskontinuität der H_2O -Banden und der Schwierigkeit, das Bandenprofil analytisch zu bestimmen, weggelassen.

Damit liegen von Echigo und Mitarbeitern auf spektroskopischen Messungen aufgebaute Formeln für die mittleren Emissionsgrade einzelner Banden des CO_2 und H_2O vor, die aber nur unter Zuhilfenahme der Gesamtstrahlungsmessungen von Hottel und Egbert bestimmt werden konnten. Zum Vergleich dieses Verfahrens mit den Meßwerten mußte man sich im Falle des CO_2 auf eine angegebene grafische Darstellung der Bandenemissionsgrade stützen. Für den Wasserdampf mußte die Bandenbreite zur Ausrechnung des Absorptionskoeffizienten halbiert und zur Berechnung der Bandenstromdichte verdoppelt werden, um wenigstens in Teilen des Temperatur-Schichtstärke-Feldes annähernde Übereinstimmung zu erreichen. Den Verlauf der Abweichungen von den Meßwerten für die CO_2 -Strahlung zeigt Abb. 16 und für die H_2O -Strahlung Abb. 17 (siehe auch Abb. 9). Der Schichtstärkebereich für die Untersuchung der CO_2 -Strahlung konnte abweichend von dem bei anderen Formeln zugrunde gelegten Bereich nur von 0,1 bis 0,9 atm · m angegeben werden, weil die Ausrechnung wegen des Fehlens einer Angabe über den Konturfaktor nicht möglich war und daher die Emissionsgrade einer grafischen Darstellung im linearen Koordinatensystem entnommen werden mußten. Für die CO_2 -Formeln von Echigo kann bei größeren Schichtstärken ein gewisser Gültigkeitsbereich festgestellt werden. – Abb. 17 zeigt für die H_2O -Strahlung nach

$\lambda_i \mu\text{m}$	20,0	6,3	2,7	1,87	1,38	1,1
$B_{oi} \text{ atm} \cdot \text{cm}$	0,05	0,573	0,8016	9,784	12,131	313,9

Echigo nur bei Schichtstärken um 0,1 atm · m herum kleinere Abweichungen als $\pm 10\%$ von den Meßwerten, sonst aber stark ansteigende Unterschiede. Deshalb wurde versucht, die Bandenbreite Δw in Gl. [30] zur Berechnung der Bandenstromdichte weiterhin zu verdoppeln, zur Ausrechnung des Absorptionskoeffizienten aber nicht mehr zu halbieren, sondern nur noch mit 2/3 zu multiplizieren. Daher erklärt sich der Sprung in den Kurven in Abb. 17. Diese Maßnahme hatte zweifellos eine günstige Wirkung, kann aber nicht weiter verfolgt werden, weil ohnedies für die Manipulation mit der Bandenbreite von den Autoren her keine Unterlagen vorliegen.

Die 1969 erschienene Arbeit von S. P. Detkov und A. V. Vinogradov (20) zur Berechnung der Wasserdampfstrahlung stützt sich wie jene von Echigo und Mitarbeiter ebenfalls auf ein von Penner (21) angegebene Verfahren zur

Bestimmung der Gasstrahlung über die Errechnung der mittleren Strahlungsstromdichte einer Bande mit Hilfe des mittleren Absorptionskoeffizienten nach Gl. [31]:

$$\epsilon_G = \frac{1}{\sigma_s \cdot \Theta^4} \sum_i \epsilon_{im} \cdot I_{wim} \Delta w_{im} \quad [31]$$

- ϵ_{im} = mittlerer Emissionsgrad einer Bande
- I_{wim} = mittlere Intensität der schwarzen Strahlung im Bereich einer Bande, ausgerechnet für die Bandenmitte $w = w_i$
- Δw_{im} = mittlere Breite einer Bande

Mit der Annahme, daß für alle Rotations-Schwingungs-Banden des Wasserdampfes, die zwischen 60 und 2500 °C zur Emission von Strahlung beitragen (20 μm , 6,3 μm , 2,7 μm , 1,87 μm , 1,38 μm , 1,1 μm), die Bandenbreiten gleich sind, also $\Delta w_{im} = \Delta w$, kommt man zu Gl. [32]:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta w}{\sigma_s \cdot \Theta^4} \sum_{i=1}^6 \epsilon_{im} \cdot I_{wim} \quad [32]$$

$$\Delta w = \Delta w_0 \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right)^m$$

- $\Theta_0 = 1273 \text{ K}$ $m = 0,5$ bei $\vartheta \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\Delta w_0 = 67.000 \text{ m}^{-1}$ $m = 1/3$ bei $\vartheta \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\epsilon_{im} = 1 - e^{-2\pi \frac{b_0}{\delta_0} \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right)^u \frac{p \cdot s}{B_{oi}}}$$

- b_0 = halbe Linienbreite bei Θ_0
- δ_0 = mittlerer Linienabstand für Θ_0

$$\frac{b_0}{\delta_0} = 0,00355$$

$u = 0$ bei $\vartheta \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

$u = -0,5$ bei $\vartheta \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

$$I_{wim} = c_1 \frac{\lambda_i^{-3}}{e^{\frac{c_2}{\lambda_i \cdot \Theta}} - 1}$$

λ_i = Wellenlänge des Zentrums im Bandenbereich.

Den Verlauf der Abweichungen der Wasserdampfstrahlung, berechnet nach dem Verfahren von Detkov und Mitarbeitern, von den Meßwerten nach Hottel und Egbert (4) zeigt Abb. 18, den Gültigkeitsbereich Abb. 9. Mit Ausnahme kleinster Schichtstärken ($< 0,02 \text{ atm} \cdot \text{m}$), bei hohen Temperaturen ($> 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) und niedrigsten Temperaturen ($< 300 \text{ }^\circ\text{C}$), also für das zu besprechende Gebiet praktisch bedeutungslose Bereiche, ergeben sich für 10% Wasserdampf im Abgas keine größeren Abweichungen von den Meßwerten als $\pm 10\%$. Bei 20% Wasserdampf werden die Abweichungen etwas größer, leider im mittleren Temperatur- und Schichtstärkebereich, bleiben aber noch innerhalb $\pm 15\%$.

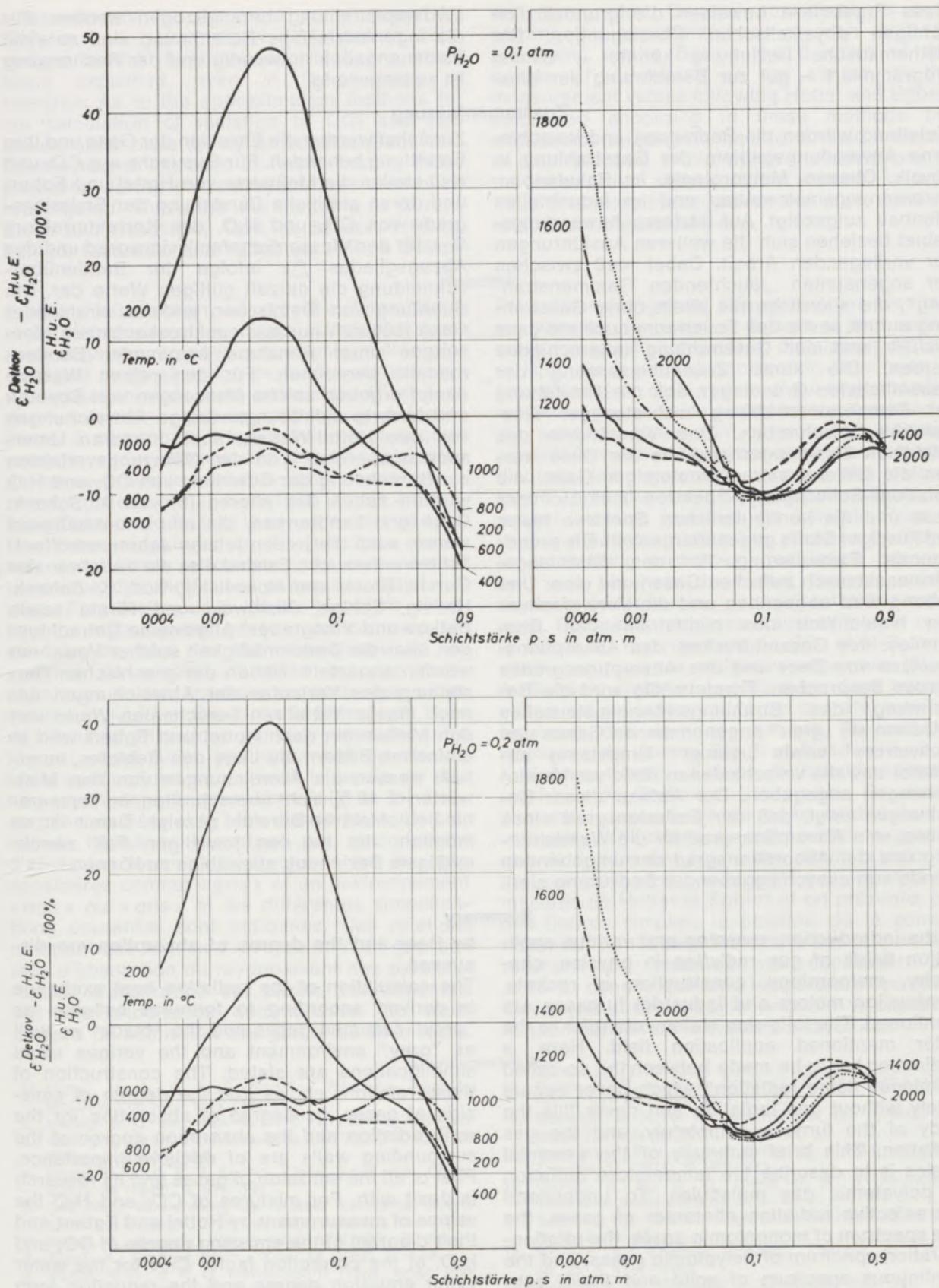


Abb. 18

Verlauf der Abweichungen der H₂O-Strahlung, berechnet mit dem Näherungsverfahren von Detkov und Vinogradov von den Meßwerten nach Hottel und Egbert für $p_{H_2O} = 0,10 \text{ atm}$ und $0,20 \text{ atm}$

Diese Ergebnisse beweisen die grundsätzlich richtigen physikalischen Überlegungen. Die mathematische Beziehung könnte — einmal programmiert — gut zur Berechnung der Was-

serdampfstrahlung herangezogen werden. Für die ingenieurmäßige Berechnung sind zu viele Zahlenangaben notwendig und der Rechengang ist zu langwierig.

Zusammenfassung

Einleitend werden die Bedeutung und verschiedene Anwendungsgebiete der Gasstrahlung in Physik, Chemie, Meteorologie, im Raketenbau, Verbrennungsmotorenbau und im industriellen Ofenbau aufgezeigt. Auf letzteres Anwendungsgebiet beziehen sich die weiteren Ausführungen der vorliegenden Arbeit. Dabei muß zwischen der sogenannten „leuchtenden Flammenstrahlung“, die allerdings nie allein ohne Gasstrahlung auftritt sowie den Feuerraum auch nie ganz ausfüllt, und der Gasstrahlung unterschieden werden. Die kurze Zusammenfassung der wesentlichsten Grundlagen soll die Entstehung der Temperaturstrahlung mehratomiger Gasmoleküle beschreiben. Zum Verständnis des selektiven Strahlungscharakters der Gase werden die Linienspektren einatomiger Gase, die Rotations-Schwingungs-Spektren mehratomiger Gase und die kontinuierlichen Spektren fester und flüssiger Stoffe gegenübergestellt. Die grundlegende Formulierung für den Strahlungswärmeaustausch zwischen Gasen und einer Umgebung wird angegeben und die Vereinfachungen hinsichtlich des nichtstrahlenden Gasanteiles, des Gesamtdruckes, des Absorptionsgesetzes von Beer und des Absorptionsgrades werden besprochen. Formelmäßig wird die Berechnung des Strahlungswärmeaustausches zwischen als „grau“ angenommenen Gasen und „schwarzer“ sowie „grauer“ Umgebung abgeleitet und die verschiedenen üblichen Vereinfachungen angegeben. Der Aufbau dieser Beziehungen zeigt, daß der Emissionsgrad eines Gases, sein Absorptionsgrad für die Wandstrahlung und der Absorptionsgrad der umgebenden Wände von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Zunächst werden die Emission der Gase und ihre Ermittlung behandelt. Für Gemische aus CO_2 und H_2O stellen die Meßwerte von Hottel und Egbert und deren grafische Darstellung der Emissionsgrade von CO_2 und H_2O , des Korrekturfaktors $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ für den Wasserdampfemissionsgrad und des Abzugsgliedes $\Delta\epsilon$ infolge der Bandenüberschneidung die derzeit gültigen Werte dar. Die Strahlung von Gemischen anderer strahlender Gase läßt sich nur aus spektroskopischen Messungen unter Annahme bestimmter Bandmodelle berechnen. Für den reinen Wasserdampf ergeben solche Messungen von Boynton und Ludwig aufklärungswürdige Abweichungen von den Hottel-Werten, auch in deren Untersuchungsbereich. Von den Näherungsverfahren zur Berechnung der Strahlung von CO_2 und H_2O wurden neben den älteren (3) von A. Schack, Geck und Landferman, die alle unbefriedigend waren, auch die in den letzten Jahren veröffentlichten untersucht. Es sind dies die Verfahren von Gurvic, Bloch und Nosovickij, God, K. Schack, Hadvig, Echigo, Nishiwaki und Hirata sowie Detkov und Vinogradov. Allgemeine Betrachtungen über die Zweckmäßigkeit solcher Verfahren werden angestellt. Neben der graphischen Darstellung des Verlaufes der Abweichungen der nach diesen Verfahren berechneten Werte von den Meßwerten nach Hottel und Egbert wird in einfachen Bildern die Lage des Gebietes, innerhalb dessen die Abweichungen von den Meßwerten $\pm 10\%$ nicht überschreiten, im Temperatur-Schichtstärke-Bereich gezeigt. Damit ist es möglich, die für den jeweiligen Fall zweckmäßigste Beziehung auswählen zu können.

Summary

In the introduction, meaning and various application fields of gas radiation in physics, chemistry, meteorology, construction of rockets, combustion motors and industrial furnaces are mentioned. The following statements refer to the latter mentioned application field. Here, a distinction has to be made between the so-called "luminous flame radiation" which never occurs solely without gas radiation and never fills the body of the furnace completely, and the gas radiation. This brief summary of the essential basics is to describe the temperature radiation of polyatomic gas molecules. To understand the selective radiation character of gases, the line spectrum of monoatomic gases, the rotation-vibration spectrum of polyatomic gases, and the continuous spectrum of solid and liquid substance are being confronted. The fundamental wording for the radiation heat exchange of gases and an environment is being stated and the simplifications in view to the non-luminous gas portion, of the total pressure, the absorption law

by Beer and the degree of absorption are discussed.

The calculation of the radiation heat exchange is derived according to formulas between as "grey" assumed gases and the "black" as well as "grey" environment and the various usual simplifications are stated. The construction of these relations shows that the degree of emission of gases, its degree of absorption for the wall radiation and the absorption degree of the surrounding walls are of decisive importance. First of all the emission of gases and its research is dealt with. For mixtures of CO_2 and H_2O the values of measurement by Hottel and Egbert and their diagram of the emission degree of CO_2 and H_2O , of the correction factor $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ for the water vapor emission degree and the reduction term $\Delta\epsilon$ in consequence of the overlapping of bands represent the presently binding values. The radiation of mixtures of other radiating gases can only be calculated by spectroscopic measurements assuming certain band models. Such

measurements for the pure water vapor by Boynton and Ludwig show deviations in comparison to the Hottel values which are worth being explained, even in their status of research. As to the approximation methods for the calculation of radiation of CO₂ and H₂O beside older ones (3) by A. Schack, Geck and Landferman which were all unsatisfactory those published during the last years have also been investigated. These are the methods of Gurvic, Bloch and Nosovickij, God, K. Schack, Hadvig, Echigo, Nishiwaki and Hirata as well as Detkov

and Vinogradov. General considerations concerning the appropriateness of such methods are being made. Beside the diagram of the course of deviations of the values of the measurement values following Hottel and Egbert calculated according to these methods the situation of the range in the ϑ -(p·s)-field is shown in plain pictures within which the deviations of the measurement values do not exceed $\pm 10\%$. Thus it is possible to select the most suitable relation for the actual case.

Résumé

A titre d'introduction, on rappelle l'importance et les divers domaines d'application du rayonnement gazeux en physique, chimie, météorologie, dans la construction de fusées, de moteurs à combustion et de fours industriels. C'est à ce dernier domaine que se rapporte la présente étude. A ce propos, il faut faire une distinction entre le « rayonnement de flamme éclairant » qui ne se présente toutefois jamais sans rayonnement gazeux et qui ne remplit jamais entièrement l'espace du four, et le rayonnement gazeux. Une brève récapitulation des principes essentiels doit décrire la formation du rayonnement thermique des molécules gazeuses multiatomiques. Pour mettre en évidence la nature sélective du rayonnement gazeux, on compare les spectres de raies des gaz monoatomiques, les spectres de rotation vibratoire des gaz multiatomiques et les spectres continus des corps solides et liquides. On donne la formule de base de l'échange thermique par rérayonnement entre les gaz et un milieu environnant et on discute les simplifications concernant la partie de gaz non rayonnante, la pression totale, la loi d'absorption de Beer et le taux d'absorption. Le calcul de l'échange thermique par rayonnement d'après les formules, s'effectue entre des gaz considérés comme « gris » et un environnement « noir » ou « gris » et les différentes simplifications courantes sont indiquées. Ces relations montrent que le taux d'émission d'un gaz, son taux d'absorption du rayonnement des parois et le taux d'absorption des parois environnantes, ont une importance déterminante. On traite d'abord de l'émission des gaz et de sa mesure.

Pour des mélanges de CO₂ et H₂O, les résultats de mesures de Hottel et Egbert et leur représentation graphique du taux d'émission de CO₂ et H₂O, du facteur de correction C_{H₂O} pour le taux d'émission de la vapeur d'eau et du membre retranché par suite de l'interférence des bandes $\Delta\varepsilon$, sont les valeurs dont on reconnaît à l'heure actuelle la validité. Le rayonnement de mélanges d'autres gaz rayonnants ne peut être calculé que d'après des mesures spectroscopiques en posant certains modèles de bandes. Pour la vapeur d'eau pure, de telles mesures de Boynton et Ludwig présentent des écarts par rapport aux résultats de Hottel dans le même domaine de recherche, qui méritent d'être expliqués. Parmi les méthodes d'approximation pour le calcul du rayonnement de CO₂ et H₂O, on a étudié, en plus des méthodes anciennes (3) de A. Schack, Geck et Landferman, dont aucune n'était satisfaisante, celles qui ont été publiées au cours des dernières années. Ce sont les méthodes de Gurvic, Bloch et Nosovickij, God, K. Schack, Hadvig, Echigo, Nishiwaki et Hirata, ainsi que de Detkov et Vinogradov. On donne une appréciation générale de la validité de ces méthodes. On donne la représentation graphique de l'allure des écarts des résultats calculés par ces méthodes par rapport aux résultats de mesures de Hottel et Egbert et on présente, par des figures simples, la position de la zone à l'intérieur de laquelle les écarts par rapport aux résultats de mesures ne dépassent pas $\pm 10\%$, dans le domaine température-épaisseur de couche. Il devient ainsi possible de choisir la relation convenant le mieux à chaque cas.

Literaturverzeichnis

- Hottel, H. C., u. A. F. Sarofim; Radiative transfer; McGraw-Hill, New York (1967).
- Hedvig, S.; J. Inst. Fuel 43 (1970), Nr. 351, S. 129-135.
- God, Chr.; Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967), S. 105-120 (Wärmestelle Nr. 584).
- Hottel, H. C., u. R. B. Egbert; Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 38 (1942), S. 531-565.
- DIN 5485; Verwendung der Wörter Konstante, Koeffizient, Zahl, Faktor, Grad und Maß; Ausgabe März 1968.
- Solett, S.; Brennst. Wärme Kraft 17 (1965), S. 70-71.
- Elgeti, K.; Brennst. Wärme Kraft 14 (1962), S. 1-6.
- Hottel, H. C., u. H. G. Mangelsdorf; Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 31 (1935), S. 517-549.
- Hottel, H. C., u. V. C. Smith; Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. 57 (1935), PRO-57-4, S. 463-468.
- Hottel, H. C., u. R. B. Egbert; Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. 63 (1941), S. 297-307.
- Schmidt, E.; Forsch. Ing.-Wes. 3 (1932), S. 57-60.
- Eckert, E.; Forsch. Ing.-Wes. 8 (1937), S. 87-90.
- Hines, W. S., u. D. K. Edwards; Chem. Engng. Prog. Symp. Ser. 64 (1968), S. 173-180.
- Edwards, D. K., u. A. Balakrishnan; Int. J. Heat and Mass Transfer 16 (1973), S. 25-40.
- Boynton, F. P., u. C. B. Ludwig; Int. J. Heat and Mass Transfer 14 (1971), S. 963-973.
- Gurvic, A. M., A. G. Bloch u. A. J. Nosovickij; Teploenergetika 2 (1955), S. 3-10.
- Schack, K.; Chemie Ingenieur Technik 42 (1970), Nr. 2, S. 53-58.
- Schack, K.; Chemie Ingenieur Technik 43 (1971), Nr. 21, S. 1151-1153.
- Echigo, R., N. Nishiwaki u. M. Hirata; Bull. Jap. Soc. Mechan. Engr. 10 (1967), S. 671-679.
- Detkov, S. P., u. A. V. Vinogradov; Teploenergetika 11 (1969), H. 16, S. 75-76.
- Penner, S. S.; Quantitative Molecular Spektroskopie and Gas Emissivities; Addison-Wesley Publishing Comp. Reading, London (1959).

DK 541.122 : 541.123 : 669.014.3 : 669.053.4

Wechselwirkungen von Metalloxiden, -hydroxiden, -carbonaten und -sulfiden mit Wasser

Von H. G a m s j ä g e r, Bern *

Gleichgewichtsmodell und koordinationschemische Aspekte als Basis für das Verständnis realer Systeme M^{z+} - CO_2 - H_2S - H_2O ; experimentelle Untersuchung homogener Systeme; potentiometrische pH-Messung; coulometrische Säure/Base-Zugabe; Protolyse von $Cr^{3+}_{(aq)}$ - und $Ga^{3+}_{(aq)}$ -Ionen; experimentelle Untersuchung heterogener Systeme; Löslichkeitskonstanten von $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ und α - $GaO(OH)$; freie Bildungsenthalpien fester Hydroxide, Oxide, Carbonate und Sulfide; graphische Darstellung chemischer Gleichgewichte; logarithmische Konzentrationen vs. pH; α vs. pH; log (Löslichkeit) vs. pH; koordinationschemische Gesichtspunkte; hydrometallurgische und geochemische Anwendungen.

Equilibrium model and aspects of coordination chemistry as an approach for an understanding of real systems containing metal ions, M^{z+} , CO_2 , H_2S and H_2O ; experimental investigation of homogeneous systems; potentiometric pH-measurement; coulometric acid/base addition; protolytic behaviour of $Cr^{3+}_{(aq)}$ and $Ga^{3+}_{(aq)}$ ions; experimental investigation of heterogeneous systems; solubility constants of $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ and α - $GaO(OH)$; Gibbs energies of solid hydroxides, oxides, carbonates and sulfides; graphical representation of chemical equilibria; logarithmic concentration vs. pH; α vs. pH; log (solubility) vs. pH; aspects of coordination chemistry; application to hydrometallurgy and geochemistry.

Modèle d'équilibre et aspects de coordination chimique en tant que base pour la compréhension des systèmes réels M^{z+} - CO_2 - H_2S - H_2O ; étude expérimentale des systèmes homogènes; mesure potentiométrique du pH; addition coulométrique acide/base; protolyse d'ions $Cr^{3+}_{(aq)}$ et $Ga^{3+}_{(aq)}$; étude expérimentale des systèmes hétérogènes; constantes de solubilité de $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ et α - $GaO(OH)$; enthalpies de formation libre d'hydroxydes, oxydes, carbonates et sulfures solides; représentation graphique des équilibres chimiques; concentrations logarithmiques en fonction du pH; α en fonction du pH; log (solubilité) en fonction du pH; aspects de coordination chimique; applications hydrométallurgiques et géochimiques.

1. Einleitung

Ein großer Teil der technisch und wirtschaftlich wichtigen Minerale und Erze besteht aus Metalloxiden, -hydroxiden, -carbonaten und -sulfiden. Reaktionen dieser Verbindungen mit Wasser liegen den natürlichen Vorgängen der Verwitterung und der Sedimentation sowie den industriellen Prozessen der nassen Erzaufbereitung zugrunde. Außerdem treten Oxide, Hydroxide, Carbonate und Sulfide häufig als Korrosionsprodukte auf und haben eine allerdings nur noch untergeordnete Bedeutung als schwerlösliche Niederschläge in der analytischen Chemie. In Tabelle 1 ist eine Reihe chemischer Spezies zusammengestellt, die im System M^{z+} - CO_2 - H_2S - H_2O eine Rolle spielen können. Versucht man die komplizierten Wechselwirkungen zwischen festen, wässrigen und gasförmigen Phasen in diesen nach Umfang und Bedeutung stark divergierenden Systemen zu verstehen, so bietet sich das thermodynamische Gleichgewichtsmodell (1) als einfachste gemeinsame Basis an. Dabei geht man davon aus, daß die Reaktionen zwischen den einzelnen Spezies und die Phasenübergänge des betrachteten geschlossenen Systems schnell genug ablaufen, um innerhalb der Beobachtungszeit einen stabilen oder metastabilen Zustand zu erreichen. In diesem Fall gilt für die Änderung der Gibbs-Funktion $\Delta G = 0$ (bei konstantem Druck und konstanter Tempe-

ratur), und das Massenwirkungsgesetz (MWG) kann angewendet werden. Damit ist das vorliegende Problem auf die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten sämtlicher denkbarer Reaktionen zurückgeführt. Mit diesen und den analytischen Daten für die Zusammensetzung können äquilibrierte chemische Systeme eindeutig be-

Tabelle 1

Chemische Spezies in Systemen
 M^{z+} - CO_2 - H_2S - H_2O

Gasförmige Phase: H_2O , CO_2 , H_2S (O_2 , N_2 , Edelgase)
Wässrige Phase: H_2O (CO_2 , H_2CO_3), H_2S H^+ , M^{z+} , $M_l(OH)_m^{(z-l-m)+}$, $M_n(HCO_3)_p^{(zn-p)+}$, $M_q(HS)_r^{(zq-r)+}$, $M_s(CO_3)_t^{(zs-2t)+}$, $M_vS_w^{(zv-2w)+}$ OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-}
Feste Phasen: $MO_x(OH)_{(z-2x)}$, $M(OH)_{(z-2y)}(CO_3)_y$, $MS_{z/2}$

schrieben werden. Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt sofort eine Schwierigkeit, die sich in realen Fällen bei dieser Behandlung ergibt: Natürliche

* Prof. Dr. Heinz Gamsjäger
Institut für anorganische, analytische und physikalische
Chemie der Universität Bern
CH-3012 Bern, Freiestraße 3

festen Phasen sind im allgemeinen Mischphasen, etwa vom Typ $(M_1, M_2)O_x(OH)_{(z-2x)}$, $(M_1, M_2)(OH)_{z-2y}(CO_3)_y$ oder $(M_1, M_2)S_{z/2}$. Für derartige Verbindungen liegen aber nur sehr spärliche thermodynamische Informationen vor, und es ist auch schwierig, diese experimentell zu erhalten, so daß man sich in der Praxis häufig mit ziemlich rohen Abschätzungen zufriedengeben muß. Natürlich ist auch die Bedingung $\Delta G = 0$ oft nicht erfüllt, dennoch erlaubt das Gleichgewichtsmodell, wie noch gezeigt wird, wichtige Voraussagen über die thermodynamisch möglichen Reaktionen von Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten und Sulfiden mit Wasser.

Man könnte aber auch einen zunächst völlig anders scheinenden Weg beschreiten, um zu einem Verständnis der Wechselwirkungen in diesen Systemen zu kommen. Metallkationen, die in wässrigen Lösungen bekanntlich immer aquotisiert vorliegen, wirken als Koordinationszentren und können entsprechend ihrer Elektronenkonfiguration in die in Tabelle 2 zusammengestellten Gruppen unterteilt werden. Die Anionen OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} gehören als O-Donoren entsprechend der von Schwarzenbach vorgeschlagenen Systematik zur Klasse der allgemeinen Liganden, während es sich bei HS^- und S^{2-} als S-Donoren um ausgesprochen selektive Liganden handelt (2). Vom koordinationschemischen Standpunkt aus betrachtet, tauschen die Metallaquoionen in OH^- , CO_3^{2-} oder H_2S -haltigen wässrigen Lösungen H_2O gegen die angebotenen Liganden OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- oder S^{2-} aus, wobei lösliche Komplexverbindungen entstehen können. Bei höheren Ligandkonzentrationen bilden sich dann meist schwerlösliche feste Phasen.

Tabelle 2

Metallaquoionen als Koordinationszentren

Kationen mit Edelgaskonfiguration (d^0):

- Li(I), Na(I), K(I), Rb(I), Cs(I)
- Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Ra(II)
- Al(III), Sc(III), Y(III), La(III)
- Lanthanidkationen (III)
- Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV)

Übergangsmetallkationen ($nd^q, 0 < q < 10$):

- $3d^1$: Ti(III), V(IV)
- $3d^2$: V(III)
- $3d^3$: V(II), Cr(III)
- $3d^4$: Cr(II), Mn(III)
- $3d^5$: Mn(II), Fe(III)
- $3d^6$: Fe(II), Co(III)
- $3d^7$: Co(II)
- $3d^8$: Ni(II)
- $3d^9$: Cu(II)

Kationen mit gefüllter d-Schale (nd^{10}):

- Cu(I), Ag(I)
- Zn(II), Cd(II), Hg(II)
- Ga(III), In(III), Tl(III)

Kationen mit dem inerten Elektronenpaar

- ($nd^{10}(n+1)s^2$):
- Tl(I), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III)

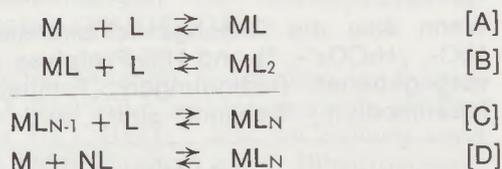
Nun existiert zwar ein umfangreiches Zahlenmaterial über die Thermodynamik der Komplexbildung in wässrigen Lösungen (3), und von einigen der hier interessierenden Komplexe wurde auch der Bildungsmechanismus durch kinetische Untersuchungen erforscht (4), aber über die Kinetik der Fällung und Auflösung von Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten und Sulfiden ist noch recht wenig bekannt, so daß sich die koordinationschemische Interpretation von Reaktionen mit diesen festen Phasen im wesentlichen auch auf das Gleichgewichtsmodell stützen muß.

In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, welche Experimente zu den gewünschten thermodynamischen Informationen führen und wie man die erhaltenen Daten graphisch darstellen kann; außerdem wird über einige koordinationschemische Aspekte berichtet und auf praktische Anwendungen hingewiesen.

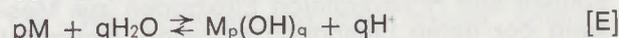
2. Experimentelle Untersuchung homogener und heterogener Ionenreaktionen in wässrigen Medien

2.1 Homogene Systeme

Die Reaktion von Metallaquoionen M mit Liganden L (OH^- , HCO_3^- usw.) führt zu einem stufenweisen Ersatz des koordinierten Wassers durch L, wobei eine Serie von Komplexen nach folgendem Schema gebildet werden kann (N bedeutet die maximale Koordinationszahl von M):



Die erste quantitative Untersuchung solcher Stufengleichgewichte wurde von J. Bjerrum (5) durchgeführt. Ab 1947 (6) wurden von Silfén und seinen Schülern Methoden entwickelt, um Zusammensetzung und Stabilität polynuklearer Hydroxokomplexe zu studieren. Dabei handelt es sich um Reaktionen vom Typ:



Hält man die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Spezies durch Verwendung von Medien konstanter und vergleichsweise hoher Inertsalzkonzentration unter Kontrolle (7), so kann das MWG mit den Konzentrationen der reagierenden Spezies formuliert werden, und die Reaktionen [A] bis [E] sind durch entsprechende individuelle, K, oder Brutto-Stabilitätskonstanten, β , charakterisiert:

$$\begin{aligned}
 [ML] / [M] [L] &= K_1 && [1] \\
 [ML_2] / [ML] [L] &= K_2 && [2] \\
 [ML_N] / [ML_{N-1}] [L] &= K_N && [3] \\
 [ML_N] / [M] [L]^N &= K_1 K_2 \dots K_N = \beta_N && [4] \\
 [M_p(OH)_q] [H^+]^q / [M]^p &= \beta_{p,q} && [5]
 \end{aligned}$$

Die weitaus wichtigste und am häufigsten angewendete Methode zur Messung der K- bzw. β -Werte besteht nun darin, daß man in Lösungen konstanter totaler Metallionenkonzentration, $[M]_{\text{tot}}$, die totale Ligandenkonzentration, $[L]_{\text{tot}}$, variiert und die Änderung der freien Ligandenkonzentration, $[L]$, bzw. der freien Metallionenkonzentration, $[M]$, potentiometrisch verfolgt. Analog zum Begriff des pH-Wertes definiert man $pL = -\log [L]$ und $pM = -\log [M]$ und spricht daher von pL- und pM-Methoden (8). Die pM-Methoden setzen voraus, daß eine reversible Elektrode zur Verfügung steht, die in weiten Bereichen auf M-Ionen Konzentrationsrichtig anspricht. Bewährte Elektrodensysteme wurden von Rossotti und Rossotti (9) zusammengestellt.

Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die im vorliegenden Fall allgemein anwendbaren pL-Methoden. Sämtliche interessierenden Liganden sind nämlich über Protolysegleichgewichte mit dem pH-Wert der Lösung verknüpft; durch Logarithmieren der MWG-Beziehungen folgt:

$$\log [\text{OH}^-] = \log K_w + \text{pH} \quad [6]$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log K_{p12} - \log K_{12} + \log p_{\text{CO}_2} + \text{pH} \quad [7]$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log K_{p12} - \log K_{12} - \log K_1 + \log p_{\text{CO}_2} + 2 \text{pH} \quad [8]$$

Die Indizes der Konstanten sind konsistent mit der Schreibweise in den Tabellen (3).

Analoge Gleichungen gelten für das Sulfidsystem.

Wenn also die Gleichgewichtskonstanten der H_2O -, „ H_2CO_3 “-,* und H_2S -Protolyse unter den vorgegebenen Bedingungen (Temperatur und Ionenmedium) bekannt sind, wird die freie

Falls genügend hinreichend genaue experimentelle Daten Z, pL gemessen wurden, läßt sich aus Gl. [11] die Art und Stabilität der vorliegenden Komplexe ermitteln (9). Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung bei Gegenwart polynuklearer Komplexe, da in diesen Fällen Z eine Funktion von pL und $[M]_{\text{tot}}$ wird. Mit Gl. [5] ergibt sich z. B. für die Komplexbildungsfunktion im einfachsten Fall einer einzigen dinuklearen Spezies M_2L neben M:

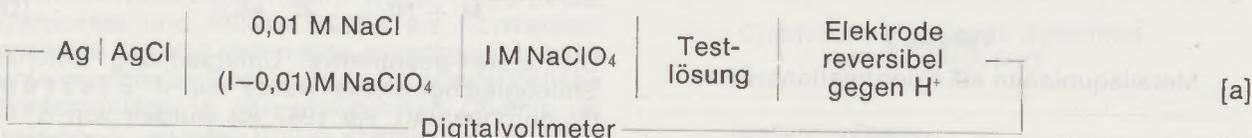
$$Z = \frac{[L]_{\text{tot}} - [L]}{[M]_{\text{tot}}} = \frac{[\text{M}_2\text{L}]}{[M] + 2[\text{M}_2\text{L}]} = \frac{\beta_{12}[M][L]}{1 + 2\beta_{12}[M][L]} \quad [12]$$

Nach Gl. [12] ist aber Z außer von pL auch noch von $[M]$ und damit von $[M]_{\text{tot}}$ abhängig. Allgemein gilt für eine Serie von mono- und polynuklearen Komplexen

$$Z = \frac{[L]_{\text{tot}} - [L]}{[M]_{\text{tot}}} = \frac{\sum_{P=1}^{\infty} \sum_{Q=1}^{\infty} q \beta_{qP} [M]^P [L]^Q}{\sum_{P=1}^{\infty} \sum_{Q=0}^{\infty} p \beta_{qP} [M]^P [L]^Q} \quad [13]$$

Praktisch bedeutet dies, daß man innerhalb einer Versuchsreihe $[M]_{\text{tot}}$ konstant halten und mehrere Versuchsreihen mit möglichst stark verschiedenem $[M]_{\text{tot}}$ durchführen muß. Die früher überaus mühselige numerische Auswertung ist in den letzten Jahren durch die nun an vielen Orten zugänglichen Computer und die bereits vorliegenden Auswertungsprogramme (10) bedeutend erleichtert worden.

Für die potentiometrische pH-Messung kann z. B. folgendes Elektrodensystem verwendet werden:



Ligandenkonzentration durch das pH und die Partialdrücke p_{CO_2} bzw. $p_{\text{H}_2\text{S}}$ festgelegt. Damit können alle H⁺-reversiblen Elektroden zur Messung der freien Ligandkonzentration verwendet werden. Aus den experimentellen Daten, $[M]_{\text{tot}}$, $[L]_{\text{tot}}$ und $[L]$, folgt, falls nur mononukleare Komplexe gebildet werden:

$$[L]_{\text{tot}} = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] \quad [9]$$

$$[M]_{\text{tot}} = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N] \quad [10]$$

Mit den Gleichgewichtskonstanten nach Gl. [1] bis Gl. [4] erhält man nun die Komplexbildungsfunktion

$$Z = \frac{([L]_{\text{tot}} - [L]) / [M]_{\text{tot}}}{(1 + K_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N)} \quad [11]$$

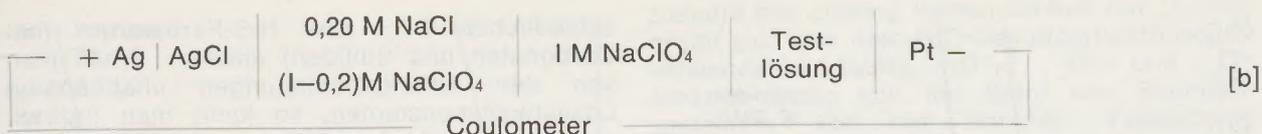
*) H_2CO_3 wurde unter Anführungszeichen gesetzt, weil die Hauptmenge der Kohlensäure in Lösung als unhydratisiertes CO_2 vorliegt.

Dabei wird die Ionenstärke durch Zugabe von NaClO_4 als Inertelektrolyt konstant gehalten. Mit der Definition $-\log [H^+] = \text{pH}$ ergibt sich für die gemessene EMK:

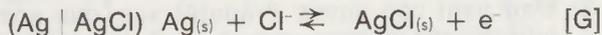
$$E = E_0 - \frac{RT \ln (10)}{F} \text{pH} + E_i \quad [14]$$

Der Term E_i enthält das Diffusionspotential und Korrekturen für Änderungen in den Aktivitätskoeffizienten und ist bei der galvanischen Zelle nach Schema [a] meist linear abhängig von $[H^+]$. Experimentelle Details zu dieser Anordnung wurden früher bereits ausführlich beschrieben (11).

Für die Variation der totalen Ligandenkonzentration hat sich die coulometrische Methode, die auch zur Automatisierung geeignet ist (12), gut bewährt (13). Die verwendete OH⁻- bzw. H⁺-Generatorkette ist in Schema [b] dargestellt:



Bei Stromdurchgang werden an der Kathode OH^- -Ionen produziert, während an der Anode AgCl gebildet wird.

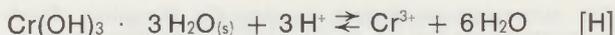


Durch Umkehr der Stromrichtung kann die Testlösung wieder azidisiert werden.

Benötigt man hohe Ligandenkonzentrationen oder enthält das System durch H_2 reduzierbare Kationen, so gibt man die OH^- - bzw. H^+ -Ionen in Form geeigneter Base- oder Säuremaßlösungen zu. Für genaue Messungen empfiehlt es sich, Wägebüretten zu verwenden. Nach diesem Verfahren wurde kürzlich, angeregt durch eine Arbeit von Schwarzenbach et al. (14), die Untersuchung der Deprotonierung der beiden außerordentlich substitutionsinerten Kationen $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ($3d^3$) und $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ($4d^6$) aufgenommen (15). In Abb. 1 ist die Bildungsfunktion Z für die Hydroxokomplexe des Chroms gegen den pH-Wert aufgetragen. Bis zur Fällung des kristallinen Chrom(III)hydroxids, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (16), (17), gekennzeichnet durch den Beginn des Steilanstieges in der Bildungsfunktion, fallen die experimentellen Daten auf eine Kurve; es entstehen offenbar nur mononukleare CrOH -Komplexe. Die genaue Analyse der Messungen ergibt, daß sich neben $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ auch noch kleine Mengen von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ bilden, die

hauptsächlich in verdünnten Lösungen vor dem Beginn der Ausfällung festgestellt werden können. Die untere punktierte Kurve von Abb. 1 wurde mit der Annahme gezeichnet, daß nur $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ gebildet wird. Sobald die Fällung einsetzt, werden die Z -Kurven von $[\text{Cr}(\text{III})]_{\text{tot}}$ abhängig. Man kann daher ganz allgemein derartige feste Phasen formal als unendlich polynukleare Gebilde auffassen (18).

Bemerkenswert am System $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_2\text{O}$ ist nun die Tatsache, daß Fällung und Wiederauflösung zumindest bei einer Temperatur von 5°C vollkommen reversibel verlaufen und die Gleichgewichtseinstellung sehr rasch erfolgt. Die aus den Fällungsbereichen verschiedener Z -Kurven berechneten Löslichkeitskonstanten $*K_{\text{so}} = [\text{Cr}^{3+}] / [\text{H}^+]^3$ für die Reaktion



stimmen gut überein. Dieser Befund, zusammen mit der Tatsache, daß das Cr^{3+} -Ion überaus substitutionsinert ist, kann zwanglos erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Koordinationsoktaeder des Hexaaquoions intakt bleiben und nach der Deprotonierung mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen die $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ -Kristalle aufbauen (14), (16), (17).

Eine ähnliche Situation findet man im System $\text{Rh}(\text{III})\text{-H}_2\text{O}$. $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ist um etwa eine pH-Einheit saurer als $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Vor der Fällung kann man auch beim Rhodium einen Dihydroxokomplex feststellen. Fällung und Auflösung sind vollständig reversibel, die Löslichkeitskonstante ist kleiner als beim Chrom, die Niederschläge entsprechen stöchiometrisch einem $\text{Rh}:\text{OH}$ -Verhältnis von 1:3, waren aber leider bisher alle röntgenamorph.

Völlig anders verhält sich z. B. das Ga^{3+} (d^{10})-Ion (13), (19). Entsprechend dem steilen Anstieg und der Spreizung der punktierten Kurven von Abb. 2 bilden sich schon bei verhältnismäßig tiefen Z -Werten hochpolynukleare $\text{Ga}(\text{III})$ -hydroxokomplexe. Die Kurven sind bei $\text{Ga}(\text{III})$ -Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-4} M reproduzierbar, aber wenn man abwechselnd alkalisiert und azidisiert, zeigen sie eine starke Hysterese. Ab $Z \approx 1,2$ wird das System heterogen, die pH-Werte nehmen laufend ab und erreichen auch nach vielen Stunden keinen konstanten Wert. In Abb. 2 wurden die unabhängig ermittelten [19] Z -Funktionen für festes $\alpha\text{-GaO}(\text{OH})$ als ausgezogene Kurven eingezeichnet. Offenbar sind die Hydroxokomplexe in sauren Lösungen nicht beständig, sondern disproportionieren in Ga^{3+} -aquoionen und $\alpha\text{-GaO}(\text{OH})$.

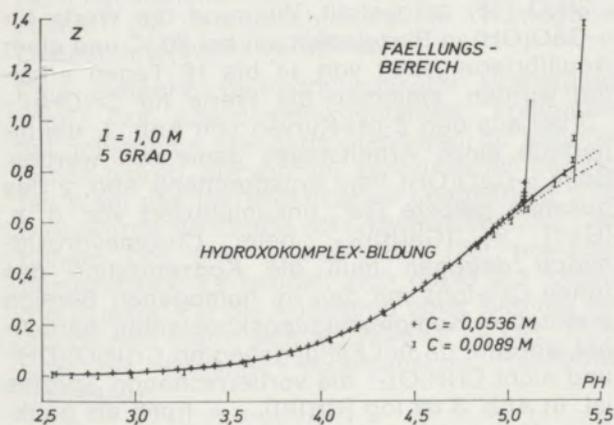


Abb. 1

Bildungsfunktion $Z = Z(\text{pH})$ im System $\text{Cr}(\text{III})\text{-H}_2\text{O}$
Die ausgezogenen Kurven wurden für $[\text{Cr}(\text{III})]_{\text{tot}} = 0,0536 \text{ M}$
bzw. $0,0089 \text{ M}$ mit den Konstanten

$$[\text{CrOH}^{2+}] [\text{H}^+] / [\text{Cr}^{3+}] = *K_1 = 1,48 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})_2^+] [\text{H}^+]^2 / [\text{Cr}^{3+}] = *\beta_2 = 2,83 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = *K_{\text{so}} = 2,95 \cdot 10^{13}$$

gezeichnet. Die obere punktierte Kurve deutet den Verlauf an, den die Bildungsfunktion für kleinere $\text{Cr}(\text{III})$ -Totalkonzentrationen nehmen würde. Die untere punktierte Kurve berücksichtigt nur den Monohydroxokomplex.

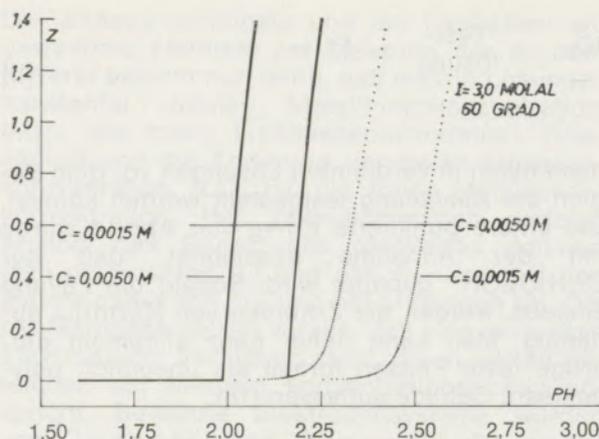
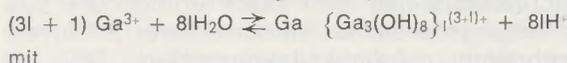


Abb. 2

Bildungsfunktion $Z = Z(\text{pH})$ im System Ga(III)-H₂O
Die punktierten Kurven entsprechen für $[\text{Ga(III)}]_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-3}$
bzw. $1,5 \cdot 10^{-3}$ m folgender Hydrolyse-Reaktion



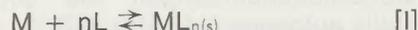
mit

$$\log^* \beta_l = \log k_{ol} = -1,7 - 11,55 \cdot l$$

Die ausgezogenen Kurven wurden für dieselben Totalkonzentrationen mit $\log [\text{Ga}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = 3,66$ eingezeichnet.

2.2 Heterogene Systeme

Die meisten Metallaquoionen verhalten sich bei Reaktionen mit Liganden L (= OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, HS⁻, S²⁻) unter Ausfällung fester Verbindungen nach



ähnlich, wie es in Abb. 2 für Gallium(III)oxidhydroxid gezeigt wurde (11). Die primär gebildeten Niederschläge stehen nicht im Gleichgewicht mit der Lösung, und man erhält aus den experimentellen Werten von pM und pL zunächst unreproduzierbare und zeitlich veränderliche Werte für die Löslichkeitskonstanten

$$K_{so} = [\text{M}][\text{L}]^n \quad [15]$$

Die Angaben älterer Autoren streuen deshalb auch oft um mehrere Zehnerpotenzen (3).

In günstigen Fällen wandelt sich der Bodenkörper nach einer mehr oder weniger langen Alterungsperiode in eine stabile Form um, und die rechte Seite von Gl. [15] strebt einem konstanten Grenzwert zu. Findet man bei Annäherung an das Gleichgewicht von der anderen Seite, indem man die feste Verbindung auflöst, übereinstimmende Werte für K_{so} , so ist die Gleichgewichtseinstellung im heterogenen System direkt bewiesen (20), (21). Dieses Kriterium setzt aber voraus, daß bei der Fällung ein Produkt entsteht, das stöchiometrisch und thermodynamisch identisch mit der Verbindung ist, deren Löslichkeitsgleichgewicht untersucht werden soll. Eine allgemein anwendbare Methode der Gleichgewichtskontrolle besteht darin, daß man die feste Substanz mit Lösungen möglichst verschiedener Säurekonzentration und möglichst unter-

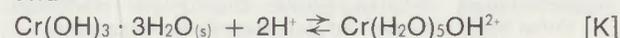
schiedlichem CO₂- bzw. H₂S-Partialdruck (bei Carbonaten und Sulfiden) umsetzt. Erhält man von den Anfangsbedingungen unabhängige Löslichkeitskonstanten, so kann man indirekt auf eine vollständige Gleichgewichtseinstellung schließen. Einzelheiten dieser Methode wurden bereits früher beschrieben (11), (22), (23). Hier sei nur kurz auf die wesentlichen experimentellen Merkmale hingewiesen:

- Man geht von einem Präparat aus, das analytisch, röntgenographisch und hinsichtlich der Teilchengröße charakterisiert ist, und kontrolliert nach beendetem Versuch, ob es sich während der Äquilibrierungszeit verändert hat.
- Man verfolgt die pH- und damit die pL-Änderung kontinuierlich mittels EMK-Messungen nach Schema [a]. Wenn der pH-Wert keine Drift mehr zeigt, wird der Versuch abgebrochen und $[\text{M}]_{\text{tot}}$ in der von überschüssigem Bodenkörper getrennten Lösung bestimmt.
- Für die Auflösungsversuche bei 25 °C, die oft mehrere Wochen in Anspruch nahmen, wurde eine Apparatur verwendet, mit der alle Übersättigungserscheinungen vermieden werden konnten und die das Arbeiten mit einer vorgegebenen Gasatmosphäre gestattete (22), (23).
- Man hält die Ionenstärke durch Inertsalzzusatz konstant, damit man auch die Löslichkeitskonstanten mit Konzentrationen formulieren kann.

In Abb. 3 sind als Beispiel die Löslichkeitsmessungen an α -GaO(OH) (19) und an Cr(OH)₃ · 3H₂O (15) dargestellt. Während die Werte für α -GaO(OH) in Einzelansätzen bei 60 °C und einer Äquilibrierungszeit von 14 bis 16 Tagen erhalten wurden, stammen die Werte für Cr(OH)₃ · 3H₂O aus den Z-pH-Kurven von Abb. 1, die innerhalb eines Arbeitstages gemessen wurden. Beim α -GaO(OH) liegt entsprechend Abb. 2 das gesamte gelöste Ga³⁺ unkomplexiert vor, d. h. $[\text{Ga}^{3+}] = [\text{Ga(III)}]_{\text{tot}}$, beim Chromhydroxidhydrat dagegen muß die Konzentration des freien Cr³⁺-Ions mit den im homogenen Bereich ermittelten Komplexbildungskonstanten berechnet werden, da bei Fällungsbeginn Cr(H₂O)₅OH²⁺ und nicht Cr(H₂O)₆³⁺ die vorherrschende Spezies ist. In Abb. 3 ist $\log [\text{Cr(III)}]_{\text{tot}} = f(\text{pH})$ als punktierte Kurve dargestellt. Wertet man nur die Löslichkeitsmessungen aus, so erhält man zunächst aus dem nicht ganzzahligen Wert für $d \log [\text{Cr(III)}]_{\text{tot}} / d \text{pH} = -2,77$ einen Hinweis auf mindestens zwei Reaktionen, die am Fällungs/Lösungs-Gleichgewicht beteiligt sind. Versucht man die Daten dann mit dem einfachsten Ansatz



und



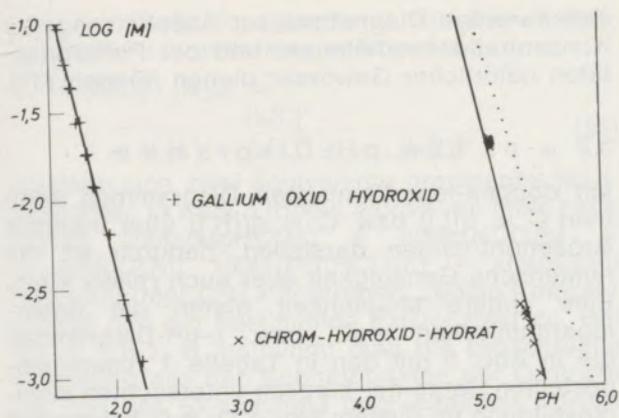


Abb. 3

Löslichkeit von α -GaO(OH) und $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

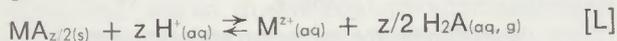
Die Gerade für α -GaOOH (+) entspricht $\log *K_{so} = \log [\text{Ga}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = 3,66$ ($60^\circ, I = 3 \text{ M NaClO}_4$).
 Die Gerade für $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (x) entspricht $\log *K_{so} = \log [\text{Cr}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = 13,47$ ($5^\circ, I = 1 \text{ M NaClO}_4$).
 Die punktierte Kurve entspricht $\log [\text{Cr(III)}]_{\text{tot}} = f(\text{pH})$ nach Gl. [16]

zu interpretieren, so erhält man folgende Beziehung für die beiden Löslichkeitskonstanten:

$$[\text{Cr(III)}]_{\text{tot}} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrOH}^{2+}] = *K_{so}[\text{H}^+]^3(1 + *K_1[\text{H}^+]^{-1}) \quad [16]$$

Linearisierung und Regressionsanalyse auf der Basis von Gl. [16] führt zu $\log *K_{so} = 13,91$ und $\log *K_1 = -5,74$ gegenüber $\log *K_{so} = 13,47$ und $\log *K_1 = -4,83$ bei Auswertung sämtlicher im homogenen und heterogenen Bereich gemessenen Daten. Berechnet man mit dem ersteren Konstantenpaar Z-pH-Kurven, so findet man höchstens qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies bestätigt die alte Regel, wonach bei komplizierten Auflösungsvorgängen zunächst die Komplexbildung in homogener Lösung untersucht werden soll.

Eine einfache thermodynamische Überlegung zeigt, daß Löslichkeitskonstanten, kombiniert mit geeigneten Standardpotentialen, zu Informationen führen, die von der experimentell bedingten Wahl des Inertelektrolyten unabhängig sind. Dies wurde für Oxide (24), Hydroxide (25), Carbonate (22) und Sulfide (20), (26) praktisch demonstriert. Es handelt sich dabei um folgendes Prinzip: Für die Auflösung unter Bildung von Aquoionen ergibt sich mit $A = \text{O}^{2-}, 2 \text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}$ bzw. S^{2-} folgende schematische Reaktionsgleichung:



Die Standardbildungsenthalpie der festen Phase $\Delta G^\circ_{\text{MA}_{z/2}(\text{s})}$ berechnet sich nach Reaktion [L] zu:

$$\Delta G^\circ_{\text{MA}_{z/2}(\text{s})} = \Delta G^\circ_{\text{M}^{z+}} - z \Delta G^\circ_{\text{H}^+} - \Delta G^\circ_{\text{L}} + z/2 \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{A}} \quad [17]$$

$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{A}}$ kann bei Carbonaten in $\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\Delta G^\circ_{\text{CO}_2}$ aufgespalten werden.

$\Delta G^\circ_{\text{CO}_2}$ und $\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{S}}$ beziehen sich auf die gasförmigen Verbindungen, so daß der Standard-

zustand der Lösung keinen Einfluß hat. $\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$ ergibt sich aus dem H_2O -Dampfpartialdruck der verwendeten Lösung. $\Delta G^\circ_{\text{M}^{z+}}, \Delta G^\circ_{\text{H}^+}$ und $\Delta G^\circ_{\text{L}}$ sind abhängig von der Wahl des Standardzustandes. Mit der üblichen Festsetzung $\Delta G^\circ_{\text{H}^+} = 0$ und der Wahl des gleichen Standardzustandes für $\Delta G^\circ_{\text{M}^{z+}}$ und $\Delta G^\circ_{\text{L}}$ kann man $\Delta G^\circ_{\text{MA}_{z/2}}$ unabhängig vom Ionenmedium nach Gl. [17] berechnen. Nun gilt aber

$$\Delta G^\circ_{\text{M}^{z+}} - z \Delta G^\circ_{\text{H}^+} = -z F E^\circ \quad [18]$$

und

$$\Delta G^\circ_{\text{L}} = -RT \ln *K_{\text{pso}} \quad [19]$$

(F = Faradaykonstante, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur und $*K_{\text{pso}} = [\text{M}^{z+}] \cdot \text{PCO}_2$ oder $\text{H}_2\text{S} \cdot [\text{H}^+]^{-z}$)

Gl. [17], Gl. [18] und Gl. [19] zeigen, daß man die Freie Standardbildungsenthalpie von Hydroxiden, Oxiden, Carbonaten und Sulfiden durch Messung von Löslichkeitskonstanten und Standardpotentialen bei gleicher Ionenstärke bestimmen kann.

3. Graphische Darstellung von Gleichgewichtsdaten

Die kürzeste Form, die wesentlichen Informationen einer Gleichgewichtsstudie zusammenzufassen, besteht in einer Tabelle mit den Versuchsbedingungen und den ermittelten Konstanten. Dieses Vorgehen ist aber unanschaulich und führt erst über mehr oder weniger umständliche Berechnungen zu Schlußfolgerungen bezüglich Zusammensetzung und Reaktionsmöglichkeiten der interessierenden Systeme. Deshalb wurden für die verschiedenen Benutzer thermodynamischer Daten, wie Metallurgen (27), Analytiker (28), Korrosionschemiker (29), Erdwissenschaftler (30), Ozeanographen und Wasserchemiker (31), graphische Methoden entwickelt, die es auch in komplizierten Fällen gestatten, die Zusammenhänge unmittelbar zu überblicken. Im folgenden werden an Hand ausgewählter Beispiele Darstellungsmethoden diskutiert, die sich in $\text{M}^{z+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}$ -Systemen bewährt haben.

3.1 Doppelt logarithmische Konzentrationsdiagramme

Abb. 4 (oben) ist ein $\log C$ vs. pH-Diagramm für die Konzentrationen im System CO_2 - H_2O . Die gewählte Totalkonzentration an Carbonat entspricht dem oberen Grenzgehalt in natürlichen Gewässern. Aus der Massenbilanz

$$C_T = [^{\text{„}}\text{H}_2\text{CO}_3^{\text{“}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad [20]$$

und den Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = 1,8 \cdot 10^{10} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]} \quad [21]$$

$$K_{12} = 2,0 \cdot 10^6 = \frac{[^{\text{„}}\text{H}_2\text{CO}_3^{\text{“}}]}{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]} \quad [22]$$

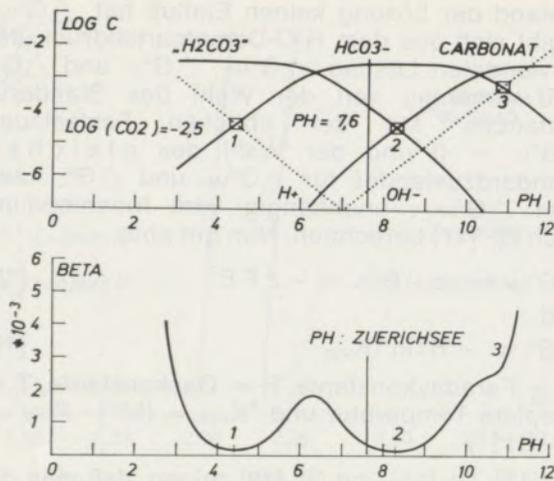


Abb. 4 (oben)

Doppelt logarithmisches Konzentrations-Diagramm
Die totale Konzentration an gelöstem CO₂ entspricht:
 $\log C_T = -2,5$. Für die Zahlenwerte der Konstanten vergleiche Gl. [21], Gl. [22] und Gl. [23] im Text.

Abb. 4 (unten)

Pufferkapazität – pH-Diagramm

Die Pufferkapazität β des vorliegenden Systems ist in Gl. [24] im Text definiert. Konstanten und Konzentrationen wie Abb. 4 (oben).

erhält man für die drei Carbonatspezies Ausdrücke, die nur von $[H^+]$ und C_T abhängen. Einsetzen von Gl. [21] und Gl. [22] in Gl. [20] und Logarithmieren führt dann zu den Kurven von Abb. 4 (oben), $\log [H^+]$ bzw. $\log [OH^-]$ mit

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad [23]$$

wurde ebenfalls eingezeichnet. Die Zahlenwerte der Konstanten wurden für Süßwasserbedingungen ($I \sim 10^{-2}$ M) und 25 °C abgeschätzt. Die Punkte 1, 2 und 3 entsprechen den drei Äquivalenzpunkten oder, was auf dasselbe hinausläuft, Lösungen, die durch Auflösen von Kohlensäure, Hydrogencarbonat oder Carbonat hergestellt wurden. In Abb. 4 (unten) ist die Pufferkapazität β dieses Systems gegen pH aufgetragen.

$$\beta = - \frac{dc_{\text{Säure}}}{dpH} = \ln 10 \left\{ [H^+] + [OH^-] + \frac{[H_2CO_3][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-]} + \frac{[HCO_3^-][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \right\} \quad [24]$$

Man unterscheidet vier Pufferzonen, die beiden durch H^+ und OH^- hervorgerufenen und die beiden, die durch die konjugierten Säurebase-Paare H_2CO_3/HCO_3^- und HCO_3^-/CO_3^{2-} zustande kommen.

Nur die beiden ersten Äquivalenzpunkte sind analytisch brauchbar, da sie einem Puffer-Minimum entsprechen. Beim dritten Äquivalenzpunkt liegt β wegen des steigenden Einflusses der OH^- -Konzentration bereits höher als beim $[H_2CO_3] = [HCO_3^-]$ Maximum. In beide Diagramme wurde der untere Grenz-pH-Wert des Zürichsees eingetragen, um darauf hinzuweisen,

daß derartige Diagramme zur Abschätzung der Konzentrationsverhältnisse und der Pufferqualitäten natürlicher Gewässer dienen können (31).

3.2 α -pL bzw. pH-Diagramme

Mit doppelt-logarithmischen Diagrammen kann man $C = f([L])$ bzw. $C = g([H^+])$ über mehrere Größenordnungen darstellen, dadurch ist die numerische Genauigkeit aber auch relativ klein. Eine andere Möglichkeit bieten die linear-logarithmischen α -pL- bzw. α -pH-Diagramme, die in Abb. 5 mit den in Tabelle 3 zusammengestellten Daten der kürzlich untersuchten Komplexbildung im System Mg^{2+} - CO_2 - H_2O konstruiert wurden (32), (33).

Tabelle 3

Komplexbildung im System Mg^{2+} - CO_2 - H_2O
25 °C, $I = 3m$ NaClO₄, Konzentrationen in molalen Einheiten

Konstante	Symbol	log K
$[H_2CO_3^*] / [H^+][HCO_3^-]$	K_{12}	6,25
$[HCO_3^-] / [H^+][CO_3^{2-}]$	K_1	9,57
$[H_2CO_3^*] / p_{CO_2}$	K_{p12}	-1,55
$[MgHCO_3^+] / [Mg^{2+}][HCO_3^-]$	$K_{1(H1:1)}$	0,17
$[Mg(HCO_3)_2] / [Mg^{2+}][HCO_3^-]^2$	$\beta_{2(H1:2)}$	0,60
$[MgCO_3] / [Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$	$K_{1(C1:1)}$	1,73

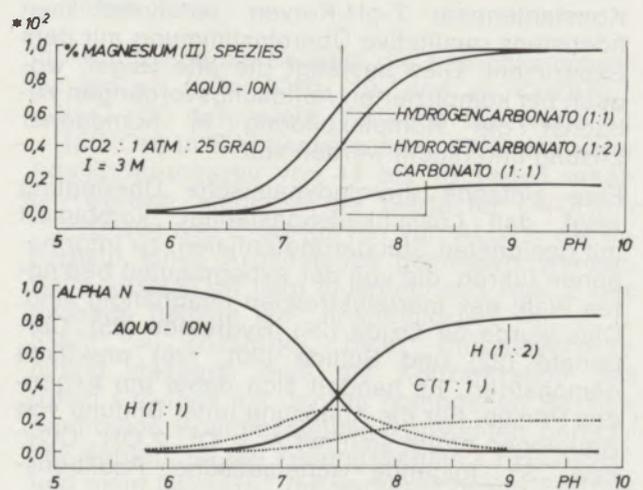


Abb. 5

α -pH-Diagramme im System Mg^{2+} - CO_2 - H_2O
Definitionsgleichung für α und Konstanten siehe Gl. [25] bzw. Tabelle 3 im Text.

Oben:

Jedem Komplex kommt ein Existenzfeld zwischen zwei Kurven bzw. zwischen Kurve und Abszisse bei 0 bzw. 100 % zu.

Unten:

Jedem Komplex entspricht eine Kurve.
 $H(1:1) : MgHCO_3^+$, $H(1:2) : Mg(HCO_3)_2$, $C(1:1) : MgCO_3$.

Aus der Definitionsgleichung für den Verteilungsgrad α mononuklearer Komplexe

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{[M]_{tot}} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + K_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_N[L]^N} \quad [25]$$

ergeben sich zwei äquivalente graphische Möglichkeiten. In Abb. 5 (oben) wurde von links nach rechts $100[\alpha(MgHCO_3^+) + \alpha(Mg(HCO_3)_2) + \alpha(MgCO_3)]$, $100[\alpha(Mg(HCO_3)_2) + \alpha(MgCO_3)]$ und $100[\alpha(MgCO_3)]$ aufgetragen. Jedem Komplex kommt nun ein bestimmtes Existenzfeld zu. Bei $pH = 7,5$ z. B. entnimmt man die prozentuelle Verteilung aus den Schnittpunkten der Ordinate mit den das Existenzfeld begrenzenden Kurven bzw. der Abszisse bei 0 und 100%. In Abb. 5 (unten) ist der Reihe nach $\alpha_o = [Mg^{2+}]/[Mg(II)]_{tot}$ bis $\alpha(MgCO_3)$ aufgetragen. Jeder Komplex ist durch eine Kurve charakterisiert. Bei $pH = 7,5$ z. B. erhält man die α -Werte aus den Schnittpunkten der Ordinate mit der Abszisse bei 0 und der entsprechenden α -pH-Kurve. In Abb. 5 fällt die große Bedeutung des Dihydrogencarbonatkomplexes auf, dies hängt natürlich mit dem hohen CO_2 -Partialdruck zusammen. Mit analogen Diagrammen für Meerwasserbedingungen kann man zeigen, daß Magnesium im Ozean hauptsächlich als Mg^{2+} -Aquoion gelöst vorliegt.

3.3 Löslichkeits-pH-Diagramme

In Abb. 6 wird das Löslichkeits-pH-Diagramm von Hydromagnesit, $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$, bzw. Brucit, $Mg(OH)_2$, mit dem von Silbersulfid, Ag_2S , verglichen. Die verwendeten Daten der Mg-Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Säurekonstanten der Kohlensäure und die Konstanten für die Mg(II)-Carbonatkomplexe können Tabelle 3 entnommen werden. In Abb. 6 (oben) entspricht die ausgezogene Kurve der Funktion $\log S = f(pH)$ für $[CO_2]_{tot} = 0,1 M = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$, wobei S die Sättigungslöslichkeit von Hydromagnesit bzw. Brucit bedeutet

$$S = [Mg^{2+}] + [MgHCO_3^+] + [Mg(HCO_3)_2] + [MgCO_3] \quad [26]$$

Mit den Löslichkeitskonstanten für Hydromagnesit und Brucit (Tabelle 4) wird S ebenso wie die Konzentrationen der Komplex-Spezies eine reine pH-Funktion. Bei $pH < 9$ bestimmen vorwiegend die Mg^{2+} -Ionen die Löslichkeit, während bei $pH > 9$ der $MgCO_3$ -Komplex vorherrscht. Die Hydrogencarbonat-Komplexe spielen keine Rolle und wären durch Löslichkeitsmessungen unter den angenommenen Bedingungen auch

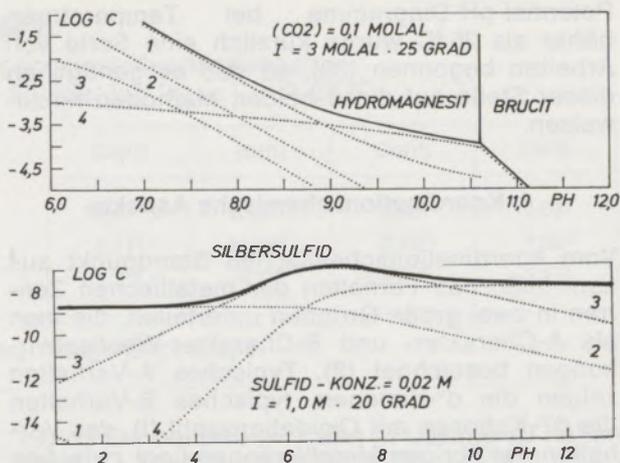


Abb. 6
Doppelt logarithmische Löslichkeitsdiagramme

Oben: Hydromagnesit/Brucit

Die Konstanten sind Tabelle 3 und Tabelle 4 zu entnehmen.

- 1: $\log [Mg^{2+}]$ vs. pH
- 2: $\log [MgHCO_3^+]$ vs. pH
- 3: $\log [Mg(HCO_3)_2]$ vs. pH
- 4: $\log [MgCO_3]$ vs. pH

Unten: Silbersulfid

Für die Konstanten siehe [31] bzw. [37].

- 1: $\log [Ag^+]$ vs. pH
- 2: $\log [AgSH]$ vs. pH
- 3: $\log [Ag(SH)_2]$ vs. pH
- 4: $\log 2 [Ag_2S_3H_2^{2-}]$ vs. pH

nicht festgestellt worden. Dies gilt noch in verstärktem Ausmaß für den schwerer löslichen Magnesit. Horn (35) findet eine viel zu hohe Stabilität für $MgHCO_3^+$, seine Löslichkeitskonstanten für Magnesit und Dolomit stimmen aber im wesentlichen mit unabhängigen Messungen (36) überein. Ab $pH = 10,61$ wandelt sich Hydromagnesit in Brucit um, dies gibt sich durch eine Unstetigkeit in der Löslichkeitskurve zu erkennen.

In Abb. 6 (unten) wurde zum Vergleich die radiochemisch bestimmte Löslichkeitskurve von Ag_2S eingezeichnet (37), Ag^+ trägt im ganzen Bereich praktisch nichts zur Löslichkeit bei, jede der drei Komplexverbindungen $AgSH$, $Ag(SH)_2^-$ und $HSAgSAgSH^{2-}$ dominiert in einem bestimmten pH-Gebiet. Da das System $Ag^+ - H_2S - H_2O$ schon bei sehr kleinen Konzentrationen heterogen wird, ist die Analyse der Löslichkeitskurve die einzige Möglichkeit, Informationen über die Komplexbildung von Ag^+ mit HS^- zu erhalten.

Über die Darstellung von Stabilitätsbereichen in Form von Prädominanz-Diagrammen wurde vor einiger Zeit ausführlich berichtet (38), und über

Tabelle 4

Löslichkeitskonstanten von $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ und $Mg(OH)_2$ in molalen Einheiten

Konstante	Symbol	log K	Medium	Temperatur	Literatur
$[Mg^{2+}] \cdot pCO_2^{4/5} / [H^+]^2$	$*K_{pso}$	12,56	3 m NaClO ₄	25 °C	(33), (34)
$[Mg^{2+}] / [H^+]^2$	$*K_{so}$	16,47	3,5 m NaClO ₄	25 °C	(35)

Potential-pH-Diagramme bei Temperaturen höher als 25 °C wurde kürzlich eine Serie von Arbeiten begonnen (39), so daß es genügt, an dieser Stelle auf diese beiden Methoden hinzuweisen.

4. Koordinationschemische Aspekte

Vom koordinationschemischen Standpunkt aus kann man das Verhalten der metallischen Zentren in zwei große Gruppen unterteilen, die man als A-Charakter- und B-Charakter-Wechselwirkungen bezeichnet (2). Typisches A-Verhalten zeigen die d⁰-Kationen, typisches B-Verhalten die d¹⁰-Kationen mit Oxydationszahl (I), das Verhalten der übrigen Metallkationen liegt zwischen den beiden Extremen. Für die Komplexbildung, zu der auch die Entstehung „unendlich polynuklearer“ Niederschläge gerechnet werden soll, stehen ganz allgemein die in Tabelle 5 angeführten Liganden zur Verfügung.

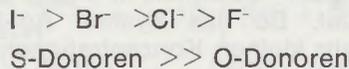
Tabelle 5

Liganden für Komplexbildung in wässriger Lösung

C-Donoren	N-Donoren P-Donoren	O-Donoren S-Donoren	F ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻
-----------	------------------------	------------------------	--

Das A-Verhalten der d⁰-Kationen läßt sich wie folgt zusammenfassen. Von den Liganden der Tabelle 5 sind nur Fluorid und die O-Donoren zur Komplexbildung befähigt. Die Komplexstabilität und die Schwerlöslichkeit fester Bodenkörper steigt stark mit der Oxydationszahl des Kations und nimmt mit steigendem Kationenradius ab. Man spricht deshalb auch von elektrovalentem Verhalten.

Im Gegensatz dazu ist das B-Verhalten der d¹⁰-Kationen Cu(I), Ag(I), Au(I) durch folgende Stabilitätsreihenfolgen charakterisiert:



Die Stabilität der Komplexe und die Schwerlöslichkeit steigen mit zunehmendem elektrochemischen Standardpotential des Metallions und mit abnehmender Elektronegativität des Liganden. Man bezeichnet deshalb auch B-Charakter-Wechselwirkungen als kovalentes Verhalten.

Dieses komplexchemische Ordnungsprinzip zeigt sich auch in den natürlichen Mineralien und Erzen. Kationen mit A-Charakter (d⁰) kommen wohl als Oxide, Hydroxide und Carbonate, aber niemals als Sulfide vor, während d¹⁰-Kationen in erster Linie als Sulfide gefunden werden. Damit wird zugleich die Anwendbarkeit des Gleichgewichtsmodells auf geochemische

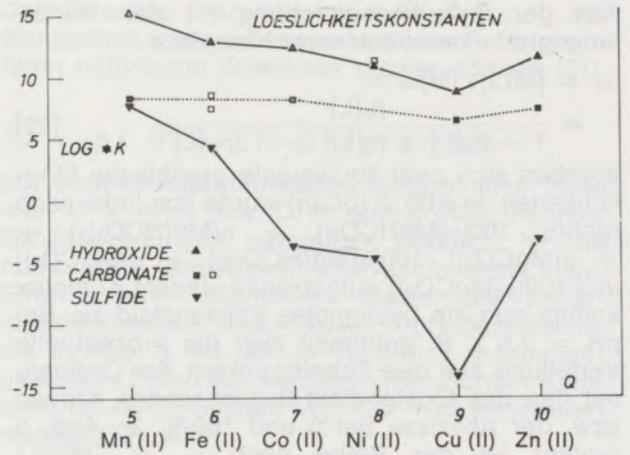


Abb. 7

Irving-Williams-Reihe der Löslichkeitskonstanten von Hydroxiden, Carbonaten und Sulfiden (siehe Tabelle 7)

Fragestellungen demonstriert. Als quantitatives Beispiel diene ein Vergleich der Stabilitäten von α-CdS, CdCO₃ und β-Cd(OH)₂ an Hand der Daten von Tabelle 6.

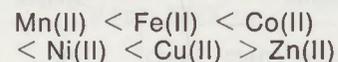
Tabelle 6

Löslichkeitskonstanten von Cd(II)-Verbindungen bei I = 0 und 25 °C

Mineralname	Formel	Konstante	log K	Literatur
Greenockit	α-CdS	[Cd ²⁺] _p H ₂ S[H ⁺] ⁻²	-6,1	(40)
Otavit	CdCO ₃	[Cd ²⁺] _p CO ₂ [H ⁺] ⁻²	6,14	(22)
...	β-Cd(OH) ₂	[Cd ²⁺][H ⁺] ⁻²	13,62	(25)

α-CdS ist sehr beständig, eine freiwillige Umwandlung in CdCO₃ erfolgt erst bei dem extrem kleinen Verhältnis p_{H₂S}/p_{CO₂} = 5,8 · 10⁻¹³, während die Verwitterung zu β-Cd(OH)₂ in CO₂-armer Atmosphäre ab p_{H₂S} = 1,9 · 10⁻²⁰ atm stattfindet. Die Konstanten der Mg(II)-Hydrogencarbonat-Komplexe scheinen vom elektrovalenten Verhalten abzuweichen, da sich HCO₃⁻ viel leichter an das einfach geladene MgHCO₃⁺ anlagert als an das doppelt geladene Mg²⁺. Bevor man nach strukturellen Gründen für dieses Phänomen sucht, muß man bedenken, daß bei der verwendeten Methode ein systematischer Fehler durch Komplexbildung mit dem Na⁺-Ion des Inertelektrolyten auftreten könnte. Dies würde zwar an der Art der gelösten Spezies MgHCO₃⁺, Mg(HCO₃)₂, MgCO₃ nichts ändern, aber die relativen Stabilitäten könnten sich verschieben.

Bei den zweiwertigen Übergangsmetallen gilt die Irving-Williams-Reihenfolge der Komplexstabilität (41)



mit dem Maximum beim Cu(II). In Abb. 7 sind die Löslichkeitskonstanten der Hydroxide, Car-

Tabelle 7

Löslichkeitsdaten von Übergangsmetallverbindungen
Hydroxide: $\log *K_{so}$; Carbonate, Sulfide: $\log *K_{pso}$; $I = 0, 25^\circ C$

	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
OH ⁻	15,2 ¹	12,82 ¹	12,3 ¹	10,8 ¹	8,68 ²	11,53 ³
CO ₃ ²⁻	8,32 ⁴	8,58 ^{5,6} , 7,47 ^{5,7}	8,17 ⁸	11,28 ⁹	6,44 ¹⁰	7,35 ¹¹
S ²⁻	7,69 ¹²	4,31 ¹³	-3,7 ¹³	-4,7 ¹³	-14,2 ¹³	-3,2 ¹³

¹[42], ²[43], ³[44], ⁴[21], ⁵[45], ⁶[46], ⁷[47], ⁸[48], ⁹[49], ¹⁰[23], ¹¹[50], ¹²[51], ¹³[52]

bonate und Sulfide dieser Metalle gegen die Anzahl q der d -Elektronen aufgetragen. Die verwendeten Daten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Wie man sieht, gehorchen diese Verbindungen im allgemeinen der Irving-Williams-Regel, wobei zu bedenken ist, daß eine kleine Löslichkeit einer hohen Komplexstabilität entspricht.

Bei den O-Donor-Liganden ist das Löslichkeitsminimum beim Cu(II) wenig ausgeprägt. Hier handelt es sich um eine vorwiegend elektrovalente Wechselwirkung, die Unterschiede in den Stabilitäten folgen den Ionenradien, die ebenfalls ein relativ flaches Minimum beim Cu(II) aufweisen. Die Sulfide mit ihrem kovalenten Verhalten zeigen ein viel deutlicheres Löslichkeitsminimum beim Cu(II), hier geben die Standardpotentiale, die sich viel stärker unterscheiden, den Ausschlag. Nicht in der Reihenfolge paßt lediglich das NiCO₃, wahrscheinlich sind in diesem Fall die Löslichkeitsdaten nicht zuverlässig.

5. Anwendungsbeispiele

Als Abschluß dieser Arbeit soll an zwei einfachen Beispielen gezeigt werden, wie man Informationen, die aus Gleichgewichtsstudien stammen, anwendet, um hydrometallurgische bzw. geochemische Fragen zu beurteilen.

5.1 Hydrometallurgische Anwendung

Gegeben sei die Zusammensetzung von Manganknollen, die im wesentlichen aus feinverwachsenem (Mn, Ca, Fe, Mg) CO₃ bestehen:

2,86 Mole MnCO₃, 2,86 Mole CaCO₃, 1,99 Mole FeCO₃, 0,39 Mole MgCO₃ pro 1000 g Erz (49). Es stellt sich nun die Frage, ob MnCO₃ durch Laugung mit CO₂ unter Druck angereichert werden kann. Die auf vergleichbare Bedingungen ($I = 3 M, 25^\circ C$) umgerechneten Löslichkeitskonstanten haben folgende Werte: $\log [M^{2+}] \cdot p_{CO_2} [H^+]^{-2} = 7,97$ (Mn), 10,17 (Ca), 7,90 (Fe), 9,56 (Mg). Die 1. Säurekonstante der Kohlensäure beträgt bei $I = 3 M$ und $25^\circ C$: $\log [H^+] [HCO_3^-] \cdot p_{CO_2}^{-1} = -8,02$. Man berechnet zuerst die Wassermenge w , die nötig ist, um das gesamte CaCO₃ von

1000 g Erz bei $p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ in Lösung zu halten $[Mn^{2+}] = [Ca^{2+}] \cdot 6,3 \cdot 10^{-3}$, $[Fe^{2+}] = [Ca^{2+}] \cdot 5,4 \cdot 10^{-3}$, $[Mg^{2+}] = [Ca^{2+}] \cdot 2,5 \cdot 10^{-1}$, Mole HCO₃⁻ = 2 (2,86 + 0,018 + 0,015 + 0,39) = 6,566 mit $\log [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2 \cdot p_{CO_2}^{-1} = -5,87$ und $[Ca^{2+}] = \frac{2,86}{w}$, $[HCO_3^-] = \frac{6,566}{w}$ folgt $w = 450 \text{ l}$

Nun berechnet man den CO₂-Partialdruck, der erforderlich ist, um das gesamte Mangan in diesen 450 l aufzulösen.

Mole HCO₃⁻ = 2 (2,86 + 2,86 + 1,99 + 0,39) = 16,2 $\log [Mn^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2 \cdot p_{CO_2}^{-1} = -8,07$ mit $[Mn^{2+}] = 2,86/450$ und $[HCO_3^-] = 16,2/450$ folgt $p_{CO_2} = 968 \text{ atm}$.

Durch Behandeln der Knollen mit 450 l H₂O/1000 g Erz unter einem CO₂-Druck von 968 atm und nachträglichem Entspannen auf 1 atm könnte man MnCO₃ und FeCO₃ mit einer theoretischen Ausbeute von über 99 % gewinnen. Wenn die berechneten Werte nur größenordnungsmäßig stimmen, machen so hohe Drucke und Volumina das Verfahren aber zweifellos unwirtschaftlich.

5.2 Geochemische Anwendung

Nach Berner (53) ist in Seewasser und Meeressedimenten das Verhältnis Fe : Ca < 0,1 Mol.-%. Es stellt sich nun die Frage, ob Siderit aus Meerwasser sedimentieren kann. Mit den in 5.1 verwendeten Zahlen sieht man, daß Siderit erst bei Fe : Ca > 0,5 Mol.-% neben Calcit beständig wird. Demnach ist Siderit in Ca²⁺-reichen Wässern instabil.

Zweifellos könnte das Verständnis für geochemische und hydrometallurgische Probleme durch Experimentalstudien an noch nicht quantitativ bearbeiteten Systemen gefördert werden, aber mindestens ebenso wichtig wäre eine kritische Kompilation der vorhandenen Daten, um diese einem breiteren Interessentenkreis bequemer nutzbar zu machen.

*

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt Nr. 2.770.72).

Zusammenfassung

Sowohl das thermodynamische Gleichgewichtsmodell als auch koordinationschemische Gesichtspunkte führen zu einem Verständnis der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Metallhydroxiden, -oxiden, -carbonaten, -sulfiden und Wasser. Methoden zur Bestimmung zuverlässiger Komplexbildungskonstanten im homogenen Medium werden beschrieben. Resultate der Cr(III)-Hydrolyse werden berichtet und mit früheren Ergebnissen am System Ga(III)-H₂O verglichen. Die Verfahren zur Untersuchung heterogener Gleichgewichte werden

kurz skizziert. Festes Cr(OH)₃(H₂O)₃ kommt überraschend schnell mit der Lösung ins Gleichgewicht, so daß keine Ligandensubstitution während der Fällung stattgefunden haben kann. Die graphische Darstellung von Gleichgewichtsdaten wird an Hand von logarithmischen Konzentrations- vs. pH, α -pH und logarithmischen Löslichkeits-pH-Kurven gezeigt. Auf einige koordinationschemische Gesichtspunkte wird besonders hingewiesen und schließlich werden Gleichgewichtsdaten auf hydrometallurgische und geochemische Probleme angewendet.

Summary

Both the thermodynamic equilibrium model and aspects of coordination chemistry are valuable approaches for an understanding of the various interactions between metal hydroxides, oxides, carbonates, sulfides and water. Methods to obtain reliable formation constants in homogeneous aqueous systems containing hydroxide, carbonate and sulfide are described. Results of the Cr(III) hydrolysis reaction are reported and compared with earlier work on the system Ga(III)-H₂O. Methods for the investigation of heterogeneous equilibria are briefly outlined.

Solid Cr(OH)₃(H₂O)₃ comes remarkably rapidly to an equilibrium with aqueous solutions, thus indicating that no ligand substitution takes place during the precipitation. The graphical presentation of equilibrium data is discussed and logarithmic concentration vs. pH, α vs. pH and logarithmic solubility vs. pH diagrams are shown. Some aspects of coordination chemistry are pointed out and finally equilibrium data are applied to problems of hydrometallurgy and geochemistry.

Résumé

Le modèle d'équilibre thermodynamique ainsi que les aspects de coordination chimique conduisent à la compréhension des différentes interactions entre les hydroxydes, oxydes, carbonates et sulfures métalliques dans l'eau. On décrit des méthodes de détermination de constantes de formation de complexes dignes de confiance, dans un milieu homogène. On rend compte de résultats de l'hydrolyse de Cr(III) et on les compare avec de précédentes données obtenues avec le système Ga(III)-H₂O. On donne un aperçu rapide des procédés d'étude des équilibres hétérogènes. Le Cr(OH)₃(H₂O)₃ entre en équi-

libre avec la solution d'une manière extraordinairement rapide, de sorte qu'il n'a pas pu se produire de substitution de ligands au cours de la précipitation. La représentation graphique des données d'équilibre est présentée sous forme de courbes des concentrations logarithmiques en fonction du pH, d' α en fonction du pH et de la solubilité logarithmique en fonction du pH. On met particulièrement l'accent sur certains aspects de la coordination chimique et enfin, on donne des exemples d'application des données d'équilibre à des problèmes d'hydrometallurgie et de géochimie.

Literaturverzeichnis

1. Stumm, W., u. E. Stumm-Zollinger, *Chimia* **22** (1968), S. 325.
2. Schwarzenbach, G., *Chimia* **27** (1973), S. 1.
3. Sillén, L. G., u. A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Chemical Society London **1964**, Supplement Vol. 1970.
4. Wendt, H., *Chimia* **27** (1973), S. 575.
5. Bjerrum, J., *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Thesis, P. Haase, Kopenhagen **1941**.
6. Granér, F., u. L. G. Sillén, *Acta chem. scand.* **1** (1947), S. 631.
7. Biedermann, G., u. L. G. Sillén, *Arkiv Kemi* **5** (1953), S. 425.
8. Schneider, W., *Einführung in die Koordinationschemie*, Springer-Verlag **1968**, S. 51.
9. Rossotti, F. J. C., u. H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill **1961**, S. 127 ff.
10. Sabatini, A., u. A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton* (**1972**), S. 1693.
11. Gamsjäger, H., *Habilitationschrift*, Leoben **1968**.
12. Keller, U., J. Padel, H. Gamsjäger u. P. W. Schindler, *Chimia* **27** (1973), S. 90.
13. Gamsjäger, H., K. Aeberhard u. P. Schindler, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969), S. 2315.
14. von Meyenburg, U., O. Široky u. G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973), S. 1099.
15. Gamsjäger, H., u. P. Beutler, wird demnächst veröffentlicht.
16. Giovanoli, R., W. Stadelmann u. W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973), S. 839.
17. Giovanoli, R., W. Stadelmann u. H. Gamsjäger, *Chimia* **27** (1973), S. 170.
18. Sillén, L. G., *Acta chem. scand.* **8** (1954), S. 318.
19. Gamsjäger, H., u. P. Schindler, *Helv. Chim. Acta* **50** (1967), S. 2053.
20. Gamsjäger, H., *Mh. Chem.* **96** (1965), S. 1224.
21. Gamsjäger, H., W. Kraft u. P. Schindler, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970), S. 290.
22. Gamsjäger, H., H. U. Stuber u. P. Schindler, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965), S. 723.

23. Schindler, P., M. Reinert u. H. Gamsjäger, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968), S. 1845.
24. Schindler, P., *Helv. Chim. Acta* **42** (1959), S. 577.
25. Schindler, P., *Helv. Chim. Acta* **42** (1959), S. 2736.
26. Gamsjäger, H., W. Kraft u. W. Rainer, *Mh. Chem.* **97** (1966), S. 833.
27. Schwarz-Bergkampf, E., in R. Durrer u. G. Volkert, *Metallurgie der Ferrolegierungen*, Springer-Verlag **1953**, S. 13.
28. Sillén, L. G., in *Treatise on Analytical Chemistry* (ed. I. M. Kolthoff and P. J. Elving), Interscience, New York, **1959**.
29. Pourbaix, M., *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars, Paris **1963**.
30. Garrels, R. M., u. C. L. Christ, *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper, New York **1965**.
31. Stumm, W., u. J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience **1970**.
32. Riesen, W., H. Gamsjäger u. P. Schindler, *Chimia* **23** (1970), S. 186.
33. Gamsjäger, H., W. F. Riesen u. P. W. Schindler, *Third international conference on chemical thermodynamics*, 3. bis 7. September **1973**, Baden bei Wien, Band IV, S. 115.
34. Schindler, P., H. Gamsjäger u. W. Riesen, *Chimia* **24** (1970), S. 32.
35. Horn, G., *Radex-Rdsch.*, H. 1 (**1969**), S. 439.
36. Riesen, W. F., *Dissertation*, Universität Bern **1969**.
37. Schwarzenbach, G., u. M. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **49** (1966), S. 111.
38. Gamsjäger, H., *Allg. u. prakt. Chemie* **19** (1968), S. 259.
39. Lewis, D., *Chemica Scripta* **6** (1974), S. 49.
40. Kraft, W., H. Gamsjäger u. E. Schwarz-Bergkampf, *Mh. Chem.* **97** (1966), S. 1134.
41. Irving, H., u. R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* (**1953**), S. 3192.
42. Feitknecht, W., u. P. Schindler, *Solubility Constants of Metal Oxides, Metal Hydroxides and Metal Hydroxide Salts in Aqueous Solution*, *J. Pure & Appl. Chem.* **6** (1963), S. 130.
43. Schindler, P., H. Althaus, F. Hofer u. W. Minder, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965), S. 1204.
44. Schindler, P., H. Althaus u. W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* **46** (1963), S. 982.
45. Latimer, W. M., *Oxydation Potentials*, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. (**1952**).
46. Larson, J. W., P. Cerutti, M. K. Garber u. L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.* **72** (1968), S. 2902.
47. Randall, M., u. M. Frandsen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54** (1932), S. 40-47.
48. Butkevitch, O., *Suomen Kemistilehti B* **40** (1967), S. 148.
49. Kelley, K. K., u. C. T. Anderson, *U. S. Bur. Mines Bull.* (**1935**), S. 384.
50. Schindler, P., M. Reinert u. H. Gamsjäger, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969), S. 2327.
51. Gamsjäger, H., *Mh. Chem.* **98** (1967), S. 1803.
52. Ringbom, A., *Solubilities of sulfides*, Report to Analytical Section, IUPAC, July, **1953**.
53. Berner, R. A., *Principles of Chemical Sedimentology*, McGraw-Hill Book Company, **1971**.

HE

HE

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: **Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten**
Verantwortlicher Schriftleiter: Obering. Karl Papst, Radenthein, Kärnten
Druck: Carinthia, Klagenfurt