

# RADDEX

## RUNDSCHAU



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM APRIL 1976

### INHALT

	Seite
Das Einblasen von Erdalkalien in Stahlschmelzen und ihre Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften von Stahl Injecting Alkaline Earth into Steel Melts and its Effect on the Steel Properties <i>E. Spetzler und J. Wendorff, Oberhausen</i> . . . . .	595
Gleichgewichte zwischen $\text{SiO}_2$ -gesättigten Schlacken des Systems $\text{FeO}_n$ - $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ und phosphorhaltigen Eisenschmelzen bei $1600^\circ\text{C}$ <i>K. Koch, Clausthal-Zellerfeld und G. Heinz, Düsseldorf</i> . . . . .	609
Die automatische Steuerung der Sprühkühlung von Stranggießmaschinen <i>K. A. Fekete, Stäfa</i> . . . . .	619
Erfahrungen mit der kombinierten Zustellung Magnesit/Hochtonerde in einem Roheisenmischer <i>O. Krause, U. Schatz und A. Suckow, Urmitz</i> . . . . .	625
Die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Beurteilung von Roh- und Werkstoffen der Feuerfestindustrie <i>A. Pertl, Radenthein, H. Lehmann, Clausthal, und H. Grubitsch, Graz</i> . . . . .	639

# RADEX RUNDSCHAU

HERAUSGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A.G.

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.

Assoziierte Gesellschaften der Europäischen Gruppe der GREFCO auf dem Feuerfestgebiet:

Brohlal-Deumag  
AG für feuerfeste Erzeugnisse, Urmitz, BRD.

Magnomin-General Mining Company, S. A.,  
Saloniki-Athen.

Ceramicas Guisasola S. A., Fabrica de Refractario,  
Lugones (Oviedo), España.

Refractories Consulting Engineering (RCE)  
Wien-Radenthein

DK 621.745.32:621.745.55

## Das Einblasen von Erdalkalien in Stahlschmelzen und ihre Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften von Stahl \*

### Injecting Alkaline Earth into Steel Melts and its Effect on the Steel Properties

E. Spetzler und J. Wendorff, Oberhausen, Rheinland

Weiterentwicklung der Pfannenmetallurgie mittels Anwendung einer Einblastechnik von Erdalkalien in die Stahlpfanne. Erzielung gesteuerter Entschwefelung, Verringerung und gleichmäßige Verteilung der Einschlüsse im Stahl sowie kugelige Einförmung. Wirtschaftlichere Gestaltung der Stahlherstellung. Auswirkung des CAB-Verfahrens auf die Werkstoffeigenschaften durch Erzielung eines weitestgehend isotropen Stahles mit erhöhten Zähigkeitswerten, vor allem in der Quer- und Senkrechttachse.

New development of the ladle metallurgy by means of blowing-in technique of alkali earths in the steel ladle. Object of regulated de-sulfurisation, reduction and equal distribution of inclusions in steel, as well as spherical shaping. Economizing of the steel production. Influence of the CAB-process on the material properties by obtaining a predominantly isotropic steel with increased toughness, especially longitudinally and across.

Progrès apporté à la métallurgie en poche par l'application de la méthode d'injection d'alcalino-terreux dans l'acier en poche. Obtention d'une désulfuration dirigée et abaissement des teneurs et distribution régulière des inclusions dans l'acier, qui prennent une forme globulaire. Économie qui en résulte dans l'élaboration de l'acier. Effet produit par le procédé sur les caractéristiques de l'acier qui devient fortement isotrope avec des valeurs de ténacité élevées, principalement dans l'axe transversal et vertical.

Die Anforderungen an den Werkstoff Stahl nehmen durch den Bau hochbeanspruchter und komplizierterer Konstruktionen ständig zu. Für den Bau immer größerer Tanker und Containerschiffe werden Stähle höherer Festigkeit und besserer

The requirements to be met by steel increase constantly owing to highly stressed and more complicated constructions. For carriers and container ships ever growing in size, steels with higher tensile properties and better toughness values are used. The rapidly expanding offshore business – as shown by a test platform for the North Sea on Fig. 1 – demands that for the welding constructions, especially in the critical zones, steels of qualities not as yet required. Figure 2 shows a node of pipes of an offshore. Due to the multi-axial stress of the material, higher toughness values as well in the through thickness direction of the plate are indispensable.

Also on the field of vessel construction the dimensions and weights are increasing constantly, and

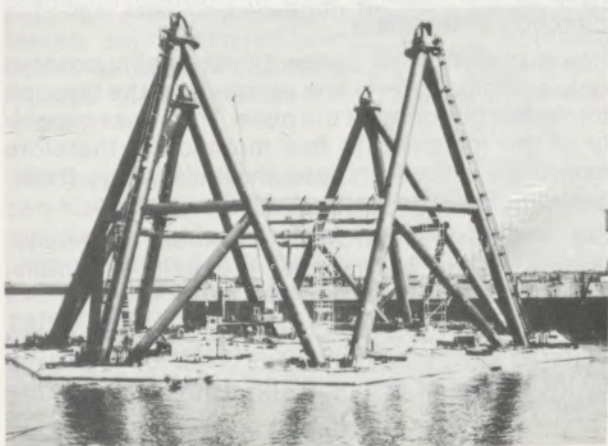


Abb./Fig. 1

Forschungsplattform, Nordsee, Detail der geschweißten Röhrenkonstruktion

Test platform North Sea,  
Detail of the welded tubular construction

Zähigkeit eingesetzt. Das schnell wachsende Offshore-Geschäft verlangt für seine Schweißkonstruktionen, wie in Abb. 1 an einer Forschungsplattform für die Nordsee dargestellt, besonders in den kritischen Bereichen Stähle mit

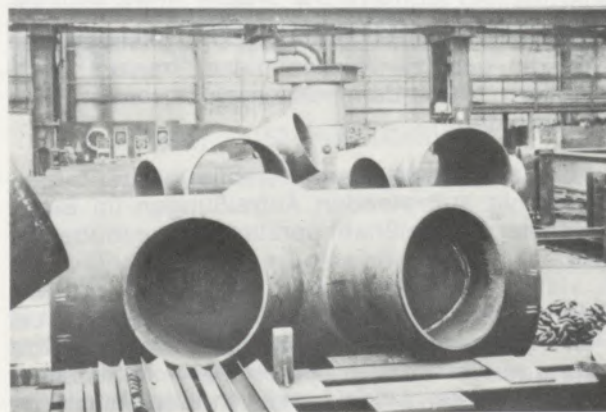


Abb./Fig. 2

Rohrnotenpunkt in einer Bohrinsel  
Node for an offshore

\* Vortrag zur Sitzung des A.I.M.E. am 15. April 1975 in Toronto

Thyssen Niederrhein AG, Hütten- und Walzwerke  
Erstbericht Thyssen Technische Berichte, Heft 1/1975

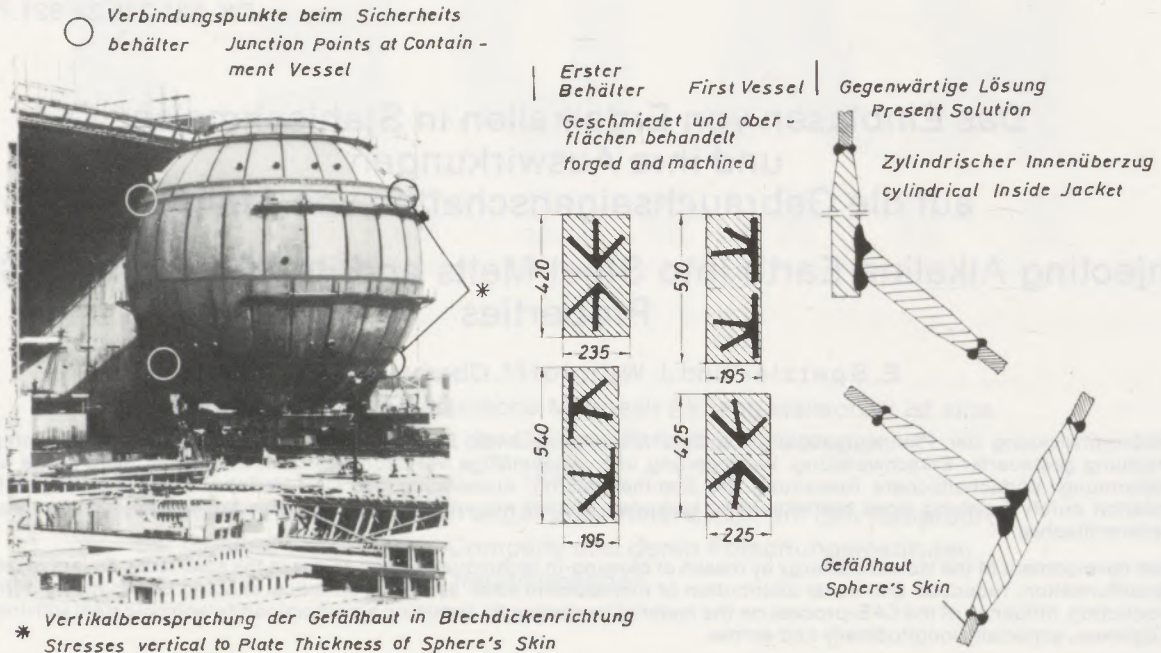


Abb./Fig. 3

Beispiel von beanspruchten Blechen in der Blechdickenrichtung  
Example of Stressing Plates in the Through Thickness Direction

bisher nicht geforderten Güteeigenschaften. Die Abb. 2 zeigt einen Rohrknotenpunkt in einer Bohrinself. Auf Grund mehrachsiger Belastung des Werkstoffes werden erhöhte Zähigkeitseigenschaften auch in Blechdickenrichtung gefordert.

Ebenfalls im Behälterbau steigen die Größenabmessungen und Gewichte und damit die Beanspruchung. Abb. 3 zeigt einen Sicherheitsbehälter für ein Kernkraftwerk. Der Einfluß des Terrassenbruches bringt gerade für dieses Beispiel ein großes Risiko mit sich. In diesem Anwendungsfall werden höchste Anforderungen an Homogenität und Zähigkeit des Werkstoffes, ebenfalls senkrecht zur Blechoberfläche, gestellt.

Grobbleche der konventionellen Qualität besitzen in Blechdickenrichtung nur ein relativ geringes Verformungsvermögen. Der Beanspruchung der Werkstoffe in dieser Richtung sind deshalb enge Grenzen gesetzt. Werden diese Grenzen überschritten, ist mit dem bekannten Terrassenbruch zu rechnen.

Abb. 4 zeigt die typische Ausbildung der terrassenförmig auftretenden Aufreißungen im Blech unter der Schweißnaht parallel zur Blechoberfläche.

Das Auftreten derartiger Terrassenbrüche bei Verformung des Materials in Dickenrichtung wird hervorgerufen durch Einschlüsse sulfidischer und oxidischer Art, die meist in langgestreckter Ausbildung vorliegen. Hinzu kommt die Gefahr der Flockenbildung durch erhöhte Wasserstoffgehalte.

hereby stress, too. On Fig. 3 you can see a containment vessel for a nuclear power station. The influence of lamellar tearing involves an important risk, especially in this case where highest demands are made on the homogeneity and toughness of the material also in through thickness direction of the plate.

Heavy plates of the conventional quality possess only a comparatively low plasticity in the through thickness direction of the plate. The stress capacity of the materials in this direction is therefore extremely limited. In case these limits are transgressed, lamellar tearing can be expected.

Fig. 4 shows the typical formation of lamellar tearing in the plate under the weld in parallel direction to the plate surface.

Such lamellar tearing during deformation of the material in through thickness direction is caused by inclusions of sulphide and oxide type, and are

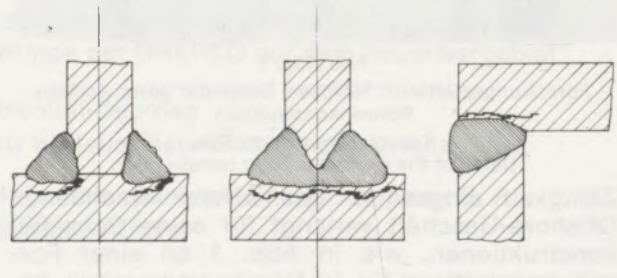


Abb./Fig. 4

Schematische Darstellung von Schweißnähten mit Terrassenbrüchen  
Schematic representation of welded joints with lamellar tearing

Metallurgen und Werkstoffleute (1) bis (8) in der ganzen Welt haben sich mit den in den Beispielen angeführten werkstofftechnologischen Forderungen und den damit zusammenhängenden metallurgischen Problemen beschäftigt. In Abb. 5 sind die Einflußfaktoren zusammengestellt, die nach heutiger Kenntnis zur Herabsetzung des Terrassenbruches und zur Verringerung der Anisotropie im Stahl beitragen.

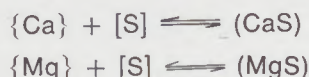
Tabelle 1

Einflußfaktoren auf die Herabsetzung des Terrassenbruches und Verringerung der Anisotropie

1. Verminderung des Schwefelgehaltes <math><0,006\% \text{ S}</math>.
2. Verringerung der Menge an oxidischen Einschlüssen.
3. Globulare Ausbildung der Einschlüsse.
4. Gleichmäßige Verteilung der Einschlüsse.
5. Niedriger  $\text{H}_2$ -Gehalt.

Es sind metallurgische Verfahren entwickelt worden, die diese Forderungen teilweise bis weitestgehend erfüllen. Zu den bekanntesten gehören das ASEA-SKF- (9) und das ESR-Verfahren (10) bis (13). Die Verfahrenstechnik und der Zusatz von Mischlegierungen machen dieses Verfahren sehr kostenaufwendig. Dies kommt durch wirtschaftliche Gesichtspunkte und Begrenzungen im Schmelzen- sowie im Gießgewicht.

Die Thyssen Niederrhein AG, ein Unternehmen des Thyssen-Konzerns, stellt Grobbleche nach erhöhten qualitativen Anforderungen her. Der Wunsch zur Verbesserung der Stahlqualitäten führte 1970 zur Entwicklung eines Verfahrens, das die oben angeführten Forderungen (Tabelle 1) erfüllt. Das Verfahren basiert auf der metallurgischen Grundlage, daß die Entschwefelung des Stahles mit Erdalkali-Metallen, wie Kalzium und Magnesium, nach dem einfachen Gesetz



verläuft.

Zielsetzung war, die volle Reaktionsausnutzung der Erdalkali-Metalle zu erreichen. Eine Lösung des Problems wurde darin gesehen, handelsübliche Kalzium-Legierungen, wie Kalzium-Silizium und Kalzium-Karbid und Magnesium, in gekörnter Form mittels eines inerten Fördergases mit einer Tauchlanze in die Stahlschmelze einzublasen. Dabei soll die Lanze möglichst bis kurz über den Boden der Stahlpfanne eintauchen.

mostly of long shape. In addition to this, one has to take into account the risk of flake formation by high hydrogen contents.

Metallurgists and experts (1) – (8) on the field of testing materials in the whole world have dealt with the requirements concerning material technology and in this connection the metallurgical problems as shown by the mentioned examples. On Fig. 5 the influence factors are indicated which according to today's knowledge contribute to reduce lamellar tearing and the anisotropy in steel.

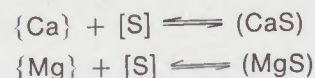
Tab. 1

Influence Parameters with regard to the Reduction of Lamellar Tearing and Anisotropy

1. Reduction of the sulphur content <math><0.006\% \text{ S}</math>.
2. Decrease of oxide inclusions.
3. Globular formation of the inclusions.
4. Uniform distribution of the inclusions.
5. Low  $\text{H}_2$ -content.

Metallurgical processes have been developed which meet these requirements in whole or in part. The ASEA-SKF-Process (9) and the ESR-Process (10) – (13) are among the most well-known methods. The technique of the process and the addition of misch-alloys involve great expense including limitation of the melt and ingot weight, due to economic criteria.

Thyssen Niederrhein AG, a company of the Thyssen group, produces heavy plates with elevated qualities. The demand to improve the steel qualities led to the development of a process in 1970 which meets the abovementioned requirements of Tab. 1. This process bases upon the metallurgical principles that the desulphurization of steel by alkaline earth metals, for example calcium and magnesium, takes place according to the elementary law



The objective of our studies consisted in utilizing the full reaction of the alkaline earth metals. A solution of the problem was found in injecting commercial calcium alloys, such as calcium-silicon, calcium-carbide and magnesium, in granulated shape into the steel melt by means of inert carrier gas using an immersion lance. The lance is immersed into the steel ladle with a minimum of distance from the ladle bottom.

### Förderanlage

Abb. 5 gibt die schematische Darstellung der Vorrichtung zum Einblasen von Feststoffen wieder. Auf einem auf- und abfahrbaren Galgen ist ein Druckbehälter angebracht. Der Behälter enthält die einzublasenden Feststoffe. Die Eintauchlanze ist mit dem Behälter über ein Rohrleitungssystem verbunden. Der Galgen mit dem Behälter wird zur Behandlung der Schmelze abgesenkt und die Feststoffe werden mittels Argon in den Stahl eingeblasen. Der Gedanke des Einblasens von Kalzium-Legierungen ist nicht neu. Die Anwendung scheiterte bisher an der hierfür notwendigen speziellen metallurgischen Arbeitsweise und an der gesicherten betrieblichen Nutzung der Anlage.

Ein wichtiges Entwicklungsdetail des Einblasmechanismus war unter anderem das stoßfreie Einbringen der Feststoffe in die Schmelze, d. h. ein ständig gleichbleibender Überdruck an der Lanzenspitze. Bei nicht sicherer Gewährleistung des Druckes tritt Stahl in die Lanzenöffnung und beendet hiermit den Einblasprozeß. Bei ungleichmäßiger Förderung gerät die freihängende Lanze in Schwingungen, die zum Bruch der keramischen Ummantelung und damit zur Zerstörung der Lanze führen. Die Entwicklung einiger konstruktiver und steuerungstechnischer Detailausführungen ergab eine Feststoffförderanlage, mit der bei höchster Betriebssicherheit Feststoffe verschiedener Korngrößen und verschiedener Dichten eingeblasen werden können. Ein weiteres Kriterium ist die hohe Beladung des Gases mit Feststoff. Hierdurch wird die Kochbewegung während des Einblasvorganges gering gehalten, was bei weitestgehend gefüllten Stahlpfannen notwendig ist.

### Metallurgie der Alkalibehandlung von flüssigem Stahl

Beim Einblasen von Kalzium-Legierungen oder Magnesium – im folgenden mit CAB-Verfahren bezeichnet – erfolgt bei Einstellung entsprechend niedriger Sauerstoffgehalte der Schwefelabbau nach einer mathematischen Gesetzmäßigkeit (14) bis (15), sodaß auf gezielte Endschwefelgehalte bis 0,002 % S hingearbeitet werden kann. Über die theoretischen Zusammenhänge wurde ausführlich in Stahl und Eisen 1974, Heft 11, berichtet.

Den Entschwefelungsergebnissen in Abb. 6 liegen einige tausend Betriebsschmelzen zugrunde. Die Schmelzen sind aluminiumberuhigt und mit basisch zugestellten Pfannen vergossen worden. Der Entschwefelungsgrad

$$\frac{S_a - S_E}{S_a}$$

ist gegen die entsprechenden Kalzium- und Magnesium-Mengen aufgetragen. Dabei bedeutet  $S_a$  den Schwefelgehalt der Schmelze vor der Anwen-

### Injecting Plant

Fig. 5 shows the schematic representation of the plant for injecting pulverized solid particles. A pressure vessel is mounted to a swing arm. The vessel contains the pulverized solid particles to be injected. The immersion lance is connected with the vessel over a piping system. The swing arm with the vessel is lowered for the treatment of the melt and the particles are injected into the steel by argon. The idea of injecting calcium alloys has been pursued for a long time. Up to now, the application failed due to a necessary special metallurgical treatment and the safety especially required in steelworks.

An important development phase of the blowing mechanism consisted in realizing a smooth injecting of the pulverized solid particles into the melt, that is to say a constant overpressure at the lance top. At a too low pressure, steel runs into the lance outlet, and the injecting process cannot be continued. Unbalanced injecting causes oscillation of the suspended lance. This oscillation produces breakage of the ceramic lining and consequently the destruction of the lance. The development of some constructive and sophisticated process details led to an injecting plant for pulverized solid

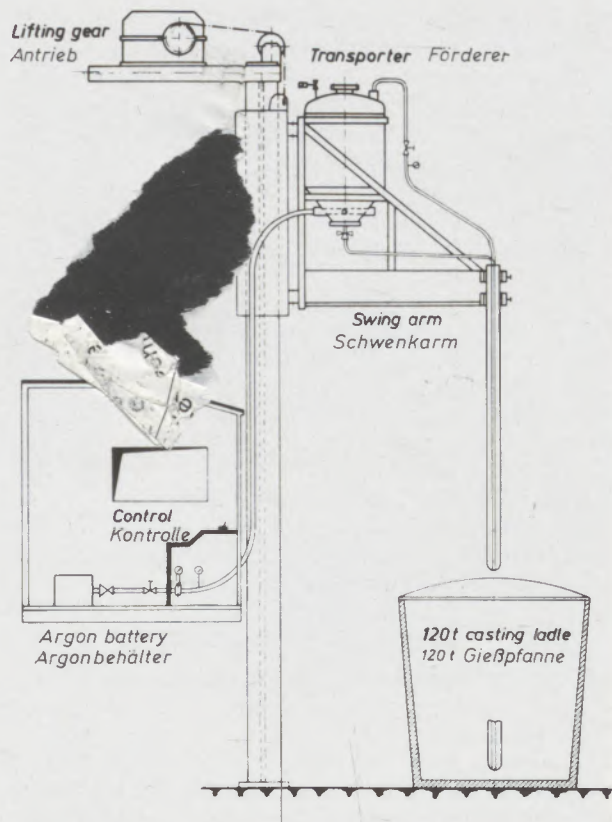


Abb./Fig. 5

Schematische Darstellung der Anordnung zum Einblasen von Kalziumlegierungen in Stahlschmelzen  
Diagram of the arrangement for blowing of calcium compounds into molten steel

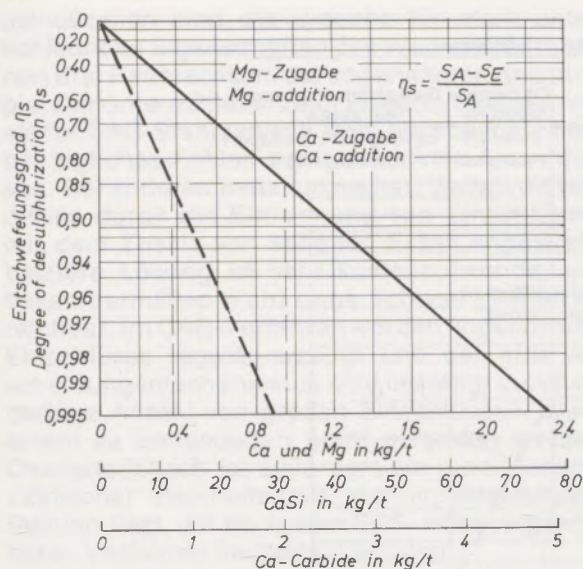


Abb./Fig. 6

Entschwefelungsgrad als Funktion der Ca- bzw. Mg-Zugabe/t Stahl in basisch zugestellten Pfannen  
Degree of desulphurization as a function of the Ca- or Mg-addition/t steel of dolomite lined ladle

dung des CAB-Verfahrens und  $S_E$  nach der Behandlung. Die durchgezogene Gerade gibt den Entschwefelungsgrad in Abhängigkeit der Mengenzugabe für Kalzium- und die gestrichelte Gerade für magnesiumbehandelte Schmelzen wieder. Anhand dieses Diagrammes kann im Betrieb die benötigte Kalzium- bzw. Magnesiummenge für den Abbau des verlangten Schwefelgehaltes abgelesen werden. Dabei hat man nur den notwendigen Entschwefelungsgrad zu ermitteln, der sich aus dem Schwefelgehalt beim Abstich und dem Sollschwefelgehalt ergibt. Soll zum Beispiel eine Schmelze von 0,040 % S auf 0,006 % S entschwefelt werden, entspricht das einem Entschwefelungsgrad von 85 %. Wie die gestrichelte Linie zeigt, müssen hierfür 0,97 kg Ca/t Stahl bzw. 0,38 kg Mg/t Stahl in die Stahlschmelze eingeblasen werden. Entsprechend der Analysenspezifikation werden Kalzium-Karbid, Kalzium-Silizium, Magnesium oder Gemische davon eingeblasen. Bei der Auswahl dieser Stoffe wird die kostengünstigste Lösung, die vom C- und Si-Gehalt der vorgeschriebenen Stahlanalysen abhängt, angestrebt.

Die geschilderte Reaktion der Erdalkalien mit der Schmelze führt außerdem zu einer weiteren Absenkung des gelösten Sauerstoffgehaltes unter Bildung von CaO.

Messungen mit EMK-Zellen bestätigen, daß während der Kalziumbehandlung von flüssigem Stahl in basisch zugestellten Pfannen der lösliche Sauerstoff auf 6 bis 8 ppm gesenkt und auch gehalten werden kann. Dabei werden in der Schmelze aufsteigende Desoxydationsprodukte, wie u. a.  $\text{SiO}_2$ , MnO usw., reduziert. In Abb. 7 wird dies schematisch dargestellt.

particles which can be blown into the melt in different grain sizes and different density with optimum operation safety. The high charging of the gas with pulverized solid particles means another criterion. It keeps boiling movements low during the injecting process, especially an important factor in the case of highly filled steel ladles.

### Metallurgy of the Alkaline Treatment of Liquid Steel

When injecting calcium alloys or magnesium – in the following called CAB-Treatment – with adequate adjustment of low oxygen content the sulphur reduction takes place in conformity with mathematical law (14), (15), so that final sulphur contents up to 0.002 % can be reached. In the „Stahl und Eisen 1974, Number 11“ it is dealt in detail with the theoretical correlations.

The desulphurization results of Fig. 6 are based upon some thousand production melts. The melts have been aluminium-killed and casted by ladles with basic lining. The degree of desulphurization

$$\frac{S_a - S_E}{S_a}$$

is plotted against the corresponding calcium and magnesium quantities,  $S_a$  being the sulphur content of the melt before CAB-Treatment and  $S_E$  after CAB-Treatment. The straight line concerns the desulphurization degree in dependence on the addition of calcium and the broken line the magnesium-treated melts. On the basis of this diagram it is possible in the mill to read the necessary calcium or magnesium quantity for the reduction of the required sulphur content. Only the desired degree of desulphurization has to be determined which results from the sulphur content when tapping and from the final nominal sulphur content. The reduction of the sulphur content, for example from 0.040 % to 0.006 % means a degree of desulphurization of 85 %. From the abscisse it can be read that in this case a quantity of approx. 0.97 kg Ca/t steel or 0.38 kg Mg/t steel is necessary. In accordance with the analysis specification calcium-carbide, calcium-silicon, calcium-nitrogen, magnesium or mixtures of them are injected. For the choice of these elements it is aimed at the most favorable solution with regard to costs which depends on the C-content and Si-content of the specified steel analyses.

The described reaction of the alkaline earth with the melt leads also to further reduction of the dissolved oxygen with formation of CaO.

Measurements with E.M.F. transducer probe prove that during the calcium treatment of liquid steel in ladles with basic lining the soluble oxygen can be decreased to 6 – 8 ppm and also maintained at these values. At the same time ascending deoxidation products, such as  $\text{SiO}_2$ , MnO etc., are reduced. Fig. 7 shows this reaction schematically.

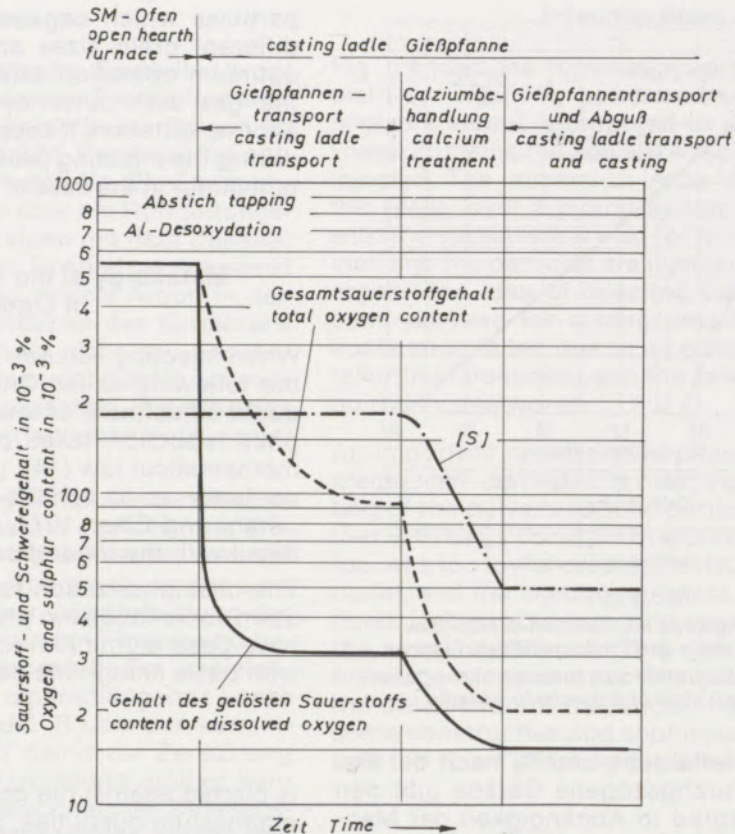


Abb./Fig. 7

Veränderung der Sauerstoff- und Schwefelgehalte von Stahl während der Kalzium-Behandlung  
Variation of the oxygen and sulphur contents of the steel during the calcium treatment in the ladle

Bei Erstarrung einer Schmelze mit so niedrigen gelösten Sauerstoffgehalten scheidet sich deshalb auch nur geringe Einschlußmengen bei der sekundären Desoxydation ab.

Bei Verwendung der thermodynamisch unbeständigeren Schamotte zur Pfannenauskleidung ist das Oxydationspotential so groß, daß besonders die Kieselsäure der Pfannensteine reduziert wird. Die Nachlieferung des Sauerstoffes aus dem Pfannenfutter in die Schmelze erschwert die Einstellung des  $O_2$ -Gehaltes unter 20 ppm.

In vielen Fällen ist bei den CAB-behandelten Stählen ein Aluminiumgehalt zur Erzeugung eines feinkörnigen Gefüges vorhanden. Es befinden sich daher  $Al_2O_3$ -Einschlüsse in der Schmelze, die mit dem Kalzium während des CAB-Verfahrens reagieren. Es entstehen Kalziumaluminat, die in flüssiger Form vorliegen. Die niedrige Schmelztemperatur dieser Einschlüsse fördert die schnelle Koagulation zu größeren kugelförmigen Aggregaten, die dann leicht aus der Schmelze aufsteigen können. Die verbleibenden oxidischen Einschlüsse sind auf Grund ihrer Zusammensetzung bei Walztemperatur nicht verformbar, runde Kalziumaluminat (Abb. 8). Im oberen Bildteil sind die typischen Einschlußzeilen aus Mangansulfiden und Tonerdesilikaten eines konventionell hergestellten Stahls zu sehen. Diese Ein-

When solidification of a melt with such low contents of dissolved oxygen takes place, only a negligible inclusion quantity is separated during the secondary deoxidation.

The application of fire-clay for ladle lining which shows lower thermodynamic resistance leads to such a high oxidation potential that especially the silica of the ladle bricks is reduced. The supply of oxygen from the ladle lining into the melt complicates the adjustment of the  $O_2$ -content below 20 ppm.

In many cases CAB-treated steels possess an adequate aluminium content to obtain a fine-grained structure. The melt contains therefore  $Al_2O_3$ -inclusions which react with the calcium during CAB-Treatment. Liquid calcium aluminates are developed. The low melting temperature of these inclusions encourages the rapid coagulation to bigger round aggregate bodies which can easily ascend in the melt. The remaining oxide inclusions are non-deformable, round calcium aluminates (s. Fig. 8) at rolling temperature due to their composition. On the upper part of the figure one can see typical long inclusions of manganese-sulphides and alumina-silicates of a steel produced by conventional method. These long inclusions are the reason for very different characteristics of the material in its three axes, that is to say the



schlußzeilen sind die Ursache für stark unterschiedliche Eigenschaften des Werkstoffes in seinen drei Raumachsen, der sogenannten Anisotropie. Der untere Bildteil zeigt Einschlußformen, wie sie für CAB-Stahl typisch sind. Man beachte hierbei jegliches Fehlen von gestreckten Einschlüssen. Bei anderen metallurgischen Verfahren wird dieses durch die Einförmigkeit von Einschlüssen mit dem Zusatz von seltenen Erden angestrebt. Letztere Lösung ist sehr kostenaufwendig und bekanntermaßen nicht ohne Schwierigkeiten erreichbar. Im CAB-Verfahren werden kugelförmige Einschlüsse regulär erzeugt und der gute Abscheidungsmechanismus wird bestätigt durch die geringe Anzahl von großen Einschlüssen, die in einem so behandelten Stahl gefunden werden. Charakteristisch ist außerdem ein guter gesamt-oxidischer Reinheitsgrad, der im Bereich von Stählen liegt, die nach dem ESR- oder vergleichbaren Verfahren hergestellt wurden.

Reinheitsgrad, Modifikation und vor allem die gleichmäßige Einschlußverteilung wirken sich vorteilhaft auf den US-Ausfall für die verschiedensten Verarbeitungszwecke des Stahles aus. Unsere Erfahrungen an Grobblechen zeigen eine Absenkung des US-Ausfalles um mehr als 50 %. Die günstigen Auswirkungen der CAB-Behandlung

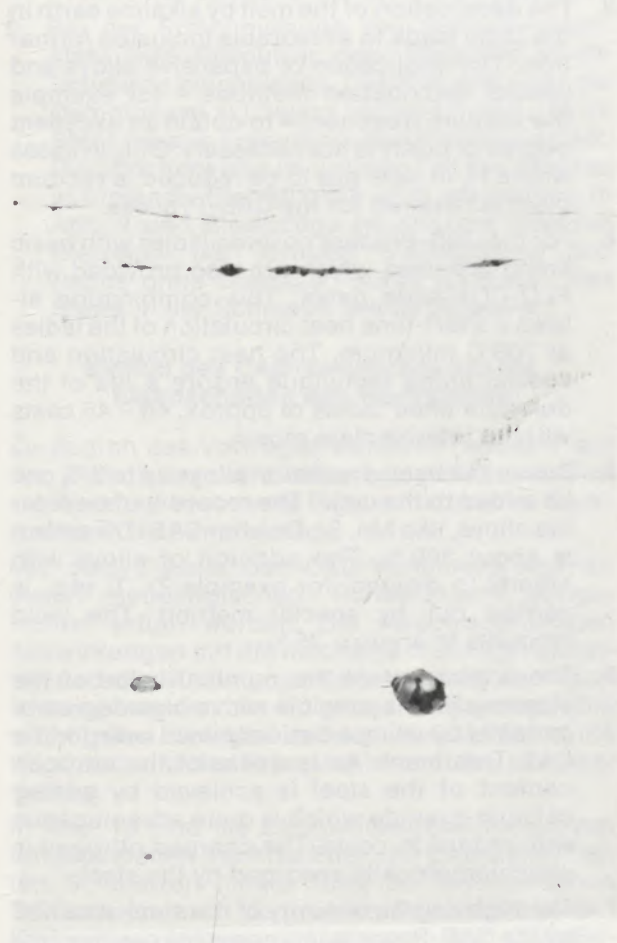


Abb./Fig. 8

Nichtmetallische Einschlüsse in einem 50 mm dicken Blech  
Non-metallic inclusions in plate of 50 mm thickness

normale Herstellung  
conventional  
addition method

Herstellung durch  
Einblasen von Blei  
Pb-injecting

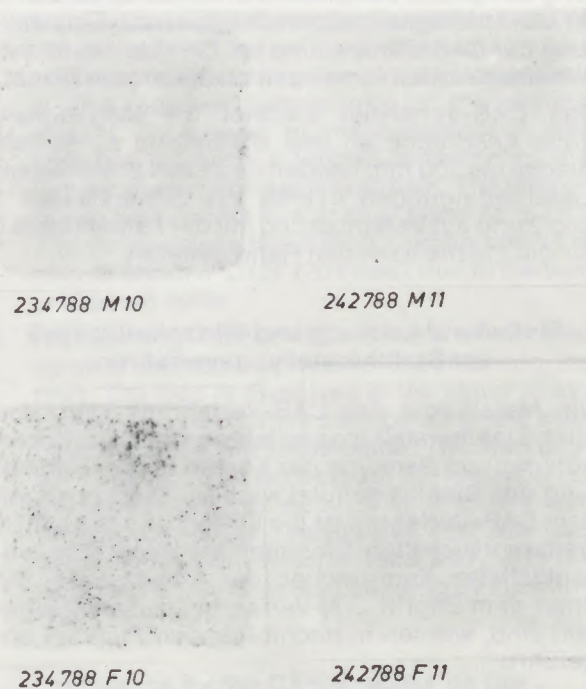


Abb./Fig. 9

Vergleich von Bleiabzügen nach verschiedenen  
Bleizugaben

Comparison of the Pb-prints after different  
lead additions

anisotropy. The lower part of the figure shows typical inclusions of CAB-treated steel. No long inclusions can be observed. By other metallurgical methods it was attempted to obtain this effect by shape control of the inclusions by means of an addition of rare earths. This last solution is very expensive and – as you all know – presents further difficulties. By the CAB-Treatment round inclusions are produced, and the perfect precipitation mechanism is demonstrated by the low number of big inclusions usually to be expected in steels submitted to this treatment. The excellent degree of purity concerning oxides within the range of steels produced by the ESR-Process or by comparable methods means another characteristic feature.

The degree of purity, the modification and especially the uniform distribution of the inclusions lead to good results for ultrasonic testing for the different applications of the tested steels. Our experiences acquired with heavy plates show a reduction of the defects determined by ultrasonic testing of more than 50 %. The favorable effects by the CAB-Treatment of Cr- and Zr-alloyed steel grades for high-stress application led to a decreased outcome for some plates up to 50 mm thickness during one month. Produced by the conventional method these steels tend to increased US-sensitiveness due to Cr-oxides and Zr-oxides.

bei Cr- und Zr-legierten Stahlgütern für hochbeanspruchte Anwendung, die bei normaler Herstellung auf Grund der Cr- und Zr-Oxide zu verstärkter US-Anfälligkeit neigen, zeigten nach Einschaltung der CAB-Behandlung bei Blechen bis 50 mm nur einen Ausfall von einzelnen Blechen je Monat.

Das CAB-Verfahren eröffnet die Möglichkeit, hohe Ansprüche an den US-Befund zu stellen. Bleche bis 100 mm werden nach den Stahl-Eisen-Lieferbedingungen 072-69 mit Fehlerklassen 1 und 2 und auf Vereinbarung mit der Fehlerklasse 0 für die Fläche bzw. den Rand geliefert.

### **Einfluß auf Leistung und Wirtschaftlichkeit der Stahlherstellungsverfahren**

Die Metallurgie des CAB-Verfahrens kann von allen Stahlherstellungsverfahren zur Leistungserhöhung und Senkung der Kosten für die Herstellung des Stahles genutzt werden. Verbunden mit dem CAB-Verfahren ist die Einführung der bei TN weiterentwickelten Pfannenmetallurgie. Die wesentlichsten Kennzeichen der Arbeitsweise, die unter dem Begriff „TN-Verfahren“ zusammengefaßt sind, werden in nachfolgenden Punkten angeführt:

1. Verlagerung der Entschwefelung für vollberuhigte Schmelzen aus dem Schmelzaggregat in die Pfanne.
2. Der im Stahl gelöste Sauerstoff wird erst in der Pfanne herabgesetzt. Damit entfällt zum Beispiel die Feinungszeit im Elo-Ofen.
3. Die Desoxydation der Schmelze mit Erdalkalien in der Pfanne führt zu einer günstigen Einschlusausbildung. Die Anwendung von teuren Legierungen und besonderen Desoxydationsmethoden zur Erreichung eines guten Reinheitsgrades sind nicht erforderlich. Das zur Erzielung eines besseren Reinheitsgrades des Stahles eingeschaltete Vakuumverfahren ist nicht erforderlich. Bei Anwendung des TN-Verfahrens wird eine Vakuum-Anlage nur noch zur Herabsetzung des  $H_2$  im Stahl benötigt.
4. Für den CAB-Prozeß werden basisch ausgekleidete, gedeckelte Pfannen verwandt, die außerdem mit FLO-CON-Schiebern ausgerüstet sind. Diese Kombination ermöglicht einen kurzzeitigen Heißumlauf der Pfannen bei mindestens 700°C. Heißumlauf und besondere Zustelltechnik gewährleisten eine Haltbarkeit der basischen, dolomitischen Ausmauerung von etwa 40 bis 45 Guß ohne jede Zwischenreparatur.
5. Auf Grund des Heißumlaufes können Legierungen bis 5 % der Pfanne zugesetzt werden. Das Ausbringen oxidierbarer Legierungen, wie Mn, Si, Cr nach der CAB-Behandlung ist nahezu 100 %. Die Zulegierung von sauerstoffaffinen Legierungen, wie zum Beispiel Zr, Ti usw., erfolgt nach einem besonderen Verfahren. Das Ausbringen beträgt etwa 75 %.

The CAB-Treatment offers the possibility of making high demands on the results of ultrasonic testing. Plates up to 100 mm thickness are delivered in accordance with the Stahl-Eisen-Lieferbedingungen 072-69 with defect class 1 and 2 and by special agreement with defect class 0 for the center or border zone.

### **Influence on the Efficiency of Steel Manufacture**

The steel manufacturers can profit by the metallurgy of the CAB-Process to increase the efficiency and to reduce costs. In connection with the CAB-Process also the introduction of the ladle metallurgy must be considered which had been improved by Thyssen Niederrhein AG.

The most important characteristics of the procedure, called TN-Process, are specified as follows:

1. Displacement of the desulphurization of fully killed melts from the melting aggregate into the ladle.
2. The dissolved oxygen in the steel is reduced only in the ladle. Due to this fact, no refining is necessary in the electric furnace.
3. The deoxidation of the melt by alkaline earth in the ladle leads to a favorable inclusion formation. The application of expensive alloys and special deoxidation methods – for example the vacuum treatment – to obtain an excellent degree of purity is not necessary. Only in cases where  $H_2$  in steel has to be reduced, a vacuum plant is required for the CAB-Process.
4. For the CAB-Process covered ladles with basic lining are used which are also provided with FLO-CON-slide gates. This combination allows a short-time heat circulation of the ladles at 700°C minimum. The heat circulation and special lining technique ensure a life of the dolomite lined ladles of approx. 40 – 45 casts without intermediate repair.
5. Due to the heat circulation alloys up to 5 % can be added to the ladle. The recovery of oxidizable alloys, like Mn, Si, Cr, after CAB-Treatment is about 100 %. The addition of alloys with affinity to oxygen, for example Zr, Ti etc., is carried out by special method. The yield amounts to approx. 75 %.
6. The attainment of the nominal value of the steel analysis is possible with a high degree of certainty by using a basically lined ladle for the CAB-Treatment. An increase of the nitrogen content of the steel is achieved by adding calcium-cyanide which is quite advantageous with regard to costs. The charged nitrogen is stoichiometrically absorbed by the steel.
7. The high degree of purity of the steel obtained by the CAB-Process increases the casting properties of steel also at lower steel temperatures. This is a very important factor when continuous casting is effected.

6. Die Einstellung der Stahlanalyse auf ihren Sollwert ist mit größter Sicherheit in der basischen Pfanne in Verbindung mit dem CAB-Verfahren gewährleistet. Eine geforderte Aufstickung des Stahles erfolgt mittels Einsatz des kostengünstigen Kalkstickstoffes. Der eingebrachte Stickstoff wird stöchiometrisch vom Stahl aufgenommen.
7. Der mit dem CAB-Verfahren verbundene hohe Reinheitsgrad des Stahles fördert die Vergießbarkeit des Stahles auch bei niedrigeren Stahltemperaturen. Dies ist im Hinblick auf den Strangguß von besonderer Bedeutung.
8. Die für jede Stahlqualität festgelegte Abstichtemperatur wird von einem Rechner ermittelt, dem die wichtigsten Einflußfaktoren eingespeichert sind. Hierzu gehören der Wärmeinhalt des Pfannenfutters, Menge an Legierungsstoffen, Menge eingeblasener Feststoffe und die vorgeschriebene Gießstrahltemperatur. Mit dem Einsatz des Rechners konnte eine höhere Sicherheit bei der Einstellung der Gießstrahltemperatur erreicht werden. Die Temperatur liegt in einem Streuband von  $\pm 7^\circ\text{C}$ . Der Temperaturabfall über den Gießverlauf beträgt infolge der gut vorgewärmten Pfanne nur etwa  $5^\circ\text{C}$  bei 120 t Stahlgewicht.
9. Bei der Errschmelzung von Bleiautomatenstahl wird Bleipulver oder Bleisulfid in die Schmelze eingeblasen. Das Blei geht über die Dampfphase in Lösung und bleibt dadurch im Stahl bis zur Erstarrung gleichmäßig verteilt. Die üblicherweise im unteren Teil des Blockes auftretende Bleizeiligkeit wird vermieden. In Abb. 9 sind Bleiabzüge am Knüppel links mit Bleizeilen bei normaler Bleilegierung und rechts ohne Bleizeilen durch Einblasen des Bleies in der Schmelze wiedergegeben.
8. The tapping temperature determined for each steel quality is calculated by a computer which has been stored with the most important influence parameters, for example heat content of the ladle lining, quantity of alloying addition and injected pulverized solid particles as well as the required temperature of the casting stream. By means of the computer it was possible to reach a higher certainty for the temperature of the casting stream. The temperature was found in a scatter band of  $\pm 7^\circ\text{C}$ . The temperature fall during casting amounts only to about  $5^\circ\text{C}$  for 120 t steel, due to the well preheated ladle.
9. For melting leaded free-cutting steel lead powder or lead-sulphide is injected into the melt. The lead is dissolved in the vapor phase and remains uniformly distributed in the steel until solidification takes place. The lead banding usually to be expected in the lower part of the ingot does not occur. Fig. 9 shows lead prints of the billet. The left part contains lead banding for conventional lead alloy and the right part is free from lead banding by injecting lead into the melt.

#### Influence by the CAB-Process on the Properties of Steel

In the beginning of this report Tab. 1, pointed out the influence of sulphide and oxide inclusions on certain steel properties.

By applying the CAB-Process it is possible to meet largely these metallurgical requirements. The different effects on the mechanical properties and the possibilities to improve the rolling efficiency are specified in the following. The most important influence on the material consists in the lowering of the anisotropy and lamellar tearing.

On Fig. 10 the toughness values of non-treated (right side) and CAB-treated melts are represented at different testing temperatures. The upper shelf of the notch toughness increases considerably after CAB-Treatment. The results obtained for transverse and test specimens in through thickness direction approach the values of the longitudinal direction.

The reduction of area gives further evidence of the good plasticity of the material. On Fig. 11 the values of the reduction of area of non-treated melts (right side) and CAB-treated melts (left side) are plotted in their relative frequency. For the 50%-value the reduction of area decreases from 65 % measured at the longitudinal specimen, over 55 % for the transverse specimen to 10 % in through thickness direction of the plate. In comparison with it, the right part of the figure shows the close approximation of the curves after CAB-Treatment, that is to say the anisotropy is almost eliminated. For the last years one has been profiting from these characteristics to realize a more efficient procedure when manufacturing steel plate products.

#### Einfluß des CAB-Verfahrens auf die Eigenschaften des Werkstoffes

Zu Beginn des Vortrages wurde in Tabelle 1 auf den Einfluß der sulfidischen und oxidischen Einschlüsse auf bestimmte Eigenschaften des Werkstoffes Stahl hingewiesen.

Mit dem Einsatz des CAB-Verfahrens können diese metallurgischen Forderungen weitgehendst erfüllt werden. Die verschiedenartigen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und die Nutzung zur Verbesserung der Walzleistung werden im folgenden dargelegt. Die wichtigsten Einflüsse auf den Werkstoff sind die Herabsetzung der Anisotropie und des Lamellar tearing.

In Abb. 10 sind die Zähigkeitseigenschaften von unbehandelten (rechtes Bild) und CAB-behandelten Schmelzen (linkes Bild) bei verschiedenen Prüftemperaturen dargestellt. Die Hochlage der Kerbschlagzähigkeit steigt nach der CAB-Behandlung stark an. Die an Quer- und Senkrechtproben gemessenen Werte nähern sich dabei den Werten der Längsrichtung an.

Probenahme in Sampling		Walzrichtung longitudinal	Querrichtung transverse	in Blechdickenrichtung trough thickness direction
Streckgrenze	N/mm <sup>2</sup>	426	439	x 423 S 4,3
Yield point in	N/mm <sup>2</sup>			
Zugfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	602	619	x 588 S 5,8
Tensile strength in	N/mm <sup>2</sup>			
Brucheinschnürung	%	77	74	x 74 S 1,9
Reduction of area in	%			

Probenahme in Sampling		Walzrichtung longitudinal	Querrichtung transverse	in Blechdickenrichtung trough thickness direction
Streckgrenze	N/mm <sup>2</sup>	396	402	x 384 S 7,2
Yield point in	N/mm <sup>2</sup>			
Zugfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	624	628	x 561 S 16,0
Tensile strength in	N/mm <sup>2</sup>			
Brucheinschnürung	%	64	50	x 9 S 2,3
Reduction of area in	%			

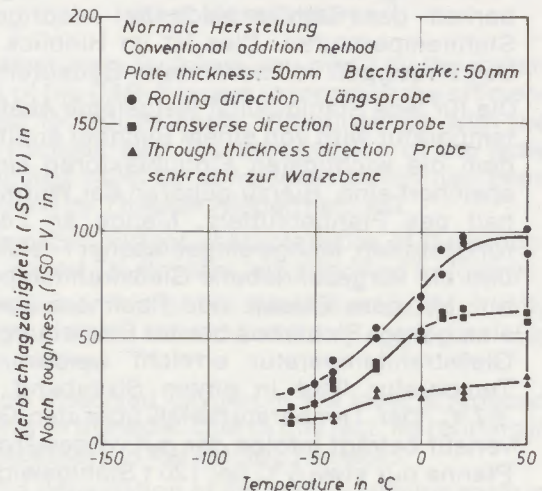
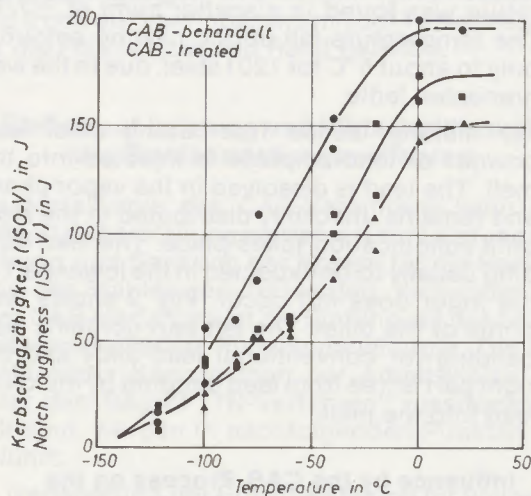


Abb./Fig. 10

Stahl FG 36 (ASTM - A 516 Gr. 70) Kerbschlagfestigkeit (ISO-V Kerbe) in J, CAB-behandelt und nicht CAB-behandelt  
Steel Grade FG 36 (appr. ASTM - A 516 Gr. 70) Notch toughness (ISO-V specimen) in J, CAB-treated and not CAB-treated

Eine weitere Aussage über das gute Verformungsvermögen des Werkstoffes gibt die Brucheinschnürung. In Abb. 11 sind Werte der Brucheinschnürung von unbehandelten (rechts) und CAB-Schmelzen (links) in ihrer relativen Häufigkeit aufgetragen. Der 50-%-Wert der Brucheinschnürung unbehauelter Schmelzen fällt dabei von 65 %, gemessen an der Längsprobe über 55 % für die Querprobe auf 10 % senkrecht zur Blechebene ab. Dagegen zeigt das rechte Teilbild, wie nach einer CAB-Behandlung die Kurvenzüge dicht beieinander liegen, d. h. die Anisotropie nahezu aufgehoben wird. Diese Eigenschaften werden seit einigen Jahren für eine wirtschaftlichere Arbeitsweise bei der Herstellung von Blecherzeugnissen genutzt.

Bei der Walzung von Warmband erfolgt die Verformung ausschließlich in Blockachse, also einachsrig. Die Folge ist eine ausgesprochene Anisotropie, die dazu führt, daß bei hochwertigen Produkten, wie zum Beispiel Kesselblechen, die Fertigung über Warmband mit konventionellem Stahl nicht möglich ist. Das gleiche gilt für hochfeste Kaltpreßteile, bei denen die langgestreckten Einschlüsse das rißfreie Abkanten erschweren. Auch in diesen Fällen kann durch Einsatz des CAB-Verfahrens die Querzähigkeit so gesteigert werden, daß diese kostengünstigste Fertigung über Warmband auch für die Erzeugung so hochwertiger Produkte offensteht. Grobbleche mit erhöhten Anforderungen an die Querkerbschlagzähigkeit müssen mit ausgeglichenem Längs-/Quer-Walz-

During rolling of hot strips, deformation takes place merely in the ingot axis, i. e. uniaxially. As a result, anisotropy occurs which makes it impossible to manufacture high-quality products, for example boiler plates, from hot rolled strip of conventional steel. The same applies to high-strength cold dished parts, where long inclusions complicate flanging without crack formation. Also in these cases by means of the CAB-Process the transverse toughness can be increased to such a degree that this more economical manufacturing method over hot rolled strips can also be applied to high quality products. Heavy plates which have to meet severe requirements concerning the transverse notch toughness must be rolled with a well balanced ratio of longitudinal to transverse rolling, to obtain the mechanical properties also in the transverse direction. This means that for example highly stressed large pipes can be fabricated with full performance provided the anisotropy of the used material has been almost eliminated by CAB-Treatment.

In the aforementioned cases it was necessary to adjust the toughness of the longitudinal direction to the transverse direction, not taking into account the fact that conventional steel presents its lowest plasticity at right angles to the rolling direction. As a result, failure of the material occurs therefore at considerably lower stresses.

The most usual testing of the lamellar tearing consists in determining the reduction of area of

verhältnis gewalzt werden, wenn die mechanischen Eigenschaften in Querrichtung erreicht werden sollen. So können zum Beispiel hochbeanspruchte Großrohre mit guter betrieblicher Sicherheit gefertigt werden, wenn bei dem hierfür eingesetzten Material die Anisotropie durch eine CAB-Behandlung weitgehendst aufgehoben ist.

In den eben genannten Beispielen galt es, die Zähigkeit in Längs- und Querrichtung einander anzugleichen. Hierbei konnte unberücksichtigt bleiben, daß das Verformungsvermögen bei konventionellem Stahl senkrecht zur Walzebene am geringsten ist. Folglich tritt Werkstoffversagen in diesen Fällen bereits bei wesentlich geringeren Spannungen auf.

tensile test specimens, cut at right angles to the plate. The risk of failure of structural members with low reduction of area in through thickness direction is known. Lamellar tearing occurs – according to investigations described in literature (16), (17) – more frequently if this value is lower than 15 %. However, lamellar tearing may also be found at values of 25 %. On the basis of this experience three material classes had been established (s. Tab. 2) for the new edition of „Stahl-Eisen-Lieferbedingungen“ to guarantee improved properties of the material at right angles to the product surface. In accordance with these „Stahl-Eisen-Lieferbedingungen“ the manufacturer guarantees mean values for the reduction of area

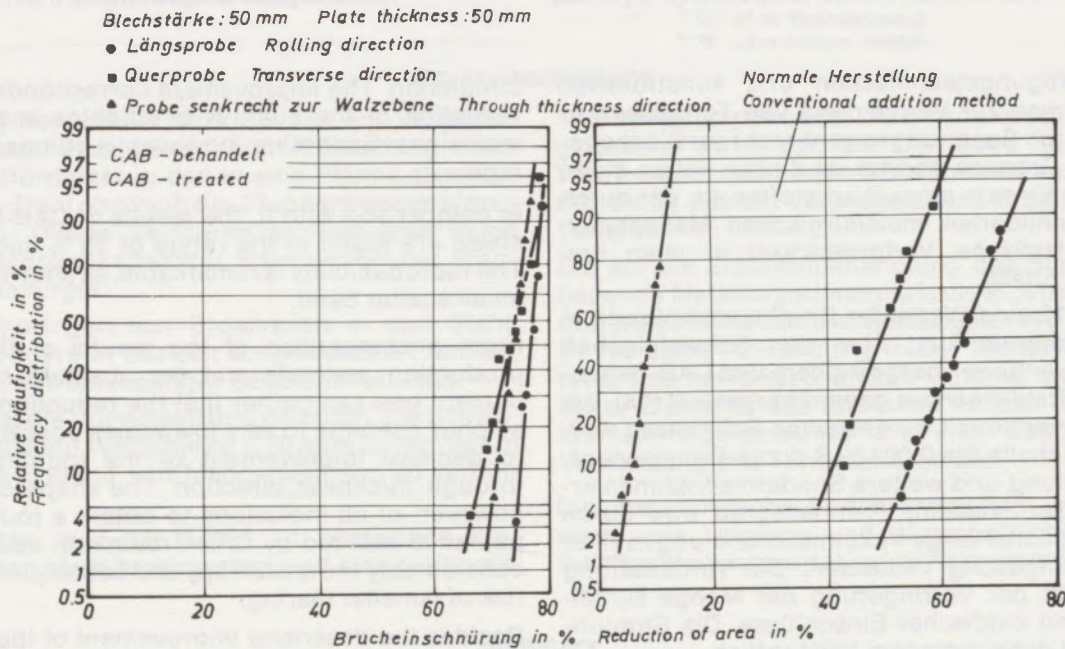


Abb./Fig. 11  
 Stahl FG 36 (ASTM-A 516 Gr. 70) Verformbarkeit in den verschiedenen Richtungen von Walzblechen  
 Steel Grade FG 36 (appr. ASTM-A 516 Gr. 70) Ductility in the different directions of rolled plates

Der gebräuchlichste Test auf Terrassenbruchanfälligkeit ist die Bestimmung der Brucheinschnürung an Zugproben, die senkrecht zur Blechoberfläche entnommen werden. Die Gefährdung von Bauteilen mit niedriger Einschnürung in Senkrechtichtung ist bekannt. Terrassenbrüche treten nach Untersuchung im Schrifttum am häufigsten auf, wenn dieser Wert unter 15 % liegt (16), (17). Aber auch bei 25 % ist er nicht völlig ausgeschlossen. Aus diesen Erfahrungen hat man in den neuen Stahl-Eisen-Lieferbedingungen für die Gewährleistung verbesserter Eigenschaften senkrecht zur Erzeugnisoberfläche drei Werkstoffklassen geschaffen (Tabelle 2). Danach werden von den Herstellern Mittelwerte der Brucheinschnürung von 15 %, 25 % und 35 % gewährleistet, wobei Mindestwerte von 10 %, 15 % und 25 % erreicht werden müssen.

of 15 %, 25 % and 35 %, the minimum values to be reached being of 10 %, 15 % and 25 %.

There exist limits to the production and construction measures to prevent lamellar tearing due to stresses in the through thickness direction of the plate. For these cases a material should be used which had obtained a high plasticity in all three axes by the described metallurgical treatment.

Fig. 12 shows a comparison of the values of the reduction of area in through thickness direction plotted against the sulphur content of conventionally produced and CAB-treated steels (18). For the conventionally produced melts sulphur contents up to 0.004 % are obtained by desulphurization of pig iron and other special methods and the oxidic degree of purity is improved by a vacuum treatment as long as possible in a degassing

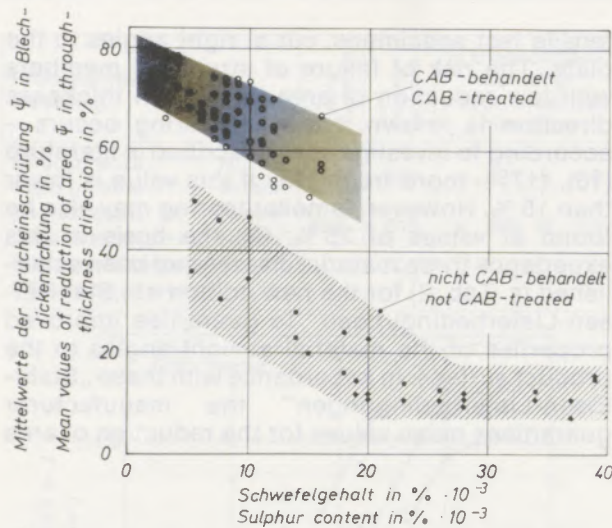


Abb./Fig. 12

Beziehung zwischen dem Schwefelgehalt und den Durchschnittswerten der Brucheinschnürung von Zugproben in der Blechdickenrichtung

Relation between the sulphur content and the mean values of reduction of area of tensile test specimens in through-thickness direction

Den fertigungstechnischen und konstruktiven Maßnahmen zur Vermeidung von Terrassenbrüchen durch Spannungen senkrecht zur Blechebene sind Grenzen gesetzt. In diesen Fällen bietet sich der Einsatz eines Werkstoffes an, der durch die geschilderten metallurgischen Maßnahmen hohe plastische Verformbarkeit in allen drei Ebenen zuläßt.

In Abb. 12 sind Werte der Brucheinschnürung in Blechdickenrichtung über den Schwefelgehalt von konventionell hergestelltem und CAB-behandeltem Stahl einander gegenübergestellt (18). Bei den konventionell hergestellten Schmelzen werden S-Gehalte bis 0,004 % S durch Roheisenschwefelung und weitere Sondermaßnahmen erreicht, der oxidische Reinheitsgrad wird durch eine möglichst lange Vakuumbehandlung in einer Umlaufentgasung verbessert. Die Verbesserung entspricht der Verringerung der Menge sulfidischer und oxidischer Einschlüsse. Die Streuungen sind dabei trotzdem beträchtlich.

Dagegen liegen die Ergebnisse der nach dem CAB-Verfahren behandelten Stähle mit mindestens 55 % deutlich darüber. Bemerkenswert ist auch die Sicherheit, mit der diese Eigenschaften erreicht werden, erkenntlich an dem kleinen Streubereich.

Vergleicht man die Ergebnisse beider Herstellarten und die absoluten Schwefelgehalte, so kann gefolgert werden, daß die Absenkung der Schwefelgehalte auf sehr niedrige Werte nicht die entscheidende Verbesserung der Zähigkeit in der Senkrecht-Richtung bringt. Erst die Einförmigkeit aller Einschlüsse in runde Form, wie sie beim CAB-Verfahren gewährleistet ist, vermindert entscheidend und sicher die Anisotropie und somit die Gefahr von Terrassenbrüchen.

Außer bei den dargestellten Verbesserungen der Werkstoffeigenschaften für Grobbleche, Röhren und Bandstahl hat sich das TN-Verfahren auch bei weiteren Anwendungsgebieten bewährt.

Untersuchungen bei schweren Schmiedeblocken haben gezeigt, daß durch die stark verminderte Schwefel- und Sauerstoffseigerung die Kerb-

circulation. The improvement corresponds to the reduction of the quantity of sulphide and oxide inclusions. Scattering, however, is comparatively high.

In comparison with it, the results of CAB-treated steels are found in the range of 55 % minimum. The reproducibility is remarkable, as shown by the small scatter band.

From a comparison of the results of the two production methods and the absolute sulphur content one can gather that the reduction of the sulphur contents to very low values does not lead to decisive improvement of the toughness in through thickness direction. The shape control, however, of all inclusions to obtain a round appearance realized by CAB-Treatment, decreases considerably the anisotropy and consequently the risk of lamellar tearing.

Besides the described improvement of the material properties for heavy plates, pipes and strip steel, the CAB-Process could be used successfully for other fields of application.

Tabelle 2

Spezifikation für Proben in Blechdickenrichtung gemäß Stahl-Eisen-Lieferbedingungen 096-74

Specification for through thickness direction according to Stahl-Eisen-Lieferbedingungen 096-74

Klassifikation Classification	Brucheinschnürung* in % Reduction of area* in %	
	Mittelwerte Average value	Mindestwerte Minimum value
1	15	10
2	25	15
3	35	25

\* 3 Runde Zugproben in Blechdickenrichtung mit  $d_0 \geq 4$  mm und  $L_v \geq 1,5 \cdot d_0$

\* 3 Round tensile test specimens in through thickness direction with  $d_0 \geq 4$  mm and  $L_v \geq 1,5 \cdot d_0$

schlagwerte zwischen Rand und Kern der Blöcke praktisch nicht voneinander abweichen und fast doppelt so hoch liegen wie bei Vergleichsblöcken. Die Vermeidung von Tonerdenestern, von langgestreckten und großen Einschlüssen, fördert ganz erheblich die Polierfähigkeit von Stahl. Von wirtschaftlicher Bedeutung ist dies unter anderem bei der Herstellung von Walzen für Papiermaschinen und Kunststoffpressen.

Mit dem Bericht ist ein metallurgisches Verfahren vorgestellt, das dazu beiträgt, die werkstofftechnologischen Eigenschaften des Stahles zu verbessern, und das Möglichkeiten eröffnet, die Leistung und Wirtschaftlichkeit der Stahlherstellungsverfahren günstig zu beeinflussen.

Tests carried out with heavy blooms revealed that due to the largely reduced sulphur and oxygen segregations the notch toughness values show only a negligible difference between the surface zone and the centre and are nearly twice as high as comparative blooms. The fact that clusters of alumina and long, big inclusions can be avoided leads to appreciably better polishing properties of the steel. This possibility is of economic importance for the fabrication of rolls for paper making machines and presses to treat plastics.

This report introduced a metallurgical process which contributes to improve the characteristics regarding material technology and which offers possibilities to increase the performance and efficiency of methods of steel manufacture.

### Zusammenfassung

Die Thyssen Niederrhein AG hat ein Verfahren entwickelt, Erdalkalien unter Anwendung eines Feststoffförderers in den in eine Pfanne abgestochenen Stahl oberhalb des Pfannenbodens einzubringen. Dieses Verfahren eröffnet eine Reihe neuer Möglichkeiten zur Erweiterung der Pfannenmetallurgie.

Das Einbringen von Erdalkalien in den Stahl, insbesondere in basisch ausgekleidete Pfannen, führt zu extrem niedriger Sauerstoffaktivität.

Damit ist die Voraussetzung gegeben, die Schwefelgehalte auf Werte bis zu  $\leq 20$  ppm zu verringern und die Bildung von Mangansulfiden zu verhindern.

Weiterhin wird der Anteil an oxidischen Einschlüssen stark herabgesetzt und eine gleichmä-

ßige Verteilung erreicht. Die Einschlüsse liegen in globularer Form vor, die sich auch nach dem Warmwalzen nicht ändert. Die Zusammensetzung der Oxide besteht vorwiegend aus Erdalkali und Tonerde.

Die auf die Erdalkalibehandlung des Stahls aufbauende Metallurgie beeinflusst die Eigenschaften des Werkstoffes Stahl in vielfältigster Weise positiv für seine Anwendung in der Weiterverarbeitung. Das hervorstechendste Merkmal so behandelter Stähle ist das Erreichen nahezu isotroper Werkstoffeigenschaften und eine weitgehende Vermeidung des Terrassenbruches.

Die metallurgische Verfahrenstechnik gibt Hinweise, die Leistung und Wirtschaftlichkeit der Stahlherstellungsverfahren zu verbessern.

### Summary

At Thyssen Niederrhein AG a process has been developed to inject alkali earths by using a conveyor for solids into the steel tapped into a ladle above the bottom of the ladle. This process offers a series of new possibilities to expand ladle metallurgy.

Injecting alkali earths into steel, especially in basic-lined ladles, is leading to extremely low oxygen activity. This makes it possible to reduce sulfur contents to values at  $\leq 20$  ppm and to prevent formation of manganese sulfides.

Also, the proportion of oxidic inclusions is greatly reduced and equal distribution is attained. Inclusions are present in globular shape that does not

change during hot rolling. The oxides are predominantly composed of alkali earths and alumina.

The metallurgy based on alkali-earth treatment of the steel is positively influencing this material in many ways for its further processing. The most outstanding characteristic of steels treated in this way is the reaching of nearly isotropic material properties and almost avoiding the terrace-fracturing.

The metallurgical process technique indicates improvements of the efficiency and economy of steel manufacturing processes.

(English by the author)

### Résumé

La Thyssen Niederrhein AG a mis au point un procédé permettant d'introduire des alcalino-terreux sur le fond d'une poche contenant de l'acier, en utilisant un porteur de matière solide. Ce procédé laisse entrevoir un certain nombre de nouvelles possibilités pour le développement de la métallurgie en poche.

L'introduction d'alcalino-terreux dans l'acier, surtout si celui-ci se trouve dans une poche à revêtement basique, conduit à une activité de l'oxygène extrêmement faible.

On a ainsi les conditions nécessaires pour abaisser les teneurs en soufre à  $\leq 20$  ppm et pour éviter la formation de sulfures de manganèse.

La proportion d'inclusions d'oxydes est de plus fortement abaissée et on obtient une distribution régulière des inclusions. Celles-ci se présentent sous une forme globulaire qui ne varie pas même après laminage à chaud. La composition des oxydes comporte principalement des alcalino-terreux et de l'alumine.

La métallurgie basée sur le traitement de l'acier par les alcalino-terreux agit d'une manière favora-

ble et sous des aspects multiples sur les caractéristiques de l'acier en vue de ses transformations ultérieures. Le signe le plus distinctif des aciers ainsi traités est l'obtention de caractéristiques presque isotropes et la possibilité d'éviter le plus possible la fracture en terrasse.

Ce procédé offre des perspectives d'amélioration de la production et de la rentabilité dans le domaine de l'élaboration de l'acier.

#### Literaturverzeichnis

1. Kiessling, R., u. H. Nordberg: In: "Production and application of clean steels". London 1972 (ISI-Publ. No. 134) S. 179-185.
2. Wahlster, M., A. Choudhury u. L. Rohde: Berg- u. hüttenm. M. 115 (1970) S. 335-343.
3. Wahlster, M., H. Heimbach u. K. Forch: Stahl u. Eisen 89 (1969) S. 1037-1044.
4. Arwidson, S.: Scand. J. Metallurg. 1 (1972) S. 167-170.
5. Wester, J.-A.: Jernkont. Ann. 156 (1972) S. 93-116.
6. Brazzoduro, L.: Boll. Tecn. Finsider 311 (1973) S. 24-32.
7. Schneider, K.-G.: Kostengünstige Optimierung verschiedener möglicher Entschwefelungs- und Nachbehandlungsschritte bei der Erzeugung von Grobblech. Clausthal 1972 (Dr.-Ing. Diss. Techn. Univ. Clausthal).
8. Cisar, V.: Hutn. Listy 23 (1968) S. 774-780.
9. Grevillius, N. F., L.-E. Carlsson u. L. Hellner: Neue Hütte 16 (1971) S. 72-77.
10. Irving, R. R.: Iron Age 210 (1972) Nr. 5, S. 69-71.
11. Irving, R. R.: Iron Age 210 (1972) Nr. 15, S. 50-52.
12. Metal. Progr. 102 (1972) Nr. 5, S. 68-69.
13. Mullins, P. J.: Iron Age 210 (1972) Nr. 23, S. 87.
14. Rommerswinkel, H.-W.: Untersuchung zum Ablauf der Desoxydation und Entschwefelung beim Einblasen von Kalziumkarbid in Stahlschmelzen. Aachen 1973 (Dr.-Ing.-Diss. Techn. Hochschule Aachen).
15. Knop, K., H.-W. Rommerswinkel, Archiv Eisenhüttenw. 45 (1974) S. 493-497.
16. Wold, G., T. Kristoffersen, I.I.W. Doc. IX - 865-873.
17. Farrar, I.C.M., B. U. Ginn, Dolby, R.E., I.I.W. Doc. IX - 890-974.
18. Pircher, H., Thyssen Offshore-Technik, Vortrag zur Hannover-Messe 1974.



DK 669.162.144 : 541.121

DEC D 761

# Gleichgewichte zwischen $\text{SiO}_2$ -gesättigten Schlacken des Systems $\text{FeO}_n\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ und phosphorhaltigen Eisenschmelzen bei 1600 °C

K. Koch, Clausthal-Zellerfeld, und G. Heinz, Düsseldorf

Mitteilung aus dem Institut  
für Eisenhüttenwesen der Technischen Universität Clausthal

Versuchsdurchführung. Randsysteme zum Vierstoffsystem  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Entwurf des binären Systems  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Sättigungsflächen für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  im quaternären Raummodell. Phosphorgehalte in der Eisenphase unter diesen  $\text{SiO}_2$ -gesättigten Schlacken.

Arrangement of experiments. Marginal systems for the quaternary system  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Concept of the binary system  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Areas of saturation for  $\text{SiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  in the quaternary Space model. Phosphorus contents in the iron phase among these  $\text{SiO}_2$ -saturated slags.

Compte-rendu d'essais. Systèmes limites du système quaternaire  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Schéma du système binaire  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Aires de saturation pour  $\text{SiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le modèle quaternaire spatial. Teneurs en phosphore dans la phase ferreuse au-dessous de ces laitiers saturés de  $\text{SiO}_2$ .

Das Schlackenzustandsdiagramm  $\text{CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bei 1600 °C ist von Trömel, Fix und Koch (1) in einem Gesamtentwurf dargestellt worden. Danach kann das Zustandsdiagramm bei dieser Temperatur in zwei Bereiche unterteilt werden, die durch Räume homogener Schmelze voneinander getrennt sind. Der erste Bereich umfaßt die Mischungslücke und die Sättigungsgebiete der Silikophosphate, des Kalks, des Tetrakalziumphosphates und des Trikalziumsilikates. Zum zweiten Bereich gehören das Kieselsäuresättigungsgebiet und das wahrscheinlich angrenzende Gebiet der Sättigung an gasförmiger  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase.

Bisher sind Versuche nur im ersten Bereich dieses Zustandsdiagramms bei 1600 °C durchgeführt worden (2), (3). Aufgabe dieser Arbeit ist es nun, im zweiten Bereich den Entwurf der bei hohen Phosphorsäuregehalten abgebrochenen Sättigungsfläche der Kieselsäure (1), (2), (3) zu überprüfen sowie die gesamte Kieselsäuresättigungsfläche und die Sättigungsfläche der gasförmigen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase einschließlich der Sättigungslinien in den ternären Randsystemen durch Versuche festzulegen. Da bei der Untersuchung der Kieselsäuresättigungsfläche im Gleichgewicht mit Eisen gearbeitet wird, können die Phosphorgehalte unter diesen Schlacken ebenfalls bestimmt werden.

## Versuchsdurchführung

Bei den Versuchen stellte sehr reine Kieselsäure als Tiegelmaterial die sättigende Phase für die Schlacken dar. Diese Sättigungsschmelzen im Tammanofen sind in der Literatur (4), (5) schon ausführlich beschrieben worden. Beim größten Teil der Versuche waren sehr hohe Phosphorgehalte im Eisen zu erwarten. Da die Gleichgewichtswerte in keinem Fall allein durch Reduk-

tion der Phosphorsäure aus der Schlacke erreicht werden konnten, mußte jeweils zum Metall eine sehr reine Fe-P-Legierung (6) mit 26 % Phosphor hinzugegeben werden. Bei hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten in der Schlacke war es zur Vermeidung starker Verdampfungsverluste notwendig, Vorschlacken aus den Ausgangsmischungen bei möglichst niedrigen Temperaturen herzustellen. Die Haltezeiten der eigentlichen Versuche betragen in der Regel eine Stunde. Aus Sicherheitsgründen wurden Vergleichsversuche bei 1600 °C mit Haltezeiten bis zu 25 Stunden durchgeführt, da einige glasige Schlacken mikroskopisch nicht auf ihren Sättigungszustand hin überprüft werden konnten. Die dort erzielten Sättigungsgehalte decken sich aber gut mit denen der Vorversuche.

Zur Bestimmung der Sättigungslinien der gasförmigen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase mußten Platintiegel verwendet werden. Die Vorschlacken bestanden zu 80 % aus pulverförmigem Phosphorpentoxid p. a. Bei 1600 °C dampfte der Hauptteil der Phosphorsäure bis zu einem bestimmten Wert ab. Durch mehrmaliges Wiegen konnte festgestellt werden, daß dieser Wert, der den echt in Lösung verbleibenden Gehalt des Phosphorpentoxides wiedergab, schon nach etwa 10 min. erreicht wurde. Damit bot die Haltezeit von einer Stunde eine genügende Sicherheit, da in der restlichen Versuchszeit nur noch ein kaum merklicher Gewichtsverlust festzustellen war.

Eine ausführlichere Beschreibung der Versuchsdurchführung findet sich an anderer Stelle (7).

## Randsystem $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$

Die Kieselsäuresättigungslinie bei 1600 °C wurde in diesem System bereits früher von Fetters und Chipman (8) sowie Engell (9) bestimmt. Im Gegensatz zu diesen Untersuchun-

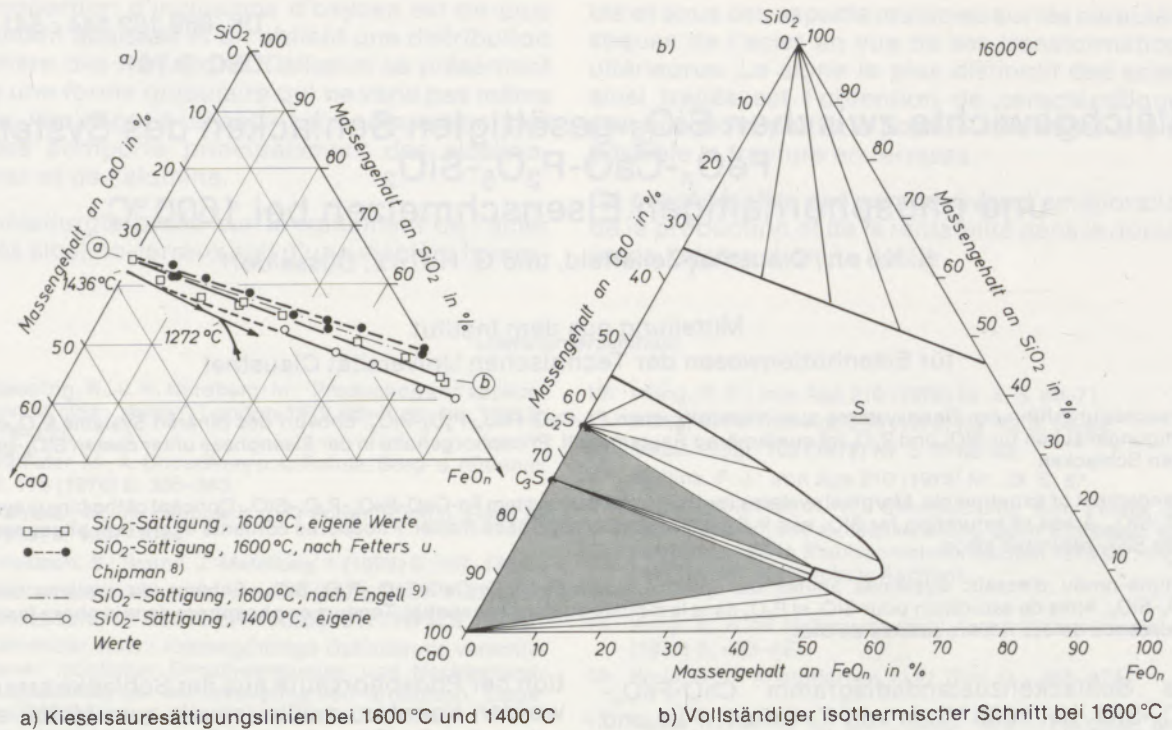


Abb. 1 a und b

Gleichgewichtslinien im System Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub>

gen ist nun bei den eigenen Versuchen mit einem sehr reinen Kieselsäuretiegel gearbeitet worden. Vergleicht man in Abb. 1 a die eigene Linie a-b mit den beiden eben genannten Sättigungslinien, so liegt die eigene bei den niedrigsten SiO<sub>2</sub>-Gehalten.

Ergänzt wird die Gleichgewichtslinie a-b bei 1600°C durch die Kieselsäuresättigungslinie bei 1400°C. Diese mündet in die von Osborn und Muan (10) beschriebene eutektische Rinne ein. Bei einem Temperaturunterschied von 200°C verlagert sich die Kieselsäuresättigungsfläche nur wenig zu niedrigeren SiO<sub>2</sub>-Gehalten. Dieser aufgezeigte Steilabfall der Kieselsäuresättigungsfläche stimmt mit einer anderen Untersuchung im binären System FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub> (FeO<sub>n</sub> = FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) überein (11), steht aber im Widerspruch zu älteren Angaben von Bowen und Schairer (12) sowie Körber, Oelsen, Dinkler und Kremer (13), die einen weitaus schwächeren Abfall der Fläche in diesem Temperaturbereich andeuten.

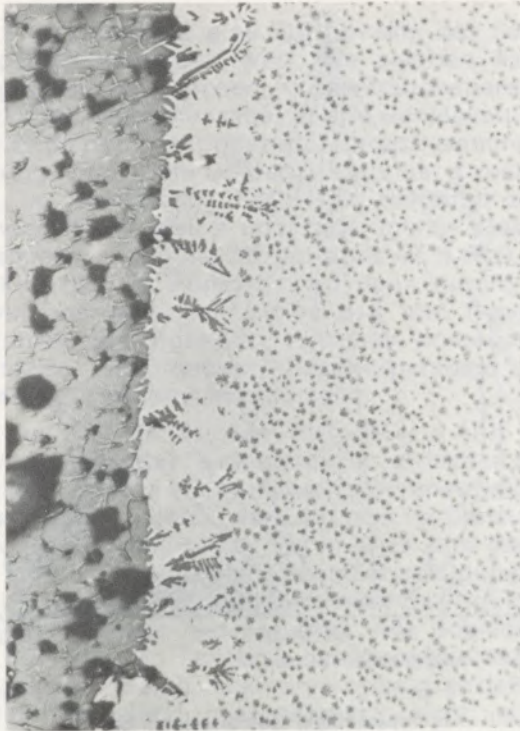
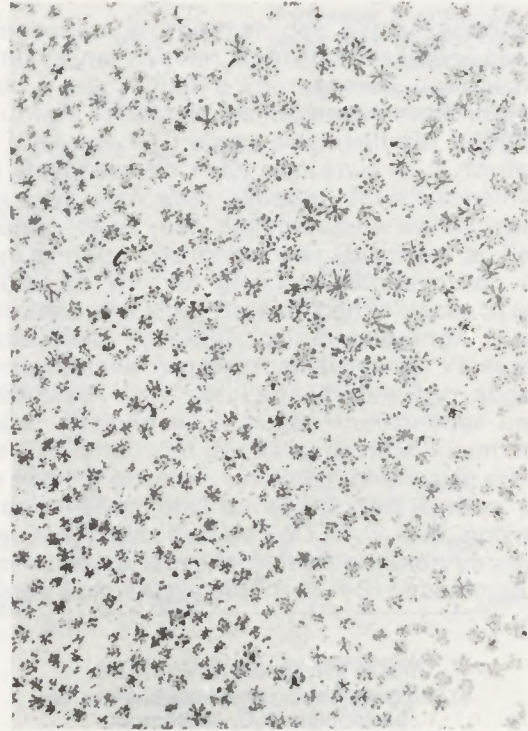
In Abb. 1 b ist nun der vollständige isothermische Schnitt des Systems Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub> für 1600°C zu sehen. Zusätzlich sind die Sättigungslinien des Dikalziumsilikats (C<sub>2</sub>S), des Trikalziumsilikats (C<sub>3</sub>S) und des Kalks aus dem Schrifttum (14) übernommen worden.

In Abb. 2 a und 2 b werden Gefüge kieselsäuregesättigter Schlacken dargestellt. Abb. 2 a zeigt größere, von der Tiegelwand aus gewachsene Kieselsäurekristalle und kleine, primär ausgeschiedene sternförmige Kieselsäurekristalle inmitten der Schlackenphase. Abb. 2 b gibt dagegen nur die Ausscheidungsform der etwas größer

ausgebildeten Kieselsäurekristalle wieder. Die sternförmige Ausscheidungsform der Kieselsäurekristalle ist beispielhaft für alle untersuchten kieselsäuregesättigten Schlacken, mit Ausnahme derjenigen, die glasig erstarrten.

### Randsystem CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>

In Abb. 3 a sind die Sättigungslinien b-c der Kieselsäure sowie d-e der gasförmigen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase zu sehen. Besonders auffallend zeigt sich die Kieselsäuresättigungslinie, die sich dem Grundsystem CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bis auf erstaunlich niedrige SiO<sub>2</sub>-Gehalte (~ 1,8%) nähert. Diese starke Annäherung wird durch Versuche im Sandtiegel sowohl von Trömel, Harkort und Hotop (15) bei 1680°C als auch von Engell und Schwerdtfeger (16) (Versuchsergebnisse nicht eingezeichnet) bei 1650°C bestätigt und deutet auf eine starke Tendenz zur Entmischung hin. In dem gestrichelt gezeichneten Teilstück der Linie b-c von etwa 35% CaO bis zu Punkt c konnten Schlacken wegen ihres glasigen Zustandes mikroskopisch nicht auf den Sättigungszustand überprüft werden. Bei der Abkühlung der Schlacken wurde die Kieselsäure nicht kristallin ausgeschieden. Da sich jedoch diese Versuchsergebnisse in das Gesamtbild des Kurvenzuges einfügen, darf geschlossen werden, daß es sich bei diesen Schmelzen um glasig erstarrte Schlacken handelt, die bei Versuchstemperatur wirklich an Kieselsäure gesättigt waren. Während der eigene Sättigungspunkt c einen sehr hohen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von etwa 44% aufweist, finden Tien und Hummel (17) im

a) Phasengrenze ( $\text{SiO}_2$ -Tiegel/Schlacke)

b) Bereich homogener Schlacke

Abb. 2 a und b

Schliffbilder kieselensäuregesättigter Schlacken  
des Systems  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ ,  $1600^\circ\text{C}$ .  
( $V = 200:1$ , ungeätzt.)

System  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bei  $1600^\circ\text{C}$  bereits bei 3,5 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  ein Gleichgewicht zwischen fester Kieselsäure und Schlacke. Auf diese stark gegensätzlichen Aussagen wird später noch ausführlicher eingegangen.

Da Phosphorpentoxid bei  $1600^\circ\text{C}$  in gasförmigem Zustand vorliegt, muß im System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  ein heterogenes Gebiet (Schmelze + Gasphase) bestehen. Dieses heterogene Gebiet wird durch die Begrenzungslinie d-e vom homogenen Schmelzgebiet abgetrennt. Es wurde versucht, die Linie d-e durch Verdampfungsversuche bei  $1600^\circ\text{C}$  ungefähr zu erfassen. Phosphorsäureeinwaagen von 80 % dampften im Randsystem  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  bis zum Punkt e (73 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und im Randsystem  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bis Punkt d (47,5 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ab. Der ebenfalls durch Verdampfungsversuche gefundene Anhaltspunkt im ternären Bereich des Systems deutet auf einen – unter dem Einfluß der Entmischungstendenz – leicht zur  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Ecke gebogenen Verlauf der Linie d-e hin. Die echte Gleichgewichtslinie wird sich wahrscheinlich zu höheren  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten hin verlagern. Bei den eigenen Verdampfungsversuchen ist es nämlich unmöglich, ein echtes Gleichgewicht zu erreichen, da bei Sättigung an Luft gearbeitet wird. Der Partialdruck der Phosphorsäure in der Luft wird ständig sehr klein gehalten. So kann selbst in der Schlacke schon in Lösung gegangene Phosphorsäure noch in begrenzten Mengen abrauchen.

Abb. 3 b gibt wieder einen Überblick über den gesamten isothermischen Schnitt des Systems  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bei  $1600^\circ\text{C}$ . Eingeschlossen sind jetzt noch die Gleichgewichtsverhältnisse in der kalkreichen Ecke des Schlackensystems (3). Die Silikophosphate mit den Endgliedern Dikalziumsilikat ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ ) und Trikalziumphosphat ( $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 = \text{C}_3\text{P}$ ) haben zwei Ausscheidungslinien. Die lange Ausscheidungslinie begrenzt den Bereich homogener Schlacke  $\text{S}_1$ . Die kurze Ausscheidungslinie schließt mit der Sättigungslinie des Tetrakalziumphosphats ( $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 = \text{C}_4\text{P}$ ) den homogenen Schlackenbereich  $\text{S}_2$  ein.

Der bereits angesprochene große Gegensatz in den Konzentrationen zwischen dem eigenen an Luft erreichten Kieselensäuresättigungswert und dem Gleichgewichtswert nach Tien und Hummel (17) machte einige klärende Versuche im System  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  notwendig. In den Abb. 4 a und 4 b werden die beiden Vorstellungen zum System  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  gegenübergestellt:

In Abb. 4 a des Teilsystems  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  nach Tien und Hummel (17), in Abb. 4 b ein eigener Entwurf des gesamten Systems  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ .

Die Schmelzen im linken Teilsystem  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  sind in einem verschlossenen Platinrohr, also bei hohem, von steigender Temperatur abhängigem Druck erschmolzen und anschlie-

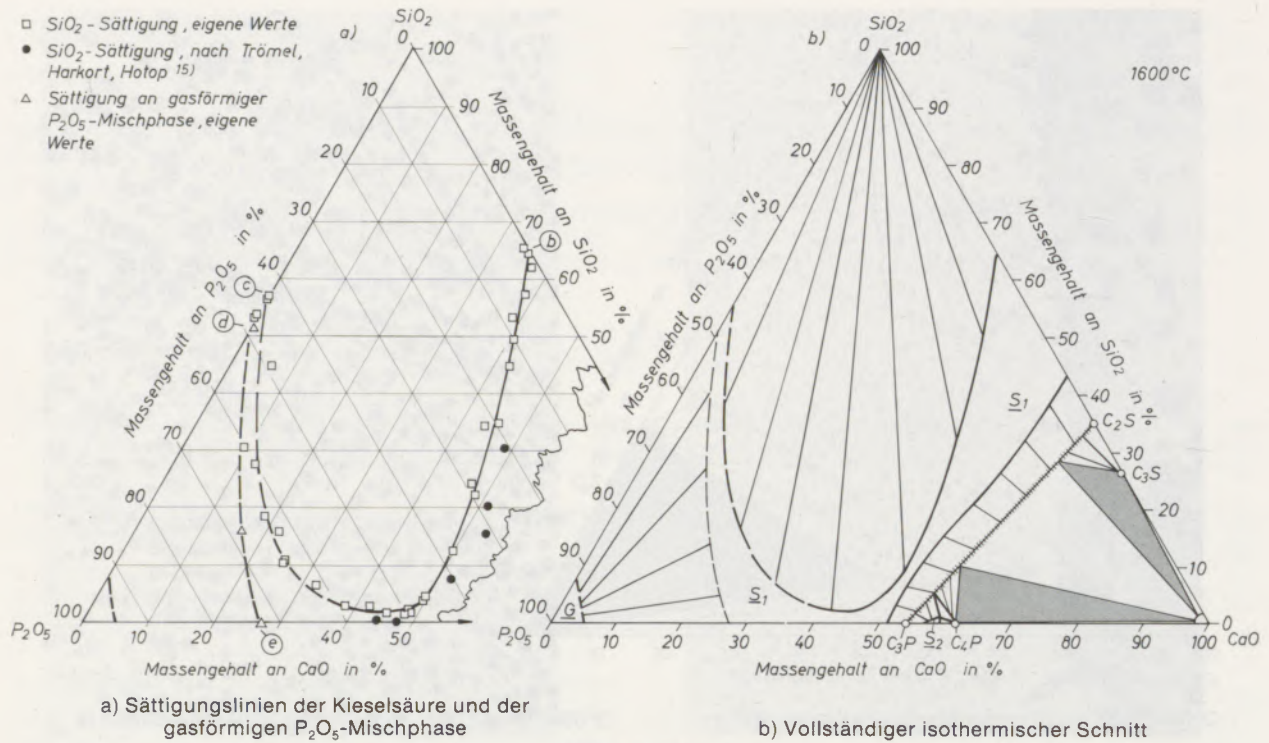


Abb. 3 a und b  
 Gleichgewichtslinien im System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$   
 bei  $1600^\circ\text{C}$

ßend abgeschreckt worden. Ein möglicher Druckeinfluß muß also bei jedem weiteren Vergleich zumindest in Erinnerung bleiben. Der dick gestrichelte Bereich von 9 bis 35 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  konnte mit Hilfe der Abschreckmethode nicht untersucht werden, da die Kristallisation zu langsam verlief. Die eingezeichneten eigenen Versuchsergebnisse lassen sich mit dieser Darstellung in keiner Weise in Einklang bringen.

Der eigene Entwurf in Abb. 4 b kann sich lediglich auf einige  $\text{SiO}_2$ -Sättigungsschmelzen, auf den Begrenzungspunkt der gasförmigen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase sowie auf Schrifttumsangaben (18), (19) über Schmelz- bzw. Siedepunkte von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  stützen. Im Gegensatz zu Tien und Hummel befindet sich die eigene, das heterogene Feld ( $\text{SiO}_2 + \text{Schmelze } S_2$ ) rechts begrenzende Kieselsäuresättigungslinie im Temperaturbereich von  $1460^\circ\text{C}$  bis  $1600^\circ\text{C}$  bei den sehr hohen Phosphorsäuregehalten von durchschnittlich 45 %. Um die Lage der Kieselsäuresättigungslinie zu überprüfen, wurden, entsprechend den Angaben von Tien und Hummel, sehr kleine  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte eingewogen. Die Schlacken zeigten dann durch ihr Aussehen – ungelöste weiße Teilchen waren in glasiger Schlacke eingebettet – das Vorhandensein eines breiten zweiphasigen Gebietes ( $\text{SiO}_2 + S_2$ ) an. Nach dem Teilsystem von Tien und Hummel hätten solche Schlacken aber schon eindeutig im homogenen Schmelzgebiet liegen müssen. Langsam steigende  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte in Versuchsschlacken führten bei der schon genannten Konzentration von durchschnittlich 45 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus dem heterogenen Bereich ( $\text{SiO}_2 + S_2$ ) ins homogene

Schmelzgebiet  $S_2$ . Die weit zu hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten vorgeschobene Lage der Sättigungslinie läßt ähnlich wie bei anderen Kieselsäure enthaltenden Zweistoffsystemen auf eine Mischungslücke ( $S_1 + S_2$ ) bei Temperaturen etwa oberhalb von  $1700^\circ\text{C}$  schließen. Auch noch nicht genau festgelegt ist die Temperatur für die Monotektikale, die das Feld ( $S_1 + S_2$ ) nach unten begrenzt. Aus all diesen Angaben folgen die übrigen Gleichgewichtsbeziehungen in erster Näherung. Da besonders die Verbindung  $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  aus dem Teilsystem nach Tien und Hummel zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1290^\circ\text{C}$  in das heterogene Gebiet ( $S_2 + G$ ) des eigenen Entwurfs hineinragen kann, ist zu vermuten, daß die eigene Sättigungslinie der gasförmigen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase bei Temperaturen unterhalb von  $1600^\circ\text{C}$  noch unterbrochen ist.

Eine endgültige Aussage über die Richtigkeit des eigenen Entwurfs kann aber erst gemacht werden, wenn dieser durch weitere Versuche überprüft und ergänzt worden ist.

#### Randsystem $\text{Fe-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Der in der Nähe der  $\text{FeO}_n$ -Ecke liegende Teil der Kieselsäuresättigungslinie a–g in Abb. 5 a ist bereits von Trömel und Schwerdtfeger (6) eingehend untersucht worden. In diesen Kurvenverläufen fügen sich die Ergebnisse der eigenen vergleichenden Versuche gut ein. Nach Trömel und Schwerdtfeger ist eine Verlängerung der Kurve über den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt von etwa 42 % in Punkt g hinaus nicht möglich, da wegen des Verdampfens

der Phosphorsäure eine Fortführung der Sättigungslinie verhindert wird. Die eigenen Sättigungsversuche in diesem Konzentrationsbereich bestätigen diese Aussage, da die Schlacken bis zum Ende der Reaktionszeit in ihrer Zusammensetzung immer dem Begrenzungspunkt g zustreben. Im Randsystem FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> berühren sich homogene Schmelze und heterogenes Gebiet (Gasphase + Schmelze) bei etwa 40 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Punkt f (20). In Punkt g wird dann durch die aufeinandertreffenden Linien a-g und f-g ein Dreiphasengleichgewicht zwischen homogener Schmelze, gasförmigem Phosphorpentoxid und fester Kieselsäure vorhanden sein.

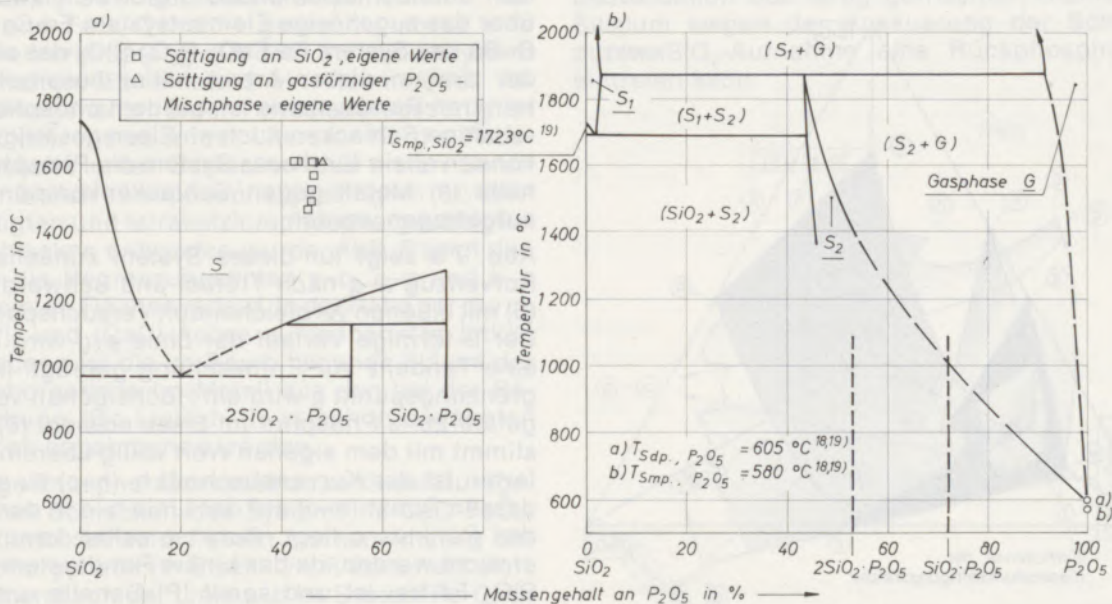
Wie aus dem Randsystem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> in Abb. 4 b hervorgeht, besteht wahrscheinlich zwischen den Punkten c und d ein homogenes Schmelzgebiet. Dieses Schmelzgebiet verjüngt sich im Dreistoffsystem keilförmig bis zu Punkt h. Es wird durch das zweite Teilstück der Kieselsäuresättigungslinie h-c und die Sättigungslinie der gasförmigen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase h-d begrenzt. Alle Schlacken auf dem zweiten Teilstück der Kieselsäuresättigungslinie h-c sind vollkommen glasig, so daß ihr Sättigungszustand mikroskopisch nicht nachweisbar ist. Demzufolge können die Lage, der Verlauf und die Länge der Linie h-c nur in einer gewissen Näherung wiedergegeben werden. Durch Punkt g wird aber vorgegeben, daß in jedem Fall Punkt h vorhanden sein muß.

Abb. 5 b enthält jetzt alle Gleichgewichtslinien für 1600 °C. Es fällt sofort auf, daß in diesem isothermischen Schnitt der Schlackenbereich S<sub>2</sub> wesentlich kleiner eingezeichnet worden ist als in Teilbild a, wo er durch Versuche in etwa abgegrenzt schien. Verantwortlich für diese notwendigen Änderungen sind die phasentheoretischen Gesetz-

mäßigkeiten. Würde man den Schlackenbereich S<sub>2</sub> mit seinem vollen Konzentrationsbereich bis Punkt h aus Teilbild a übernehmen, dann würde der untere Eckpunkt des rechten Konodendreieckes (SiO<sub>2</sub> + S<sub>2</sub> + G) eine Löslichkeit der homogenen Gasphase an FeO<sub>n</sub> von etwa 45 % fordern. Dies muß man aber als sehr unwahrscheinlich ansehen. Setzt man dagegen eine wahrscheinlichere geringe Löslichkeit der Gasphase an FeO<sub>n</sub> voraus, so wird in gleichem Sinne durch das Konodendreieck der Bereich der Schlacke S<sub>2</sub> zum Randsystem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> zurückgedrängt. Dieser offensichtliche Widerspruch zwischen Versuchsergebnissen und der Lage theoretisch abgesicherter Gleichgewichtslinien muß immer unter dem Gesichtspunkt der Versuchstechnik im offenen System gesehen und möglicherweise erklärt werden. Ferner muß daran erinnert werden, daß nicht überall das System FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> notwendigerweise ein quasiternäres Verhalten im zugehörigen Elementsystem Fe-O-P-Si haben muß.

### Schlackenvierstoffsystem Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>

Der schematisch räumliche Entwurf der Sättigungsflächen der Kieselsäure und der gasförmigen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase im Schlacken Zustandsdiagramm Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> ist in Abb. 6 zu sehen. Durch das vordere Randsystem Fe-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> blickt man zunächst auf die dreiecksförmige Sättigungsfläche e-f-g-h-d-e der gasförmigen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase. Hinter dieser Fläche liegt die Sättigungsfläche der Kieselsäure b-c-h-g-a-b, die sich von der Linie a-b bis nahe an das Grundsystem Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heranwölbt. Beide Flächen schneiden sich im Raum auf



a) Teilsystem SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Tien und Hummel (17)

b) Neuer eigener Entwurf (halbquantitativ)

Abb. 4 a und b  
System SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

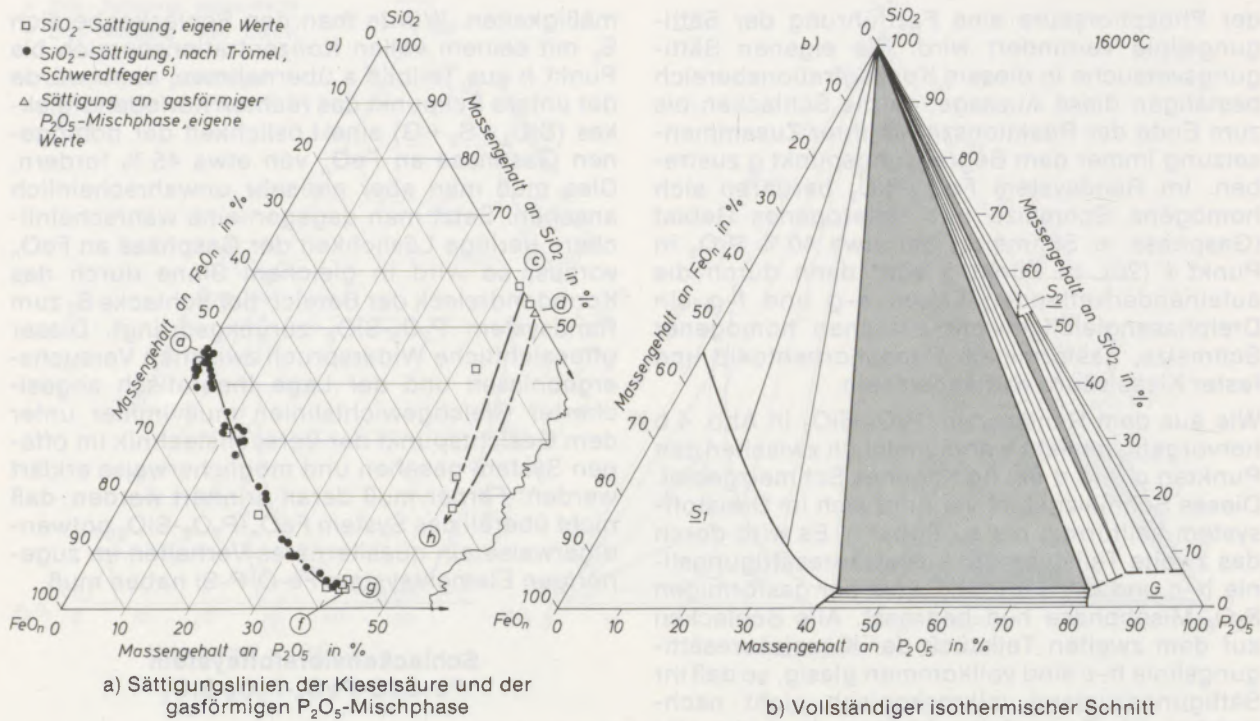


Abb. 5 a und b  
 Gleichgewichtslinien im System Fe-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> bei 1600°C

der Raumlinie g-h. Nicht dargestellt sind in diesem Entwurf die Mischungslücke, die Sättigungsflächen der Silikophosphate, des Kalks, des Tetraalkaliumphosphats und des Trialkaliumsilikates (1). Es fehlt weiter eine Fläche in der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ecke, die den homogenen Gasraum von dem heterogenen Gebiet (Schmelze + Gasphase) abtrennt.

**Phosphorgehalte im Eisen unter kieselensäuregesättigten Schlacken des Systems Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>**

In Abb. 7 a und 7 b sind die Phosphorgehalte im Metall in Abhängigkeit von den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- bzw. FeO<sub>n</sub>-Gehalten kieselensäuregesättigter Schlacken dargestellt. Eine solche Verknüpfung zwischen Metall- und Schlackenphase ergibt sich zwanglos über das zugehörige Elementsystem Fe-Ca-P-Si-O. Da das System Fe-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> das einzige der drei in dieser Arbeit näher besprochenen ternären Randsysteme ist, bei dem phosphorsäurehaltige Schlacken auch an Eisen gesättigt sind, können allein für dieses System die Phosphorgehalte im Metall gegen Schlackenkomponenten aufgetragen werden.

Abb. 7 a zeigt für dieses System zunächst den Kurvenzug a-g nach Trömel und Schwerdtfeger (6) mit eigenen vergleichenden Versuchspunkten. Der S-förmige Verlauf der Linie a-g wird durch eine Tendenz zur Entmischung geprägt. Im Begrenzungspunkt g wird ein Höchstgehalt von ungefähr 26 % Phosphor im Eisen erreicht (6). Dies stimmt mit dem eigenen Wert völlig überein. Weiterhin ist der Kurvenabschnitt h-(h-c) zu sehen, dessen Punkt (h-c) auf der Linie h-c in der Nähe des Punktes c liegt. Punkt c selbst kann nicht erreicht werden, da das binäre Randsystem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> Fe-frei ist und somit [P]-Gehalte unsinnig sind.

In Abb. 7 b sind die Phosphorgehalte im Metall nun gegen die FeO<sub>n</sub>-Gehalte der zugehörigen Schlacken aufgetragen. Zusätzlich zu den bereits

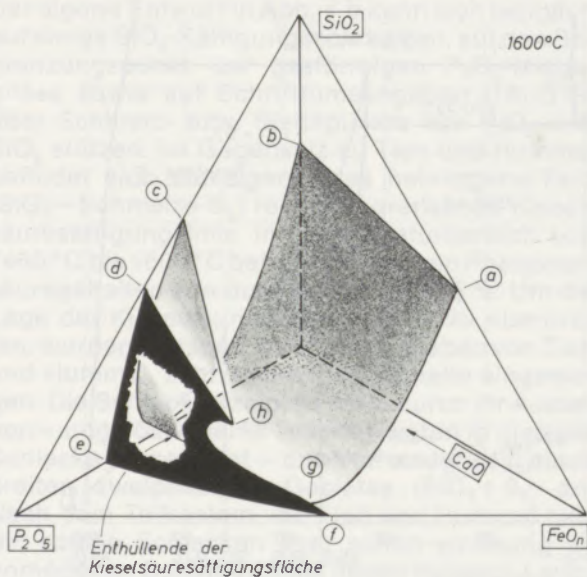


Abb. 6  
 Schematischer Entwurf der Sättigungsflächen der Kieselsäure und der gasförmigen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase im System Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (räuml. Darstellung)

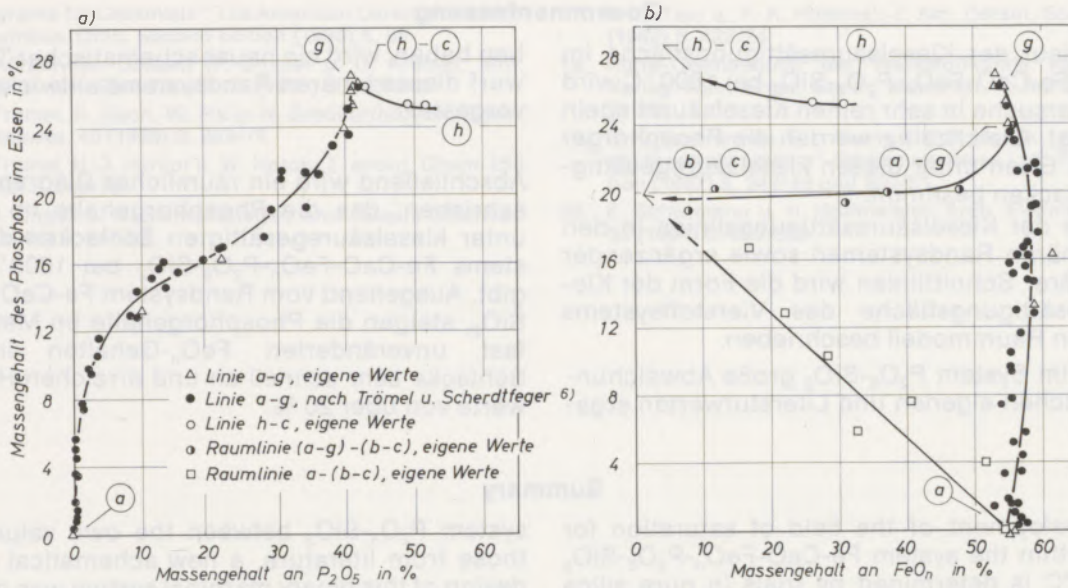


Abb. 7 a und b  
 Abhängigkeit der Phosphorgehalte im Eisen  
 von den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- bzw. FeO<sub>n</sub>-Gehalten  
 SiO<sub>2</sub>-gesättigter Schlacken im System Fe-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>  
 (Teilbild a) bzw. im System  
 Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (Teilbild b) bei 1600 °C

bei Abb. 7 a besprochenen beiden Linien sind zwei quaternäre Schnittlinien auf der SiO<sub>2</sub>-Sättigungsfläche berücksichtigt. Hervorzuheben ist für die Linie a-g, daß die Phosphorgehalte sehr stark ansteigen, ohne daß sich in den zugehörigen Schlacken die FeO<sub>n</sub>-Gehalte wesentlich ändern.

Bisher ist der Phosphorgehalt nur abhängig von jeweils einer der vier Schlackenkomponenten betrachtet worden. In Abb. 8 wird nun der Phosphorgehalt im Metall schematisch in Abhängigkeit von gleichzeitig zwei Schlackenkomponenten – hier CaO- und FeO<sub>n</sub>-Gehalt – gebracht, um so eine bessere Verknüpfung mit dem Schlackensystem zu schaffen. Es entsteht ein Raummodell für Phosphorgehalte unter kieselensäuregesättigten Schlacken, wie es in der Literatur für die Phosphorgehalte unter Schlacken des ersten Bereiches, nämlich silikophosphatgesättigten (3), kalkgesättigten und tetrakalziumphosphatgesättigten (2) Schlacken entworfen wurde. Abb. 8 zeigt den durch die Begrenzungslinien a-b, a-g und h-c bestimmten Flächenverlauf. In der Nähe der durch die [P]- und (CaO)-Achse aufgespannten linken Randebene ist die im Raum liegende Fläche der Phosphorgehalte im Metall aus den bei der Beschreibung der Linie h-(h-c) schon erwähnten Gründen abgebrochen worden.

Geringe Phosphorsäurezusätze zu kieselensäuregesättigten Schlacken des Systems Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub> bewirken sofort einen starken Anstieg der Phosphorgehalte im Eisen. Die Fläche hebt sich, ausgehend von der Linie a-b im System Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub>, steil nach oben bis etwa zur Raumlinie (a-g) - (b-c). Von dort ab verläuft die Fläche bei konstanten Phosphorgehalten im Metall von etwa 20 % entsprechend einem Plateau. In die ebene

Dachfläche ragt die Raumlinie g-h hinein, an der sich die Sättigungsflächen der Kieselsäure und der gasförmigen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase berühren.

Der Verlauf dieser [P]-Fläche erklärt für den Bereich der Stahlwerksmetallurgie die altbekannte Erfahrung, daß unter hochkieselensäurehaltigen Schlacken eine Eisenschmelze sehr schlecht entphosphort werden kann, wie es die Metallurgie des Bessemer-Verfahrens auch gezeigt hat. Ferner wird dadurch verständlich, daß nach einer Desoxidation des fertig gefrischten Stahles mit Silizium wegen der Ansäuerung der Schlacke durch SiO<sub>2</sub>-Aufnahme eine Rückphosphorung eintreten kann.

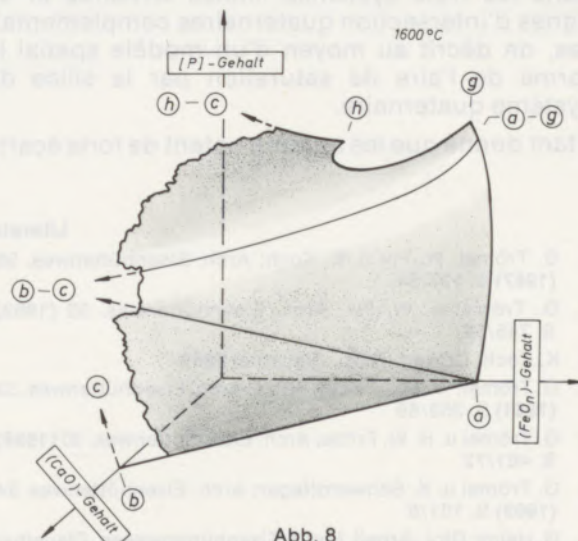


Abb. 8  
 Phosphorgehalte im Eisen unter SiO<sub>2</sub>-gesättigten Schlacken des Systems Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> bei 1600 °C. (Schematischer räumlicher Entwurf.)

### Zusammenfassung

Der Verlauf der Kieselsäuresättigungsfläche im System  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bei  $1600^\circ\text{C}$  wird durch Versuche in sehr reinen Kieselsäureriegeln festgelegt. Gleichzeitig werden die Phosphorgehalte im Eisen unter diesen kieselsäuregesättigten Schlacken bestimmt.

Mit Hilfe der Kieselsäuresättigungslinien in den drei ternären Randsystemen sowie ergänzender quaternärer Schnittlinien wird die Form der Kieselsäuresättigungsfläche des Vierstoffsystems durch ein Raummodell beschrieben.

Da sich im System  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  große Abweichungen zwischen eigenen und Literaturwerten erge-

ben haben, wird ein neuer schematischer Teilentwurf dieses binären Randsystems entwickelt und vorgestellt.

Abschließend wird ein räumliches Diagramm beschrieben, das die Phosphorgehalte im Metall unter kieselsäuregesättigten Schlacken des Systems  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bei  $1600^\circ\text{C}$  angibt. Ausgehend vom Randsystem  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ , steigen die Phosphorgehalte im Metall bei fast unveränderten  $\text{FeO}_n$ -Gehalten in der Schlacke sehr schnell an und erreichen Höchstwerte von über 20 %.

### Summary

The development of the field of saturation for silica within the system  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  at  $1600^\circ\text{C}$  is determined by trials in pure silica crucibles. Simultaneously, the phosphorus contents in the iron below these silica-saturated slags are determined.

By means of the silica saturation lines in the three ternary marginal systems and supplementary quaternary intersecting lines the shape of the silica-saturation area of the quaternary system is described by a space model.

Since there were considerable deviations in the

system  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  between the own values and those from literature, a new schematical partial design of this binary marginal system was developed and presented.

Finally, a space diagram is described, presenting the phosphorus contents in the metal below silica saturated slags of the system  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  at  $1600^\circ\text{C}$ . Beginning at the marginal system  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ , the phosphorus contents in the metal is rapidly increasing at practically unchanged  $\text{FeO}_n$ -contents in the slag reaching maximum values of over 20 per cent.

### Résumé

L'allure de l'aire de saturation par la silice dans le système  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  à  $1600^\circ\text{C}$  est déterminée au moyen d'essais dans des creusets en silice extrêmement pure. En même temps, on évalue les teneurs en phosphore dans le fer au-dessous de ces laitiers saturés de silice.

En se servant des lignes de saturation par la silice dans les trois systèmes limites ternaires et de lignes d'intersection quaternaires complémentaires, on décrit au moyen d'un modèle spatial la forme de l'aire de saturation par la silice du système quaternaire.

Etant donné que les auteurs notent de forts écarts

entre leurs propres résultats et ceux donnés par la littérature pour le système  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , ils proposent un nouveau schéma partiel de ce système limite binaire.

Pour terminer, on décrit un diagramme spatial, qui indique les teneurs en phosphore dans le métal au-dessous des laitiers saturés de silice du système  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  à  $1600^\circ\text{C}$ . En partant du système limite  $\text{Fe-CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ , les teneurs en phosphore croissent très rapidement dans le laitier et atteignent des valeurs maximales de plus de 20 %.

### Literaturverzeichnis

- G. Trömel, W. Fix u. K. Koch; Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967) S. 177/84
- G. Trömel u. W. Fix; Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962) S. 745/55
- K. Koch; Dr.-Ing.-Diss., Clausthal 1967
- G. Trömel, W. Fix u. H. W. Fritze; Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) S. 353/59
- G. Trömel u. H. W. Fritze; Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959) S. 461/72
- G. Trömel u. K. Schwerdtfeger; Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963) S. 101/8
- G. Heinz; Dipl.-Arbeit, Inst. f. Eisenhüttenwesen, Clausthal 1968
- K. L. Fetters u. J. Chipman; Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., Vol. 145 (1941) S. 95/112
- H.-J. Engell; Techn. Mitt. Krupp 24 (1966) S. 1/7
- E. F. Osborn u. A. Muan; „Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems“ American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr. Ceramic Foundation, (1960), Plate 7  
siehe auch:  
E. M. Levin, C. R. Robbins u. H. F. McMurdie; „Phase Diagrams for Ceramists“ The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, Second edition (1969) S. 204
- H. Schenck u. H. Wiesner; Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 1/11
- N. L. Bowen u. J. F. Schairer; Am. J. Sci., 5 th Ser., 24 (1932) S. 177/213  
siehe auch:  
E. M. Levin, C. R. Robbins u. H. F. McMurdie; „Phase





DK 621.746.047 : 621.746.66

## Die automatische Steuerung der Sprühkühlung von Stranggießmaschinen

K. A. Fekete, Stäfa, Schweiz

Die doppelte Aufgabe der Stranggießmaschine. Die Notwendigkeit der Sprühwasser-Steuerung. Kennzeichnung der Kühlintensität in der Stranggießmaschine. Vorzüge der gewählten Kennzeichnungsart. Beschreibung der Arbeitsweise einer durch einen Prozeßrechner gesteuerten Sprühkühlung. Das Verhalten des Sprühsystems bei großen Änderungen der Gießgeschwindigkeit. Zusätzliche Aufgaben des Rechners.

Double task of the continuous casting machine. Necessity of spray water control. Characterization of the cooling intensity in the continuous casting machine. Advantages of the characterization chosen. Description of the operating mode of spray cooling controlled by a process calculator. Behavior of the spraying system at big changes of the casting speed. Additional functions of the process calculator.

Le double but poursuivi par une installation de coulée continue. Nécessité d'une régulation de la pulvérisation d'eau. Expression de l'intensité de refroidissement dans l'installation de coulée continue. Avantages du mode d'expression choisi. Description du fonctionnement d'un système de refroidissement par pulvérisation commandé par un calculateur de processus. Comportement du système de pulvérisation au cours de fortes variations de la vitesse de coulée. Autres rôles du calculateur de processus.

Unter den vielen Vorzügen, welche das Stranggießen gegenüber dem Ingotgießen besitzt, ist eine die weitgehende Automatisierbarkeit. Diese ermöglicht nicht nur die Einsparung von Arbeitskräften, sondern ist auch bei der Sicherung der gleichmäßigen Qualität des Gießproduktes ein wichtiger Faktor.

Da die Hauptaufgabe einer Stranggießmaschine neben der Formgebung im richtigen Abkühlen des flüssigen Stahles besteht, kommt der Sprühkühlung und mit ihr auch ihrer automatischen Steuerung besondere Bedeutung zu.

Diese Aufgabe ist, wie wir sehen werden, derart rechenintensiv, daß sie nur von einem Prozeßrechner (nachfolgend Rechner genannt) bewältigt werden kann.

Die Notwendigkeit der Sprühwassersteuerung ist durch den Umstand bedingt, daß die Gießgeschwindigkeit einer Stranggießmaschine schon vom Prozeßablauf her (Abdecken des Badspiegels in der Kokille vor dem Ausfahren des Stranges), aber auch aus betrieblichen Gründen Schwankungen unterworfen ist, welche die entsprechende Anpassung der Intensität der Kühlung erfordern.

Bevor die Arbeitsweise einer automatischen Sprühwassersteuerung beschrieben wird, muß auf die Frage der Kennzeichnung der Kühlintensität in einer Stranggießmaschine eingegangen werden.

### Kennzeichnung der Kühlintensität der Sprühkühlung in einer Stranggießmaschine

Es wurde in der älteren Literatur und wird in der Praxis ab und zu auch heute noch die auf die Gewichtseinheit des Stranges bezogene Wassermenge  $G_s$  (z. B. in Liter Wasser/kg Stahl) benützt. Da diese Größe das Format des Stranges gänzlich ignoriert und außerdem auch über die Verteilung der Kühlwassermenge dem Strang entlang nichts auszusagen vermag, kann sie höchstens für grobe Überslagsrechnungen herangezogen werden.

Eine in der letzten Zeit immer häufiger verwendete und vom Format unabhängige Kenngröße stellt die spezifische Wassermenge  $V_s$  dar. Sie ist als die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit auf den Strang gesprühte Wassermenge (z. B. in lit./m<sup>2</sup>/min.) definiert. Da sich  $V_s$  entlang der Strangführung ändert, muß, zur ausreichenden Charakterisierung der Kühlintensität, auch noch ihr Verlauf angegeben werden.

Zu diesem Zweck ist es vorteilhaft, an Stelle des von der Kokillenunterkante aus gemessenen Abstandes das Alter der Strangelemente (Skizze eines Strangelementes in Abb. 1), d. h. die seit dem Austreten des Elementes aus der Kokille verflossene Zeit, als unabhängige Variable einzuführen.

Die so angegebene Verteilung der spezifischen Wassermenge  $\dot{V}_s = f(t)$ , nennen wir sie Kühlkurve (Abb. 2), ist nämlich von der Gießgeschwindigkeit unabhängig und so auch bedeutend allgemeiner.

Wegen ihrer Unabhängigkeit von Format und Gießgeschwindigkeit eignet sich die Kühlkurve vorzüglich als Steuerkurve einer Sprühwassersteuerung.

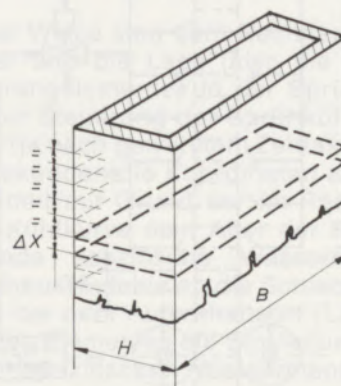


Abb. 1  
Aufteilung des Stranges in Strangelemente  
( $B \times H \times \Delta x$ )

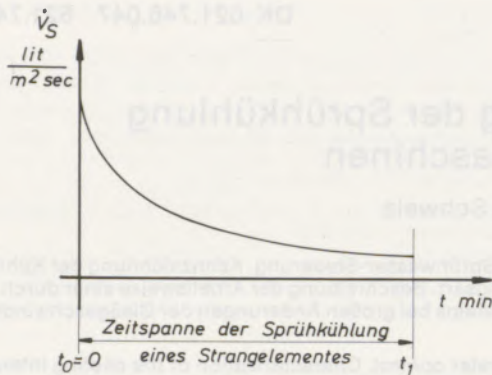


Abb. 2

Durch eine Kühlkurve angegebene Verteilung der spezifischen Wassermenge (Kühlintensität)

Sie charakterisiert die Kühlintensität in der Maschine auf für die Praxis geeignete Weise und gibt an, wie die aus der Kokille nacheinander austretenden Strangelemente beim Durchlaufen der Sprühstrecke zu kühlen sind. Dafür, daß sie unter allen Betriebsumständen tatsächlich so gekühlt werden, muß die Sprühwassersteuerung sorgen.

Die Kühlkurve erfaßt in der angegebenen Form die Verteilung der spezifischen Wassermenge über

die Strangbreite nicht. Das ist jedoch insofern von untergeordneter Bedeutung, da, falls die Beeinflussung der Kühlintensität über die Strangbreite überhaupt gewünscht wird, es die Praxis vorzieht, mit der Abstufung der Düsendrößen zu operieren, anstatt die Anlage mit einem zur Verwirklichung des Einbezugs der Strangbreite in die Sprühwassersteuerung notwendigen komplizierten und aufwendigen Rohrleitungssystem zu belasten.

Die zwischen der Kühlkurve und der t-Achse liegende Fläche (Abb. 2) ist mit derjenigen Wassermenge proportional, welche beim Durchlaufen der Kühlung insgesamt auf die Flächeneinheit des Stranges gesprüht wird. Sie beträgt

$$F = \int_0^{t_1} \dot{V}_s \cdot dt$$

Der Verlauf der Kühlkurve ist in erster Linie von der Qualität des zu gießenden Stahles abhängig, wird aber, in geringerem Ausmaß, auch vom Sprühwasserdruck und von der Gießtemperatur beeinflusst. Unter Umständen ist sie sogar auf der Innen- und Außenradiusseite des Stranges verschieden.

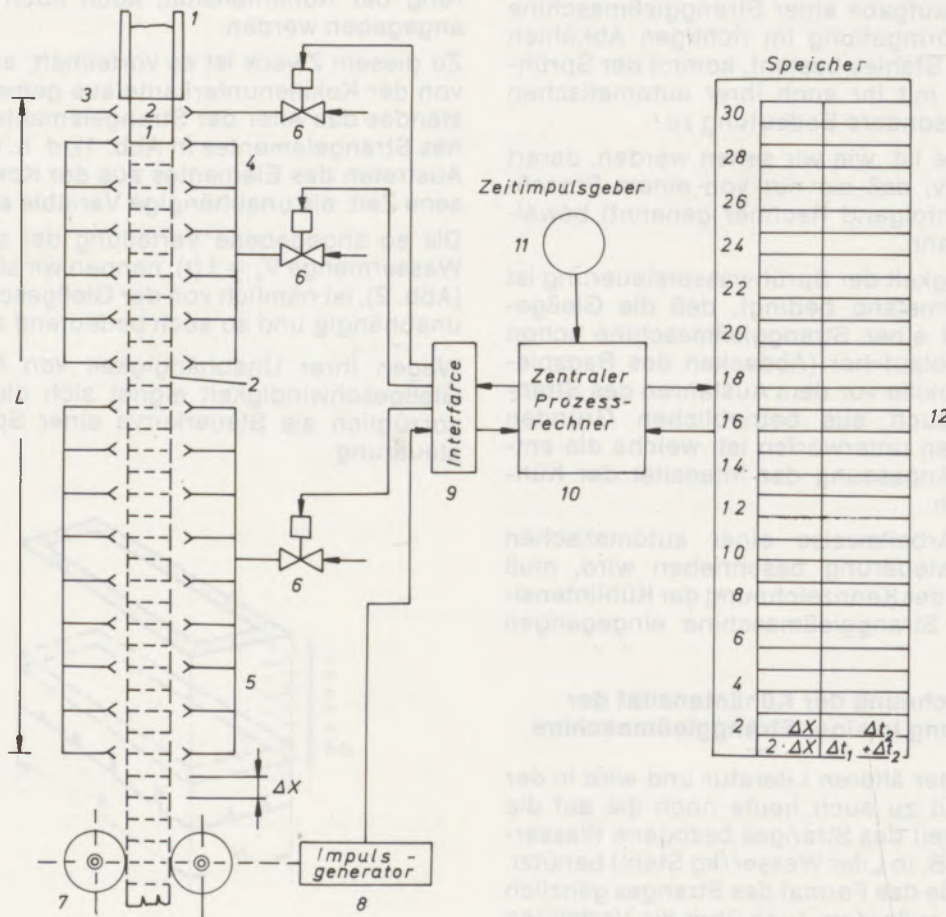


Abb. 3

Prinzipielle Skizze einer mit Prozeßrechner gesteuerten Sprühkühlung

Die Frage, wie die Kühlkurve, welche in Hinsicht auf die Vermeidung von Fehlerentstehung im und am Strang während des Gießens (und beim Biegen, wenn es sich um eine Bogenmaschine handelt) optimale Bedingungen schaffen soll, bestimmt werden kann, wird in dieser Arbeit nicht diskutiert.

Es sei noch bemerkt, daß es physikalisch richtiger wäre, anstatt der spezifischen Wassermenge die vom Strang pro Flächen- und Zeiteinheit abzuführende Wärmemenge in Funktion der Zeit anzugeben. Das scheidet jedoch gegenwärtig noch am Mangel an genügenden experimentell gut gesicherten Daten, welche den komplexen Zusammenhang zwischen Wärmeübergangszahl, spezifischer Wassermenge, Sprühwasserdruck, Tropfengröße, Impuls der Tropfen, Abstand Düse-Strang, Düsentyp usw. in ausreichendem Maß erfassen.

### Beschreibung der Arbeitsweise einer automatisch gesteuerten Sprühkühlung

Das Herz der Steuerung bildet ein Prozeßrechner. Das System, auf welches sich die nachfolgenden Ausführungen beziehen, ist in Abb. 3 dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung erkennt man die Kokille (1), den in Längenelemente eingeteilten Strang (2), die aus dem Sprühring (3) und aus zwei Zonen (4), (5) bestehende Sprühstrecke (L) mit den Rohrleitungen und Sprühdüsen, die mit Servomotor angetriebenen Schieber (6), das erste Treibrollenpaar (7) und einen mit einer der beiden Rollen verbundenen Impulsgeber (8).

Auf der rechten Seite stehen der Signalumwandler (Interface) (9), der zentrale Prozeßrechner (10) mit einem angeschlossenen Zeitimpulsgeber (11) und diejenigen, auf Abb. 3 mit Ordnungsnummern gekennzeichneten Speicherplätze (12) des Rechners, welche für die Speicherung der Zeit- und Längenkoordinaten der Strangelemente reserviert sind.

Die Strangelementlänge  $\Delta X$  wird so gewählt, daß sie eine ganzzahlige Mehrfache der Sprühstrecke L (bei Bogenanlagen die Bogenlänge zwischen der Kokillenunterkante und dem Ende der Sprühkühlung) beträgt. Die Anzahl der Strangelemente ergibt sich somit zu  $i = L/\Delta X$ .

Die für die Praxis sinnvollen Elementlängen liegen etwa im Bereich von  $\Delta X = 200 - 600$  mm.

Der Impulsgeber (8) ist so eingestellt, daß er bei jedem  $\Delta X$ -Längenzuwachs des Stranges ein Signal erzeugt. Diese Signale werden vom Rechner zur Bestimmung der Längenkoordinaten der Strangelemente benützt.

Der Zeitimpulsgeber (11), im Grunde genommen eine Uhr, generiert in regelmäßigen, durch die gewünschte Zeitauflösung bestimmten kurzen Zeitabständen ebenfalls Signale. Diese Signale werden jeweils zwischen zwei Signalen des Impulsgebers vom Rechner zusammengezählt und dienen zur Bestimmung der Zeitkoordinaten (Alter) der Strangelemente.

Angenommen, daß die Sprühstrecke  $L = 15$  m und die Strangelemente  $\Delta X = 0,5$  m lang ist, ferner, daß die Gießgeschwindigkeit  $v_c = 2,0$  m/min. beträgt, wird die Anzahl der Elemente  $i = 30$  und die Zeitspanne zwischen zwei Signalen des Impulsgebers 15 sec. betragen.

Wird beim Gießbeginn der Kaltstrang in Bewegung gesetzt, beginnt sich der Impulsgeber mit einer der Gießgeschwindigkeit direkt proportionalen Winkelgeschwindigkeit zu drehen. Sobald der Strang ein Element ( $\Delta X$ ) lang geworden ist, gibt der Impulsgeber ein Signal.

Nun wird als Längenkoordinate des sich jetzt gerade unterhalb der Kokille befindenden Strangelementes Nr. 1  $\Delta X$  und als Zeitkoordinate die der Anzahl der während des Längenzuwachses von  $\Delta X$  zusammengezählten Zeitimpulse entsprechende Zeit  $\Delta t_1$  gespeichert.

Im Laufe des Gießens nach einer Zeitspanne von  $\Delta t_2 \approx \Delta t_1$  wird der Strang wieder  $\Delta X$  länger, und der Impulsgeber gibt erneut ein Signal. Jetzt werden  $\Delta X$  und  $\Delta t_2$  zu den entsprechenden, sich bereits im Speicher befindenden Koordinaten des Elementes Nr. 1 addiert und als die Koordinaten sich jetzt gerade unterhalb der Kokille befindenden Elementes Nr. 2 gespeichert (Abb. 3).

Auf diese Weise werden die Längen- und Zeitkoordinaten aller bereits existierenden und auch der zum Strang neu hinzukommenden Elemente immer neu berechnet und gespeichert, bis die Speicherplätze aller Strangelemente (im gewählten Beispiel 30) belegt sind. Dann ist das Element Nr. 1 gerade am Ende der Sprühstrecke angelangt.

Von nun an findet vor der Speicherung der neuen Koordinaten der Strangelemente auch noch eine Verschiebung der Speicherinhalte statt, wobei die Koordinaten jedes Elementes auf den Speicherplatz mit der nächstkleineren Ordnungszahl (z. B. von Platz Nr. 12 auf Platz Nr. 11) übertragen werden. Diese Übertragung bewirkt, daß die Koordinaten des aus der Sprühstrecke austretenden Elementes aus dem Speicher verschwinden und der Speicherplatz Nr. 30 für die Koordinaten des aus der Kokille neu austretenden Elementes frei wird.

Auf diese Weise sind dem Rechner zu jeder Zeit das Alter und die Lage (also die Koordinaten) jedes Strangelementes in der Sprühstrecke bekannt. Zur Steuerung der Sprühkühlung ruft der Rechner (je nach gewähltem Zeittakt) etwa alle 10 bis 20 Sekunden die Koordinaten aller Elemente ab, ermittelt auf Grund der im Rechner gespeicherten Kühlkurve dem Alter der Elemente entsprechende spezifische Wassermengen und schickt Steuerbefehle an die Schieber (oder Ventile), um bei dem Aufenthaltsort (Längenkoordinate) jedes Elementes die Einstellung der „abgelesenen“ spezifischen Wassermenge zu bewirken.

Hier wurde stillschweigend angenommen, daß die Sprühwassermenge an jeder Stelle der Sprühstrecke individuell einstellbar ist. Das kann in der

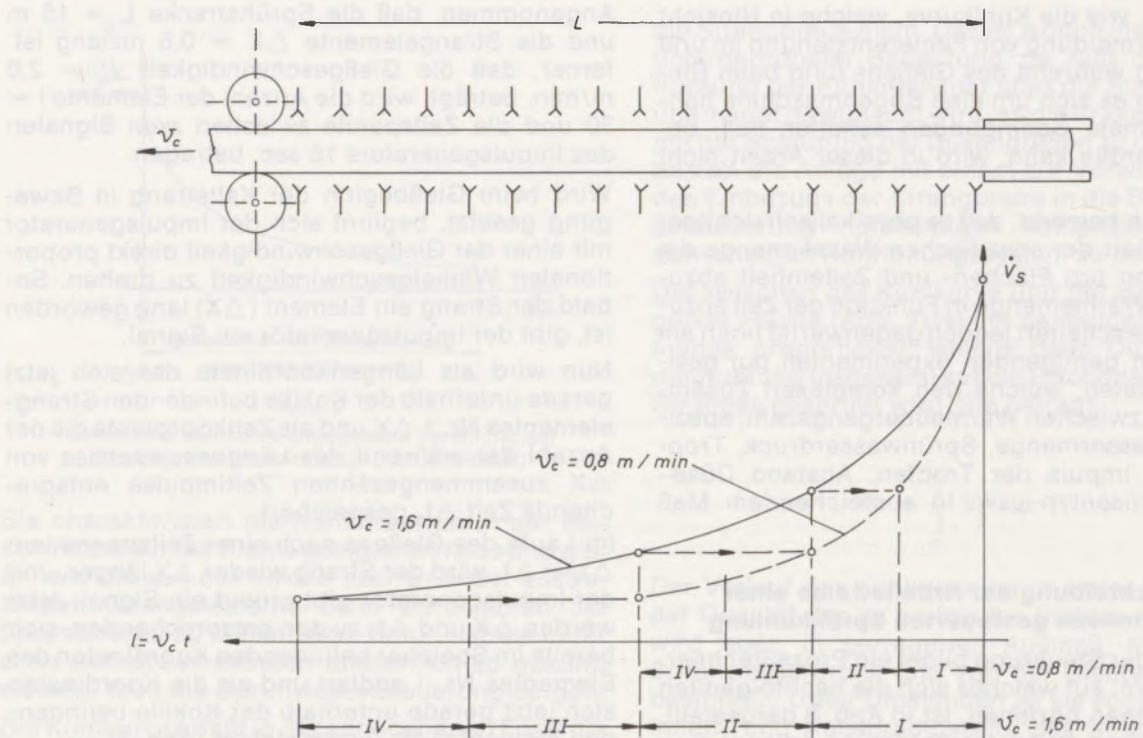


Abb. 4

Die Änderung der Lage der Sprühzonen, wenn die Gießgeschwindigkeit auf die Hälfte reduziert wird

Praxis jedoch nicht verwirklicht werden. Vielmehr wird die Sprühstrecke in einige Zonen aufgeteilt, deren Sprühwassermengen voneinander unabhängig verstellbar sind, innerhalb der Zonen jedoch nicht abgestuft werden können. Dieser Umstand hat zur Folge, daß der Rechner während jedes Zeittaktes auch noch aus den dem Alter der Elemente entsprechenden spezifischen Wassermengen separat für jede Zone den Mittelwert ( $\bar{V}_{s1}$ ,  $\bar{V}_{s2}$  . . . errechnen muß. Die vom Rechner über den Signalumwandler zu den Servomotoren der Schieber (oder Ventile) gesandten Befehle werden die Einstellung von  $\bar{V}_{s1}$ ,  $\bar{V}_{s2}$  . . . bewirken.

Man darf nicht übersehen, daß diese Art von Sprühwassersteuerung von dem Wasserversorgungssystem und betreffend den Arbeitsbereich der Düsen bedeutende Flexibilität verlangt, falls die Gießgeschwindigkeit der Maschine großen Schwankungen unterworfen ist. Das kann am besten an einem Beispiel gezeigt werden.

Nehmen wir an, daß die normale Gießgeschwindigkeit einer Maschine mit vier Sprühzonen  $v_c = 1,6$  m/min. beträgt und die auf Grund der Gleichung  $l = v_c \cdot t$  ( $l$ : laufende Längskoordinate) über die Sprühstrecke aufgetragene Kühlkurve wie in Abb. 4 angegeben verläuft. Wird die Gießgeschwindigkeit aus irgendeinem Grund auf  $v_c = 0,8$  m/min. reduziert, dann präsentiert sich die gleiche wiederum über die Sprühstrecke aufgetragene Kühlkurve in stark veränderter Form (Abb. 4).

Die Zonen sind auf die Hälfte ihrer vorherigen Länge zusammengeschrumpft, und die Zonen III und IV z. B. befinden sich dort, wo vorher die Zone II war. Aber gerade dadurch wird erreicht, daß der zeitliche Ablauf der Kühlung unverändert bleibt. Infolge der verminderten Gießgeschwindigkeit wird die Kühldauer der Strangelemente in der Kokille größer, sie verlassen die Kokille kälter. Dieser Einfluß läßt sich am besten über die entsprechende Änderung der spezifischen Wassermenge des unterhalb der Kokille sitzenden Sprühzuges kompensieren.

Eigentlich müßte auch die Kokille in die Sprühwassersteuerung mit einbezogen, d. h. der Nullpunkt der Zeitkoordinaten von der Kokillenunterkante zum Badspiegel verlegt werden. Da aber die Kühlung des Stranges in der Kokille nur im gesamten und nur in engen Grenzen geändert werden kann, ohne die Sicherheit des Gießvorganges zu gefährden, wäre eine Anpassung der Kühlung an die Erfordernisse der Sprühkurve nicht möglich.

Bei einer Gießgeschwindigkeitserhöhung liegen die Verhältnisse sinngemäß umgekehrt.

Zur Ergänzung dieser kurzen und sich nur auf das Allernotwendigste beschränkenden Beschreibung sei noch erwähnt, daß dem Rechner neben der Sprühwassersteuerung auch die „Führung“ des Gießprotokolls, Überwachungsaufgaben und, wenn aus irgendeinem Grund (z. B. Optimierung

der Kühlkurve) erforderlich, die Sammlung von Daten anvertraut werden können.

In die Überwachung können einbezogen werden: z. B. der Wasserdruck in der Kokille und in den einzelnen Zonen, die Wassertemperatur in der Kokille, die Stahltemperatur in der Pfanne (oder Tundish), der Druck im Hydrauliksystem der Maschine usw.

Von den zu überwachenden Größen werden Grenzwerte im Rechner gespeichert. Bei der Über- oder Unterschreitung eines Grenzwertes löst der Rechner je nach Wichtigkeit der betreffenden Größe (und eventuell auch nach dem Ausmaß der Überschreitung) ein optisches oder akustisches Signal aus oder begnügt sich bloß mit der Registrierung des Ereignisses auf dem Gießprotokoll.

### Zusammenfassung

In Stranggießmaschinen muß die Kühlintensität an die aus betrieblichen Gründen unvermeidbaren Gießgeschwindigkeitsschwankungen laufend angepaßt werden. Zur Bewältigung dieser Aufgabe ist ein Prozeßrechner notwendig.

Zur Kennzeichnung der Kühlintensität in Stranggießmaschinen eignet sich die pro Flächen- und Zeiteinheit versprühte Wassermenge  $\dot{V}_s$  (z. B. in lit./m<sup>2</sup>/min.) am besten. Diese, in Funktion der Kühlzeit angegeben, bildet die Steuerkurve der automatisch gesteuerten Sprühkühlung.

Die Aufgabe des Rechners ist, die Lage und das Alter der aus der Kokille nacheinander austretenden Strangelemente in vorgegebenem Zeitintervall laufend zu berechnen, sie zu speichern, ferner die zum Alter der Strangelemente gehörende  $\dot{V}_s$  aus der Steuerkurve „abzulesen“ und zu den Servomotoren der Schieber (oder Ventile) der Sprühkühlung Steuerbefehle zu senden.

Der Rechner kann zusätzlich noch zur Überwachung von diversen Gießparametern und zur Auslösung von Warnsignalen benützt werden.

### Summary

In continuous casting (cc) machines the intensity of cooling must permanently be adjusted to the unavoidable fluctuation of the casting speed. To master this task a process-calculator is required. For the purpose of characterization of the cooling intensity in cc-machines the water quantity sprayed per area- and time unit  $\dot{V}_s$  (e. g. in lit./m<sup>2</sup>/min.) suits best. This quantity expressed as a function of cooling time represents the control-curve of the automatically controlled spray-cool-

ing. The process-calculator has to calculate in given time interval again and again the position and the age of the strand elements which left the mould, it has to store them, further it has to "read" the corresponding values of  $\dot{V}_s$  in the control-curve and it has to send signals to the motor-operated valves.

The process-calculator can additionally be used to watch various casting parameters and to release alarm signals.

### Résumé

Dans les installations de coulée continue, l'intensité de refroidissement doit être continuellement ajustée aux inévitables fluctuations de vitesse de coulée. Un calculateur de processus est indispensable pour résoudre ce problème.

Le paramètre qui exprime le mieux l'intensité de refroidissement dans les installations de coulée continue, est la quantité d'eau pulvérisée par unité de surface et par unité de temps  $\dot{V}_s$  (par exemple en litres/m<sup>2</sup>·min.). Indiquée en fonction de la durée de refroidissement, elle forme la courbe de régulation d'un système de refroidissement par pulvérisation à commande automatique.

Le calculateur de processus a pour tâche de calculer et d'enregistrer continuellement la position et l'âge des barres de coulée continue qui se succèdent à la sortie de la lingotière, pour un intervalle de temps donné, puis de „lire“ d'après la courbe de régulation les valeurs de  $\dot{V}_s$  correspondant à l'âge des barres et enfin d'envoyer des ordres de commande aux servomoteurs des vannes de refroidissement par pulvérisation.

Il peut aussi être utilisé pour le contrôle de divers paramètres de coulée continue et pour la mise en marche de signaux d'alarme.

### Literaturverzeichnis

Freudin, George E., u. Robert E. Charles: Instrumentation and Automatic Control System for Continuous Casting; Iron and Steel Engineer, March 1970.

Dennis, Davies: Instrumentation and Control of Continuous Caster at Basauri Works of Echevarria SA; Steel Times, Juli 1971

Krasnov, B. I., Yu. I. Voronov u. Yu. Ya. Treister: Control of the continuous casting of steel by computer; Steel in the USSR, April 1972.

Bauer, Bock, Huber, Quinten: Das neue Sauerstoffblas-Stahl-

werk der AG der Dillinger Hüttenwerke; Stahl u. Eisen 90 (1970) Nr. 8, 16. April.

Automatische Durchflußregelung für das Kühlwasser in einer Stranggießanlage; Technische Informationen, Fischer & Porter GmbH, Göttingen.

Adams, R. V.: Method of continuously casting steel; USA Patent No. 3 478 808 (1969).

USS Engineers and Consultants, Inc.: Verfahren und Vorrichtung zur Steuerung des Wärmeüberganges an einen länglichen Körper; Offenlegungsschrift 1 964 273/BRD.

DK 669.184.41 : 666.763.5 : 666.763.42

## Erfahrungen mit der kombinierten Zustellung Magnesit/Hochtonerde in einem Roheisenmischer

O. Krause, U. Schatz und A. Suckow, Urmitz, BRD

Unter bestimmten Betriebsverhältnissen (Schlacke C/S unter 0,8, keine Soda-Entschwefelung) haben sich Hochtonerdesteine bestens in stationären Roheisenmischern bewährt. Bei Schlackenverhältnissen mit Alkaligehalten um 15 Prozent wurde ein Hochtonerdemischer in der Schlackenzone mit Magnesitsteinen kombiniert, wodurch die Haltbarkeit sowie die Wirtschaftlichkeit erheblich gesteigert werden konnten.

Excellent service results of high-alumina brick under special conditions (slag C/S-ratio below 0.8, no soda desulfurization) in stationary metal mixers. At slags containing about 15 % alkalis, in the slag-zone of a high-alumina mixer magnesite bricks were combined, thus considerably increasing service life and economy.

Dans certaines conditions d'exploitation (rapport C/S du laitier inférieur à 0,8, pas de désulfuration à la soude) des briques à haute teneur en alumine ont donné les meilleurs résultats dans des mélangeurs à fonte fixes. Dans le cas de laitiers à teneurs en alcalis d'environ 15 %, un mélangeur revêtu de réfractaire à haute teneur en alumine, a été protégé, dans la zone d'attaque par le laitier, par des briques de magnésie. Cette combinaison a permis d'améliorer considérablement la durée de vie et l'économie d'exploitation du mélangeur.

### 1. Vorgeschichte

In einem norwegischen Stahlwerk wurden in der Vergangenheit die vorhandenen zwei stationären Roheisenmischer mit einem Fassungsvermögen von 600 bzw. 700 t im Verschleißfutter magnesitisch ausgekleidet. Die erreichten Haltbarkeiten ohne Zwischenreparatur betragen etwa 380.000 t, wobei die Schlackenzone der Mischer voreilend verschleiß. Entsprechend den in den frühen siebziger Jahren einsetzenden Zustellungen von vereinzelt Mischemern mit Hochtonerdesteinen in Europa wurde auch in diesem Stahlwerk ein Mischer komplett im Verschleißfutter mit achtzigprozentigen

gen Bauxitsteinen ausgekleidet. Der Aufbau dieses Mixers geht aus Abb. 1 hervor. Die wesentlichen Merkmale dieser Auskleidung bestanden in einem 425 mm starken Verschleißfutter in der Qualität Typ A sowie in einem 250 mm starken Dauerfutter in der Qualität Hartschamotte (eisen- und alkalienarm) Typ B. Die verschiedenen in dieser Arbeit erwähnten Produkte gehen aus Tabelle 1 hervor.

Die Mischerreise war mit einem starken Verschleiß in der Schlackenzone verbunden, was das Resultat einer höchst aggressiven sodahaltigen Schlacke war. Durch Zwischenreparaturen mit

Tabelle 1

Technische Daten der eingesetzten Feuerfestprodukte

Material Sorte	A gebr. Stein Bauxit	B gebr. Stein Scham.	C Feuer- beton Bauxit	D gebr. Stein Magn.	E gebr. Stein Scham.	F Mörtel Magn.	G Mörtel Bauxit	H Mörtel Scham.	I Heiß- spritzm. Magn.
SiO <sub>2</sub>				1,1		3			4,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 1,8	< 1,0	1,6	4,5	< 2,5	5	2,1	1,4	5,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 82	> 42	78	0,2	> 37	2	75	44	1,0
TiO <sub>2</sub>	< 2,8	< 1,6			< 2,0		2,2	1,8	
CaO	} < 0,3	} < 0,5		} 91,0	} < 1,0	3			5,0
MgO			86				84		
Alkalien	< 0,4	< 1,0			< 2,5				
SK	38	34	37		33				
RG g/cm <sup>3</sup>	2,75– 2,80	2,20– 2,30	2,40	2,85– 3,00	2,05– 2,15				
OP %	19–22	13–15	gebr.	16–19	17–20				
KDF Kp/cm <sup>2</sup>	> 500	> 500	(1370 °C) 90–140	500– 950	> 400				
DFB ta	1520	1520		> 1700	1400				
te	> 1700	1670		> 1700	1560				
TWB	30	> 20			> 20				
Körnung mm			0–4,0			0–0,2	0–0,5	0–0,5	0–3,0

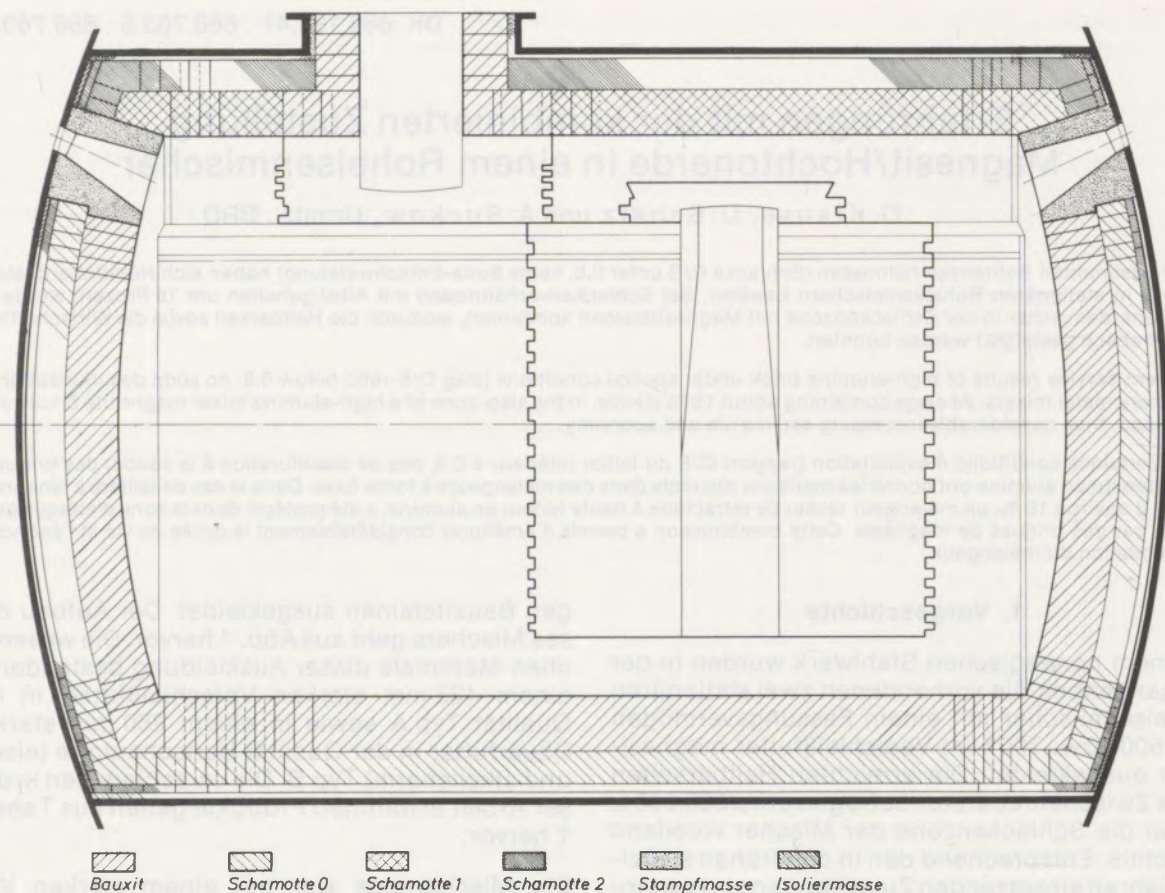


Abb. 1

Zustellung des Mixers mit Hochtonerdesteinen

dem Bauxitstein Typ A nach einem Durchsatz von 175.000 t RE sowie Kalt-Spritzreparaturen mit einem Feuerbeton Typ C (siehe Abb. 2) konnte der Mixer bis auf einen Durchsatz von 375.000 t RE-Durchsatz gebracht werden. Die besonderen Schlackenverhältnisse führten dann zu der Entscheidung, den Mixer in der definierten Schlackenzone mit dichten und schlackenbeständigen

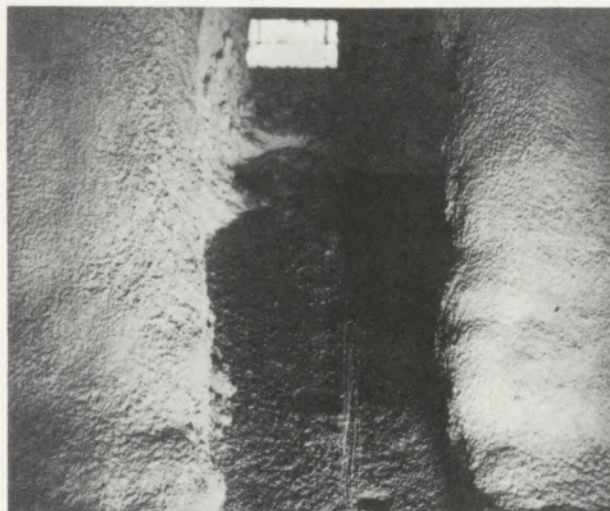


Abb. 2  
Spritzen des Ausgusses

Magnesitsteinen Typ D zu reparieren, woraus sich eine Mischerreise mit einer kombinierten Zustellung Magnesit/Hochtonerde ergab. Diese Vorgangsweise wurde unterstützt durch die Ergebnisse, die zwischenzeitlich in anderen Stahlwerken erzielt wurden (1), die folgende grundsätzliche Aussagen ergaben:

- Kommt eine entschwefelte, d. h. alkalienreiche Schlacke in den Mixer, sollte in jedem Falle eine basische Zustellung gewählt werden. Erfolgt die Roheisenentschwefelung hinter dem Mixer, d. h. ist die Mischerschlacke alkalienarm, liegen günstige Bedingungen für Hochtonerdesteine vor.
- Bei basischen Mischerschlacken  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 0,8$  ist eine basische Zustellung zu empfehlen. Für Hochtonerdezustellungen sollte die Basizität  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  den Faktor 0,8 nicht wesentlich übersteigen.

Zu vergleichbaren Aussagen gelangen andere Autoren (2), (3). Aus der Phase der Mischerreise bis zur Zustellung mit Magnesit in der Schlackenzone ist von Interesse, daß mit hydraulisch-abbindenden Feuerbetonen bei Reparaturen unter diesen widrigen Verhältnissen Ergebnisse zu erzielen sind, die mit Hochtonerdesteinen zu vergleichen sind. Weiterhin sollte erwähnt werden, daß bestimmte Erkenntnisse, die man zur Steigerung der



Mischerdurchsätze in Mixchern heute mit Hochtonerdesteinen anwendet, seinerzeit nicht durchführbar waren. Dies bezieht sich z. B. auf das optimale Abschlacken der Pfannen, das Ansteifen der Schlacken mit Weichbrandkalk sowie eine Entschwefelung nach dem Mischer.

**2. Betriebsbedingungen**

**2.1. Bisherige Mischerhaltbarkeiten**

Die Mischerhaltbarkeiten mit Magnesit im kompletten Verschleißfutter betragen in den Jahren 1965/1966: 383.000 t, in den Jahren 1967/1968: 389.000 t, in den Jahren 1969/1970: 403.000 t, in den Jahren 1970/1971: 261.000 t. Im Jahre 1972 betragen die durchschnittlichen Kosten pro Tonne Roheisendurchsatz 1,77 NKr. Diese Kosten umfaßten die Lieferung Feuerfestmaterial plus Zustellung.

**2.2. Feuerung**

Die Mischer wurden mit einem Öl/Gasgemisch (20 % Öl, 80 % Gas) betrieben. Das Gas hatte die Zusammensetzung:

- CO = 60 %
- CO<sub>2</sub> = 25 %
- H<sub>2</sub> = 3 %
- N<sub>2</sub> = Rest

Der Schwefelgehalt des Öls lag zwischen 1,8 und 2 %.

**2.3. Roheisenanalysen**

Vom Werk wurde folgende Roheisenanalyse angegeben:

- C = 4,0 %
- Si = 0,95 %
- Mn = 0,70 %
- P = 0,040 %
- S = 0,040 %

**2.4. Schlackenanalysen**

Vom Werk wurden folgende Angaben zur Pfannenschlacke gemacht:

- CaO = 30 %  
(Schwankung von 5 bis 38 %)
- SiO<sub>2</sub> = 37 bis 45 %
- MgO = 2 bis 5 %
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> = 6 bis 10 %
- Alkalien (Soda) = 17 %  
(Schwankung 3 bis 30 %)

Nachfolgend werden einige Mischerschlackenanalysen angegeben:

SiO <sub>2</sub>	41,5	45,0	42,3	48,0
CaO	24,4	18,2	20,2	13,8
MgO	4,2	2,9	2,6	1,9
K <sub>2</sub> O	0,43	0,43	0,40	0,10
Na <sub>2</sub> O	9,80	14,30	12,50	5,50
Basizität	0,68	0,47	0,54	0,32

**2.5. Roheisentemperaturen**

Als Roheisentemperatur wurden im Mittel 1230 °C angegeben.

**2.6. Wärmedurchgangsberechnungen**

Im Vergleich zur Zustellung der Verschleißzone mit Hochtonerde wurde auch für die Magnesit-reparatur eine Wärmedurchgangsberechnung durchgeführt, die aus Abb. 3 hervorgeht. Bei einer Innentemperatur von 1230 °C ergibt sich dabei für die Hochtonerdeauskleidung eine Blechmanteltemperatur von 93 °C, für die Magnesitauskleidung von 103 °C.

**3. Zustellung**

**3.1. Kombiniertes Mischer**

Aus Abb. 4 a und 4 b ist die Zustellung des kombinierten Mixchers zu ersehen, wobei auf die beson-

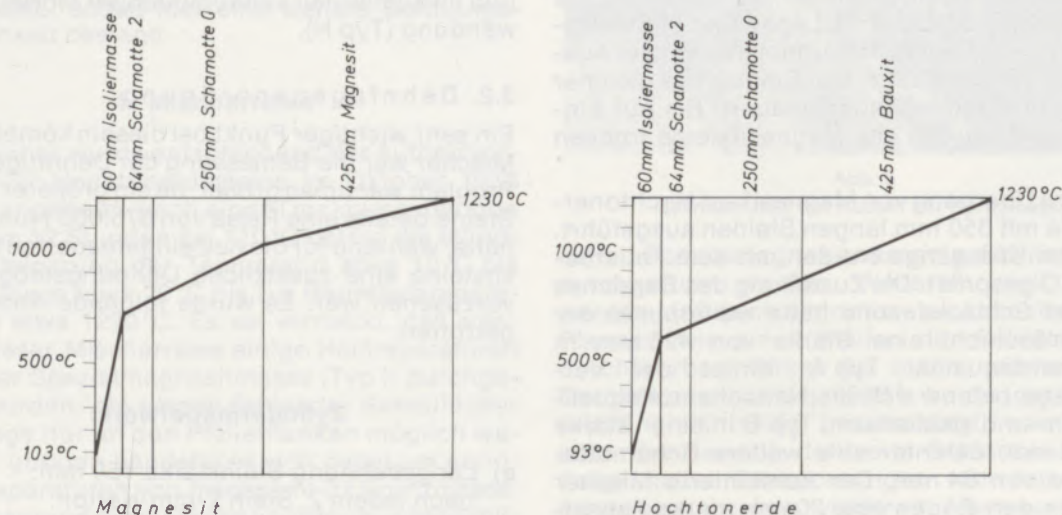


Abb. 3  
Wärmedurchgang

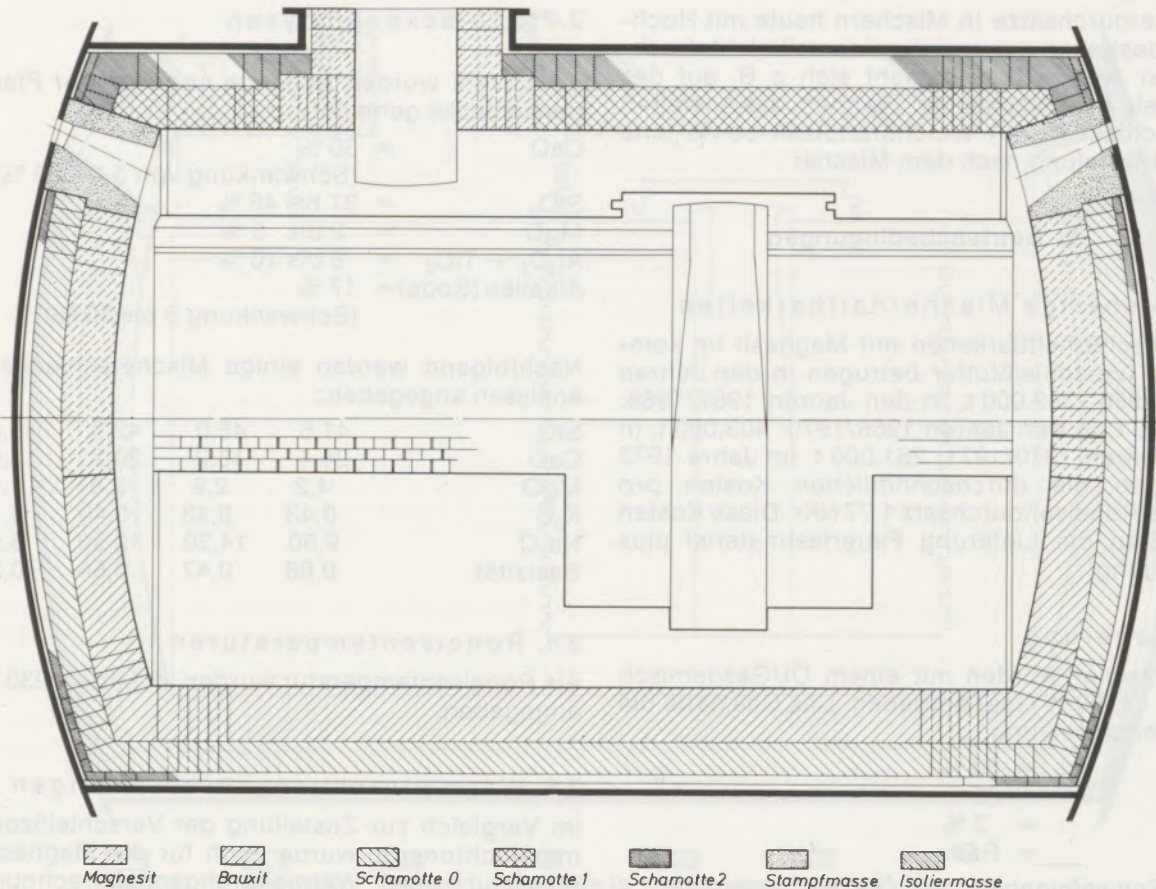


Abb. 4 a  
Kombinierte Zustellung

deren Punkte hingewiesen werden soll. Die Reststärken des Hochtonerdeverschleißfutters in der Schlackenzone lagen zwischen 100 und 200 mm, wobei Feuerbeton C noch in erstaunlichen Stärken im Zylinderfutter vorhanden war (siehe Abb. 5).

Generell wurden alle Hochtonerdesteine unter 280 mm durch Magnesitsteine Typ D ersetzt. Das waren im Zylinderfutter 21 Lagen und in den Böden 17 bzw. 18 Lagen. Außerdem wurden der Ausguß, zum Großteil auch der Einguß mit gleicher Magnesitqualität neu ausgemauert. Bis auf Ein- und Ausguß wurden alle Magnesitsteine trocken verlegt.

Der obere Übergang von Magnesit auf Hochtonerde wurde mit 350 mm langen Steinen ausgeführt. Sämtliche Übergänge wurden mit dem Feuerbeton Typ C gespritzt. Die Zustellung des Bereiches unter der Schlackenzone hatte weiterhin in der Verschleißschicht eine Stärke von 425 mm in Hochtonerdequalität Typ A. Hinter der Verschleißlage befand sich die Hartschamottequalität, eisen- und alkaliarm, Typ B in einer Stärke von 250 mm, dahinter eine weitere Schamottesteinlage von 64 mm. Der kombinierte Mischer behielt in den Böden eine 20 mm starke Asbestschicht sowie im Zylinderfutter am Blech eine Molergruslage von 60 mm Stärke.

Ein- und Ausguß wurden mit einem Magnesitmörtel Typ F verlegt. Sämtliche anderen Magnesitsteine wurden trocken vermauert.

Die übrigen im Mischer verbliebenen Hochtonerdesteine Typ A waren mit einem kaltabbindenden Mörtel (Typ G) zugestellt. Zur Vermauerung der eisen- und alkaliarmen Qualität kam ein eisen- und alkaliarmer kaltabbindender Mörtel zur Anwendung (Typ H).

### 3.2. Dehnfugenanordnung

Ein sehr wichtiger Punkt bei diesem kombinierten Mischer war die Bemessung der Dehnfugen. Dies Problem war umso größer, da ein größerer Teil der Steine bereits eine Reise von 375.000 t hinter sich hatte, während für die neu eingemauerten Magnesitsteine eine zusätzliche Dehnungsmöglichkeit vorzusehen war. Es wurde folgende Anordnung getroffen:

#### Zylindermauerwerk:

- Längsdehnung Steinstärke 150 mm:  
nach jedem 2. Stein 2-mm-Karton.
- Dehnung in radialer Richtung:  
unter der Mittellinie 2-mm-Karton.

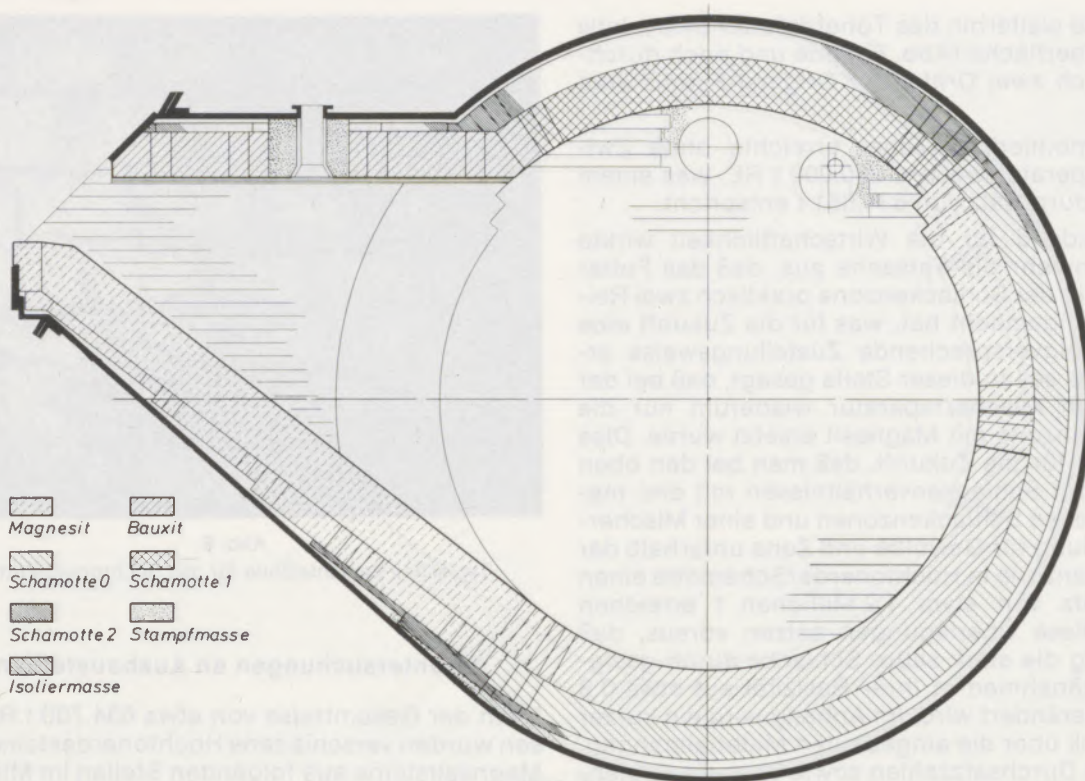


Abb. 4 b  
Kombinierte Zustellung

**Bodenmauerwerk/Verschleißfutter**

- a) Längsdehnung:  
nach jedem 4. Stein 2-mm-Karton.
- b) In vertikaler Richtung:  
einmal 2-mm-Karton unter der Mittellinie.

In Summe ergab diese Dehnungsvorgabe in Längsrichtung eine maximale Dehnungsmöglichkeit von 42 mm. Außerdem ist festzuhalten, daß zwischen Zylinder und Boden eine etwa 10 bis 20 mm starke Mehlschichte aufgrund vorhandener Unebenheiten als Ausgleich eingestreut werden mußte, sodaß hier eine weitere Dehnungsmöglichkeit bestand.

**4. Mischerreise**

Der Mischer wurde entsprechend der Aufheizvorschrift für Hochtonerdesteine im Oktober 1973 wieder angeheizt. Nach einer Trocknungsperiode von etwa 12 Stunden bei 110°C betrug die stündliche Steigerung der Temperatur etwa 10°C bis 500°C sowie etwa 20°C bis zur Betriebstemperatur von etwa 1230°C. Es sei vermerkt, daß während dieser Mischerreise einige Heißreparaturen mit einer Spezialmagnesitmasse (Typ I) durchgeführt wurden, die wegen fehlender Schaulöcher allerdings nur an den Pfeilerflanken möglich waren. Im übrigen handelte es sich dabei um geringere Reparaturen von insgesamt 9 t Spritzmasse. Auch während dieser Reise konnten aus betrieblichen Gründen keine durchsatzfördernden Maßnahmen wie z. B. die Spritzung der Schlackenzone



Abb. 5  
Zylinderfutter mit Resten der Spritzmasse

ne mit Spezialmagnesitmassen auf heißem Wege durchgeführt werden. Weiterhin muß erwähnt werden, daß auch ein optimales Abschlacken der Pfannen wie ein Ansteifen der Schlacke nicht durchführbar waren. Bei einem wöchentlichen Durchsatz von etwa 5500 t wurde der Mischer relativ gleichmäßig beaufschlagt, was letztlich auch die ziemlich definierte Schlackenzone zur Folge hatte. Beobachtungen während der Mischerreise ergaben wiederum einen voreilenden Verschleiß in der Schlackenzone.

Generell sei gesagt, daß am Ende der kombinier-

ten Reise weiterhin das Tonerdefutter eine relativ glatte Oberfläche (Abb. 6) hatte und noch durchschnittlich zwei Drittel der Original-Futterstärke aufwies.

Der kombinierte Mischer erreichte ohne Zwischenreparatur weitere 260.000 t RE, was einem Gesamtdurchsatz von 634.651 t entspricht.

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit wirkte sich nunmehr die Tatsache aus, daß das Futter außerhalb der Schlackenzone praktisch zwei Reisen durchgemacht hat, was für die Zukunft eine sehr erfolgversprechende Zustellungsweise eröffnet. Es sei an dieser Stelle gesagt, daß bei der folgenden Mischerreparatur wiederum nur die Schlackenzone mit Magnesit ersetzt wurde. Dies bedeutet für die Zukunft, daß man bei den oben genannten Schlackenverhältnissen mit drei magnesitischen Schlackenzone und einer Mischer- auskleidung für Gewölbe und Zone unterhalb der Schlackenzone in Hochtonerde/Schamotte einen Durchsatz von etwa 1,2 Millionen t erreichen kann. Diese Überlegungen setzen voraus, daß zukünftig die stark saure Schlacke durch geeignete Maßnahmen in ihrer Basizität auf etwa 0,8 bis 1,0 verändert wird. Im Anhang wird ein kurzer Überblick über die eingebauten Materialmengen, über die Durchsatzzahlen sowie über die Kostensituation gegeben.

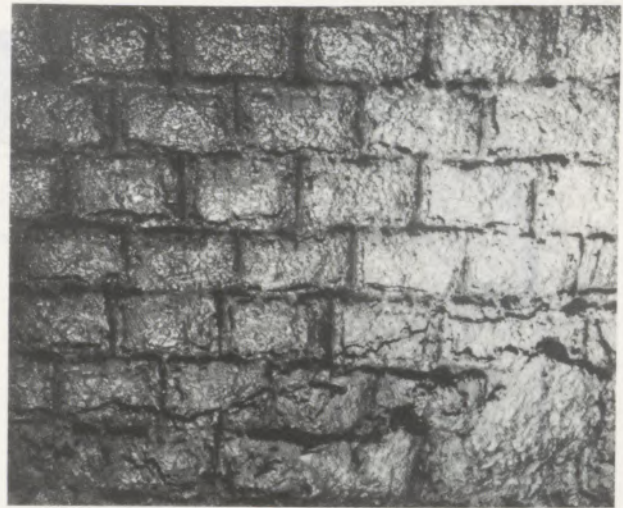


Abb. 6

Typisches Verschleißbild für das Hochtonerdefutter

### 5. Untersuchungen an Ausbausteinen

Nach der Gesamtreise von etwa 634.700 t Roheisen wurden verschiedene Hochtonerdesteine und Magnesitsteine aus folgenden Stellen im Mischer entnommen:

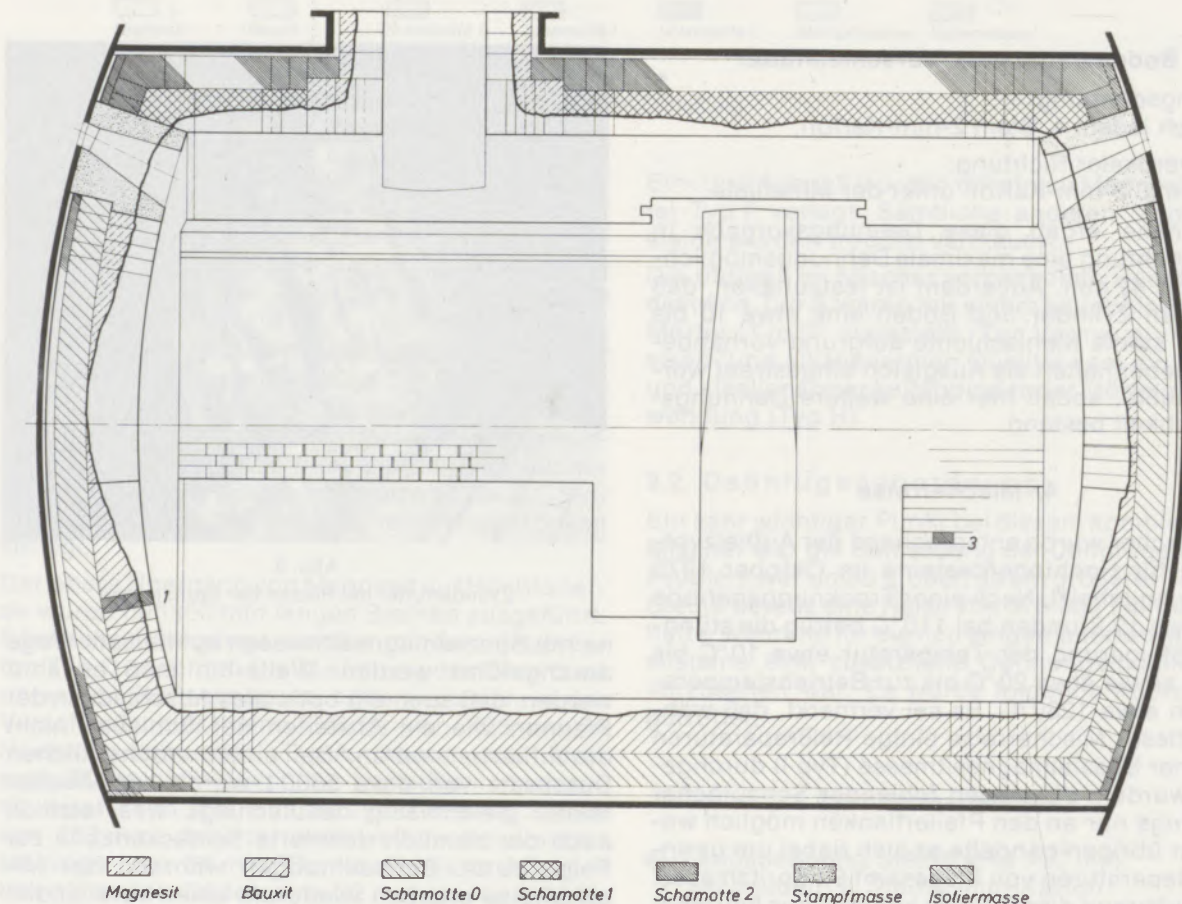


Abb. 7 a

Verschleißbild mit Probeentnahmestellen

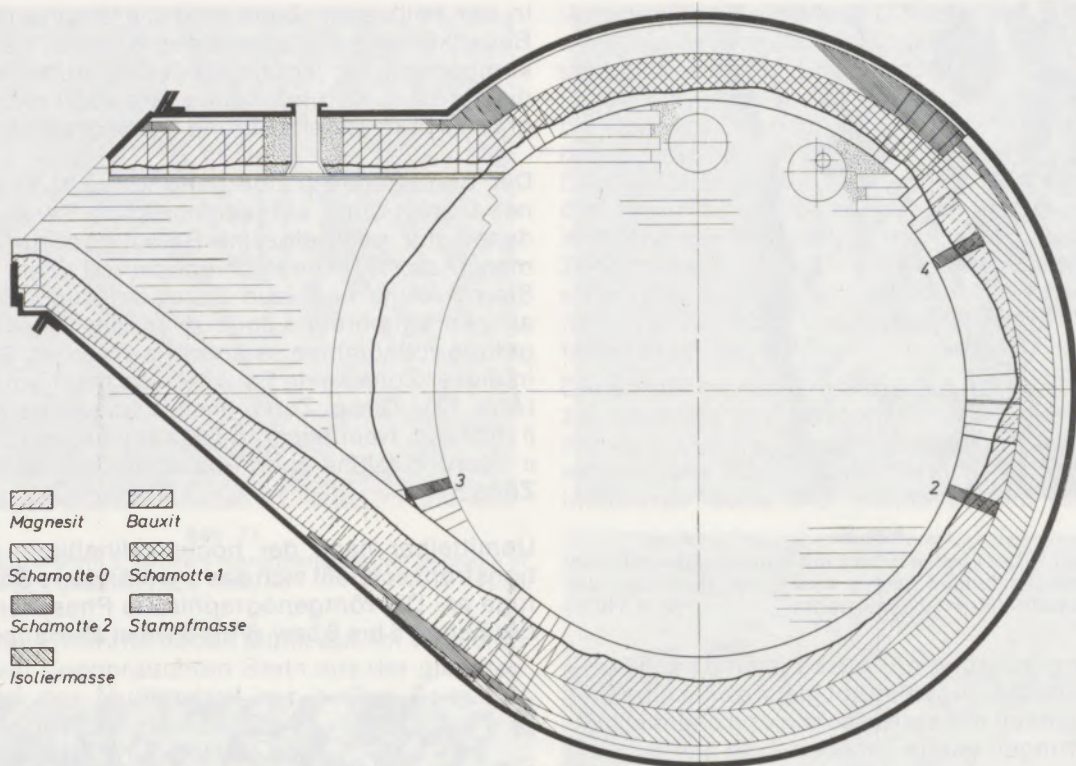


Abb. 7 b  
Verschleißbild mit Probeentnahmestellen

- Stein 1:** Hochtonerdestein unterhalb der Schlackenzone am Einguß.
- Stein 2:** Hochtonerdestein unterhalb der Schlackenzone gegenüber dem Ausguß.
- Stein 3:** Hochtonerdestein unterhalb der Schlackenzone am Ausguß.
- Stein 4:** Magnesitstein aus der Schlackenzone.

Das Verschleißbild des Mixers sowie die Probeentnahmestellen der Ausbausteine sind in Abb. 7 a und 7 b wiedergegeben. Für die nachstehend beschriebenen mikroskopischen, röntgenographischen und chemischen Untersuchungen wurden die Steine Nr. 1, 3 und 4 herangezogen.

### 5.1. Hochtonerdesteine

Mikroskopisch ließen sich die Ausbausteine in verschieden gefärbte Bereiche unterteilen, wie sie in der schematischen Darstellung (Abb. 8) wiedergegeben sind.

Die Steinköpfe erscheinen relativ glatt, teilweise mit einem geringfügigen Ansatz (Stein 1); die von grau-blau bis braun reichende Infiltrationszone zeigt besonders tiefes Vordringen an den Steinaußenseiten, d. h. im Bereich der Fugen. Der obere Teil der Infiltrationszone ist von leichten Rissen senkrecht zum Temperaturgefälle durchzogen, die teilweise mit metallischem Eisen bzw. glasiger Matrix ausgefüllt sind.

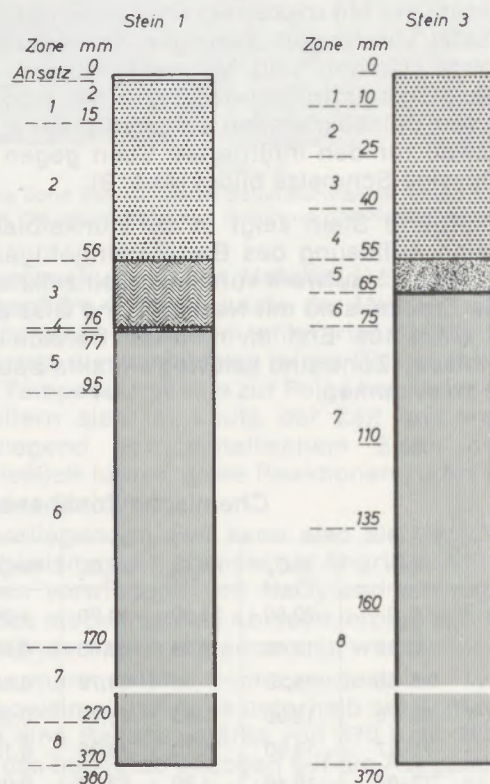


Abb. 8  
Schematische Darstellung der hochtonerdehaltigen Ausbausteine, unterteilt nach farblichen Veränderungen und untersuchten Zonen

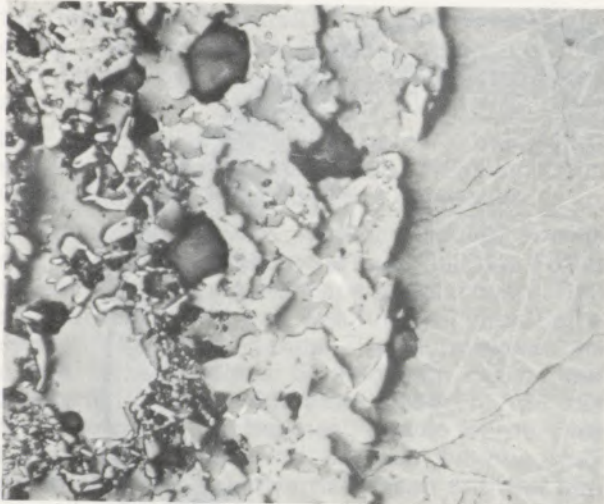


Abb. 9

Ansatz Stein 1. Der glasige Ansatz mit Korund-, Hämatit- und Magnetitausscheidungen geht in eine Spinellzone über, die den Ansatz vom infiltrierten Stein trennt (V = 110×)

Die Untergliederung der Ausbausteine nach farblichen Veränderungen ergibt gleichzeitig eine Unterteilung nach mineralogischen und chemischen Veränderungen (siehe Tabellen 2 bis 5).

Der 2 mm starke glasige Ansatz von Stein 1 stellt chemisch ein Gemisch aus Schlacke, Stein und Eisen dar.

Wie unter dem Mikroskop erkennbar, ist das Glas durchsetzt von langen, sperrigen Korundkristallen sowie Hämatit- und Magnetitkristallen. Am Übergang Ansatz/infiltrierter Stein hat sich ein Saum von Spinellkristallen aufgebaut, der einen Schutzwall für den infiltrierten Stein gegen die dünnflüssige Schmelze bildet (Abb. 9).

Der infiltrierte Stein zeigt in der dunkelblauen Zone eine Auflösung des Bauxitsteingefüges in ein regelloses Haufwerk von Korundeinzelkristallen. Die Zwickel sind mit Nephelin und Glas ausgefüllt (Abb. 10). Erst im hinteren Bereich der dunkelblauen Zone sind halbwegs intakte Bauxitkörner zu erkennen.

In der hellblauen Zone sind die ursprünglichen Bauxitkörner noch teilweise vorhanden, die Mehlkomponente ist jedoch aufgelöst. Auffallend ist die starke  $\beta$ -Korundbildung, wie auch röntgenographisch in Tabellen 3 und 5 belegt (Abb. 11).

Der braunefarbte Übergang (Zone 4) des Steines 1 zeigt stark aufgeschmolzene Bereiche, in denen nur noch einzelne Bauxitkörner schwimmen (Abb. 12). Unterschiedlich von Stein 1, hat Stein 3 keine hellblaue Zone, dafür jedoch eine ausgeprägte braune Zone, in der das Bauxitsteingefüge vollkommen verändert worden ist. So sind in dieser Zone keine Bauxitrelikte mehr enthalten (Abb. 13). Diese Zone besteht vorwiegend aus  $\beta$ -Korund, Nephelin und Glas sowie Relikten von  $\alpha$ -Korund (siehe auch Phasenanalyse Tabelle 5, Zone 5).

Unmittelbar nach der hochalkalihaligen Reaktionsfront schließt sich das unveränderte Steingefüge an. Die röntgenographische Phasenanalyse der Zonen 5 bis 8 bzw. 6 bis 8 weist als Hauptkom-

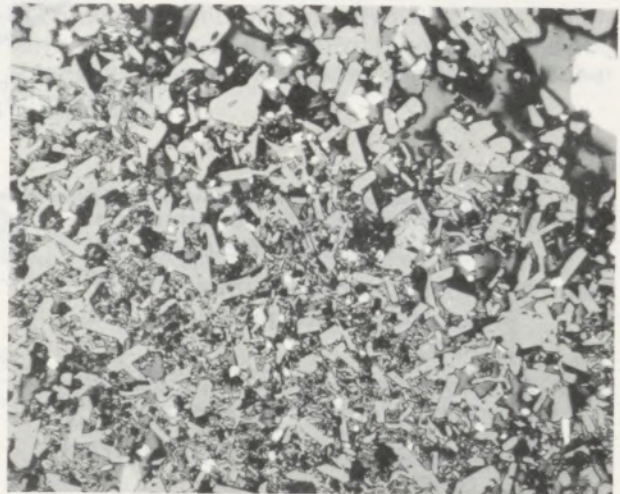


Abb. 10

Dunkelblaue Zone Stein 1. Ein Haufwerk von Korundeinzelkristallen enthält in den Zwickeln Nephelin und Glas und vereinzelt metallische Eisenkügelchen (V = 110×)

Tabelle 2

Chemische Zonenanalysen Stein Nr. 1 (Hochtonerde)

Zone	mm	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	GV
Ansatz	0-2	20,60	27,80	34,70	1,20	2,90	0,28	4,23	3,40	0,05	6,50	2,5+
1.	2-15	13,60	9,80	68,60	0,60	1,10	0,76	0,28	2,40	0,01	3,75	3,1+
2.	15-56	15,20	7,60	68,70	0,85	0,70	0,76	0,01	2,40	0,03	4,60	2,4+
3.	56-76	12,00	2,20	75,20	0,30	0,20	0,46	0,01	2,50	0,05	6,80	0,00
4.	76-77	13,50	1,70	76,00	0,12	0,10	0,42	0,01	3,00	0,05	4,38	0,00
5.	77-95	10,40	1,60	83,70	0,01	0,10	0,80	0,01	3,00	0,01	0,12	0,10
6.	bei 170	8,97	1,44	86,05	0,01	0,01	0,60	0,08	2,73	0,05	0,07	n. b.
7.	bei 270	9,04	1,34	85,90	0,01	0,01	0,50	0,23	2,77	0,03	0,11	n. b.
8.	bei 370	9,29	1,26	85,79	0,01	0,01	0,50	0,20	2,75	0,05	0,09	n. b.



Abb. 11

Braune Zone Stein 3. Große  $\beta$ -Korundkristalle mit Nephelin in den Zwickeln, geätzt mit HCL (1:10) (4) (V = 115 $\times$ )

ponente  $\alpha$ -Korund neben Mullit auf. Im Vergleich zu einem ungebrauchten Stein aus der gleichen Serie ist der Mullitgehalt zur heißen Seite hin leicht angestiegen, was auf eine längere thermische Beanspruchung hinweist.

Der chemische Angriff auf den Bauxitstein ist eindeutig an den Zonenanalysen (Tabelle 2 und 4) abzulesen. So sind die Oxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und vor allem  $\text{Na}_2\text{O}$  in den Stein infiltriert. Generell nimmt der Gehalt der infiltrierten Oxide mit zunehmender Steintiefe ab. Eine Ausnahme macht hier das  $\text{Na}_2\text{O}$ , das sich zum Steininneren teilweise sogar anreichert. Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann wegen der metallischen Einschlüsse nicht gewertet werden.

Nach diesen Untersuchungen läßt sich für die Hochtenerdesteine auf Bauxitbasis folgendes

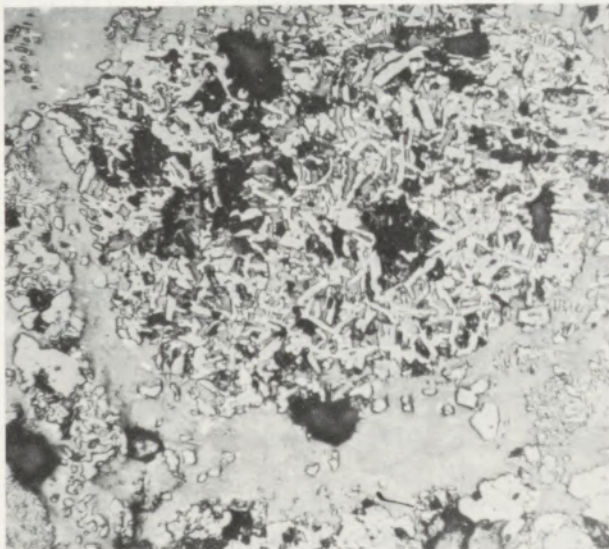


Abb. 12

Braune Zone Stein 1. Ein in Auflösung befindliches Bauxitkorn ist von Schmelzfluß umgeben, in dem Mullitausscheidungen zu erkennen sind (V = 125 $\times$ )

Verschleißbild ableiten: Die Hochtenerdesteine weisen praktisch keinen Ansatz auf. Sie sind zwischen 40 und 100 mm tief durch die Oxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  infiltriert, wobei das  $\text{Na}_2\text{O}$  besonders mobil ist. Zusätzlich drang metallisches Eisen über Risse in den Stein. Das  $\text{Na}_2\text{O}$  bewirkt die Auflösung des Mullits sowie die Neubildung von Nephelin und  $\beta$ -Korund. Während der Nephelin in der ganzen infiltrierten Zone auftritt, ist der  $\beta$ -Korund vorwiegend in einer ganz bestimmten Zone ausgebildet, die direkt bzw. nahe am Übergang infiltrierte Zone/intakter Stein liegt.

Die Aufnahme von Fremdoxiden in den Stein führt zur Neubildung von Nephelin und  $\beta$ -Korund und hat eine Volumenausdehnung zur Folge, die zu erheblichen Spannungsunterschieden zwischen infiltrierter Zone und intaktem Stein führt. Die

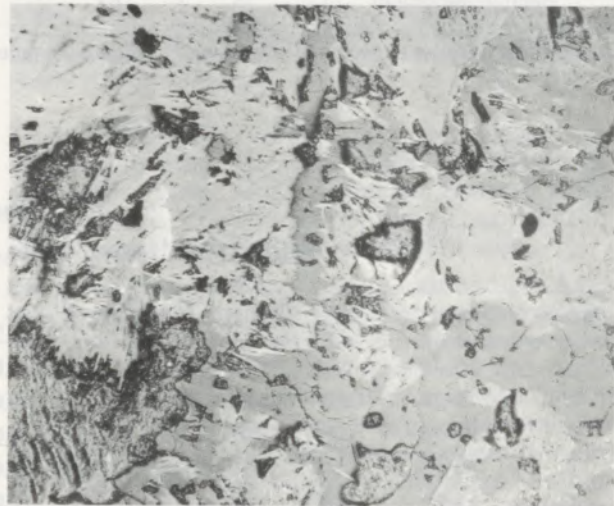


Abb. 13

Braune Zone Stein 3. Selbst Bauxitkornrelikte fehlen in dieser Zone, die vorwiegend aus  $\beta$ -Korund und Nephelin besteht (V = 115 $\times$ )

Beanspruchung durch Metallbad, Schlacke und Atmosphäre führt im Laufe der Mischerreise zu Temperaturwechseln im infiltrierten Steinteil, was zunächst die Ausbildung feiner Risse senkrecht zum Temperaturgefälle zur Folge hat. Diese Risse erweitern sich im Laufe der Zeit und werden vorwiegend von metallischem Eisen gefüllt. Schließlich führen diese Reaktionen zu Ablösungen des Steines.

Im vorliegenden Fall kann also als Verschleißmechanismus ein chemischer Angriff von Fremdoxiden vorwiegend von  $\text{Na}_2\text{O}$  und ein nachfolgendes mechanisches Ablösen infolge von Gefügeveränderungen angenommen werden.

Die untersuchten Hochtenerdesteine weisen nach zweimaliger Reise unterhalb der Schlackenzone eine Reststeinstärke von 370 bzw. 380 mm auf, das bedeutet, bezogen auf die Ausgangslänge von 425 mm, einen Verschleiß von 55 bzw. 45 mm.

Der hier beschriebene Verschleißmechanismus kann auch auf die Schlackenzone übertragen werden, es kommt in diesem Bereich jedoch infol-

**Tabelle 3**  
Phasenanalysen Stein Nr. 1 (Hochtonerde)

Zone	mm	Mullit	$\alpha$ -Korund	$\beta$ -Korund	Nephelein	Rutil	Cristo- balit	weitere Minerale
Ansatz	0-2	-	14	-	x	-	-	Hämatit, Magnetit
1.	2-15	-	61	-	xx	-	-	-
2.	15-56	-	67	-	xx	-	-	-
3.	56-76	-	52	20	x	-	-	-
4.	76-77	-	55	-	xxx	-	-	-
5.	77-95	25	56	-	-	x	Sp	-
6.	~ 170	23	62	-	-	x	x	-
7.	~ 270	17	65	-	-	x	xx	-
8.	~ 370	21	64	-	-	x	xx	-
Stein ungebraucht		15	63	-	-	x	xx	-

Zeichenerklärung: x = geringe Gehalte, xx = mittlere Gehalte, xxx = höhere Gehalte

**Tabelle 4**  
Chemische Zonenanalysen Stein Nr. 3 (Hochtonerde)

Zone	mm	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	GV
1.	0-10	9,05	6,04	76,90	0,58	0,05	0,72	0,26	0,45	2,75	0,15	4,20	1,7+
2.	10-25	9,07	5,05	77,10	0,21	0,05	0,25	0,60	0,33	3,75	0,16	4,30	1,4+
3.	25-40	10,30	9,87	72,70	0,06	0,05	0,01	0,62	0,25	2,95	0,16	4,20	2,8+
4.	40-55	11,40	12,90	68,80	0,05	0,05	0,01	0,87	0,01	2,58	0,12	4,10	2,6+
5.	55-65	8,80	4,70	71,79	0,36	0,05	0,02	0,51	0,01	2,83	0,01	10,50	1,7
6.	65-75	9,90	1,40	84,40	0,00	n.b.	0,02	0,62	0,02	3,20	0,04	0,14	n.b.
7.	bei 100	9,80	1,40	84,50	0,00	n.b.	0,02	0,55	0,02	3,20	0,06	0,00	n.b.
8.	bei 160	9,50	1,40	84,80	0,00	n.b.	0,02	0,56	0,15	2,90	0,04	0,00	n.b.

**Tabelle 5**  
Phasenanalysen Stein Nr. 3 (Hochtonerde)

Zone	mm	Mullit	$\alpha$ -Korund	$\beta$ -Korund	Nephelein	Rutil	Cristobalit
1.	0-10	-	50	Sp	xx	-	-
2.	10-25	-	52	Sp	xx	-	-
3.	25-40	-	79	-	xxx	-	-
4.	40-55	-	73	12	xxx	-	-
5.	55-65	-	21	70	x	-	-
6.	65-75	21	70	-	-	x	Sp
7.	~ 110	20	70	-	-	x	Sp
8.	~ 160	19	75	-	-	x	Sp
Stein ungebraucht		15	63	-	-	x	xx

Zeichenerklärung: x = geringe Gehalte, xx = mittlere Gehalte, xxx = höhere Gehalte



ge ständiger aggressiver Schlackenbeanspruchung zu wesentlich intensiverer Verschleißgeschwindigkeit, wie der voreilende Verschleiß der Erzustellung mit Hochtenerdesteinen im Schlackenstand erwiesen hat.

## 5.2. Magnesitsteine

Der hier untersuchte Magnesitstein stammt aus der Schlackenzone. Er zeigt zugespitzte Stirnseiten, ein Erscheinungsbild der sogenannten Katzenkopfbildung.

Der Magnesitstein läßt sich farblich in folgende Zonen unterteilen:

1. 0 bis 15 mm  
dunkelgraue Zone mit metallischen Gängen
2. 15 bis 25 mm  
braune Zone
3. 25 bis 250 mm  
grünlicher Stein

Der Verschleiß der Fugen, d. h. damit einhergehend das Vordringen des metallischen Eisens, ist sehr weit vorgeschritten. Durchschnittlich sind die metallischen Ablagerungen bis zu 160 mm Tiefe zu beobachten. An einigen Stellen scheint das metallische Eisen bis auf das Dauerfutter vorgedrungen zu sein.

Der Magnesitstein zeigt nach den zonen chemischen Analysen (Tabelle 6) eine sehr hohe Aufnahme an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die mit zunehmender Steintiefe abnimmt. Der CaO-Gehalt ist in den vorderen Zonen geringer als normal und erreicht am Steinende die höchsten Werte. Ähnlich wie der CaO-Gehalt verhält sich der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt, der mit zunehmender Steintiefe ansteigt. Der Ansatz, nur teilweise mit bis 1 mm Mächtigkeit erhalten, zeigt eine hohe Eisenaufnahme, die vorwiegend von Periklas absorbiert und als MF-Spinell beim Abkühlen ausgeschieden wird (Abb. 14). Die Zwickelfüllungen sind großflächig geworden, und die durch Sammelkristallisation stark gewachsenen Periklase sind vorwiegend gerundet.

Der Ansatz, die dunkelgraue und die braune Zone enthalten über 10 %  $\text{SiO}_2$ . In diesen Zonen ist der Forsterit praktisch ausschließlich das Mineral der

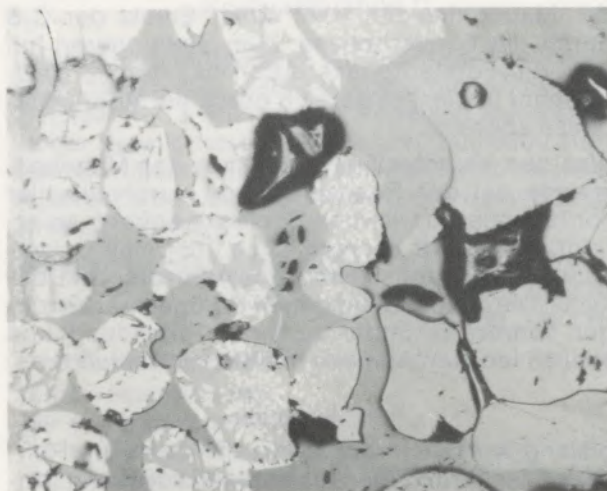


Abb. 14

Ansatz Stein 4. Im vorderen Bereich sind die Periklase von MF-Spinell fast völlig verdrängt. Die durch Sammelkristallisation stark vergrößerten Periklase sind gerundet und von einer Forsteritmatrix umgeben (V = 140×)

Zwickelfüllungen, wobei geringe Mengen an Monticellit, Magnesitwüstit und Magnesioferrit auftreten. Ferner sind in diesem Bereich Risse senkrecht zum Temperaturgefälle zu beobachten, die mit metallischen Eisen ausgefüllt sind.

Die grünlich gefärbte Steinzone enthält mit 5 bis 6 % wesentlich weniger  $\text{SiO}_2$  und außerdem wesentlich mehr CaO als die dunkelbraune bzw. braune Zone. Das C/S-Verhältnis erreicht damit 0,5 bis 0,6 %. Der Forsterit wird vom Monticellit ersetzt, der in dieser Zone Hauptbestandteil der Zwickelfüllungen ist. Am kalten Steinende wird der Monticellit vom Merwinit verdrängt, da hier das Kalkangebot größer ist (Tabelle 7). Natriumhaltige Phasen konnten mikroskopisch und mineralogisch nicht identifiziert werden. Mikrosondenuntersuchungen ergaben (2), daß das Natrium in den Silikatphasen bzw. in den Poren der Periklase vorhanden ist.

Der Magnesitstein wird von der Infiltration des  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht in seinem Mineralbestand verändert wie der Bauxitstein. Verschleißbestimmend ist die  $\text{SiO}_2$ -Infiltration. Das  $\text{SiO}_2$  bewirkt eine Änderung

Tabelle 6

Chemische Zonenanalysen Stein Nr. 4 (Magnesit)

Zone	mm	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	GV	C/S
1.	0-5	13,5	19,0	1,3	1,52	1,6	0,14	61,5	0,01	0,75	0,9+	0,12
2.	5-15	13,9	19,7	0,7	0,73	1,0	0,06	63,9	0,01	0,28	2,0+	0,07
3.	15-25	10,9	15,0	0,7	1,00	1,1	0,00	70,8	0,01	0,27	2,2+	0,10
4.	25-40	5,3	4,4	1,4	0,30	2,5	0,00	84,3	0,05	1,65	0,2	0,47
5.	40-75	6,7	3,9	1,2	0,25	2,8	0,00	82,8	0,09	2,10	0,4	0,42
6.	ca. 100	6,4	3,2	0,5	0,28	2,7	0,00	84,49	0,03	2,40	n.b.	0,42
7.	ca. 150	5,1	3,3	0,5	0,29	3,0	0,00	85,48	0,03	2,30	n.b.	0,59
8.	ca. 200	5,0	4,5	0,81	0,38	4,8	0,00	81,76	0,05	2,70	n.b.	0,96
Stein ungebraucht		1,1	4,2	0,2	0,4	2,3	Sp	91,5	Sp	Sp	Sp	2,09

der Matrixminerale, d. h. einen Ersatz der  $C_2S$  durch die Forsteritphase. Zum Steininneren hin wird die Forsteritphase durch das höhere  $CaO$ -Angebot in diesem Bereich durch die Monticellitphase abgelöst.

Was den Verschleißmechanismus des Magnesitsteines bei der Beanspruchung durch die hier vorliegende  $SiO_2$ -reiche Schlacke angeht, so erfolgt der Angriff in erster Linie über eine Umsetzung der Bindephase und eine Anlösung der Periklase. Die damit verbundenen Gefügeveränderungen führen sekundär zu einer Ribbildung und schließlich zum Ablösen infiltrierter Schichten.

### 6. Ausblick

Bislang wurden in der Mehrzahl stationäre Roheisenmischer mit Magnesitsteinen zugestellt. Unter bestimmten Betriebsverhältnissen (Schlacke C/S unter 0,8, keine Sodaentschwefelung) haben sich aber auch Hochtenerdsteine bestens bewährt (1). In einem norwegischen Stahlwerk herrschten besonders extreme Schlackenverhältnisse, allerdings war der Angriff der Schlacke auf das Feuerfestmaterial durch eine definierte Schlackenzone lokalisierbar. Bei Alkaligehalten um 15 % in der Schlacke wurde die Schlackenzone mit Magnesitsteinen ausgekleidet, nachdem die Zustellung der Schlackenzone mit Hochtenerdsteinen gegenüber Magnesit nur etwa halbe Haltbarkeiten erbrachte. Bisher mußte der Mischer nach einem Durchsatz von etwa 350.000 bis 400.000 t in einer größeren Reparatur repariert werden. Nach 375.000 t wurde nur die definierte Schlackenzone in der Verschleißlage mit basischen Steinen erneuert, während die Hochtenerdsteine im unteren Teil des Mixers, wie auch das Gewölbe, eine zweite Reise durchmachten. Die Konstruktion und Zustellung dieses kombinierten Mixers wurde näher beschrieben und besonders die Frage der Dehnungsvorgabe erörtert. Auf den Vorteil einer kombinierten Zustellung wird in einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung näher eingegangen. Nach einem Durchsatz von 634.000 t wurden Proben aus Magnesit- und Hochtenerdteilen entnommen und chemisch, röntgenographisch sowie mikroskopisch untersucht.

Der Verschleiß wird im Hochtenerdstein vorwiegend durch den  $Na_2O$ -Angriff geprägt, der Magnesitstein zeigt dagegen eine starke Beanspruchung durch  $SiO_2$ . Die Untersuchungen belegen die ausgezeichnete Bewährung der Hochtenerdsteine im unteren Mischerteil, wo die Steine zum Teil von zwei Dritteln bis Originallänge vorliegen, d. h. auch weiterhin im Einsatz bleiben können.

In der Schlackenzone waren die Haltbarkeiten der Hochtenerdsteine nicht zufriedenstellend. Der Ersatz der Hochtenerdsteine durch Magnesit im Schlackenbereich erbrachte von der Wirtschaftlichkeit der Gesamtmischerreise her eine Verbesserung. Die Haltbarkeit des basischen Futterteils wurde allerdings durch den sauren Charakter der Mischerschlacke begrenzt.

Bei hohen Alkaligehalten (Sodaentschwefelung) scheiden Hochtenerdsteine in den mit dieser Schlacke in Berührung kommenden Partien (Schlackenzone) praktisch aus. Dagegen stellt der Einsatz von Hochtenerdsteinen auch in bislang komplett mit Magnesit zugestellten Mixern unterhalb der Schlackenzone eine interessante und wirtschaftliche Variante für die Zustellungsweise von Mixern dar. Ebenso können Magnesitsteine für die Schlackenzone von Tonerdemixern bei Sodaentschwefelung interessante Alternativen sein, sofern die Schlacke auf eine Basizität von 0,8 bis 1,0 eingestellt wird.

### Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

#### Feuerfestmaterialien I:

(Reise bis 375.000 t RE)

Hochtenerdsteine	188 t
Schamottesteine	99 t
Sillimanitsteine	1 t
Mörtel und Massen	30 t
Reparaturmasse	77 t
	<hr/>
	395 t

#### Feuerfestmaterialien II:

(Reparatur bei 375.000 t RE)

Magnesit	100 t
Reparaturmasse	9 t
	<hr/>
	109 t

Tabelle 7

Phasenanalysen Stein Nr. 4 (Magnesit)

Zone	mm	Periklas	Forsterit	Monticellit	Merwinit	$C_2S$
1.	0-5	xxx	xx	-	-	-
2.	5-15	xxx	xx	Sp	-	-
3.	15-25	xxx	xx	-	-	-
4.	25-40	xxx	-	xx	-	-
5.	40-75	xxx	-	xx	-	-
6.	bei 100	xxx	-	xx	-	-
7.	bei 150	xxx	-	xx	-	-
8.	bei 200	xxx	-	Sp	xx	Sp

Zeichenerklärung: x = geringe Gehalte, xx = mittlere Gehalte, xxx = höhere Gehalte

Inbetriebnahme (reine Tonerdezustellung)		17. 1. 1972
Außerbetriebnahme (reine Tonerdezustellung)		15. 9. 1973
Inbetriebnahme (kombinierte Zustellung)		15. 10. 1973
Außerbetriebnahme (kombinierte Zustellung)		1. 10. 1974
Durchsatz (t RE) (reine Tonerdezustellung)		375.000
Durchsatz (t RE) (kombinierte Zustellung)		259.700
Durchsatz (t RE) gesamt		634.700
Feuerfestmaterialkosten I	(NKr.)	614.400
Feuerfestmaterialkosten II	(NKr.)	156.500
Ausmauerung (reine Tonerdezustellung)	(NKr.)	238.000
Mischerpflege (reine Tonerdezustellung)	(NKr.)	12.500
Ausmauerung (Magnesit)	(NKr.)	100.000
Mischerpflege (basische Massen)	(NKr.)	2.000

**Kostensituation A****(Ende reiner Tonerdezustellung)**

Feuerfestmaterialien I	NKr.	614.400
Ausmauerung	NKr.	238.000
Mischerpflege	NKr.	12.500
	NKr.	864.900
Durchsatz	(t RE)	375.000
Feuerfestkosten	NKr./t RE	2,30

**Kostensituation B****(Ende kombinierter Mischerreise)**

Bisherige Kosten	NKr.	864.900
Feuerfestmaterialien II	NKr.	156.500
Mauerung	NKr.	100.000
Mischerpflege (heiß, basisch)	NKr.	2.000
	NKr.	1.123.400
Durchsatz	t RE	634.700
Feuerfestkosten	NKr./t RE	1,77

**Kostensituation C**

(Dieses Rechenbeispiel ist nur theoretisch und geht davon aus, daß ein kombinierter Mischer insgesamt 1,2 Millionen t Roheisen durchsetzt, wobei jeweils nach 400.000 bzw. 800.000 t Roh-eisendurchsatz die Schlackenzone mit Magnesit repariert wird und die Schlackenverhältnisse beeinflusst werden.)

Vorausgesetzter Durchsatz:	1.	400.000 t RE
	2.	800.000 t RE
	3.	1.200.000 t RE

**Feuerfestmaterialien:**

65 t	Hochtonerde	
99 t	Schamotte	
1 t	Sillimanit	
20 t	Mörtel/Massen	
185 t	Gesamt (nichtbasisch)	395.750
	Zustellung (nichtbasisch)	238.000
100 t	(basisch)	148.500
	Zustellung (basisch)	100.000
	Mischerpflege (basisch)	
	Masse und Arbeit	10.000
	<b>Gesamtkosten</b>	<b>NKr. 892.250</b>

1. Durchsatz 400.000 t RE	
Feuerfestkosten NKr./t RE	2,23
+ 100 t (basisch)	148.000
+ Zustellung (basisch)	100.000
+ Mischerpflege (basisch)	10.000
<b>Gesamtkosten</b>	<b>NKr. 1.150.250</b>
2. Durchsatz 800.000 t RE	
Feuerfestkosten NKr./t RE	1,43
+ 100 t (basisch)	148.000
+ Zustellung (basisch)	100.000
+ Mischerpflege (basisch)	10.000
<b>Gesamtkosten</b>	<b>NKr. 1.408.250</b>
3. Durchsatz 1.200.000 t RE	
Feuerfestkosten NKr./t RE	1,17

**Zusammenfassung**

In einem norwegischen Stahlwerk wurde aufgrund extremer Schlackenverhältnisse und lokalisierbarer Schlackenzone nach anfänglicher Gesamtzustellung in Tonerde zu einer kombinierten Zustellung aus Tonerde und Magnesit übergegangen.

Die Konstruktion und Zustellung des kombinierten Mixers wird beschrieben und besonders die Frage der Dehnungsvorgabe erörtert. Auf den Vorteil einer kombinierten Zustellung wird in einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eingegangen.

Der Verschleiß wird im Hochtonerdestein vorwiegend durch den  $\text{Na}_2\text{O}$ -Angriff geprägt, der Magnesitstein zeigt dagegen eine starke Beanspruchung durch  $\text{SiO}_2$ .

Bei Schlackenverhältnissen C/S unter 0,8 sowie ohne Sodaentschwefelung haben sich Hochtonerdesteine ausgezeichnet bewährt. Die Kombination von Hochtonerdesteinen mit Magnesitsteinen bedeutet auch unter ungünstigen Schlackenverhältnissen bei hohen Soda-Gehalten eine Haltbarkeitssteigerung.

### Summary

In a Norwegian steel plant, on account of extreme slag conditions and precisely localized slag zone a change was made from an initial all-alumina lining to a combined lining of alumina and magnesite.

Design and lining of the combined hot metal mixer is described and the problem of expansion allowance is especially discussed. The advantage of a combined lining is discussed from the point of view of economy.

In the high-alumina brick, the wear is predominantly characterized by  $\text{Na}_2\text{O}$ -attack; the magnesite brick has to carry the load of  $\text{SiO}_2$  attack.

At slag C/S ratios below 0,8 and without soda-ash desulfurization, high-alumina brick have given excellent results. The combination of high-alumina and magnesite brick is yielding an increased service life also under unfavorable slag conditions and at high soda-ash additions.

### Résumé

Dans une aciérie norvégienne, en raison de la présence de laitiers corrodants et d'une zone d'attaque localisable dans le mélangeur, celui-ci, d'abord entièrement revêtu de réfractaire d'alumine, a été protégé par l'emploi combiné d'alumine et de magnésie.

On décrit la construction et le revêtement de ce mélangeur et on insiste particulièrement sur les prévisions de dilatation. Une étude économique souligne l'avantage de cette combinaison.

L'usure des briques à haute teneur en alumine est

due surtout à l'attaque par  $\text{Na}_2\text{O}$ , alors que les briques de magnésie sont fortement sollicitées par  $\text{SiO}_2$ .

Dans le cas d'un rapport C/S du laitier inférieur à 0,8, sans désulfuration par la soude, les réfractaires à haute teneur en alumine ont donné d'excellents résultats. La combinaison de briques à haute teneur en alumine et de briques de magnésie permet aussi d'améliorer la durée de vie du revêtement dans le cas de laitiers à hautes teneurs en alcalis.

### Literaturverzeichnis

1. Weidemüller, Schatz, Boenschen, Axmann: Tonindustrie 99 (1975), Heft 2, S. 32-37.
2. Höhle, Koltermann, Scheel: Stahl und Eisen 93 (1973), Nr. 21, S. 949-955.
3. Koltermann: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., Vol. 73 (1974), S. 219-226.
4. Francis, Phelps, McZura: Am. Ceram. Bull. 50 (1971), Nr. 7, S. 615-619.

DK 543.422.8 : 543.426 : 666.76

DEC 344/E 14

## Die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Beurteilung von Roh- und Werkstoffen der Feuerfestindustrie \*

A. Pertl, Radenthein, H. Lehmann, Clausthal, H. Grubitsch, Graz

Entwicklung der Analytik im Feuerfest-Laboratorium. Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Steuerung der Magnesitaufbereitung und Qualitätsüberwachung bei der Herstellung von basischen ff.-Produkten. Untersuchung über den Einfluß der Mahlung bzw. Korngröße bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von basischen ff.-Produkten und deren Rohstoffen.

Development of the analytical methods of the refractory laboratory. Application of X-ray fluorescence analysis for the control of magnesite beneficiation and quality control of the manufacture of basic refractories. Investigation of the influence of the grinding or grain size resp. on X-ray fluorescence analysis of basic refractories and their respective raw materials.

Progrès des méthodes d'analyse au laboratoire de réfractaires. Emploi de l'analyse par fluorescence X pour la régulation de la préparation de la magnésie et le contrôle de qualité au cours de la fabrication de réfractaires basiques. Étude de l'influence du broyage ou de la granulométrie sur les résultats de l'analyse par fluorescence X des réfractaires basiques et des matières premières pour la fabrication de ces derniers.

### 1. Einleitung

Im Laufe der Entwicklung der Feuerfest-Produkte und im speziellen der Magnesia-Produkte stiegen die Anforderungen an diese ständig, daher mußte dieser Industriezweig bemüht sein, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung feuerfester Werkstoffe durch verschiedene Aufbereitungsverfahren vor allem hinsichtlich ihrer Heißeigenschaften und anderer spezifischer Parameter zu verbessern. Dies bedeutete eine Senkung der Begleitkomponenten wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  usw. bei den Magnesiarohstoffen. Für die Abtrennung der Silikate und der Kalkträger Dolomit und Calcit konnten physikalische Aufbereitungsverfahren wie das Sink-Schwimm-Verfahren bzw. der Flotationsprozeß angewendet werden.

Im Gegensatz dazu läßt sich das Eisen, welches in den alpinen und anderen Magnesiten isomorph verteilt ist, nicht durch physikalische Aufbereitungsverfahren abtrennen. In diesem Fall führen nur chemische Aufbereitungsverfahren zum Ziel. Seit Kriegsende wird neben den alpinen Spatmagnesit-Vorkommen und den sedimentären Lagerstätten des kryptokristallinen eisenarmen Magnesites z. B. in Griechenland und in der Türkei das Meerwasser in zunehmendem Maße als Rohstoffquelle erschlossen. Im Falle der Herstellung von  $\text{MgO}$  aus Meerwasser, aus dem vorerst Magnesiumhydroxid durch Fällung mit gebranntem Dolomit oder Kalk gewonnen wird, sind die Gehalte an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  usw. im gewonnenen Produkt meistens niedriger als in den natürlichen Magnesiten.

Einen Sonderfall der Magnesia-Herstellung stellt die thermische Spaltung von Magnesiumchlorid-

Lösungen in Magnesiumoxid und Salzsäure dar. Solche Magnesiumchlorid-Lösungen fallen bei der Gewinnung von Kaliumchlorid an (Totes Meer und verschiedene andere Salzlagerstätten) oder können durch Lösen von eisenreichen Magnesiten oder anderen Magnesiumverbindungen in Salzsäure und Ausfällung der Verunreinigungen der Hydroxide des Eisens, Aluminiums und Mangans bzw. der Kieselsäure mittels aktiver Magnesia gewonnen werden, wobei die Salzsäure im Kreislauf geführt wird. Solche Magnesia-Produkte weisen dann zum Teil  $\text{MgO}$ -Gehalte von 99,5 % und entsprechend niedrige Gehalte an Verunreinigungen auf.

Neben den Rohstoffen auf Magnesia-Basis stellen die Chromerze ein weiteres wichtiges Rohmaterial für die Herstellung basischer feuerfester Werkstoffe der Magnesia-Chromit-Reihe dar. Zu erwähnen sind noch die Erzeugnisse der Dolomit- und der Magnesia-Dolomit-Reihe und die Zwischen- und Endprodukte der Silika-, Schamotte- und Tonerde-Reihe.

Nach dieser kurzen Betrachtung erkennt man, daß eine Reihe von Elementen wie Si, Al, Fe, Ca, Mg, Cr in den Rohstoffen und Werkstoffen der ff.-Industrie in ganz unterschiedlichen Konzentrationsbereichen vorkommt, d. h. entweder nur im Spurenbereich vorhanden ist, oder aber die Hauptkomponente darstellen kann. Neben diesen Elementen ist vielfach auch die Bestimmung der Elemente Ti, Zr, Mn, B, Na, K, Li, P, C, F, Cl und anderer erforderlich.

Der Aufgabenbereich eines modernen Feuerfest-Laboratoriums wäre jedoch nicht vollständig umrissen, würde man nicht darauf hinweisen, daß die chemische Analyse von gebrauchten Feuerfest-Materialien aus den verschiedenen Einsatzgebieten wie z. B. der Stahl-, Buntmetall-, Glas-, Zementindustrie usw. im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Qualitäten bzw. zur Aufklärung von Verschleißursachen zu den täglichen Problemen gehört.

Der Vielfalt der analytischen Aufgabenstellung entsprechend, ist die Anwendung einer großen

\* Die vorliegende Arbeit (Kurzfassung) wurde von Dipl.-Ing. Armin Pertl zur Erlangung des Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften an der Technischen Universität Graz eingereicht.

#### Referenten:

o. Professor Dipl.-Ing. Dr. H. Grubitsch (TU Graz),

o. Professor Dr.-Ing. H. Lehmann (TU Clausthal);

#### Koreferent:

o. Professor Dipl.-Ing. Dr. H. Spitzky (TU Graz)

Anzahl von Analysemethoden notwendig. Dazu kommt, daß die Anforderungen in bezug auf die Genauigkeit der Bestimmung und Durchführungsgeschwindigkeit unterschiedlich sind und der Kostenaufwand eine bedeutende Rolle spielt. Vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit müssen die drei genannten Faktoren jeweils optimiert werden. Im Falle der Prozeßsteuerung, wo meistens eine Vielzahl von Analysenproben gleichen Types anfällt, wird man trachten, eine physikalische Methode einzusetzen, die kurzzeitig Ergebnisse gewährleistet, und nur für Vergleichsbestimmungen aufwendige chemische Methoden heranziehen.

## 2. Entwicklung der Analytik im Feuerfest-Laboratorium

Die eingangs aufgezählten Materialgruppen erfordern bei der klassischen Analyse meistens Aufschlüsse mit Säuren, vielfach aber auch Schmelzaufschlüsse oder kombinierte Aufschlußverfahren. In der klassischen Analytik wurden in den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Maße komplexometrische und fotometrische Methoden angewendet. Neben diesen Methoden erlangten die Methoden der Flammenemission und der Flammenabsorption auf dem Gebiet der ff.-Analyse Bedeutung. Die Flammenemission wird hauptsächlich für die Bestimmung der Alkalien und in Sonderfällen der Erdalkalien eingesetzt. Der Anwendungsbereich der Flammenabsorption hingegen weitet sich wegen der geringen Störanfälligkeit in Verbindung mit der Entwicklung modernster Geräte stärker aus. Nachteilig ist bei beiden Verfahren die Notwendigkeit eines chemischen Aufschlusses der Probe. Beide Methoden führten zwar zu einer Entlastung im Feuerfest-Labor, dies reichte aber mit Ausnahme von Einzelfällen, wo die Analysenproben schon in gelöster oder sehr rasch löslicher Form vorliegen, für die Prozeßsteuerung nicht aus. Als physikalisches Verfahren nahm die optische Emissionsspektrographie auf dem Sektor der Stahl- und Metallanalyse schon lange Zeit den ersten Rang ein. Eine elektrisch leitende Probe dient als Elektrode und wurde im elektrischen Bogen oder Funken angeregt. Das emittierte Spektrum wird spektral zerlegt und die Intensität der für die Elemente charakteristischen Spektrallinien gemessen. Diese Entwicklung führte zu Analysenautomaten, mit denen Dutzende von Elementen in einer Probe gemessen werden können.

Es war selbstverständlich naheliegend, diese Methoden auch für die Analyse von Proben auf Oxidbasis, die meistens in Pulverform vorliegen und unter die auch die ff.-Materialien einzureihen sind, anzuwenden. So wurde unter anderem von F. Kahler, H. Haas und Chr. Fischer (1) über den Einsatz der Emissionsspektrographie im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG berichtet.

Im Gegensatz zu den metallischen Proben sind Proben von keramischen Roh-, Zwischen- und

Endprodukten elektrisch nichtleitend und wesentlich inhomogener. Letztere Tatsache wirkt sich besonders deshalb negativ auf die Messung aus, weil im Bogen nur eine sehr geringe Menge verdampft bzw. zur Anregung kommt. Ein anderer Nachteil ist die komplizierte Probenvorbereitung, die erforderlich ist, um die nichtleitenden Proben durch homogenes Zumischen von Graphit oder Spektralkohle elektrisch leitend zu machen und zu Pastillen zu pressen. Zusätzliche Schwierigkeiten wie Einflüsse in Abhängigkeit von der Feinheit der Proben bzw. nicht kontrollierbare Vorgänge an den Elektroden und die Wechselwirkungen der Elemente im Funken bzw. Bogen ließen schließlich diese Methode für die Schnellanalyse auf diesem Sektor als nicht geeignet erscheinen.

Eine weitere Arbeit über die spektrochemische Analyse von Schlacken wurde von A. Pertl (2) durchgeführt, worin gezeigt wurde, daß durch Aufschluß der Proben mit Lithiumtetraborat oder Natriumtetraborat homogene Glasschmelzen hergestellt werden können und so das Heterogenitätsproblem gelöst werden kann und Einflüsse der Matrix, bedingt durch unterschiedliche chemische und mineralogische Zusammensetzung, auf Grund der Verdünnung und Pufferwirkung stark zurückgedrängt werden können. Die Probenvorbereitung war dadurch aber noch aufwendiger geworden, da zusätzliches Mahlen der Glasschmelze und Zumischen einer elektrisch leitenden Substanz notwendig sind.

Für Sonderfälle wie z. B. die Bestimmung von Spuren oder die Borbestimmung wird die Emissionsspektroanalyse in verschiedenen Laboratorien der Feuerfest-Industrie noch fallweise eingesetzt. Im Falle der Borbestimmung werden die Proben meistens nicht mit einem Aufschlußmittel aufgeschlossen, sondern direkt mit Spektralkohle gemischt, zu Pastillen gepreßt und im Bogen oder Funken angeregt.

Schon 1950 und 1951 wurde in ersten Arbeiten über die Analyse mit Röntgenstrahlen von L. S. Birks und E. J. Brooks zur Bestimmung von Hafnium, Zirkon, Tantal und Columbium berichtet (3). Im Jahre 1956 wurde von W. Parrish (4) und später von W. Vogel (5) und K. Tögel (6) über die allgemeine Anwendung der spektrochemischen Analyse mit Röntgenstrahlen berichtet, deren Grundlagen schon seit 1913 durch Arbeiten von G. J. Moseley (7) und C. G. Barkla (8) bekannt waren. Im Prinzip unterscheidet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse von der Flammenphotometrie und der optischen Spektralanalyse darin, daß zur Anregung anstelle der Flamme, des Funkens oder Bogens kurzweilige energiereiche Röntgenstrahlen verwendet werden und daher die spektrale Zerlegung des emittierten Spektrums nicht wie bei den erwähnten Methoden mit Hilfe eines Prismas oder Gitters, sondern wegen der viel kurzwelligeren Röntgenfluoreszenzstrahlung durch Beugung an Gitterebenen von geeigneten, der Wellenlänge entsprechenden Einkristallen erfolgt. Zur Messung der Intensität der

Spektrallinien werden anstatt Photozellen und Photomultipliern Zähler wie Geigerzähler, Proportionalzähler, Durchflußzähler und Szintillationszähler verwendet.

Die großen Vorteile gegenüber der optischen Spektralanalyse liegen, bezogen auf das Anwendungsgebiet der Steine und Erden, unter anderem darin, daß die Proben nicht elektrisch leitend gemacht werden müssen und Pulverproben ohne Präparation bzw. nach viel einfacherer Präparation als bei anderen Methoden für eine zerstörungsfreie Messung herangezogen werden können. Weitere Vorteile sind der Wegfall von Fraktionierungseffekten infolge örtlicher Überhitzung durch die Anregung im Funken oder Bogen und die Tatsache, daß es sich bei der Röntgenfluoreszenzanalyse praktisch um eine Quasi-Flächenanalyse handelt, bei der zwar abhängig vom zu bestimmenden Element unterschiedliche, aber im Vergleich zur optischen Spektralanalyse viel größere Mengen der Probe erfaßt werden, was im Zusammenhang mit dem Problem der Heterogenität von keramischen Produkten sehr günstig ist.

Schon im Jahre 1958 befaßte sich F. Kahler (9) mit der Anwendung der RFA zur Bestimmung vor allem von Calcium und Eisen in Magnesiten. Weiters berichtete W. Treffner (10) über den Einsatz der RFA zur Chrombestimmung in der Produktionskontrolle bei der Herstellung chromerzhaltiger Magnesitprodukte. Im Jahre 1961 wurde von F. Kahler und Chr. Fischer (11) über den Einsatz einfacher Automaten zur Auswertung von RFA-Reihenanalysen insbesondere zur Calciumbestimmung in Roh- und Sintermagnesiten und Chrombestimmung in chromerzhaltigen Magnesitprodukten berichtet. In der Praxis beschränkte sich der Einsatz der RFA im ff.-Bereich in den ersten Jahren hauptsächlich auf die Bestimmung der Elemente Chrom und Calcium, da die Messung der übrigen wichtigen Elemente der entsprechenden Systeme wie Silizium, Aluminium und Magnesium mit den anfangs auf dem Markt befindlichen Geräten ohne Vakuumeinrichtung und aus später diskutierten Gründen mit noch keineswegs ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden konnte. Bei der Bestimmung des Eisens traten erhebliche Schwierigkeiten und Fehler auf, obwohl dieses Element im Vergleich zu den Hauptelementen der ff.-Stoffe die höchste Ordnungszahl besitzt. Zum damaligen Zeitpunkt hatte jedoch die rasche Bestimmung des Eisens in der ff.-Industrie noch nicht die Bedeutung wie heutzutage, denn in den natürlichen Magnesiten ist das Eisen isomorph verteilt und konnte, wie schon vorher gesagt, mit den bis dahin üblichen physikalischen Aufbereitungsmethoden nicht abgetrennt werden bzw. es lag in den damals auf dem Markt befindlichen Seewassermagnesiten, durch die Rohstoffquelle bedingt, ohnehin nur in Spuren vor, daher kam der Bestimmung keine Steuerfunktion zu. Von großer Bedeutung war hingegen zu jenem Zeitpunkt in der Magnesit-Industrie die Bestimmung von Silizium und Calcium, da diese beiden Ele-

mente in Form verschiedener Silikate bzw. als Dolomit oder Calcit heterogen im Rohmagnesit verteilt sind und damals schon durch Brech-, Wasch- und das Sink-Schwimm-Verfahren abgetrennt wurden. Als überaus günstig hatte sich in diesem Zusammenhang eine gezielte Abbauweise, dem Calciumgehalt der Bohrmehlproben entsprechend, erwiesen. Für diesen speziellen Fall reichte die damals erzielte Genauigkeit bei der Calciumbestimmung aus.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Calciumbestimmung ergab sich bei der Rohmagnesitaufbereitung durch den Sink-Schwimm-Prozess und das damals erstmals für die Magnesitaufbereitung angewendete Flotationsverfahren, wobei für beide Fälle die erreichte Genauigkeit zu gering war.

Neben der Calciumbestimmung kam der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kontrolle in Pressenmischungen bei der Herstellung chromerzhaltiger Steine und der Kontrolle von Magnesitprodukten hinsichtlich Verunreinigungen durch Chromerz große Bedeutung zu (11).

Durch die Anwendung des Flotationsprozesses in der Magnesitaufbereitung, wie von V. Weiss beschrieben (12), hatte man ein Verfahren zur Verfügung, mit dem man in der Praxis erstmals die beiden Hauptverunreinigungen in den natürlichen Rohmagnesitlagerstätten weitestgehend abtrennen und durch Veränderung von Betriebsparametern die gewünschte Analyse hinsichtlich dieser beiden Elemente einstellen konnte. Daraus resultierten die Herstellung einer größeren Anzahl definierter Sintertypen auf dem Wege der Flotation und eine noch viel stärkere Ausweitung der Produktpalette. Diese Tatsache erforderte eine sehr rasche Steuerung und Kontrolle, wofür eine große Anzahl chemischer Analysen innerhalb kurzer Zeitabstände erforderlich wurde. Die große Anzahl von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Bestimmungen führte im chemischen Schnelllabor zu einem hohen Personalaufwand und unter dem Zeitdruck zwangsläufig auch zu vermehrten Analysefehlern. Außerdem war, durch den hohen Zeitaufwand bei der chemischen  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung bedingt, keine optimale Steuermöglichkeit gegeben. Aus diesem Grund wurden im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG neben der Verbesserung der naßchemischen Analysemethoden umfangreiche Untersuchungen über Anwendungsmöglichkeiten der RFA zur Steuerung der Aufbereitungsanlagen angestellt. In diesem Fall kamen aus Gründen einer raschen und dichten Information hauptsächlich die RFA-Pulver- und -Pastillenmethode in Frage, weil Schmelzaufschlüsse, die bei der optischen Spektralanalyse vielfach zielführend waren, wegen des hohen Zeit- und Kostenaufwandes nicht in Betracht gezogen werden konnten. Untersuchungen über den Einsatz des Schmelzaufschlußverfahrens waren aber deshalb notwendig, weil sich darin die Möglichkeit einer viel allgemeiner anwendbaren und dennoch raschen Methode zur

Vollanalyse der verschiedenen Zwischen- und Endprodukte anbot.

### 3. Messungen der Röntgenfluoreszenzintensitäten – verwendete Geräte

Die physikalischen Grundlagen der RFA dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. Entsprechende Literaturhinweise wurden im Kapitel 2 angeführt. Weitere Angaben können den in der Zwischenzeit erschienenen Monographien (13), (14), (15), (16), (17), (18) entnommen werden.

Bei der Messung von Röntgenstrahlen mittels verschiedener Zählertypen spielen die Impulsstatistik und die Vertrauensgrenzen eine wichtige Rolle. In diesem Zusammenhang wird auf die Veröffentlichungen von E. Fünfer und H. Neuert (19) und der Siemens-Gesellschaft (20) verwiesen.

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

- (RFA I) Philips PW 1520 mit Auswerter
- (RFA II) Philips PW 1540, Vakuumspektrometer
- (RFA III) Philips PW 1250, Simultangerät
- (RFA IV) Philips PW 1270, Simultangerät mit Rechner Type P350, Fa. Katzinger

### 4. Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Steuerung der Magnesitaufbereitung und Qualitätsüberwachung bei der Herstellung von basischen ff.-Produkten – Pulver- und Pastillenmethode

Vorarbeiten ergaben, daß die RFA-Pulver- und Pastillenmethode wegen des geringen Zeitaufwandes gegenüber dem Schmelzaufschlußver-

fahren für die Prozeßsteuerung prädestiniert waren und daher einer bevorzugten Behandlung bedurften.

Bis zum Zeitpunkt, als mit den nachfolgend beschriebenen systematischen Untersuchungen begonnen wurde, sind zur Steuerung der Rohmagnesitaufbereitung fast ausschließlich naßchemische Methoden angewendet worden. Bei der Magnesitaufbereitung durch Flotation bzw. das Sink-Schwimm-Verfahren kommt es im wesentlichen auf die genaue Bestimmung der Kieselsäure und des Calciums an. Die Kieselsäure liegt in den Rohmagnesiten in Form verschiedenster Silikate wie Talk, Quarz, Magnesiaglimmer, Chlorit und dergleichen vor. Das Calcium hingegen kommt meistens als Dolomit oder Calcit vor. Die anfangs erreichte Genauigkeit bei der RFA von Magnesitprodukten geht aus Abb. 1 hervor. In einer Häufigkeitsverteilung sind die absoluten Abweichungen zwischen den naßchemisch und mittels RFA bestimmten CaO-Werten von Flotationsproben verschiedener Qualitäten eines Zeitraumes von etwa 2 Monaten dargestellt. Insgesamt wurden jeweils 165 Vergleichsanalysen von Flotationsaufgabepollen, Bergematerial und Konzentraten ausgewertet. Unter anderem wurden damals die Einflüsse der Matrix bei der RFA noch nicht berücksichtigt und alle Rohmagnesitproben nach einer linearen Eichgeraden ausgewertet. Die Abweichungen zwischen den naßchemisch und mittels RFA bestimmten Werten waren so groß, daß die Steuerung der Flotation mittels RFA nicht möglich war. Aus dem Diagramm der Häufigkeitsverteilung ist zu sehen, daß die Lage der CaO-Eichkurve für keine der Probenarten wie Aufgabematerial, Bergematerial und Konzentrat optimal war, da kein Maximum der Verteilungskurven im Minimum der Abweichung  $\pm 0$  liegt. Es ist außerdem ersichtlich, daß auf Grund der Lage der Maxima der Verteilungskurven für die einzelnen Probenarten wie

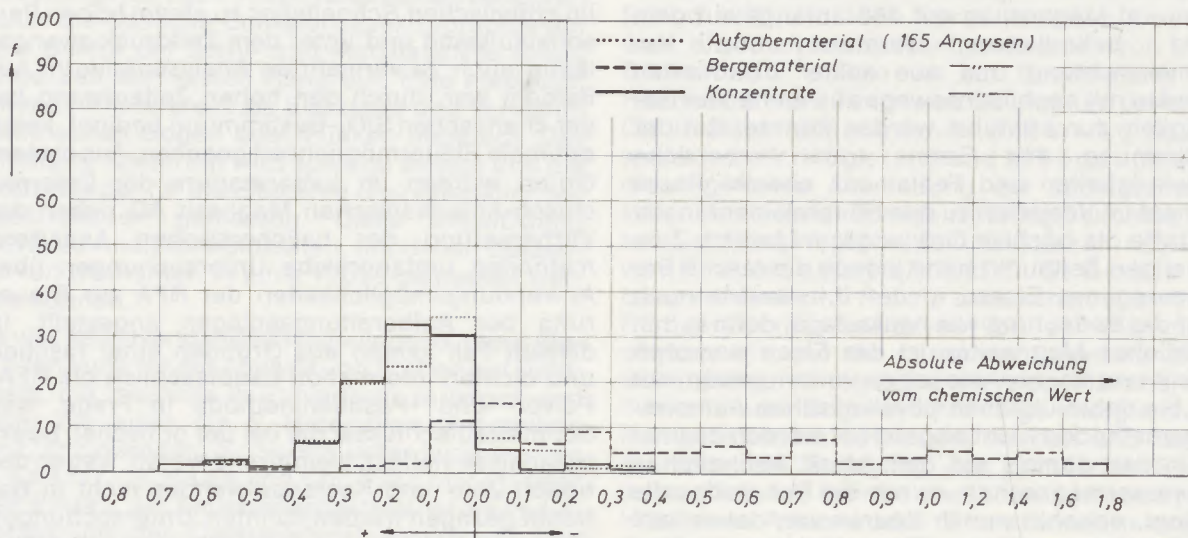


Abb. 1

Häufigkeitsverteilung der absoluten Abweichungen zwischen RFA- und chemisch bestimmten CaO-Werten von Proben der Rohmagnesit-Flotation (Aufgabematerial, Bergematerial, Konzentrate verschiedener Qualitäten (IA, RL6, RL7). Auswertung nach einer linearen Eichgeraden.



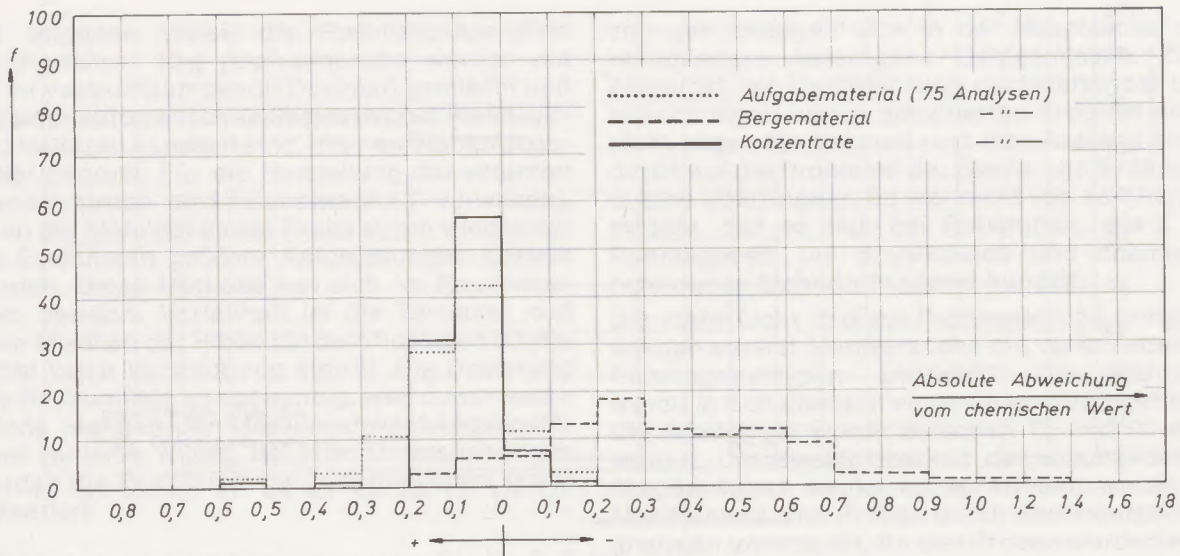


Abb. 2

Häufigkeitsverteilung der absoluten Abweichungen zwischen RFA und chemisch bestimmten CaO-Werten von Proben der Rohmagnesit-Flotation – Qualität IA (Aufgabematerial, Bergematerial und Konzentrate)  
Auswertung nach einer linearen Eichgeraden.

Aufgabe-, Berge- und Konzentrat-Material die Auswertung nach spezifischen Eichkurven genauere Ergebnisse gebracht hätte. Weiters wurde gefolgert, daß auch für verschiedene Qualitäten wie IA, RL6 und RL7 verschiedene Eichkurven aufgestellt werden müßten, zumal es sich bei der Qualität IA um ein Flotationsprodukt handelt, bei welchem sowohl die Kieselsäureträger als auch die Kalkträger abgetrennt werden, wohingegen bei den Qualitäten RL6 und RL7 nur die Kieselsäureträger flotativ abgetrennt werden, die Kalkträger jedoch im Produkt verbleiben. Der hergestellte Konzentrat-Qualität entsprechend, variieren die Silikat- und Dolomit- bzw. Calcit-Anteile in den Bergeproben am stärksten, daher zeigt die Verteilungskurve der Bergeproben in Abb. 1 kein ausgeprägtes Maximum und die größte Variationsbreite der absoluten Abweichungen. Im Vergleich zu den Verteilungskurven der Aufgabe- und Konzentratproben ist bei den Bergeproben eine Verschiebung zu Minus-Abweichungen festzustellen, was auf eine Veränderung der Matrix bzw. des mittleren Massenschwächungskoeffizienten durch den erhöhten Silikatanteil bzw. Anteil an Kalkträgern gegenüber einem verminderten Magnesitanteil zurückgeführt werden kann.

Die Arbeitshypothese, für jede Qualität bzw. Probenart eine spezifische Eichkurve aufzustellen, wurde durch eine weitere Auswertung, wobei nur Vergleichsanalysen der Qualität IA herangezogen wurden, als richtig erwiesen. Die Häufigkeitsverteilungen in Abb. 2 sind prinzipiell mit denen in Abb. 1 vergleichbar, da an der RFA-Auswertungsmethodik nichts geändert worden war. Aus Abb. 2 geht jedoch deutlich hervor, daß die Variationen der Abweichungen zwischen naßchemischen und RFA-Werten geringer und die Verteilungskurven wesentlich deutlicher ausgeprägt sind.

Ein weiterer Schritt war die Erstellung spezifischer  $\text{SiO}_2$ - und CaO-Eichkurven für Ia-Konzentrat, wobei die Konzentrationsbereiche entsprechend klein waren ( $\text{CaO} < 1,0\%$ ,  $\text{SiO}_2$  1 bis 2%). Die Auswertung von 60 Vergleichsanalysen in Abb. 3 zeigt, daß mehr als 75 % der CaO-Werte im Bereich  $\pm 0,1\%$  liegen und die maximalen Differenzen zwischen naßchemisch bestimmten und mittels RFA bestimmten Werten im Bereich  $-0,2$  bzw.  $+0,3$  sind, was eine recht gute Übereinstimmung bedeutet, wenn man auch den Streubereich der angewendeten naßchemischen Schnellverfahren mit in Betracht zieht.

Die Analysengenauigkeit bzw. der Wiederholstreubereich der angewendeten naßchemischen Schnellverfahren wird in Punkt 4.4 behandelt.

Im Falle der Kieselsäurebestimmung fällt auf, daß die Lage der RFA-Eichung zwar richtig ist, jedoch eine Reihe von positiven und negativen Ausreißern vorliegt. Zur Aufklärung der Ursache dieser extremen positiven und negativen Abweichungen wurden vorerst alle Proben mit starken Abweichungen noch einmal naßchemisch analysiert. Dabei stellte sich heraus, daß es sich bei fast allen Proben mit großen negativen Differenzen um Fehler bei der naßchemischen Schnellbestimmung handelte. Die Ursache lag in den meisten Fällen in einer mangelhaften Entwässerung der Kieselsäure und dadurch bedingt nichtquantitativen Abscheidung. Die positiven Abweichungen konnten durch die naßchemischen Wiederholungsbestimmungen nicht geklärt werden. Schließlich wurden die RFA-Messungen an den Proben mit positiven Abweichungen nach Nachmahlung wiederholt und gute Übereinstimmung mit den naßchemischen Werten gefunden. Auf Grund dieser Tatsache war es notwendig, den Einfluß der Mahlbarkeit, Mahldauer und Korngröße auf die RFA, ins-

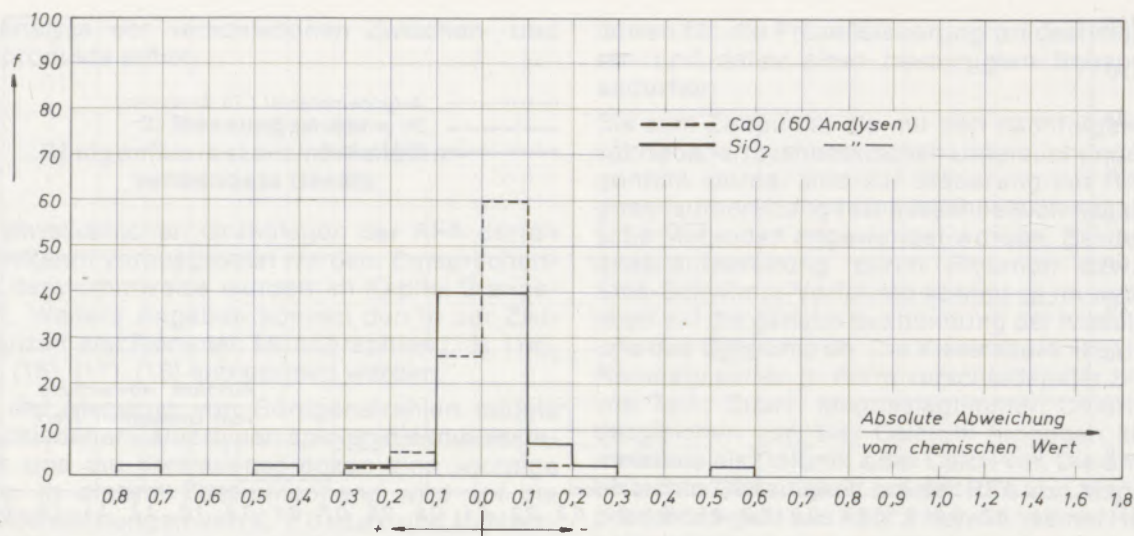


Abb. 3

Häufigkeitsverteilung der absoluten Abweichungen zwischen RFA- und chemisch bestimmten  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Werten von Flotationskonzentrat-Proben der Qualität IA. Auswertung nach einer für die Qualität IA spezifischen Eichgeraden.

besondere im Falle der leichteren Elemente wie Silizium und Aluminium, zu untersuchen, da nämlich vorher durchgeführte Untersuchungen bei der  $\text{CaO}$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bestimmung keine signifikante Abhängigkeit von diesen Parametern gezeigt hatten.

Die RFA ist im Prinzip eine Quasi-Flächenanalysemethode, daher muß eine homogene Elementverteilung in der bei der Bestimmung erfaßten Schicht der Pastille oder Probe vorausgesetzt werden. Die Tatsache, daß mit sinkender Ordnungszahl der Elemente die erfaßte Schicht (= Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung) dünner wird, bedeutet, daß die Anforderungen an die Homogenität bei den leichten Elementen höher werden. Im Falle der Si-Fluoreszenzstrahlung beträgt die Austrittstiefe nur noch einige Mikron, abhängig vom durchschnittlichen Massenschwächungskoeffizienten der Probe.

#### 4.1. Probenahme und Probenpräparation bei der Pulver- und Pastillenmethode

Die Probenahme erfolgt entweder automatisch oder händisch. Jedem Probenverjüngungsvorgang geht ein Probenzerkleinerungsvorgang (Brecher, Scheibemühle usw.) voraus. Zur Probenteilung werden Riffelteiler verwendet. Schließlich wird eine konstante Probenmenge (volumetrisch gemessen) in Scheibenschwingmühlen analysenfein gemahlen. Die Mahldauer betrug ursprünglich 60 sec., wurde aber auf 90 sec., und später unter Zusatz einiger Tropfen Methanol bzw. Äthanol, je nach Materialtype, auf 120 bzw. 180 sec., erhöht. Der Zusatz von Alkohol verhindert das Anhaften der Probe im Mahlgefäß, was besonders bei Rohmagnesiten, kaustisch gebrannter Magnesia und anderen ungebrannten oder schwachgebrannten Produkten wichtig ist,

um einen besseren Mahleffekt zu erzielen. Bei der RFA kann die feingemahlene Analysenprobe in loser Schüttung in einen mit einer Mylarfolie gespannten Probenhalter gegeben und so in den Strahlengang gebracht werden. Dies gilt nur für Geräte, bei welchen die Primärstrahlung von unten auf die Probe auftrifft. Diese Arbeitsweise ist aber nur für rasche Richtanalysen zu empfehlen und nur bei Elementen mit höherer Ordnungszahl möglich, deren Fluoreszenzstrahlung so kurzwellig ist, daß bei Messung in Luft oder in einer Helium- bzw. Wasserstoffatmosphäre bzw. durch die Mylarfolie keine zu starke Absorption dieser eintritt. Schwankende Packungsdichten der lose in den Probenhalter geschütteten Probe ergeben im Vergleich zur Preßlings- oder Pastillenmethode eine schlechtere Reproduzierbarkeit. Vorteilhaft ist der geringe Zeit- und Kostenaufwand bei der Durchführung. Ein Anwendungsbeispiel ist die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schnellbestimmung in Magnesia-Chromit-Systemen. Für die Bestimmung der leichteren Elemente ist die Herstellung einer Pastille unumgänglich. Vielfach wird mit Hilfe von Bindemitteln wie Höchstwachs C, Karnaubawachs, Zellulosepulver usw. oder auch ohne Bindemittel in ein Borsäurebett gepreßt. Der Einfluß des angewendeten Preßdruckes, Haltezeit und Mahldauer wurde von P. Wecht und E. Schulz (23) an verschiedenen grobkeramischen Proben untersucht. Die Ergebnisse sind nicht in allen Fällen, insbesondere bei Chromerz und Magnesit, sehr aussagekräftig. Bei den leichten Elementen ist in höheren Konzentrationsbereichen ein Einfluß der erwähnten Parameter feststellbar.

Im Gegensatz zu anderen Literaturangaben wird im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG mit einem relativ niedrigen Preßdruck von 5 t entsprechend einem spezifischen Preßdruck von  $50 \text{ N/mm}^2$  und mit Hilfe eines dampfdrucklosen flüssigen Bindemittels

auf folgende Weise die Pastillenpräparation durchgeführt: 10g Analysenprobe werden mit 1,0ml Vakuumpumpenöl (Dosimat) gemischt und mit einer automatischen Presse, wobei Preßdruck und Haltezeit konstant sind, in einen Stahlprobenhalter gepreßt. Für die Herstellung der externen Standardprobe wird Höchstwachs C verwendet, da an die Stabilität dieser Probe durch wiederholtes Evakuieren größere Anforderungen gestellt werden. Diese Methode hat sich im Routinebetrieb bewährt. Vorteilhaft ist die Tatsache, daß beim Mischen der Probe mit dem flüssigen Bindemittel keine Verstaubung eintritt. Die Dosierung des Bindemittels ist notwendig, weil durch wechselnde Mengen der Massenschwächungskoeffizient variieren würde. Bei allen Untersuchungen wurden die Pastillen in der beschriebenen Weise präpariert.

#### 4.2. Untersuchungen über den Einfluß der Mahlung bzw. Korngröße bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von basischen ff.-Produkten und deren Rohstoffen

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß die Korngröße bzw. Korngrößenverteilung bei der RFA von Pulverproben in der Praxis eine wichtige Rolle spielt. Mit dem Fragenkomplex Korngröße und Mahlung stehen die Mahldauer und die Mahlbarkeit verschiedener Materialien in engem Zusammenhang. In der Literatur wurde über Beeinflussungen der Fluoreszenzintensität bei der RFA von Pulverproben schon 1959 von F. J. Haftka (24), 1962 von F. Claisse und C. Samson (25) und 1963 von R. Müller (26) berichtet. Die Untersu-

chungen bezogen sich in der Hauptsache auf verschiedene heterogene Oxidgemische. Zum Zeitpunkt der Durchführung nachstehender Untersuchungen waren die zitierten Arbeiten noch nicht allgemein bekannt und ihre Aussage nicht direkt auf die Probleme der Steine und Erden-Industrie übertragbar. Es war nicht von vornherein evident, daß es sich bei Rohstoffen, wie z. B. Rohmagnesit, um physikalisch und chemisch heterogene Mehrstoffsysteme handelt.

Um mehr Licht in diese Problematik zu bringen, wurden vorerst Mahlversuche mit verschiedenen Rohmagnesittypen angestellt. Die Mahlung wurde in Scheibenschwingmühlen durchgeführt. Die Mahldauer wurde zwischen 15 und 90 sec. variiert. Um die Mahlbarkeit der verschiedenen Magnesittypen vergleichen zu können, wurde die Mahlfeinheit aller Proben durch Sedimentationsanalysen untersucht. An den Proben wurden weiters mit dem Philips-Vakuumspektrometer PW 1540 (Chrom-Röhre, Anregungsbedingungen: 30 kV, 20 mA, Kristall PET, Zählzeit 20 sec.) SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmungen durchgeführt. Um den Einfluß der Mahldauer bzw. Korngröße auf die SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmung zu erfassen, wurden alle Proben in der Weise nachgemahlen, daß in allen Fällen eine totale Mahldauer von 90 sec. resultierte, und die Messungen wiederholt. Alle Proben wurden nach derselben SiO<sub>2</sub>- bzw. CaO-Eichkurve ausgewertet, da die wahren Werte in diesem Fall nicht interessierten. Aus der Differenz der ersten und der zweiten Bestimmung läßt sich die Abhängigkeit der gefundenen Analysenwerte von der Mahldauer ablesen. Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß im Falle des Walder Rohmagnesites

Tabelle 1

Mahlbarkeit und Einfluß der Mahlung auf SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmung bei Rohmagnesit Wald und Leoganger Floats aus der Sink-Schwimm-Anlage

Siebanalyse Ausgangsmaterial	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40 µ	SiO <sub>2</sub>			CaO			
			1. Best.	2. Best.*	Diff.	1. Best.	2. Best.*	Diff.	
<b>Rohmagnesit Wald</b>									
+2,0 mm	4,3	15	38,7	5,6	3,9	+1,7	2,71	2,72	-0,01
1,5-2,0	9,0	30	26,2	4,8	4,0	+0,8	2,78	2,77	+0,01
1,0-1,5	39,5	45	19,3	4,7	4,2	+0,5	2,83	2,80	+0,03
0,5-1,0	22,0	60	16,7	4,4	4,0	+0,4	2,80	2,80	±0,00
0,315-0,5	5,7	75	14,8	4,5	4,5	±0,0	2,77	2,74	+0,03
0,125-0,315	14,6	90	14,5	4,5	4,5	±0,0	2,70	2,68	-0,02
-0,125	4,9								
<b>Leoganger Floats</b>									
+3,15 mm	32,0	15	35,8	2,6	2,2	+0,4	18,2	17,7	+0,5
2,0-3,15	16,4	30	21,9	2,2	1,8	+0,4	17,7	17,8	-0,1
1,5-2,0	6,0	45	20,9	2,3	2,1	+0,2	18,3	18,3	±0,0
1,0-1,5	12,4	60	16,5	2,3	2,3	±0,0	18,9	18,8	+0,1
0,5-1,0	9,8	75	15,9	2,2	2,2	±0,0	18,2	18,4	-0,2
0,315-0,5	4,2	90	15,0	1,9	1,9	±0,0	18,0	17,9	+0,1

\* 2. Bestimmung nach Nachmahlung

eine außerordentlich starke Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Siliziums von der Mahldauer gegeben ist, und zwar nimmt die Intensität mit zunehmender Feinheit ab.

Im Falle des Flotationsbergematerials der Qualität R (Tab. 2) ist ein umgekehrter Effekt zu beobachten. Die Silizium-Intensität nimmt mit zunehmender Mahldauer leicht zu, die Calcium-Intensität hingegen ab. Von den untersuchten Probenarten ist dies der einzige Fall einer offensichtlichen Abhängigkeit der Calcium-Intensität von der Mahlfeinheit. Die Silizium-Intensitäten sind bei fast allen untersuchten Probenarten im Bereich sehr kurzer Mahldauer mehr oder weniger davon abhängig. Ein ganz deutlicher Effekt ist auch beim R-Konzentrat festzustellen. Eine Mahldauer von 90 sec. scheint aber auszureichen, um den Einfluß der Mahlung zu eliminieren, obwohl die erreich-

ten Mahlfeinheiten von Material zu Material unterschiedlich sind.

Ein weiterer Mahlversuch wurde mit Walder Rohmagnesit der Typen SiO<sub>2</sub>-reich und SiO<sub>2</sub>-arm mit vergleichbarer Ausgangssiebanalyse durchgeführt, um den Mahleffekt verschiedener Mühlen- und Mahlkörper-Kombinationen zu untersuchen. Die Mahlgefäße zeigen mit zunehmender Benützungsdauer einen deutlichen Verschleiß der Ringe bzw. der Mahlkörper, so daß es auch von Interesse war, ob unterschiedlich verschlissene Mahlkörper zu schwankenden Mahlfeinheiten und bei der RFA-Pulver- und -Pastillenmethode zu Fehlern führen können. Bei Walder Rohmagnesit sollte diese Abhängigkeit auf Grund der vorliegenden Ergebnisse am deutlichsten in Erscheinung treten.

Tabelle 2

Mahlbarkeit und Einfluß der Mahlung auf SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmung bei Flotationsproben der Qualität R

Siebanalyse Ausgangsmaterial	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40µ	SiO <sub>2</sub>			CaO		
			1. Best.	2. Best.*	Diff.	1. Best.	2. Best.*	Diff.
<b>Aufgabe</b>								
< 1 mm	15	27,3	2,5	2,3	+0,2	3,94	4,01	-0,07
	30	19,7	2,3	2,3	±0,0	3,61	3,62	-0,01
	45	16,0	2,6	2,7	-0,1	3,55	3,58	-0,03
	60	18,4	2,7	2,7	±0,0	3,74	3,75	-0,01
	75	14,4	2,8	2,8	±0,0	3,69	3,70	-0,01
	90	13,0	2,9	2,9	±0,0	3,67	3,64	+0,03
<b>Berge</b>								
< 1 mm	15	34,1	26,5	27,9	-1,4	4,46	4,38	+0,08
	30	22,1	25,6	25,8	-0,2	4,11	4,11	±0,00
	45	21,1	26,7	26,9	-0,2	4,24	3,98	+0,26
	60	18,4	26,7	26,9	-0,2	4,05	3,84	+0,21
	75	15,1	28,5	28,4	+0,1	4,33	3,87	+0,46
	90	13,9	29,4	28,9	+0,5	4,42	4,00	+0,42
<b>Konzentrat</b>								
< 1 mm	15	30,2	0,8	0,5	+0,3	3,73	3,77	-0,04
	30	20,1	0,6	0,3	+0,3	3,48	3,52	-0,04
	45	17,5	0,4	0,3	+0,1	3,28	3,35	-0,07
	60	17,5	0,3	0,3	±0,0	3,34	3,36	-0,02
	75	15,3	0,3	0,4	-0,1	3,45	3,50	-0,05
	90	17,4	0,4	0,4	±0,0	3,46	3,44	+0,02
<b>Vorkonzentrat</b>								
< 1 mm	15	29,7	0,6	0,5	+0,1	3,65	3,77	-0,12
	30	22,0	0,6	0,5	+0,1	3,80	3,88	-0,08
	45	18,7	0,5	0,5	±0,0	3,72	3,76	-0,04
	60	16,4	0,5	0,5	±0,0	3,58	3,62	-0,04
	75	15,9	0,5	0,5	±0,0	3,54	3,59	-0,05
	90	16,8	0,4	0,4	±0,0	3,38	3,48	-0,10

\* 2. Bestimmung nach Nachmahlung

Tabelle 3

Mahleffekt verschiedener Scheibenschwingmühlen und Einfluß der Mahlung auf SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmung – Rohmagnesit Wald, SiO<sub>2</sub>-reich

Mühle/ Mahlgefäß	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40 µ	SiO <sub>2</sub>			relative Abw.	CaO			relative Abw.	
			RFA	Chem.	Diff.		RFA	Chem.	Diff.		
1/V	30	35,8	7,20	3,82	+3,38	89	1,64	1,52	+0,12	8	
	60	22,0	6,20	3,79	+2,41	64	1,71	1,54	+0,17	11	
	90	13,0	∅ 20,3	5,40	3,61	+1,79	50	1,67	1,49	+0,18	12
	120	10,2		5,20	3,60	+1,60	44	1,69	1,52	+0,17	11
2/I	30	25,6	5,55	3,37	+2,18	65	1,71	1,52	+0,19	12	
	60	17,2	∅ 15,6	5,00	3,35	+1,65	49	1,77	1,59	+0,18	11
	90	10,8		4,80	3,40	+1,40	41	1,79	1,57	+0,22	14
	120	8,8		4,70	3,47	+1,23	35	1,82	1,58	+0,24	15
3/III	30	29,6	5,70	3,28	+2,42	74	1,64	1,48	+0,16	11	
	60	17,4	∅ 17,2	5,45	3,58	+1,87	52	1,75	1,54	+0,21	14
	90	11,6		5,05	3,53	+1,52	43	1,74	1,55	+0,19	12
	120	10,2		4,75	3,50	+1,25	36	1,71	1,52	+0,19	12
4/II	30	30,2	5,44	3,24	+2,20	68	1,74	1,59	+0,15	9	
	60	18,0	∅ 17,2	5,25	3,44	+1,81	53	1,80	1,58	+0,22	14
	90	11,8		5,00	3,54	+1,46	41	1,73	1,54	+0,19	12
	120	8,9		3,75	2,85	+0,90	32	1,90	1,68	+0,22	13
			∅ SiO <sub>2</sub> 3,46			∅ CaO 1,55					

In den Tab. 3 und 4 sind der Mahleffekt der einzelnen Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen und der Einfluß auf die SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmung zusammengefaßt. Die Mahldauer in den Scheibenschwingmühlen wurde zwischen 30 und 120 sec. variiert. Die arabische Zahl bezeichnet die Mühle und die römische Zahl das Mahlgefäß. Der Mahleffekt wurde durch Naßsiebanalysen und der Einfluß auf die SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmung durch naßchemische Vergleichsanalysen ermittelt. Die RFA-Werte basieren, wie beim vorangegangenen Versuch, auf einer für Radentheiner Rohmagnesit spezifischen Eichkurve, was für die Untersuchung selbst ohne Belang ist.

In Tabelle 5 sind die fünf verwendeten Mahlgefäße nach Verschleißkategorien gereiht. Die Ergebnisse der Naßsiebanalyse (Rückstand >40µ) sind so zusammengefaßt, daß auch ein Vergleich der Mahlbarkeit beider Probenarten möglich ist. Aus der Tabelle geht klar hervor, daß mit dem neuen Mahlgefäß Nr. I der beste Mahleffekt erreicht wurde und kein Unterschied zwischen der SiO<sub>2</sub>-armen und der SiO<sub>2</sub>-reichen Type festzustellen ist. Der Mahleffekt fällt mit steigendem Verschleiß der Mahlkörper deutlich ab. Mit zunehmendem Verschleiß der Mahlkörper scheint – bei Betrachtung der Mühle-Mahlkörper-Kombination 4/II – bei der SiO<sub>2</sub>-armen Type ein geringfügig schlechterer Mahleffekt erreicht zu werden. Diese Annahme könnte dadurch erklärt werden, daß Walder Rohmagnesit, wie Untersuchungen später zeigen werden, als Kieselsäureträger hauptsächlich Talk aufweist, der im Falle der SiO<sub>2</sub>-reichen Variante zu

einer etwas besseren Mahlbarkeit bzw. höheren durchschnittlichen Feinheit geführt haben könnte.

Vergleicht man die Mühlen-Mahlkörper-Kombinationen 1/III und 3/III, so kann man keinen signifikanten Einfluß der Mühlen selbst feststellen. Dieser Punkt wurde daher nicht weiter untersucht.

Der Einfluß der Mahldauer auf die SiO<sub>2</sub>-Bestimmung mittels RFA ist in Abb. 4, Diagramm a–d, graphisch dargestellt. Generell gesehen zeigen alle Diagramme eine außerordentlich starke Abhängigkeit der SiO<sub>2</sub>-Bestimmung von der Mahldauer, bzw. daß eine Mahldauer von 120 sec. noch nicht ausreicht, um einen Feinheitsgrad zu erzielen, bei dem die Silizium-Impulsrate davon unabhängig wird. Weiters können folgende Feststellungen gemacht werden: Abgesehen von der Tatsache, daß die Beeinflussung des SiO<sub>2</sub>-Wertes zwischen 30 sec. und 120 sec. Mahldauer etwa 40 Relativprozent beträgt, ergeben sich, abhängig vom Mahleffekt der einzelnen Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen, zusätzliche Abweichungen vom Sollwert in derselben Größenordnung, die durch Matrix- bzw. mineralogische Effekte bedingt sind. Wie erwähnt, erfolgte die Auswertung der Proben nach einer für Radentheiner Rohmagnesit der Type IA spezifischen Eichkurve (linearer Eichbereich zwischen 1 und 2 % SiO<sub>2</sub>). Weiters ergibt sich eine Parallel-Verschiebung der Kurven Typ SiO<sub>2</sub>-arm und SiO<sub>2</sub>-reich, deren Ursache darin liegt, daß für die Auswertung der Proben des Types SiO<sub>2</sub>-reich die Eichgerade vom Eichbereich

1 bis 2 Prozent auf 3 bis 4 Prozent extrapoliert wurde, was, wie die Ergebnisse zeigen, nicht zulässig ist, da es sich bei der RFA-Pulver- bzw. Pastillenmethode vielfach um mehr oder weniger gekrümmte Eichkurven handelt, und es bei der Extrapolation einer für einen engen Bereich gültigen linearisierten Eichgeraden zu falschen Annahmen in bezug auf die Steigung der Kurve und der Untergrund-Impulsrate kommt. Die Diagramme a und b beziehen sich jeweils auf die Mahlung der Rohmagnesit-Typen  $\text{SiO}_2$ -reich und  $\text{SiO}_2$ -arm in denselben Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen 2/I und 4/II. Neben der Abhängigkeit der  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung von der Mahldauer ist auch der Mahleffekt (Rückstand  $>40\mu$ ) graphisch dargestellt. Beide Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen zeigen ähnliche Ergebnisse. In Diagramm c werden die Mahlgefäße III und IV verglichen, wobei in beiden Fällen die gleiche Mühle verwendet wurde. Dem höheren Verschleiß und geringeren Mahleffekt

der Mahlgefäße entsprechend, ergibt sich eine deutliche Verschiebung beider Kurven gegenüber den Mahlgefäßen I und II zu höheren relativen Abweichungen vom Sollwert. Es besteht ein deutlicher Unterschied im Mahleffekt beider Mahlgefäße, der in erster Linie dem unterschiedlichen Verschleißgrad zuzuschreiben ist bzw. in geringerem Maße auch durch Unterschiede in der Mahlbarkeit der beiden Proben typen bedingt sein kann.

Im Diagramm d wird das Mahlgefäß III mit dem Mahlgefäß V, welches den stärksten Verschleiß zeigt, verglichen. Bei der Probe  $\text{SiO}_2$ -reich treten erwartungsgemäß bei Mahlung im Mahlgefäß V der geringste Mahleffekt und die höchste Abweichung vom Sollwert auf.

Um einen Vergleich aller fünf Mahlgefäße bei einer Probenart anstellen zu können, wurde im Diagramm d noch strichliert die hypothetische Kurve für den Typ  $\text{SiO}_2$ -arm bei Mahlung im Mahl-

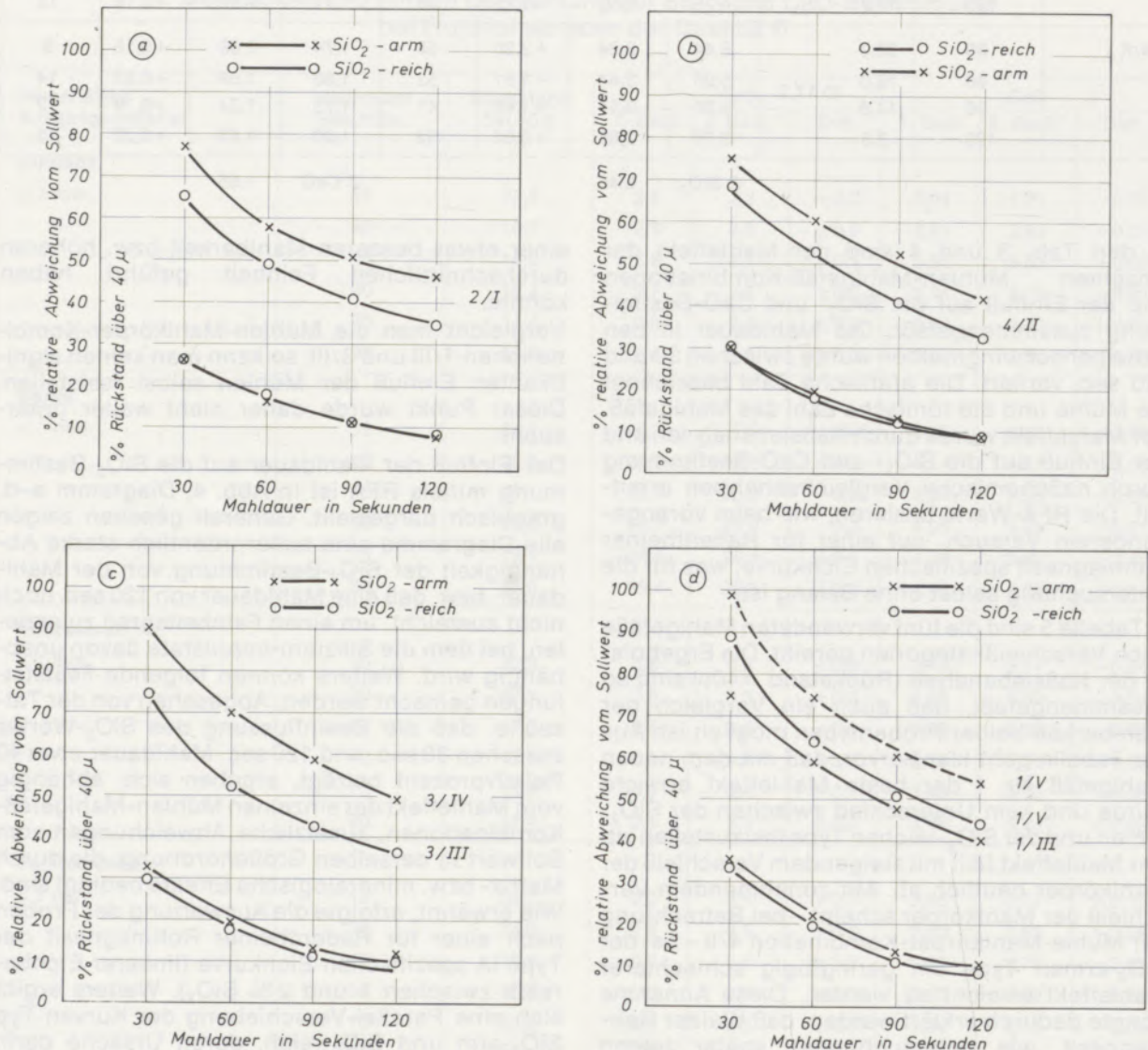


Abb. 4

Abhängigkeit der Mahlfeinheit und der  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung nach der RFA-Pastillenmethode von der Mahldauer

Tabelle 4

Mahleffekt verschiedener Scheibenschwingmühlen und Einfluß der Mahlung auf SiO<sub>2</sub>- und CaO-Bestimmung – Rohmagnesit Wald, SiO<sub>2</sub>-arm

Mühle/ Mahlgefäß	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40 µ	SiO <sub>2</sub>			relative Abw.	CaO			relative Abw.	
			RFA	Chem.	Diff.		RFA	Chem.	Diff.		
1/III	30	33,4	∅ 17,8	2,55	1,45	+1,09	75	1,79	1,60	+0,19	12
	60	19,1		2,45	1,54	+0,91	59	1,92	1,67	+0,25	15
	90	10,6		2,25	1,52	+0,73	48	1,80	1,59	+0,21	13
	120	8,4		2,10	1,50	+0,60	40	1,82	1,57	+0,25	16
2/I	30	26,0	∅ 15,6	2,50	1,41	+1,09	77	1,85	1,60	+0,25	16
	60	16,4		2,30	1,46	+0,84	58	1,85	1,60	+0,25	16
	90	11,0		2,20	1,44	+0,76	51	1,93	1,67	+0,26	16
	120	8,8		2,10	1,43	+0,67	47	1,91	1,64	+0,27	16
3/IV	30	33,0	∅ 19,2	2,75	1,39	+1,26	91	1,85	1,70	+0,15	9
	60	19,6		2,35	1,38	+0,97	70	1,85	1,61	+0,24	16
	90	13,9		2,35	1,48	+0,87	59	1,90	1,70	+0,20	12
	120	10,4		2,15	1,44	+0,71	49	1,86	1,62	+0,24	15
4/II	30	29,4	∅ 17,7	2,80	1,60	+1,20	75	1,82	1,60	+0,22	14
	60	19,2		2,50	1,56	+0,94	60	1,81	1,56	+0,25	16
	90	12,8		2,40	1,58	+0,82	52	1,84	1,60	+0,24	15
	120	9,0		2,10	1,48	+0,62	42	1,88	1,66	+0,22	13

∅ SiO<sub>2</sub> 1,47

∅ CaO 1,62

gefäß V, welche nicht durchgeführt wurde, eingezeichnet. In Abb. 5 wurden alle fünf Kurven für die Probenart SiO<sub>2</sub>-arm gesondert dargestellt.

Diese Darstellung bringt klar zum Ausdruck, daß neben dem Einfluß der Mahldauer auch der Verschleiß der Mahlgefäße mit in Betracht gezogen werden muß, da trotz Einhaltung einer konstanten Mahldauer bei Verwendung stark verschlissener Mahlgefäße bei der SiO<sub>2</sub>-Bestimmung Fehler bis zur Größenordnung von 15 bis 20 Relativprozenten auftreten können.

Da die beschriebenen Mahlversuche über den Mahleffekt verschiedener Mühlen-Mahlkörper-Kombinationen aber keine Aussage zuließen, wie lange z. B. Rohmagnesit des Types Wald mit sehr ausgeprägter Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Siliziums von der Mahlfeinheit gemahlen werden müssen, um den Mahleffekt bei der SiO<sub>2</sub>-Bestimmung eliminieren zu können, wurde eine weitere Untersuchung durchgeführt. Es wurde die Mahldauer von Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein, Type K, verglichen. Zum Unterschied vom vorangegangenen Versuch wurde die Mahldauer zwischen 15 und 300 sec. variiert. Die Mahlungen erfolgten bis zu einer Mahldauer von 180 sec. mit Zusatz einiger Tropfen Äthanol als Mahlhilfsmittel, das die Neigung zur Agglomeration und zum Anhaften der Probe im Mahlgefäß herabsetzt. Beim Mahlversuch 300 sec. wurden 100 ml Äthanol zugegeben, was praktisch einer Naßmahlung entspricht.

Tabelle 5

Mahleffekt verschiedener Mühlen- und Mahlgefäß-Kombinationen  
Mühle Nr. 1–4,  
Mahlgefäß Nr. I–V, Rohmagnesit Wald,  
SiO<sub>2</sub>-arm: SiO<sub>2</sub> 1,47 %, CaO 1,62 %;  
SiO<sub>2</sub>-reich: SiO<sub>2</sub> 3,46 %, CaO 1,55 %

Mühle/ Mahlgefäß	Rückstand über 40 µ bei Sekunden Mahldauer					
	30	60	90	120	∅	
1/III	33,4	19,1	10,6	8,4	17,8	SiO <sub>2</sub> -arm
1/V	35,8	22,0	13,0	10,2	20,3	SiO <sub>2</sub> -reich
2/I	26,0	16,4	11,0	8,8	15,6	SiO <sub>2</sub> -arm
2/I	25,6	17,2	10,8	8,8	15,6	SiO <sub>2</sub> -reich
3/III	29,6	17,4	11,6	10,2	17,2	SiO <sub>2</sub> -reich
3/IV	33,0	19,6	13,9	10,4	19,2	SiO <sub>2</sub> -arm
4/II	29,4	19,2	12,8	9,0	17,7	SiO <sub>2</sub> -arm
4/II	30,2	18,0	11,8	8,9	17,2	SiO <sub>2</sub> -reich

## Reihung der Mahlgefäße nach Verschleiß:

- I = Neues Mahlgefäß und Mahlkörper
- II = Mahlgefäß und Mahlkörper wenig verschlissen
- III = Mahlgefäß und Mahlkörper etwas verschlissen
- IV = Mahlgefäß und Mahlkörper stark verschlissen
- V = Mahlgefäß und Mahlkörper ganz stark verschlissen

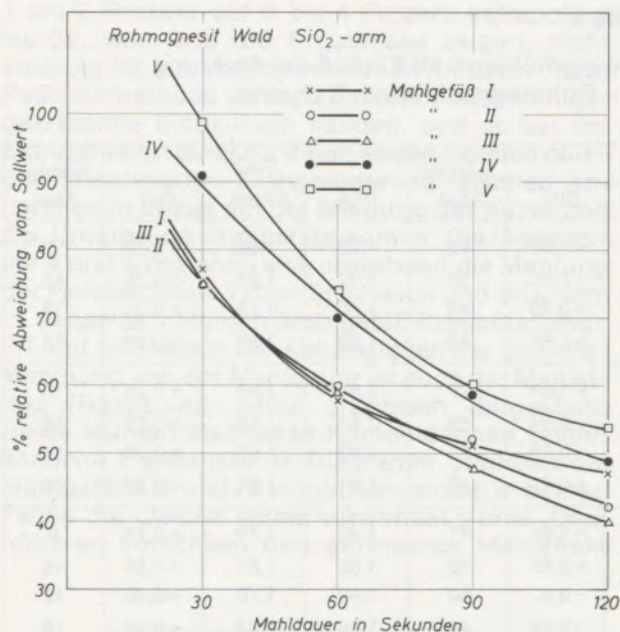


Abb. 5  
Einfluß der Mahldauer auf die  
RFA-SiO<sub>2</sub>-Bestimmung – Abhängigkeit des Mahleffektes  
vom Verschleiß der Mahlgefäße

Die Abb. 6 zeigt wiederum eine wesentlich größere Abhängigkeit der Silizium-Impulsrate von der Mahldauer bei Rohmagnesit Wald als bei Rohmagnesit Radenthein. Im Mahlverhalten ist, wie Abb. 7 zeigt, praktisch kein Unterschied festzustellen. Auf Grund des sehr unterschiedlichen Verhaltens beider Rohmagnesittypen mußte angenommen werden, daß die Silikatträger im Rohmagnesit Wald andere sind als im Rohmagnesit Radenthein, wo es sich im allgemeinen um Talk, Quarz, Chlorit, Magnesiaglimmer, Disthen usw., also unterschiedlich harte Mineralien, handelt. Makroskopisch wurde an Handstücken festgestellt, daß Walder Rohmagnesit vorwiegend Einschlüsse eines sehr weichen Talkes besitzt.

Eine diffraktometrische Vergleichsuntersuchung in Abb. 8 an Rohmagnesitproben beider Lagerstätten mit ähnlichen Absolutgehalten an SiO<sub>2</sub> bestätigt deutlich das fast ausschließliche Vorliegen von Talk als Kieselsäureträger in der untersuchten Probe von Rohmagnesit Wald, wohingegen im Rohmagnesit Radenthein Glimmer, Talk, Disthen und auch Quarz usw. vorliegen, die auf Grund unterschiedlicher Härte nicht dieselbe Mahlbarkeit aufweisen.

Die höheren SiO<sub>2</sub>-Überbefunde bei Rohmagnesit Wald im Falle zu geringer Mahldauer können folgendermaßen interpretiert werden: Talk ist leichter mahlbar als Magnesit, daher reichert sich dieser anfänglich im Feinanteil der Analysenprobe und somit beim Preßvorgang zur Pastillenherstellung an der Oberfläche stärker an, da es eine allgemeine Erscheinung bei Preßvorgängen ist, daß die feineren bzw. weicheren Komponenten quasi wie ein Film die Preßflächen abdecken.

Da, wie schon erwähnt, die RFA eine Quasi-Flächenanalysemethode darstellt und speziell im Falle der leichten Elemente wie Silizium die erfaßten bzw. effektiv analysierten Probenvolumina, wie von K. Wohllaben (27) berechnet, sehr klein sind und die Austrittstiefe der Silizium-Fluoreszenzstrahlung, abhängig von der Matrix, nur in der Größenordnung von einigen Mikrons liegt, treten solche Effekte erst dann nicht mehr auf, wenn das effektiv analysierte Probenvolumen homogen bzw. repräsentativ für die Gesamtprobe ist, d. h. auch die übrigen Komponenten eine entsprechende Feinheit aufweisen.

Theoretisch kann die erforderliche Feinheit einer Analysenprobe, bei welcher bei der Bestimmung eines beliebigen Elementes kein Korngrößeneffekt mehr auftritt, berechnet werden. In der Praxis jedoch ist bei der Bestimmung der leichten Elemente ein so hoher Feinheitsgrad der Analysenprobe erforderlich, daß dieser Weg vom Aufwand für die Mahlung und von der Gefahr der Verunreinigung durch Abrieb der Mahlwerkzeuge her oft nicht gangbar ist. Es ist sinnvoller, die Mahldauer im Bereich geringerer Abhängigkeit festzulegen und konstant zu halten.

Bei Betrachtung des Kurvenverlaufes von Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein fällt auf, daß sich im ersten Fall die Silizium-Fluoreszenzintensität mit zunehmender Mahlfeinheit nach einer hyperbolischen Kurve asymmetrisch einem konstanten Wert zu nähern scheint, im zweiten Fall aber ein parabolischer Verlauf vorliegt, d. h. daß die Silizium-Intensität mit zunehmender Mahlfeinheit wieder etwas ansteigt. Theoretisch könnte in diesem Fall die unterschiedliche Härte der im Rohmagnesit Radenthein vorliegenden Silikate damit in Zusammenhang gebracht werden. Talk hat beispielsweise eine wesentlich geringere Härte und Quarz eine viel größere Härte als Magnesit. Je nach Talk-Anteil kann es bei kurzer Mahldauer zu einer mehr oder weniger starken Anreicherung dieses Silikates an der Preßlingsoberfläche kommen. Nach längerer

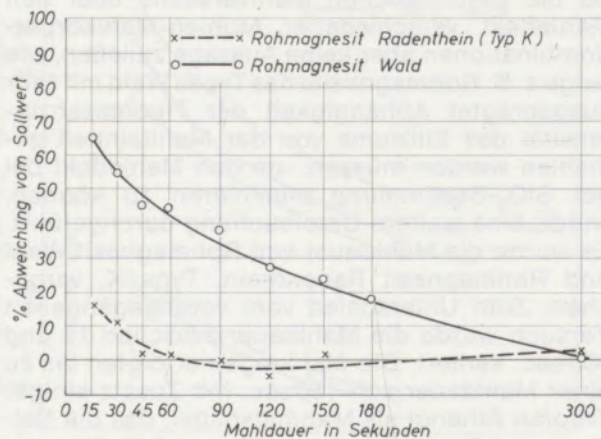


Abb. 6  
Graphische Darstellung  
des Einflusses der Mahldauer auf die SiO<sub>2</sub>-Bestimmung  
in Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein (Type K)



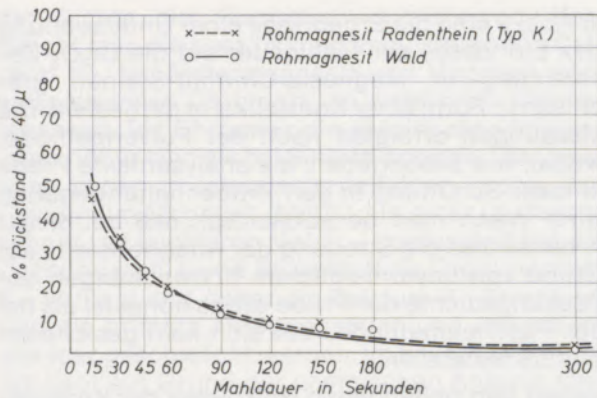


Abb. 7  
Graphische Darstellung  
des Einflusses der Mahldauer auf die Mahlfeinheit bei  
Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein (Type K)

Mahlung erreicht auch der Magnesit-Anteil einen ähnlichen Feinheitsgrad, eventuell vorhandene härtere Silikate bleiben jedoch noch größer.

Auf den Durchschnittswert an SiO<sub>2</sub> bezogen, kann es in diesem Fall nun zu einer Anreicherung von Magnesit an der Pastillenoberfläche kommen. Erst bei weiterer Mahlung wird die Verteilung aller Silikate im effektiv erfaßten Probenvolumen homogen, was nun wieder einen relativen Anstieg der Silizium-Impulsrate zur Folge hat. Diese Theorie wird durch die Tatsache erhärtet, daß Fraktionsanalysen von gemahlenem Rohmagnesit Radenthein, der verschiedene Silikattypen enthält, im SiO<sub>2</sub>-Gehalt der einzelnen Fraktionen Unterschiede bis zu einer Zehnerpotenz und mehr aufweisen. Es wurden Maxima im Feinstbereich und im Grobbereich festgestellt.

Bei Sintermagnesia ist keine so starke Abhängig-

keit der SiO<sub>2</sub>-Bestimmung von der Mahldauer festzustellen, da durch den Sintervorgang eine Homogenisierung und Bildung von Glasphasen mit ähnlicher Mahlbarkeit eingetreten ist.

Bei kaustisch gebrannter Magnesia hingegen treten ebenfalls sehr starke Abhängigkeiten der Silizium-Fluoreszenzintensität von der Mahlfeinheit auf. Hier treten, wie die Tabelle 6 zeigt, Abweichungen mit umgekehrtem Vorzeichen auf. Die Interpretation ist im Prinzip dieselbe wie in den beschriebenen Fällen. Es handelt sich um eine heterogene Mischung sehr leicht mahlbarer, schwach gebrannter Magnesia und durch das Brennen bei niedrigen Temperaturen thermisch noch in keiner Weise veränderter Silikate, die sich sowohl in der Härte als auch in der Feinheit ganz stark von der Magnesia unterscheiden. Speziell im Falle kaustisch gebrannter Magnesia des Types Radenthein mit verschiedenen Silikaten, die größtenteils wesentlich härter sind als der Magnesia-Anteil, tritt bei der Pastillenherstellung derselbe Effekt ein wie im Falle Talk-Magnesit, lediglich mit dem Unterschied, daß die Oberfläche bevorzugt durch feinste Magnesia abgedeckt wird. Dadurch ergibt sich bei der SiO<sub>2</sub>-Bestimmung im erfaßten effektiven Probenvolumen eine Anreicherung von MgO und ein Minderbefund an SiO<sub>2</sub>. Dieser Effekt wird erst eliminiert, wenn die Silikate nach längerer und intensiverer Mahlung eine ähnliche Feinheit aufweisen wie die Magnesia und eine homogene Verteilung der Kieselsäureträger gegeben ist.

Der Einfluß der Mahldauer auf die CaO-Bestimmung in Rohmagnesiten ist, wie die Werte in den Tabellen 3 und 4 zeigen, bei einer Mahldauer von über 30 Sekunden sehr gering und nicht signifikant. Die Gründe hierfür sind die kurzweiligere

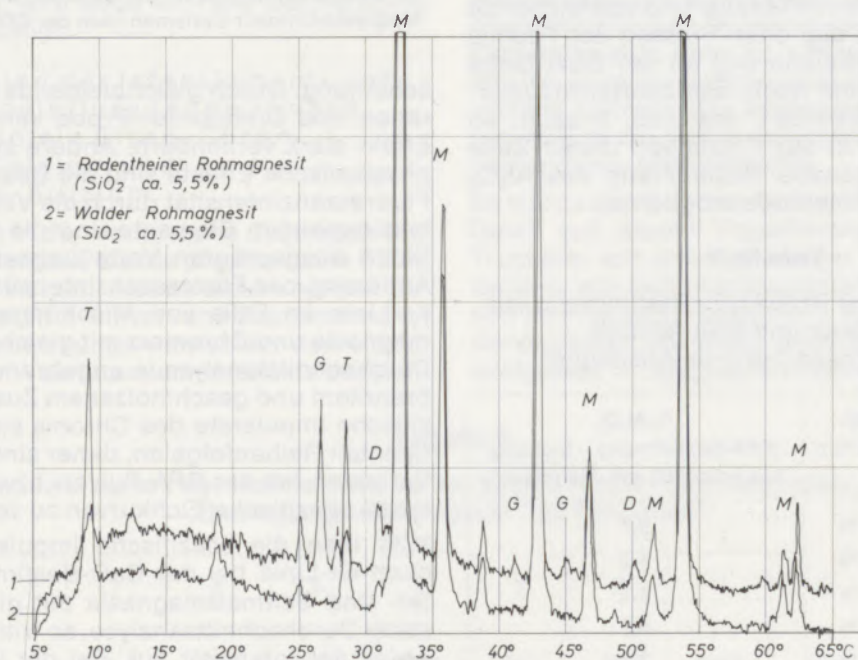


Abb. 8  
Diffraktometrische Vergleichsuntersuchung Rohmagnesit Radenthein (1) und Rohmagnesit Wald (2)

Tabelle 6

Abhängigkeit der  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung von der Mahldauer  
Kautischer Magnesit, Type Radenthain

Mahldauer Sekunden	RF	Chem.	Diff.
15	3,8	6,4	-2,6
30	4,5	6,2	-1,7
45	4,7	6,1	-1,4
60	5,2	6,4	-1,2
75	5,6	6,2	-0,6
90	6,0	6,2	-0,2

Fluoreszenzstrahlung der Calcium  $K\alpha$ -Meßlinie und die homogenere Verteilung der Kalkträger Dolomit und Calcit im Rohmagnesit. Zu erwähnen ist auch der Umstand, daß die Härte und die Mahlbarkeit von Magnesit, Dolomit und Calcit ähnlicher sind. Es müssen bei der Calcium-Bestimmung nach der Pulver- bzw. Pastillen-Methode matrixbedingt spezifische Eichkurven für die einzelnen Probentypen verwendet werden, was aus den durchschnittlichen Abweichungen vom Sollwert bei Rohmagnesit Wald (Tab. 3 u. 4) hervorgeht, weil die Werte auf einer nichtspezifischen Eichkurve basieren.

Ein weiteres Beispiel eines besonders starken Heterogenitätseffektes bzw. Einflusses der Korngröße ist die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontrolle in Sintermagnesia-Tonerde-Mischungen, was bei der Herstellung bestimmter Steinqualitäten erforderlich ist. Bei dem in Tab. 7 angeführten Beispiel handelt es sich um die Zugabe einer gefällten, weichen Tonerde zu einer Sintermagnesia-Körnung. Auch nach sehr intensiver Mahlung läßt sich keine so gleichmäßige Korngrößenverteilung und ausreichende Feinheit erzielen, daß beim Pressen der Pastille keine Tonerde-Anreicherung an der Oberfläche auftritt. Dazu kommt noch, daß die Reproduzierbarkeit der Mahlfeinheit, wie Tab. 8 zeigt, so schlecht ist, daß in der Praxis von dieser Seite gesehen keine genaue Bestimmung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach der Pastillenmethode möglich ist.

Tabelle 7

Abhängigkeit der RFA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bestimmung von Mahldauer und Mahlfeinheit  
(Sintermagnesit-Tonerde-Mischung)

Mahldauer Sekunden	Anteil <0,065 mm	% $\text{Al}_2\text{O}_3$ (RFA-Bestimmung - Eichung basiert auf 60 sec. Mahldauer)
60	81,2 %	5,7
120	92,1 %	4,7
180	96,1 %	4,1
300	97,6 %	3,5
360	98,2 %	3,4
420	99,5 %	3,1

In Abb. 9 sind die Ergebnisse einer Untersuchung des Einflusses der Mahldauer auf die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bestimmung in Magnesia-Chromit-Steinen graphisch in Form einer Kontrollkarte dargestellt. Die Messungen erfolgten nach der Pulvermethode, wobei, wie beschrieben, die analysenfeine Probe in loser Schüttung in den Probenhalter gegeben wird. Wenn man berücksichtigt, daß bei dieser Arbeitsweise die Streuung der Analysenwerte auf Grund von unvermeidlichen Schwankungen der Packungsdichte der Probe etwas höher ist als bei der Pastillenmethode, läßt sich kein gesicherter Einfluß feststellen.

Neben den behandelten Beispielen der Korngrößen- und Oberflächeneffekte fallen auch die Einflüsse der Oberflächenausbildung bzw. Oberflächenrauigkeit in die Kategorie physikalischer Effekte. Der Einfluß der Oberflächenrauigkeit tritt besonders in Form von Abschirm- und Verdeckungseffekten bei energieärmer, unter flachem Winkel austretender Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente in Er-

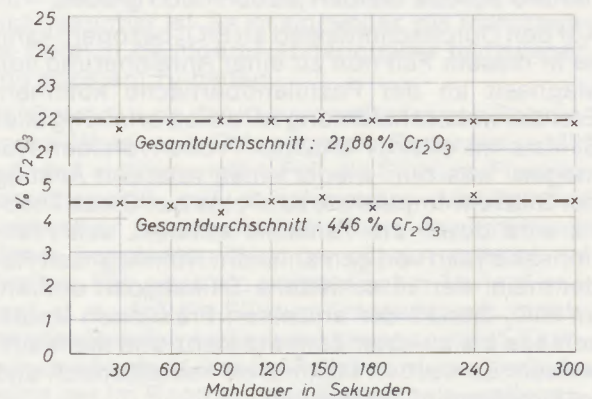


Abb. 9

Einfluß der Mahldauer auf die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bestimmung in Magnesia-Chromit-Systemen nach der RFA-Pulvermethode

scheinung. Durch gleichbleibende Probenpräparation und Drehen der Probe kann man diesen Effekt stark vermindern. Andere zu erwähnende physikalische Effekte sind die Beeinflussung der Fluoreszenzintensität durch die Verteilung der zu bestimmenden Elemente und die Probendichte. Einen ausgeprägten Verteilungseffekt zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität der Chrom- $K\alpha$ -Linie im Falle von Mischungen aus Sintermagnesia und Chromerz mit gleicher chemischer Durchschnittsanalyse in ungebranntem, hochgebranntem und geschmolzenem Zustand. Die spezifische Impulsrate des Chroms steigt in der genannten Reihenfolge an, daher sind für alle diese Varianten bei der RFA-Pulver- bzw. Pastillenmethode spezifische Eichkurven zu verwenden.

Mißt man die spezifische Impulsrate der Calcium- $K\alpha$ -Linie bei der  $\text{CaO}$ -Bestimmung in Sinter- und Schmelzmagnesia mit gleicher chemischer Durchschnittsanalyse, so tritt ein deutlicher Abfall der Intensität auf. Bei der langwelligeren Fluoreszenzstrahlung der Calcium- $K\alpha$ -Linie wird im Vergleich zur Chrom- $K\alpha$ -Linie mit zunehmenden

der Dichte die Absorption dominierend. Vergleicht man die spezifischen Impulsraten von Calcium  $K\alpha$  bei Sintermagnesia und Magnesit oder beispielsweise Chromerz, so sieht man, daß bei Magnesit und Chromerz die spezifischen Impulsraten höher sind als bei Sintermagnesia. Die Ursachen liegen in Interelementeffekten, wobei das Calcium im Magnesit ( $MgCO_3$ ) in einer im Durchschnitt viel leichteren Matrix – Kohlenstoff hat die Ordnungszahl 6 und Sauerstoff die Ordnungszahl 8 – vorliegt und daher die Calcium- $K\alpha$ -Strahlung und die primäre Anregungsstrahlung wesentlich weniger geschwächt werden. Im Falle von Chromerz liegt auf Grund der chemischen Analyse eine Matrix mit viel höherem durchschnittlichen Massenschwächungskoeffizienten vor, aber dem hohen Chromgehalt entsprechend erfolgt in diesem Fall eine starke zusätzliche Anregung des Calciums durch die Chrom- $K\alpha$ -Strahlung.

Weitere Beispiele der Interelementbeeinflussungen werden im nächsten Kapitel beschrieben. Im Zusammenhang mit den in diesem Abschnitt behandelten Problemen wird noch auf eine Reihe von Arbeiten verwiesen, die mit diesem Problemkreis in engem Zusammenhang stehen. E. A. Müller berichtete über die Schwächung der Röntgenstrahlen im allgemeinen (28). W. K. de Jongh behandelte in einer theoretischen Arbeit die verschiedenen Heterogenitäts-, mineralogischen, Intermineral- und Oberflächen-Effekte. Vom Autor wird versucht, eine Intensitätsformel abzuleiten (29). Über die Effekte der Oberflächenbehandlung bei der Analyse von Rohmetallen berichteten R. Jenkins und P. W. Hurley (30). Schließlich wird noch auf eine Arbeit von U. Kraft verwiesen, in der über die Probenaufbereitung bei der RFA von Zementen durch Feinstmahlung  $<10\ \mu$  berichtet wird (31). Die starke Abhängigkeit der Kieselsäurebestimmung wird auch im Falle der RFA von Zementen bestätigt.

#### 4.3. Diskussion der Interelement- und Matrixbeeinflussungen anhand der Beispiele Eisen-Chrom, Eisen-Calcium und Calcium-Silizium

Bisher wurden in der Hauptsache diejenigen Matrixeffekte behandelt, die als physikalische Effekte bezeichnet werden. Neben diesen spielen besonders bei der RFA-Pulver- und Pastillenmethode die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elementen – als Interelementeffekte bezeich-

net – eine große Rolle. Hier wiederum unterscheidet man die Absorptionseffekte der Primär- und Sekundärstrahlung und die Anregungseffekte, bewirkt durch Fluoreszenzstrahlung höherer Energie auf die energieärmere charakteristische Strahlung im selben System befindlicher Elemente. Theoretisch können diese Effekte an Zwei- und Dreistoffsystemen relativ einfach ermittelt werden. In der Praxis sind jedoch die Verhältnisse schwieriger, da schon Magnesit recht komplexe Mehrstoffsysteme darstellen. Betrachtet man die Absorptionseffekte getrennt, so wird man nur bei der Bestimmung von Elementen, deren Ordnungszahl im gesamten Eichbereich etwa der durchschnittlichen Ordnungszahl des Systems entspricht, lineare Eichkurven zu erwarten haben. Ist das zu bestimmende Element sehr schwer und die Matrix sehr leicht, so wird im unteren Eichbereich eine überdimensional hohe Impulsrate und mit zunehmendem Gehalt des zu bestimmenden Elementes, bedingt durch den Anstieg der Eigenabsorption, eine geringere spezifische Impulsrate erhalten werden. Die Eichkurven werden in solchen Fällen stark nach oben gebogen sein, wenn man die Impulsrate auf der Ordinate und die Konzentration auf der Abszisse aufträgt. In allen Fällen, wo das zu bestimmende Element schwerer ist als die durchschnittliche Matrix, werden ähnliche Kurven erhalten. Ist das zu bestimmende Element leichter als die Matrix, in der es sich befindet, so erhält man spiegelbildliche Kurven. In diesen Fällen ist der Massenabsorptionskoeffizient des Elementes für seine eigene Strahlung geringer als für die restliche Matrix.

Im allgemeinen zeigen diejenigen Elemente die stärksten Wechselwirkungen von Absorption und Anregung, welche im Periodischen System nahe beieinander liegen, weil dann das Verhältnis der Wellenlänge der anregenden Strahlung und der charakteristischen Wellenlänge des angeregten Elementes sehr nahe an 1 herankommt, was der idealen Anregungsbedingung entspricht. Die zusätzlich auftretenden Anregungseffekte überlappen sich in der Praxis meistens mit Absorptions- und anderen Matrixeffekten.

Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, im Detail auf diesen Fragenkomplex einzugehen. Trotzdem soll anhand einiger Beispiele gezeigt werden, wie sich Interelementeffekte bei der RFA von ff.-Produkten auswirken. In Abb. 10 wird die Abhängigkeit der Eisen-Impulsrate vom Chromoxidgehalt in Magnesia-Chromit-Systemen dar-

Tabelle 8

Reproduzierbarkeit der Mahlfeinheit bei derselben Probe – Mahlung unter gleichen Bedingungen (Mahldauer 120 Sekunden)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$<0,063\ \text{mm}$	91,6	92,8	93,0	90,0	92,5	90,0	88,8	88,4	88,3	92,0

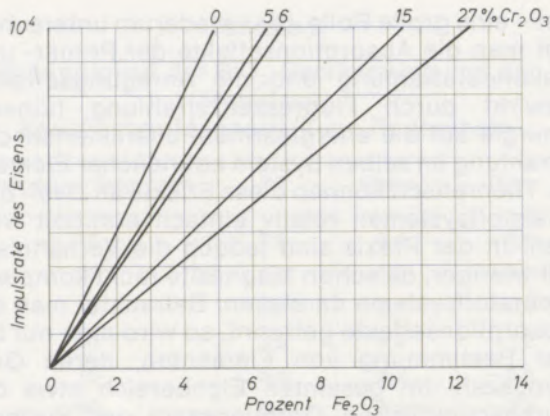


Abb. 10  
Abhängigkeit der Impulsrate des Eisens in  
Magnesia-Chromit-Systemen vom  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt

gestellt. Aus der Darstellung geht deutlich hervor, daß durch das Chrom eine starke Absorption der Fluoreszenzstrahlung des Eisens eintritt, wobei die Impulsrate des Chrms verstärkt, die spezifische Impulsrate des Eisens jedoch geschwächt wird. Ein anderes Beispiel stellt die Beeinflussung Eisen-Calcium dar. Das Eisen ist im Magnesitgitter eingebaut und die Inter-elementbeeinflussung auf Grund der optimalen Verteilung besonders begünstigt. Wie eingangs erwähnt, ergaben sich zu Beginn beim Einsatz der RFA auf dem Magnesit-Sektor bei der Bestimmung des Calciums im Vergleich zur Bestimmung des Eisens kaum Schwierigkeiten, da das Eisen als die Calcium-Intensität beeinflussende Größe in den einzelnen Lagerstätten konstant ist und daher bei der Calcium-Bestimmung keine Rolle spielt, solange Proben einer Lagerstätte untersucht werden. Bei der Bestimmung des Eisens ergaben sich anfangs aber trotz der höheren Ordnungszahl große Probleme, die sich nach dem heutigen Stand der Kenntnis auf die variierenden Calcium- und Silikat-Gehalte im Rohmagnesit und dadurch bedingt auf wechselnde Beeinflussung der Impulsrate des Eisens durch Absorption zurückführen

lassen. Ein anderes Beispiel ist die Absorption der Fluoreszenzstrahlung des Calciums durch das Silizium. Dieser Einfluß ist recht beträchtlich und muß vor allem bei Proben mit hohen Kieselsäuregehalten, wie sie z. B. Flotationsbergematerial darstellen, berücksichtigt werden.

In den Abbildungen 11, 12 und 13 sind Ausschnitte aus Kontrolldiagrammen wiedergegeben, in denen täglich auf naßchemischem Wege bzw. später mittels RFA-Schmelzaufschlußmethode an Flotationsaufgabeproben durchgeführte Vergleichsbestimmungen in Form der Faktoren naßchemischer Wert/Wert der RFA-Pulvermethode dargestellt sind. Dazu ist zu bemerken, daß das Flotationsaufgabematerial zum Zeitpunkt der Untersuchung aus zwei geringfügig voneinander abweichenden Rohmagnesitqualitäten derselben Lagerstätte bestand. Die Type E lag im CaO-Gehalt  $<1,2\%$ , die Type K zwischen  $1,2$  und  $2,2\%$ . Der Kieselsäuregehalt lag bei der Type E um etwa  $1\%$  höher, in der Größenordnung von  $3$  bis  $4\%$ . Die Auswertung der Proben erfolgte sowohl für  $\text{SiO}_2$  als auch CaO nach derselben für Flotationsaufgabematerial spezifischen Eichkurve. Aus den Abb. 11 und 12 geht hervor, wie sich Änderungen im Betrieb, die mit Änderungen der Materialzusammensetzung verbunden sind, auf die RFA auswirken können. Es wurde von der Verfahrensweise, den Rohmagnesit vor der Absiebung zu waschen, auf feuchte Absiebung (Abb. 11) und schließlich auf ungewaschenes Material umgestellt. Durch den Waschvorgang wurde hauptsächlich der als Talk vorliegende feine Silikatannteil weitestgehend entfernt, daher kam es durch das Auflösen des Waschprozesses zu einem Anstieg der Kieselsäure bzw. des Talkanteiles im Material, was gleichzeitig eine Auswanderung der  $\text{SiO}_2$ - und CaO-Eichgeraden zur Folge hatte. Die Hauptursache der Abweichung ist wahrscheinlich in der Tatsache zu suchen, daß eine in Punkt 4.2. beschriebene Anreicherung des sehr feinen Talkes an der Oberfläche der Pastille auftrat, was einerseits der Grund der zu hohen Kieselsäure-

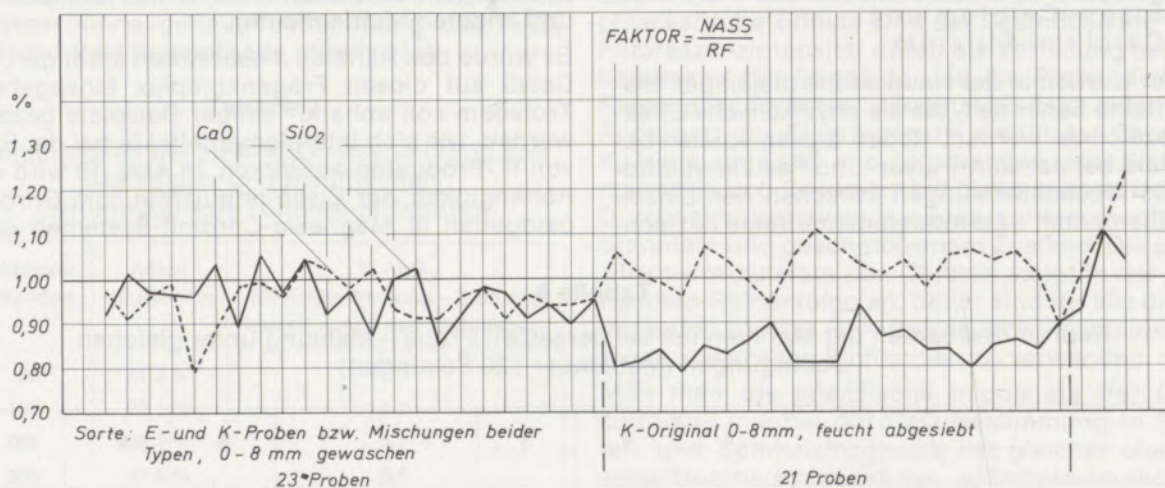


Abb. 11

Graphische Darstellung der täglichen Überkontrolle von RFA-Werten der Flotationsaufgabeproben durch naßchemische Bestimmung



wesentlichen Anteil des Zeitaufwandes der Bestimmung, sondern auch eine Fehlerquelle darstellte. Aus diesem Grunde war der Einsatz eines Simultangerätes in Kombination mit einem Computer mit entsprechender Software für die Speicherung und Berechnung der Eichkurven und von Interelementkorrekturen und zur automatischen Messung nach Wahl des entsprechenden Programmes sinnvoll. Die Eichkurven werden jedoch weiterhin anhand von chemisch bzw. durch Absolutverfahren analysierten Eichproben erstellt. Daneben brachte der Einsatz eines Computers der mittleren Datenverarbeitung noch andere Vorteile wie z. B. die Möglichkeit der graphischen Darstellung von Häufigkeitsverteilungen in Form von Balkendiagrammen.

Im Gegensatz zur beschriebenen Arbeitsweise mit empirischen Korrekturfaktoren hat eine Reihe von Autoren versucht, das Problem der Matrixeffekte auf mathematischem Wege zu lösen. Alle mathematischen Korrekturmethode, so ausgeklügelt sie auch sein mögen, scheitern speziell bei der Analyse leichter Elemente am Problem des Korngrößeneffektes.

Zum Abschluß dieses Kapitels wird neben den erwähnten Monographien auf die Arbeit von K. W. Madlem (32), in der das Problem der Matrixbeeinflussung unter besonderer Berücksichtigung der Korngrößeneffekte bei leichteren Elementen behandelt wird, hingewiesen. Im Zusammenhang mit der mathematischen Behandlung der Interelementeffekte wird noch auf die Arbeiten von G. R. Lachance und R. J. Traill (33), R. Jenkins (34), R. Tertian (35) und H. Hughes und A. A. Tunney (36), R. Jenkins, J. de Klerck und S. van Gelder (37), R. Jenkins (38), J. Böinck (39), J. Böinck und P. Hertroys (40), R. Tertian (41) und H. Pfundt (42) verwiesen.

#### 4.4. Analysenfehler, Reproduzierbarkeit und Vergleich mit naßchemischen Verfahren

Prinzipiell ist zwischen zufälligen und systematischen Fehlern zu unterscheiden. Zu den zufälligen Fehlern zählen in erster Linie die, welche durch die Zählstatistik bedingt und von der Zähldauer abhängig sind. Weiters sind die Schwankungen des Generators und die davon abhängige Stabilität der Röntgenröhre und sonstige Gerätefehler (z. B. Schwankungen der Zählgastemperatur usw.) zu erwähnen, die jedoch bei den heute auf dem Markt befindlichen Geräten äußerst gering sind und schätzungsweise Größenordnungen von 0,1 % kaum überschreiten. Nichtreproduzierbare Probenpräparation zählt ebenfalls zu den zufälligen Fehlern.

Systematische Fehler sind in der Hauptsache bedingt durch die Proben selbst, wobei durch Absorptionseffekte, wie in Abb. 10, Kapitel 4.3. gezeigt, Fehler bis in die Größenordnung von weit über 100 % auftreten können. In derselben Größenordnung liegen Fehler, die, wie die Untersuchungen in Kapitel 4.2. gezeigt haben, durch

unterschiedliche Korngröße und Entmischungseffekte hervorgerufen werden. Die Fehler, die sich auf unterschiedliche chemische Bindung und zusätzliche Anregung zurückführen lassen, sind niedriger als die zuletzt zitierten, dürfen aber keinesfalls außer acht gelassen werden. Daneben können auch noch, meist aber vernachlässigbare, systematische Gerätefehler auftreten. In diesem Zusammenhang wird auf die Arbeiten von J. L. de Vries (43) und R. Jenkins und J. L. de Vries (15) verwiesen.

Der Gesamtfehler setzt sich aus den aufgezählten zufälligen und systematischen Fehlern zusammen.

Ein praktisches Beispiel in Tabelle 9 zeigt den sehr engen Wiederholstreubereich röntgenfluoreszenzanalytischer Messungen an einer Probe.

An einer in der Scheibenschwingmühle 60 sec. gemahlten und homogenisierten Probe von Flotationskonzentrat, einem Material, das auf Grund der flotativen Abtrennung des Großteiles der Silikat- und Kalkträger als relativ homogen anzusehen ist, wurden von drei verschiedenen Laboranten und zu verschiedenen Zeiten im Schichtrhythmus 25 Messungen von  $\text{SiO}_2$  und CaO an einer Pastille und im Vergleich dazu eine Messung an 25 jeweils neu präparierten Pastillen durchgeführt. Neben dem engen Wiederholstreubereich der Messungen an derselben Pastille (Reihe A) ist auch kein Einfluß der Probenpräparation (Reihe B) festzustellen. Analysenfehler, die jedoch auf Grund von Schwankungen in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung oder bedingt durch Heterogenitätseffekte und den Einfluß der Mahlung auftreten können, werden in der Tab. 10 für die Kieselsäurebestimmung und in der Tab. 11 für die Calciumoxidbestimmung gezeigt.

Es wurden insgesamt 20 Flotationsaufgabeproben an 20 verschiedenen Tagen entnommen und innerhalb des Zeitraumes eines Monats an allen Proben noch dreimal mittels RFA Kieselsäure- und Calciumoxidbestimmungen durchgeführt. In Kolonne 1 sind die Werte der ursprünglichen Bestimmung angegeben. Die Bestimmungen der Kolonnen 1 bis 4 stammen aus einer Periode, als die Mahldauer mit 60 sec. noch nicht ausreichend war. Die Messungen wurden mit dem Vakuumspektrometer PW 1540 (mit der Bezeichnung RFA II) nach den in Tab. 9 angegebenen Meßbedingungen durchgeführt. Zu den Proben selbst ist zu bemerken, daß es sich, wie in Kapitel 4.3. behandelt, um Flotationsaufgabematerial der Typen E und K handelte, welches unaufbereitet und wesentlich inhomogener ist als Flotationskonzentrat. Die Auswertung erfolgte nach einer für dieses Material spezifischen Eichgeraden. Im Vergleich dazu wurden die Proben von vier Laboranten nach chemischen Schnellmethoden analysiert. Für die Bestimmung der Kieselsäure wurde die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Methode angewendet. Die Calciumoxidbestimmung wurde nach zwei verschiedenen komplexometrischen Verfahren (44) durchgeführt. Der Vergleich der durchschnittlichen Variations-

breiten  $R_n$  der RFA-Bestimmungen 1 bis 4 und der naßchemischen Bestimmung in Tab. 10 zeigt, daß  $R_n$  im Falle der RFA etwa zweimal größer ist als bei der naßchemischen Bestimmung. Umgekehrt ist dies bei der Calciumoxidbestimmung. Obwohl es sich bei der angegebenen komplexometrischen Methode mit Indikator Calcon um eine an und für sich recht genaue Methode handelt, geringe Mengen Calciumoxid neben viel Magnesiumoxid zu bestimmen, ist die Variationsbreite im Falle der RFA um die Hälfte kleiner als bei der naßchemischen Bestimmung. Dies beweist, daß die Calciumbestimmung mittels RFA in Magnesiten, weil durch wenig Faktoren beeinflusst, sehr genau möglich ist. In Tab. 12 werden die Calciumoxidwerte der zwei erwähnten komplexometrischen Methoden gegenübergestellt. Der paarweise Vergleich der Einzelwerte 1 bis 20 ergibt einen t-Wert von 1,19 und der paarweise Vergleich der Variationsbreiten der beiden Methoden einen t-Wert von 2,83, d. h. daß kein statistisch gesicherter

Unterschied zwischen Werten der beiden Methoden, aber ein zwischen 95 und 99 Prozent gesicherter Unterschied der Variationsbreiten der Verfahren besteht, daher der Methode mit dem Indikator Calcon mit der gesichert kleineren Variationsbreite der Vorzug zu geben ist.

Zur Eichung selbst ist zu sagen, daß vor dem Einsatz des Computers bei der Pulver- und Pastillenmethode so vorgegangen wurde, daß mit Hilfe naßchemisch gut analysierter Betriebsproben in einem der Materialtype entsprechenden engen Bereich eine lineare spezifische Eichgerade bzw. darauf basierend eine Eich-tabelle erstellt wurde. Diese Methode stellte sich nur als brauchbar heraus, wenn die Zusammensetzung der Proben in einem sehr engen Bereich schwankte. Bei den diskutierten 20 Proben von Flotationsaufgabematerial traf dies nicht ganz zu. Die Werte später durchgeführter Wiederholungsbestimmungen an denselben Proben mit dem Simultanspektrometer PW 1270 (3-kW-Goldröhre, 60 kV, 40 mA, Ratio-

Tabelle 9

Wiederholstreubereich der röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  und CaO in Flotationskonzentrat

Zeitpunkt der Messung Probe	$\text{SiO}_2$						CaO					
	6 <sup>00</sup>		14 <sup>00</sup>		22 <sup>00</sup>		6 <sup>00</sup>		14 <sup>00</sup>		22 <sup>00</sup>	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,73	0,73	0,75	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,72	0,73	0,74	0,72	0,73	0,73
	1,3	1,2	1,3	1,2	1,3	1,3	0,73	0,72	0,72	0,74	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	0,72	0,72	0,72	0,70	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,72	0,73	0,73	0,74	0,73	0,73
	1,3	1,4	1,2	1,3	1,2	1,3	0,74	0,73	0,73	0,73	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,74	0,72	0,73	0,73	0,73
	1,4	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,74	0,72	0,70	0,74	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,2	0,73	0,72	0,72	0,73	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	0,72	0,71	0,72	0,72	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	0,72	0,72	0,73	0,72	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,72	0,72	0,72	0,72	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,70	0,73	0,72	0,73	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,71	0,74	0,71	0,72	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,71	0,73	0,72	0,73	0,73	0,71
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,71	0,74	0,72	0,74	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	0,72	0,73	0,72	0,73	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,72	0,72	0,72	0,73	0,74
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,71	0,73	0,71	0,72	0,73	0,74
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,75	0,73	0,72	0,73	0,74	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,74	0,72	0,71	0,72	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,73	0,72	0,73	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,74	0,72	0,73	0,72	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,73	0,73	0,72	0,73	0,73

**Meßbedingungen:** Philips Vakuumspektrometer PW 1540, 1-kW-Chrom-Röhre, 30 kV, 20 mA, Zählzeit: 20 sec.  
A = 25 Messungen an 1 Pastille; B = 1 Messung an 25 Pastillen

methode) im Originalzustand und nach zusätzlicher Mahlung von 60 sec. sind in den Tab. 10 und 11 in den Kolonnen 5 und 6 angeführt. In den Abb. 14 und 15 wurden die RFA-Werte in Abhängigkeit von den naßchemisch bestimmten Mittelwerten dargestellt. Es wurden für die ursprüngliche Bestimmung jeweils die Mittelwerte aus den vier Einzelbestimmungen (1 bis 4) eingetragen.

Aus Abb. 14 geht deutlich hervor, daß bei Auswertung mittels einer im Eichbereich linearisierten Eichgeraden (Kolonne 1 bis 4) Steigung und Untergrund im Vergleich zu den Werten in Kolonne 5, ausgewertet nach einer durch Regressionsanalyse ermittelten Eichgeraden, nicht stimmten. Außerdem ist noch eine deutliche Einengung der Variationsbreite durch die zusätzliche Mahlung ersichtlich. Bei der Kieselsäurebestimmung wurden weder bei den ersten Messungen noch bei der Messung mit dem Simultanspektrometer PW 1270 Interelementkorrekturen durchgeführt. Obwohl es sich bei den ursprünglichen Werten unter der Bezeichnung RFA II in Abb. 14 um Mittelwerte aus vier Einzelmessungen und bei den Werten unter der Bezeichnung RFA IV jeweils nur um eine Einzelmessung handelt, sind die Abweichungen im ersten Fall wesentlich höher, was ausschließlich auf eine nicht richtige Steigung der Eichgeraden im Eichbereich und auf Korngrößeneffekte

zurückzuführen ist, da der Wiederholstreubereich der Messung selbst, wie in Tab. 9 gezeigt werden konnte, auch bei den Messungen mit dem Gerät älterer Bauart und schwächerer Anregung ausgezeichnet ist. Die Fehler sind daher nicht auf die Impulsstatistik zurückzuführen.

Ganz ähnlich ist dies bei der CaO-Bestimmung in Abb. 15. Zum Unterschied wurde bei der Messung mit dem Simultanspektrometer PW 1270 eine Interelementkorrektur Silizium-Calcium durchgeführt. Im Falle der Calciumbestimmung in Abb. 15 Diagramm a, lag nicht nur eine falsche Steigung der Eichgeraden, sondern auch eine Silizium-Calcium-Beeinflussung vor, welche bei den neuen Messungen eliminiert wurde. Bei der CaO-Bestimmung ist bei der vorliegenden hohen Mahlfineinheit erwartungsgemäß keine Abhängigkeit festzustellen.

Abschließend ist zu diesem Kapitel zu bemerken, daß mittels einer geeigneten Software zur Korrektur aller wesentlichen Interelementbeeinflussungen die Genauigkeit noch gesteigert werden kann. Nicht gelöst kann damit allerdings das Problem der Heterogenität und Korngrößenbeeinflussung werden. Neben einer optimalen Mahlung der Probe hilft in diesem Fall die im folgenden Kapitel behandelte Methode des Schmelzaufschlusses weiter.

Tabelle 10

SiO<sub>2</sub>-Bestimmung an Flotationsaufgabeproben,  
Vergleich RFA-Pastillenmethode : Naßchemische Bestimmung

A Probe Nr.	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII	R <sub>n</sub>	RFAIV 1974 5	RFAIV 60 sec. nachg.	Naßchemische Bestimmung					R <sub>n</sub>
	1966				Ø				Ø					
	1	2	3	4	1-4				A	B	C	D	Sollwert	
1	2,2	2,4	2,3	2,2	2,26	0,2	2,68	2,65	2,66	2,67	2,60	2,60	2,63	0,07
2	2,4	2,4	2,4	2,3	2,36	0,1	2,78	2,80	2,77	2,77	2,68	2,72	2,77	0,09
3	2,3	2,3	2,4	2,3	2,31	0,1	2,58	2,48	2,48	2,54	2,62	2,49	2,53	0,14
4	3,4	3,4	3,3	3,1	3,31	0,3	2,70	2,60	2,69	2,68	2,67	2,62	2,67	0,07
5	3,9	4,0	4,3	4,0	4,03	0,6	4,07	4,23	4,24	4,35	4,37	4,31	4,32	0,13
6	3,4	3,5	3,7	3,5	3,51	0,3	3,68	3,65	4,02	4,03	4,03	4,00	4,02	0,03
7	3,7	3,8	4,0	3,7	3,78	0,3	3,79	4,00	4,09	4,21	4,21	4,09	4,15	0,12
8	5,0	5,0	5,2	4,9	5,01	0,3	4,78	4,41	4,35	4,36	4,39	4,30	4,35	0,09
9	3,2	3,3	3,8	3,1	3,33	0,7	3,46	3,51	3,70	3,72	3,77	3,62	3,70	0,15
10	2,6	2,5	2,7	2,5	2,56	0,2	2,86	2,77	2,82	2,88	2,86	2,83	2,85	0,06
11	3,4	3,4	3,6	3,5	3,48	0,2	3,52	3,42	3,25	3,22	3,17	3,43	3,27	0,26
12	3,0	3,0	3,2	3,2	3,10	0,2	3,13	3,13	3,12	3,16	3,09	3,10	3,12	0,07
13	3,1	3,1	3,4	3,4	3,25	0,3	3,30	3,07	3,01	3,10	2,96	3,07	3,04	0,14
14	3,5	3,7	3,8	3,8	3,70	0,3	4,07	4,15	4,18	4,24	4,20	4,28	4,23	0,10
15	5,6	5,4	5,5	5,6	5,52	0,2	5,33	5,82	5,74	5,72	5,88	5,84	5,80	0,16
16	4,1	4,1	4,2	4,5	4,24	0,4	4,09	3,68	4,10	3,94	3,89	3,84	3,94	0,26
17	4,0	4,0	4,1	4,1	4,05	0,1	4,23	3,68	3,68	3,84	3,93	3,81	3,82	0,25
18	2,9	2,7	2,8	2,7	2,78	0,2	2,75	2,72	2,81	2,70	2,82	2,73	2,77	0,12
19	2,4	2,4	2,4	2,5	2,43	0,1	2,69	2,66	2,70	2,62	2,63	2,71	2,67	0,09
20	2,8	2,8	2,9	2,9	2,85	0,1	2,80	2,83	2,69	2,62	2,61	2,65	2,64	0,08
Ø							3,46	3,42					3,46	



Für die Prozeßüberwachung bei der Magnesitaufbereitung ist aber die Pastillenmethode unter Beachtung und Ausschaltung der beschriebenen Fehlermöglichkeiten gut geeignet und wegen des geringen Zeit- und Kostenaufwandes zu bevorzugen.

Auch für die rasche Kontrolle von  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usw. in Systemen mit geringer Schwankung der chemischen Zusammensetzung ist diese Methode bestens geeignet.

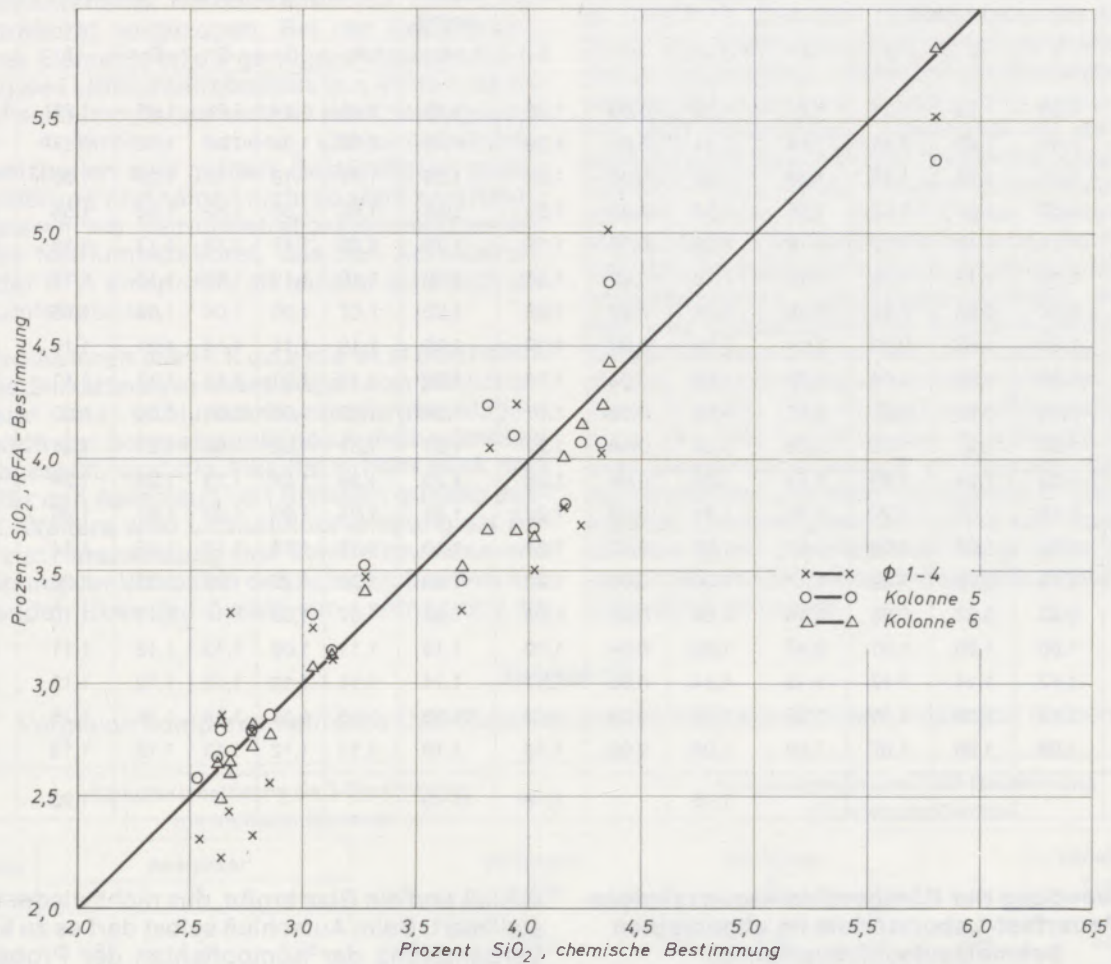


Abb. 14

SiO<sub>2</sub>-Bestimmung in Flotationsaufgabepöhlen – Abhängigkeit der RFA-Werte von Eichmethode und Einfluß der Korngröße (Werte aus Tab. 10)

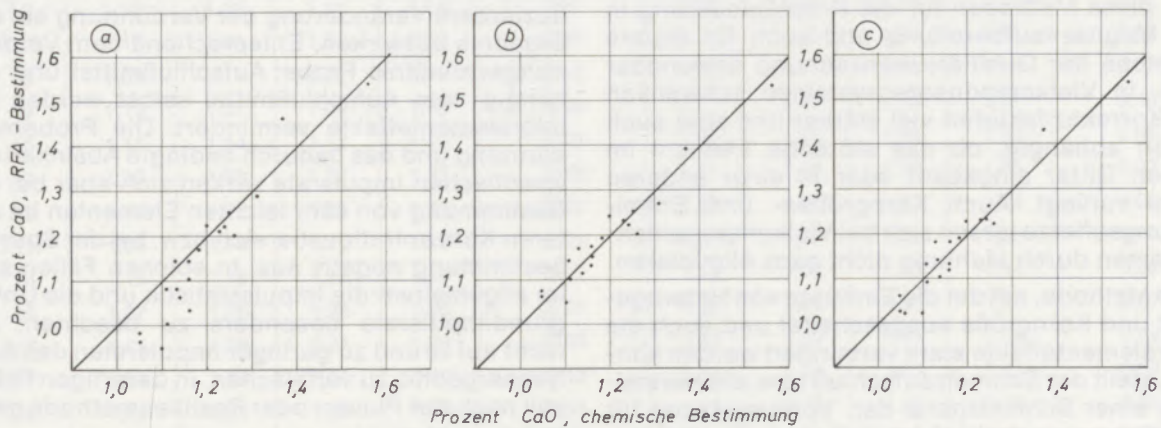


Abb. 15

CaO-Bestimmung in Flotationsaufgabepöhlen – Abhängigkeit der RFA-Werte von Eichmethode und Einfluß der Korngröße (Werte in Tab. 11)

Tabelle 11

CaO-Bestimmung an Flotationsaufgabeprobe,  
Vergleich RFA-Pastillenmethode : Naßchemische Bestimmung

Probe Nr.	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII ∅	R <sub>n</sub>	RFAIV 1974	RFAIV 60 sec. nachg.	Komplexometrische Bestimmung Indikator Calcon					R <sub>n</sub>
	1966								1-4	5	6	A	B	
	1	2	3	4										
1	1,26	1,23	1,24	1,25	1,25	0,03	1,25	1,26	1,25	1,24	1,24	1,26	1,25	0,02
2	1,44	1,43	1,44	1,44	1,44	0,01	1,39	1,43	1,39	1,38	1,36	1,35	1,37	0,04
3	1,21	1,23	1,18	1,24	1,22	0,06	1,24	1,23	1,21	1,18	1,18	1,22	1,20	0,04
4	1,57	1,52	1,52	1,56	1,54	0,05	1,53	1,54	1,65	1,56	1,52	1,50	1,56	0,15
5	1,17	1,17	1,12	1,19	1,17	0,07	1,19	1,19	1,23	1,17	1,14	1,17	1,18	0,09
6	1,10	1,11	1,09	1,10	1,10	0,02	1,15	1,12	1,19	1,12	1,15	1,16	1,16	0,07
7	0,97	0,95	0,95	0,96	0,96	0,02	1,06	1,02	1,07	1,05	1,04	1,04	1,05	0,03
8	1,05	1,02	0,99	1,04	1,03	0,06	1,17	1,13	1,18	1,11	1,14	1,21	1,16	0,10
9	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	0,00	1,14	1,09	1,17	1,01	1,14	1,13	1,11	0,16
10	0,98	0,99	0,99	0,97	0,98	0,02	1,07	1,06	1,09	1,03	1,04	1,04	1,05	0,06
11	1,27	1,31	1,29	1,29	1,29	0,04	1,27	1,31	1,31	1,32	1,30	1,31	1,31	0,02
12	1,20	1,24	1,23	1,21	1,22	0,04	1,22	1,23	1,26	1,24	1,23	1,23	1,24	0,03
13	1,19	1,22	1,20	1,22	1,21	0,03	1,23	1,23	1,24	1,22	1,23	1,21	1,23	0,03
14	1,05	1,06	1,05	1,07	1,06	0,02	1,11	1,10	1,15	1,13	1,13	1,15	1,14	0,02
15	1,19	1,20	1,22	1,17	1,20	0,05	1,20	1,22	1,30	1,25	1,23	1,25	1,26	0,07
16	0,93	0,93	0,95	0,94	0,94	0,02	1,05	1,02	1,07	1,09	1,11	1,13	1,10	0,06
17	1,00	1,00	1,01	0,97	1,00	0,04	1,10	1,13	1,11	1,09	1,13	1,12	1,11	0,04
18	1,12	1,14	1,17	1,13	1,14	0,05	1,17	1,14	1,14	1,13	1,13	1,12	1,13	0,02
19	1,13	1,13	1,15	1,15	1,14	0,02	1,13	1,18	1,16	1,15	1,14	1,18	1,16	0,04
20	1,08	1,08	1,07	1,09	1,08	0,02	1,13	1,18	1,13	1,12	1,13	1,12	1,13	0,01
∅					1,15		1,19	1,19					1,20	

### 5. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse im Feuerfest-Laboratorium im allgemeinen Schmelzaufschlußverfahren

Die Untersuchungen über die Anwendung der Pulver- bzw. Pastillenmethode haben gezeigt, daß die Korrektur von Interelementeffekten in Einkomponentensystemen relativ leicht möglich ist und diese Methoden für die Prozeßsteuerung in der Magnesitaufbereitung und auch für andere Bereiche der Qualitätsüberwachung anwendbar sind. In Vielkomponentensystemen schwanken die Korrekturfaktoren viel stärker und sind auch davon abhängig, ob das störende Element im selben Gitter eingebaut oder in einer anderen Form vorliegt. Auch Korngrößen- und Entmischungseffekte lassen sich bei Vielkomponentensystemen durch Mahlung nicht ganz eliminieren.

Eine Methode, mit der die Einflüsse von Heterogenität und Korngröße ausgeschaltet und auch die Interelementeffekte stark vermindert werden können, stellt der Schmelzaufschluß bzw. die Herstellung einer Schmelzperle dar. Voraussetzung für den Schmelzaufschluß ist, daß ein Aufschlußmittel für den zu untersuchenden Stoff gefunden wird, das in der Praxis einen quantitativen Auf-

schluß und ein Glas ergibt, das nicht wieder rekristallisiert. Beim Aufschluß selbst darf es zu keiner Verdampfung der Komponenten der Probe und auch möglichst nur geringer Verdampfung des Aufschlußmittels kommen, da sich dadurch der Verdünnungsgrad der Probe ändert. Auf Grund der Tatsache, daß die RFA eine Quasi-Flächenanalysemethode ist, würde sich eine nichtreproduzierbare Veränderung der Verdünnung auf das Ergebnis auswirken. Entsprechend dem Verdünnungsverhältnis Probe: Aufschlußmittel und abhängig vom Aufschlußmittel selbst werden die Interelementeffekte vermindert. Die Probenverdünnung und das dadurch bedingte Absinken der spezifischen Impulsrate wirken sich aber bei der Bestimmung von sehr leichten Elementen im unteren Konzentrationsbereich bzw. bei der Spurenbestimmung negativ aus. In solchen Fällen sind im allgemeinen die Impulsstatistik und die Untergrundimpulsrate besonders zu beachten, um nicht auf Grund zu geringer Impulsraten das Analyseergebnis zu verfälschen. In derartigen Fällen soll nach der Pulver- oder Pastillenmethode gearbeitet werden.

Auf dem Gebiet der Steine und Erden recht allgemein anwendbare Aufschlußmittel sind Natrium-

tetraborat und Lithiumtetraborat, deren Anwendung von C. L. Luke (45), (46), H. J. Rose et al (47) und P. R. Hooper (48) beschrieben wurde.

Bei der Bestimmung schwerer Elemente wird wegen der stärkeren Massenschwächung und dadurch bedingten stärkeren Verminderung der Interelementeffekte Natriumtetraborat dem Lithiumtetraborat vorgezogen. Bei der Bestimmung leichter Elemente ist die geringere Massenschwächung des Lithiumtetraborates von Vorteil, da die spezifische Impulsrate nicht so stark herabgesetzt wird. Außerdem haben Lithiumtetraboratschmelzperlen eine größere Beständigkeit gegen Verwitterung und neigen nicht so stark zum Rekristallisieren wie Natriumtetraboratschmelzperlen. Reines Natriumtetraborat, das den Anforderungen der RFA entspricht, ist leichter erhältlich als Lithiumtetraborat.

Andere Autoren wie H. Kodama et al (49) haben für die Silikatanalyse Mischungen von Lithiumtetraborat und Lithiumcarbonat vorgeschlagen, wodurch der Schmelzpunkt des Aufschlußmittels herabgesetzt, und die Alkalität erhöht wird, was sich für den Aufschluß von Silikaten günstig auswirkt. Weiters wird Lithiumfluorid häufig als Zusatz zur Herabsetzung des Schmelzpunktes und Erhöhung der Viskosität des Aufschlußmittels angewendet. Über den Zusatz von Lanthanoxid als

Absorber zur Verminderung von Interelementeinflüssen haben H. J. Rose et al (47) berichtet. Für den Aufschluß von Ferrolegierungen wurde schon 1956 von F. Claisse (50) ein Gemisch von Borax und Bariumperoxid angewendet, wobei das Bariumperoxid auch als Oxydationsmittel dient. Für die RFA von Pyriten haben F. F. Rinaldi und P. E. Aguzzi (51) erstmals die Anwendung von Natriummetaphosphat als Aufschlußmittel beschrieben. Dieses Aufschlußmittel bewährte sich, wie von K. Konopicky und U. Kahler (52) beschrieben, besonders für den Aufschluß hochchromhaltiger Proben der Magnesia-Chromit-Reihe. Neben den erwähnten Aufschlußmitteln wurden für die RFA eine Vielzahl von Mischungen von Natriumtetraborat, Natriumnitrat, Kalium-Natriumcarbonat, Bortrioxid bzw. die entsprechenden Lithiumverbindungen angegeben und unterschiedliche Probe-Aufschlußmittel-Verhältnisse empfohlen. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang noch die Arbeiten von R. Jenkins (53), (54), W. Dobner (55) und K. Konopicky (56), wobei es sich im letzteren Fall um eine Gemeinschaftsarbeit im Rahmen des FNM der deutschen und österreichischen ff.-Hersteller handelt. Generell gesehen kommt zum Ausdruck, daß fast jedes Laboratorium ein anderes Rezept anwendet und es daher schwierig ist, eine einheitliche Linie zu finden.

Tabelle 12

Vergleich komplexometrische CaO-Bestimmung mit Indikator Murexid : Indikator Calcon

Probe Nr.	Komplexometrische CaO-Bestimmung mit Indikator Murexid					Komplexometrische CaO-Bestimmung mit Indikator Calcon				
	Analytiker			Ø	Variationsbreite	Analytiker			Ø	Variationsbreite
	A	B	C			A	B	C		
1	1,32	1,26	1,35	1,31	0,09	1,25	1,24	1,24	1,24	0,01
2	1,26	1,39	1,43	1,36	0,17	1,39	1,38	1,36	1,38	0,03
3	1,23	1,22	1,37	1,27	0,15	1,21	1,18	1,18	1,19	0,03
4	1,56	1,58	1,54	1,56	0,04	1,65	1,56	1,52	1,58	0,13
5	1,15	1,16	1,21	1,17	0,06	1,23	1,17	1,14	1,18	0,09
6	1,12	1,18	1,11	1,14	0,07	1,19	1,12	1,15	1,15	0,07
7	1,12	1,04	1,08	1,08	0,08	1,07	1,05	1,04	1,05	0,03
8	1,09	1,11	1,22	1,14	0,13	1,18	1,11	1,14	1,14	0,07
9	1,15	1,07	1,09	1,10	0,08	1,17	1,01	1,14	1,11	0,16
10	1,11	1,14	1,12	1,12	0,03	1,09	1,03	1,04	1,05	0,06
11	1,30	1,33	1,32	1,32	0,03	1,31	1,32	1,30	1,31	0,02
12	1,44	1,22	1,25	1,30	0,22	1,26	1,24	1,23	1,24	0,03
13	1,00	1,19	1,22	1,14	0,22	1,24	1,22	1,23	1,23	0,02
14	1,15	1,16	1,14	1,15	0,02	1,15	1,13	1,13	1,14	0,02
15	1,07	1,28	1,26	1,20	0,21	1,30	1,25	1,23	1,26	0,07
16	1,05	1,09	1,01	1,05	0,08	1,07	1,09	1,11	1,09	0,04
17	1,05	1,18	1,05	1,09	0,13	1,11	1,09	1,13	1,11	0,04
18	1,19	1,21	1,16	1,19	0,05	1,14	1,13	1,13	1,13	0,01
19	1,28	1,22	1,18	1,23	0,10	1,16	1,15	1,14	1,15	0,02
20	1,21	1,21	1,19	1,20	0,02	1,13	1,12	1,13	1,13	0,01

Nicht so arg ist es bei den Präparationsmethoden. In diesem Fall wird das Ausgießen in Pt-Schälchen oder auf Pt-Scheiben am häufigsten angewendet. Daneben wird auf Graphit- und Aluminiumscheiben ausgegossen und die Glasperle in eine entsprechende Form (Ring) gepreßt.

Vor allem bei der Bestimmung der leichten Elemente Mg, Si, Al in höheren Konzentrationsbereichen wird der Oberflächenrauigkeit der Schmelzperle größere Bedeutung beigemessen. Von vielen Laboratorien werden die Schmelzperlen daher geschliffen und poliert. Dies erfordert jedoch eine Temperung der Schmelzperlen, was nicht nur Zeit, sondern auch einen großen Kostenaufwand bedingt.

Daraus resultierten besondere Präparationsmethoden zur direkten Erzielung spiegelblanker, planer Oberflächen, wie u. a. von den Autoren K. Konopicky und U. Kahler (56) beschrieben.

Zur Erzielung einer optimalen Oberfläche wird die Schmelze auf eine auf 700 °C vorehitzte plane polierte, etwa 4 mm starke Platinscheibe oder in ein vorehitztes Platinschälchen gegossen und rasch gekühlt. In der Praxis im ff.-Labor ergaben sich jedoch trotz dieser optimalen Präparationsmethode unerklärlicherweise große Streuungen speziell bei der Bestimmung des Eisens in Proben der Magnesia- und Magnesia-Chromit-Reihe, wo das Eisen das schwerste zu bestimmende Element darstellt.

Nach Überprüfung der gesamten Präparationsweise blieb schließlich nur noch die Vermutung offen, daß es sich im Falle des Eisens um eine Inhomogenität in der Schmelzperle handelt, was durch die im nächsten Kapitel beschriebenen Untersuchungen bestätigt werden konnte.

### 5.1. Untersuchungen über die Homogenität von Schmelzperlen und Probenpräparation

In der Literatur sind mit Ausnahme einer Arbeit von A. Parker (57) kaum Untersuchungen über die Homogenität von Schmelzperlen bekannt. In der zitierten Arbeit wird über die Untersuchung der Eisen-Verteilung in einer Lithiumtetraborat-Schmelzperle einer Gesteinsprobe mittels Mikrosonde berichtet. Der Aufschluß erfolgte wie üblich in einem Pt-Gold-Tiegel, und die Schmelze wurde bei 450 °C auf eine Aluminiumscheibe ausgegossen und langsam gekühlt. Es wurden sechs Schnitte (Kontaktfläche Aluminiumplatte-Schmelzperlenoberfläche) untersucht und keine Inhomogenitäten festgestellt. Im Gegensatz dazu haben im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen der Schmelzperlen von Natriummetaphosphat- und Natriumtetraborataufschlüssen von Proben der Magnesia- und Magnesia-Chromit-Reihe, die durch Ausgießen der Schmelze auf ein auf etwa 700 °C vorehitztes Pt-Blech mit Graphit-Ring hergestellt wurden,

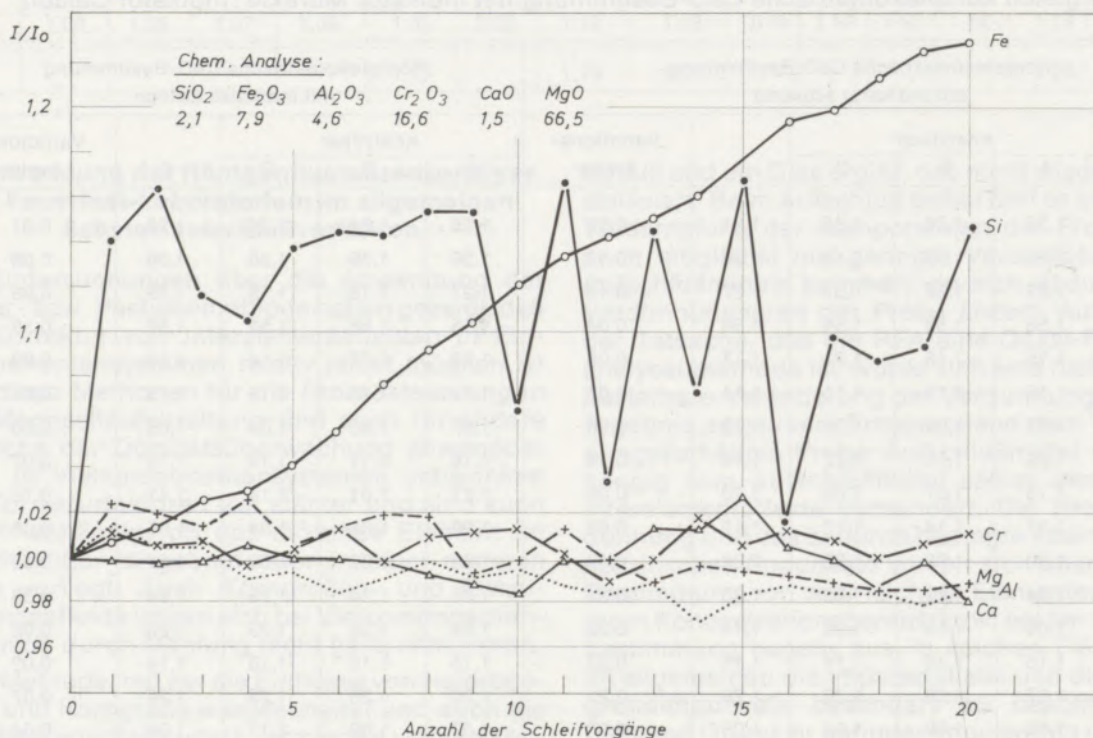


Abb. 16

Änderung der Fluoreszenzintensität der Elemente Fe, Si, Cr, Mg, Al und Ca nach 20 Anschliffen mit SiC-400 in einer Schmelzperle einer Magnesia-Chromit-Probe.  
Natriummetaphosphat-Aufschluß 1 : 10.

$I/I_0$  = Verhältnis der gemessenen Intensität nach Anschliff bzw. Intensität an Originalprobe.  
Schmelzperle 3 Minuten auf 700 °C gehalten und langsam gekühlt.

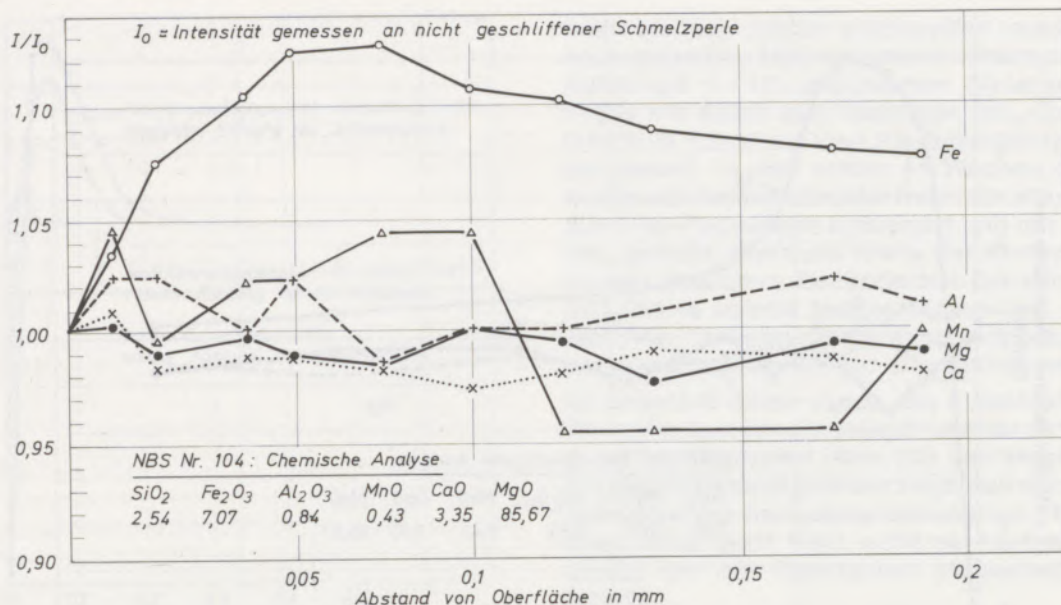


Abb. 17

Änderung der Fluoreszenzintensität der Elemente Fe, Al, Mn, Mg, Ca mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Schmelzperle eines eisenreichen Sintermagnesites (NBS Nr. 104) nach Natriummetaphosphat-Aufschluß (1 + 10) – rasche Kühlung – Schleifmittel: SiC-400

deutlich gezeigt, daß das Eisen in der Schmelzperle im Gegensatz zu den übrigen Elementen nicht homogen verteilt ist.

In Abb. 16 ist das Intensitätsverhältnis  $I/I_0$  der Elemente Fe, Si, Cr, Mg, Al und Ca einer Magnesia-Chromit-Probe nach 20 Anschliffen mit SiC-400 graphisch dargestellt ( $I/I_0 = \text{Intensität nach Anschliff}/\text{Intensität der ungeschliffenen Oberfläche}$ ). Bei diesen Untersuchungen wurden die abgetragenen Schichtdicken nicht gemessen. Es zeigt sich sehr deutlich, daß der Eisengehalt mit zunehmender Entfernung von der Perlenoberfläche, die mit dem Platin in Kontakt war, zunimmt.

Das Eisen scheint von der Oberfläche in das Innere der Schmelzperle zu diffundieren. Im Falle des Siliziums kommt klar zum Ausdruck, daß das Schleifmittel nicht quantitativ von der Oberfläche entfernt wurde bzw. wie wichtig es ist, daß die zu messende Oberfläche peinlichst gereinigt wird, da speziell bei den leichten Elementen die bei der Messung erfaßten Schichtdicken im Mikronbereich liegen. Anschliffe mit Diamantpaste haben keinen Hinweis auf eine inhomogene Silizium-Verteilung ergeben.

Abb. 17 zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensitäten der Elemente Fe, Al, Mn, Mg und Ca in einer Schmelzperle einer eisenreichen Sintermagnesiaprobe (NBS Nr. 104) in Abhängigkeit der Entfernung von der Oberfläche. Der Aufschluß erfolgte mit Natriummetaphosphat im Verdünnungsverhältnis 1 : 10. Obwohl die Kühlung auf einem Metallblock sehr rasch erfolgte, ist dennoch ein deutliches Eisenprofil feststellbar.

In den Abb. 18 bis 20 wurde eine andere Art der Darstellung des Eisenprofils gewählt. Es wurde

die relative Abweichung der ausgewiesenen Prozentgehalte vom Sollwert der Probe (NBS Nr. 104) mit zunehmender Distanz von der Oberfläche dargestellt. Abb. 18 zeigt bei langsamer Kühlung der Schmelzperle ein sehr ausgeprägtes Eisenprofil, welches in seiner gesamten Breite wesentlich tiefer reicht, als es der Eindringtiefe der primären Röntgenstrahlung bzw. Austrittstiefe der Fe-K $\alpha$ -Strahlung entspricht. Da die Ausbildung des Profils in der Praxis kaum reproduzierbar ist, kommt es zu großen Streuungen bei den Eisenwerten, wenn nach der erwähnten Präparationsmethode gearbeitet wird. Auch durch sehr rasches Kühlen konnte dieser Effekt nicht ganz beseitigt werden. Nur durch Ausgießen der Schmelze bei niedriger Temperatur auf eine etwa auf 200°C erhitzte Pt- oder Al-Scheibe konnte die Diffusion des Eisens bzw. die Ausbildung eines Eisenprofils verhindert werden.

Die Abb. 19 zeigt, daß auch durch Mikrosondenuntersuchungen die Änderung der Intensität mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche der Schmelzperle bzw. abhängig von der Kühlgeschwindigkeit bestätigt werden konnte.

Die Diagramme in Abb. 20 schließlich zeigen, daß neben der Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit noch die Art des Aufschlußmittels eine Rolle spielt. So wurde im Falle des Borax-Aufschlusses ein wesentlich weniger ausgeprägtes Eisenprofil festgestellt als beim Natriummetaphosphat-Aufschluß. Auf Grund der beschriebenen Probleme bei der Bestimmung des Eisens wurde schließlich die von C. L. Luke (46) beschriebene Präparationsmethode, wonach die gerade noch flüssige Schmelze auf eine auf etwa 200°C vorerhitzte Aluminiumscheibe mit Ring

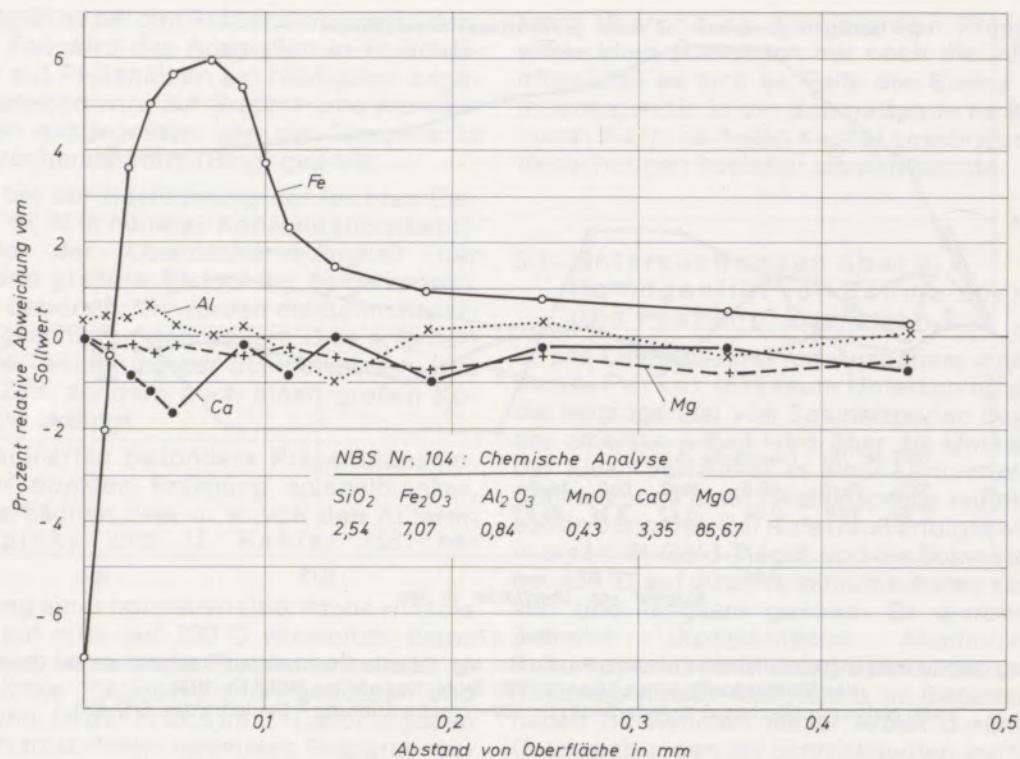


Abb. 18

Verteilung der Elemente Fe, Al, Mg, Ca in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche einer Schmelzperle eines eisenreichen Sintermagnesites (NBS Nr. 104) nach Natriummetaphosphat-Aufschluß (1+10) – langsame Kühlung – Schleifmittel: SiC-400

ausgegossen und mit einem Stempel aus Holz oder Aluminium flachgedrückt wird, angewendet. Man erhält keine plane, sondern eine wellige Oberfläche, was jedoch bei der Analyse von Proben der Magnesia- und Chrom-Magnesia-Reihe zu keiner wesentlichen Herabsetzung der Analysengenauigkeit führt, wenn das RF-Gerät mit einem Spinner ausgerüstet ist.

Nachteile ergeben sich nur bei der Bestimmung des Magnesiums, das aber in der Praxis bei diesen Proben meist als Differenz berechnet wird, da bei so hohen Gehalten auch bei bester Probenpräparation mit einem Fehler von etwa einem Relativprozent zu rechnen ist und somit die Differenzrechnung bei bekannten Proben genauer ist und in keinem Verhältnis zum erforderlichen Präparationsaufwand steht. Auf Proben unbekannter Zusammensetzung ist die Differenzrechnung nicht anzuwenden, da dabei ein Element übersehen werden könnte. Für Proben der Silika-, Schamotte- und Hochtonerdereihe, wo es sich um die Bestimmung hoher Gehalte von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt und meistens Natrium- oder Lithiumtetraborat-Aufschlüsse angewendet werden, kommt der Güte der Oberfläche der Schmelzperle größere Bedeutung zu. In diesen Fällen sind die Eisengehalte im allgemeinen niedriger als bei den Proben der Magnesia- bzw. Magnesia-Chromit-Reihe und, durch das Aufschlußmittel bedingt, die Eisenprofil-Ausbildung nicht so stark, so daß der Vorteil der besseren Oberfläche, welcher durch

Ausgießen der heißen Schmelze auf ein Pt-Blech erzielt wird, bei der SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung zum Tragen kommt.

Für die einzelnen Stoffgruppen wurden für die weiteren Untersuchungen folgende Aufschlußtypen angewendet:

**Variante 1:** Magnesia und Magnesia-Chromit bis etwa 30 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1,000 g Probe (geglüht)  
10,000 g NaPO<sub>3</sub>  
0,200 g BaO<sub>2</sub>

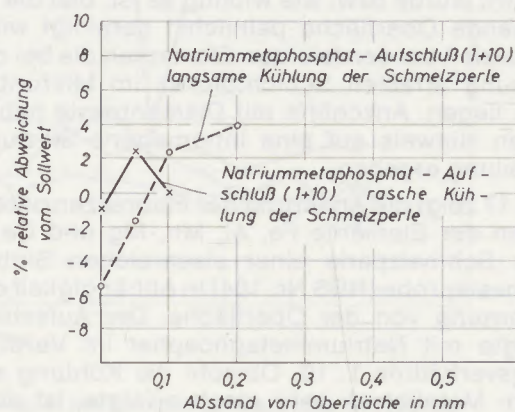


Abb. 19

Eisenverteilung in Schmelzperlen, bestimmt durch Messungen mittels Mikrosonde

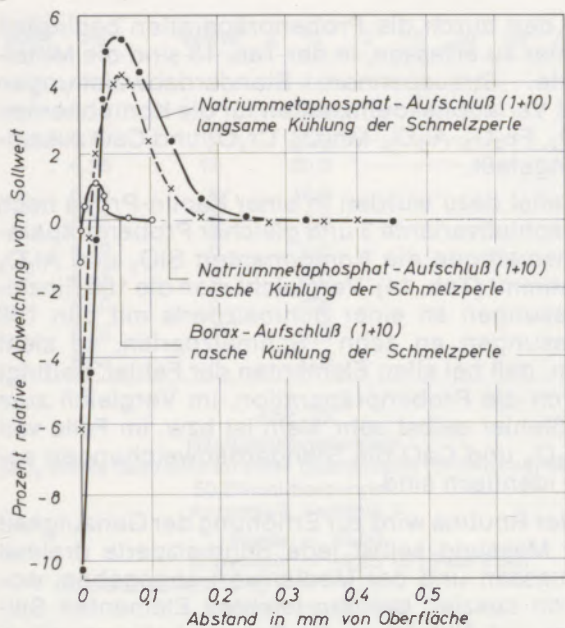


Abb. 20  
Eisenverteilung in Schmelzperlen  
in Abhängigkeit von Aufschlußmittel und  
Kühlgeschwindigkeit (Probe: NBS Nr. 104)

**Variante 2: Magnesia-Chromit  
über 30 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

- 0,700 g Probe (geglüht)
- 0,300 g MgO (um Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösung zu halten)
- 10,000 g NaPO<sub>3</sub>
- 0,500 g BaO<sub>2</sub>

**Variante 3: Silika – Schamotte –  
Hochtonerde – Zement – Dolomit**

- 1,000 g Probe (geglüht)
- 8,500 g Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>
- 1,000 g LiF
- 0,500 g BaO<sub>2</sub>

Die Aufschlüsse werden in Platin-Gold-Tiegeln bei 1100 °C im elektrischen Ofen durchgeführt.

Bei der Wahl der Aufschlußmittel bzw. der Festlegung des Probe-Aufschlußmittel-Verhältnisses wurde getrachtet, mit einem Minimum an Rezepten ein möglichst breites Stoffgebiet zu umfassen und einen quantitativen homogenen Aufschluß zu gewährleisten. Durch unvollständigen Aufschluß oder durch Ausscheidungen in der Schmelze nicht löslicher Phasen kommt es zu sehr beträchtlichen Analysefehlern.

Abschließend wird zum Thema der Probenpräparation noch auf die Wichtigkeit der Reinheit des Aufschlußmittels hingewiesen. Ist der Gehalt an Verunreinigungen im Aufschlußmittel nicht konstant, drückt sich dies speziell bei der Bestimmung kleiner Gehalte in Untergrundschwankungen und beträchtlichen Analysefehlern aus, wenn diesem Umstand nicht ständig durch Untergrund- und Blindwert-Bestimmungen Rechnung getragen wird. In den Abb. 21 und 22 sind die Ergebnisse einer während des Zeitraumes von

mehr als zwei Jahren wöchentlich immer wieder nach derselben Methode (Natriummetaphosphat-Aufschluß 1+10) analysierten Sintermagnesia-Probe mit einem sehr niedrigen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 0,14 % in Form von zwei Häufigkeitsdiagrammen dargestellt. In den ersten 41 Wochen (Abb. 21) wurde das Aufschlußmittel Natriummetaphosphat aus 1-kg-Packungen verwendet und nur fallweise neu geeicht, wenn die Werte der Kontrollproben zu weit abwichen. Bei kritischer Betrachtung der SiO<sub>2</sub>-Werte konnte festgestellt werden, daß vielfach von Packung zu Packung eine Neueichung und Untergrundkorrektur erforderlich waren.

Im Anschluß daran wurde das Aufschlußmittel in 50-kg-Packungen eingekauft und vor der Verwendung homogenisiert (Abb. 22). Der Vergleich beider Häufigkeitsdiagramme zeigt, daß durch letztere Maßnahme die Standardabweichung bzw. Analysengenauigkeit trotz nicht so häufiger Neueichung um ein Mehrfaches verbessert werden konnte.

**5.2. Reproduzierbarkeit  
und Analysengenauigkeit**

Im Falle des Einsatzes einer Analysenmethode im Industrie-Laboratorium ist zwischen Analysengenauigkeit, Geschwindigkeit und Kostenaufwand zu optimieren.

Die nachstehend angestellten Betrachtungen über die Reproduzierbarkeit und Analysengenauigkeit beziehen sich auf das im Routinebetrieb angewendete, vom Kosten- und Zeitaufwand her gesehen sehr wirtschaftliche Präparationsverfahren, wobei die Schmelze auf eine auf etwa 200 °C vorerhitzte Aluminiumscheibe ausgegossen, flachgedrückt und rasch gekühlt wird. Die Messungen wurden mit einem Philips-Simultangerät PW 1250 und folgenden Anregungsbedingungen durchgeführt: 2,4-kW-Silberöhre, 60 kV, 40 mA, Ratiomessung. Eine sehr schwer aufschließbare

von	bis	Werte	%	0	10	20	30%
	0,00	: 1	2,4	—			
—	0,03	: 3	7,3	—			
—	0,06	: 5	12,2	—			
—	0,09	: 9	22,0	—			
—	0,12	: 9	22,0	—			
—	0,15	: 4	9,8	—			
—	0,18	: 8	19,5	—			
—	0,21	: 2	4,9	—			
—	0,24	: 0	0,0	—			
—	0,27	: 0	0,0	—			
—	0,30	: 0	0,0	—			

Abb. 21  
Häufigkeitsverteilung: DSP-Sinter-Eichprobe, % SiO<sub>2</sub>  
Aufschlußmittel in 1-kg-Mengen gekauft  
Eine Probe pro Woche  
Aufschluß: Variante 1  
Werte = 41,00  
Mittelwert = 0,13 (0,00 bis 0,23)  
Standardabweichung S = 0,05  
Varkoeff = 38,46 %

von	bis	Werte	%	0	20	40	60%
	0,00	:	0	0,0	—		
—	0,03	:	0	0,0	—		
—	0,06	:	1	1,4	—		
—	0,09	:	12	16,2	—		
—	0,12	:	39	52,7	—		
—	0,15	:	16	21,6	—		
—	0,18	:	6	8,1	—		
—	0,21	:	0	0,0	—		
—	0,24	:	0	0,0	—		
—	0,27	:	0	0,0	—		
—	0,30	:	0	0,0	—		

Abb. 22

Häufigkeitsverteilung: DSP-Sinter-Eichprobe, % SiO<sub>2</sub>  
 Aufschlußmittel jeweils 50 kg homogenisiert  
 Eine Probe pro Woche  
 Aufschluß: Variante 1  
 Werte = 74,00  
 Mittelwert = 0,14 (0,09 bis 0,21)  
 Standardabweichung S = 0,02  
 Varkoeff = 14,28 %

Simultansinterprobe mit einem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 24,2 % wurde zehnmals nach Aufschlußvariante 2 aufgeschlossen. An einer Schmelzperle wurden 100 Messungen hintereinander gemacht, um die Reproduzierbarkeit der Messung selbst festzustellen. Außerdem wurden an allen zehn Schmelzperlen je zehn Einzelmessungen durchgeführt,

um den durch die Probenpräparation bedingten Fehler zu erfassen. In der Tab. 13 sind die Mittelwerte, Streuspannen, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten für die Komponenten SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO zusammengefaßt.

Parallel dazu wurden in einer Kaolin-Probe nach Aufschlußvariante 3 und gleicher Probenpräparationsmethode die Komponenten SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt (Tab. 14). Vergleicht man die 100 Einzelmessungen an einer Schmelzperle mit den 100 Messungen an zehn Schmelzperlen, so sieht man, daß bei allen Elementen der Fehler, bedingt durch die Probenpräparation, im Vergleich zum Meßfehler selbst sehr klein ist bzw. im Falle von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CaO die Standardabweichungen sogar identisch sind.

In der Routine wird zur Erhöhung der Genauigkeit der Messung selbst jede Schmelzperle dreimal gemessen und der Medianwert angegeben, wodurch speziell bei den leichten Elementen Silizium und Aluminium die Genauigkeit wesentlich erhöht werden kann. Dies wird in den Abb. 23, 24 und 25 demonstriert. Aus den Häufigkeitsverteilungen von jeweils 50 SiO<sub>2</sub>-Werten einer Sintermagnesiaprobe, die in Abb. 23 fünfzig Einzelmessungen, in Abb. 24 Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen und in Abb. 25 Medianwerte aus 3 Einzelmessungen darstellen, sieht man, daß nach der

Tabelle 13

### Analysengenauigkeit und Reproduzierbarkeit Chrommagnesit, Aufschlußvariante 2

		100 Messungen an einer Glstablette	10 Messungen an je 10 Glstabletten
SiO <sub>2</sub>	M	1,96 (1,88–2,04)	1,96 (1,88–2,09)
	S	0,03	0,04
	V	1,53 %	2,04 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M	10,34 (10,28–10,41)	10,32 (10,21–10,42)
	S	0,02	0,04
	V	0,19 %	0,38 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M	5,46 (5,33–5,74)	5,46 (5,31–5,72)
	S	0,08	0,08
	V	1,46 %	1,46 %
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	M	0,31 (0,28–0,39)	0,30 (0,28–0,42)
	S	0,02	0,02
	V	6,45 %	6,66 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M	24,21 (24,00–24,38)	24,14 (23,91–24,33)
	S	0,06	0,08
	V	0,24 %	0,33 %
CaO	M	0,86 (0,84–0,89)	0,85 (0,80–0,88)
	S	0,01	0,01
	V	1,16 %	1,17 %

M = Mittelwert, S = Standardabweichung, V = Variationskoeffizient



von	bis	Werte	%	0	10	20	30	40%
	6,10	: 1	2,0	—				
—	6,15	: 7	14,0	—				
—	6,20	: 18	36,0	—				
—	6,25	: 15	30,0	—				
—	6,30	: 8	16,0	—				
—	6,35	: 0	0,0	—				
—	6,40	: 0	0,0	—				
—	6,45	: 0	0,0	—				
—	6,50	: 0	0,0	—				
—	6,55	: 1	2,0	—				
—	6,60	: 0	0,0	—				

Abb. 23

Häufigkeitsverteilung:  
 SiO<sub>2</sub>-Werte bestimmt an einer Glastablette (Sintermagnesia)  
 50 Einzelmessungen  
 Aufschluß: Variante 1  
 Werte = 50,00  
 Mittelwert = 6,25 (6,15 bis 6,56)  
 Standardabweichung S = 0,06  
 Varkoeff = 0,96 %

letzten Verfahrensweise die höchste Genauigkeit erzielt wird. Betrachtet man in den wiedergegebenen Auswertungen die Reproduzierbarkeit und den Wiederholstrebereich und zieht man das zuletzt erwähnte Auswertverfahren (3-Messungen-Medianwert) in Betracht, so kann festgestellt werden, daß trotz des relativ geringen Präparationsaufwandes die erreichte Genauigkeit in allen Fällen mit jener klassischer Analysenmethoden vergleichbar ist bzw. in manchen Fällen, wie z. B. der CaO-Bestimmung, diese weit übertroffen wird. Die Genauigkeit der RFA läßt sich noch steigern, wenn der Präparationsaufwand erhöht wird.

## 6. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse auf dem Gebiet der Steine und Erden

In Abb. 26 ist das Schema der Qualitätskontrolle des Magnesitwerkes Radenthein dargestellt. Dar-

von	bis	Werte	%	0	20	40	60%
	6,10	: 0	0,0	—			
—	6,15	: 2	4,0	—			
—	6,20	: 29	58,0	—			
—	6,25	: 14	28,0	—			
—	6,30	: 2	4,0	—			
—	6,35	: 3	6,0	—			
—	6,40	: 0	0,0	—			
—	6,45	: 0	0,0	—			
—	6,50	: 0	0,0	—			
—	6,55	: 0	0,0	—			
—	6,60	: 0	0,0	—			

Abb. 24

Häufigkeitsverteilung:  
 SiO<sub>2</sub>-Werte bestimmt an einer Glastablette (Sintermagnesia)  
 50 arithmetische Mittel von je drei Messungen  
 Aufschluß: Variante 1  
 Werte = 50,00  
 Mittelwert = 6,25 (6,17 bis 6,40)  
 Standardabweichung S = 0,04  
 Varkoeff = 0,64 %

aus geht die Vielfalt der zu untersuchenden Probenotypen hervor. Der Großteil aller Rohmagnesitproben und Proben auf Magnesiabasis bzw. die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontrollen in Pressenmischungen usw., denen eine Steuerfunktion zukommt, wird nach der RFA-Pulver- bzw. Pastillenmethode analysiert.

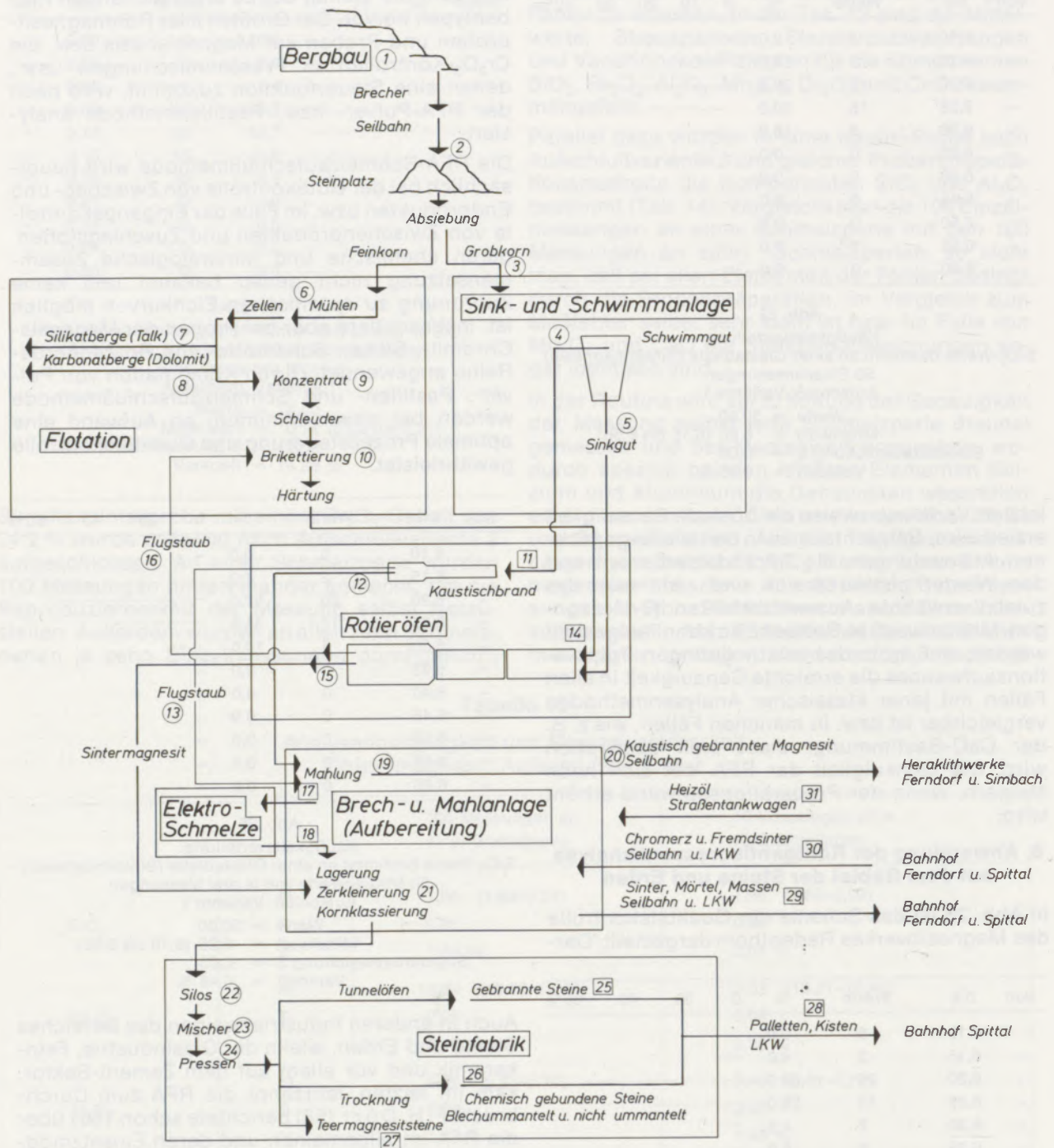
Die RFA-Schmelzaufschlußmethode wird hauptsächlich bei der Gütekontrolle von Zwischen- und Endprodukten bzw. im Falle der Eingangskontrolle von Zwischenprodukten und Zuschlagstoffen, deren chemische und mineralogische Zusammensetzung nicht genau bekannt und keine Zuordnung zu spezifischen Eichkurven möglich ist, insbesondere aber bei Proben der Magnesia-Chromit-, Silika-, Schamotte- und Hochtonerde-Reihe angewendet. Durch Kombination von Pulver-, Pastillen- und Schmelzaufschlußmethode werden bei einem Minimum an Aufwand eine optimale Prozeßsteuerung und Qualitätskontrolle gewährleistet.

von	bis	Werte	%	0	20	40	60%
	6,10	: 0	0,0	—			
—	6,15	: 2	4,0	—			
—	6,20	: 26	52,0	—			
—	6,25	: 17	34,0	—			
—	6,30	: 5	10,0	—			
—	6,35	: 0	0,0	—			
—	6,40	: 0	0,0	—			
—	6,45	: 0	0,0	—			
—	6,50	: 0	0,0	—			
—	6,55	: 0	0,0	—			
—	6,60	: 0	0,0	—			

Abb. 25

Häufigkeitsverteilung:  
 SiO<sub>2</sub>-Werte bestimmt an einer Glastablette (Sintermagnesia)  
 50 Medianwerte von je drei Messungen  
 Aufschluß: Variante 1  
 Werte = 50,00  
 Mittelwert = 6,25 (6,19 bis 6,33)  
 Standardabweichung S = 0,03  
 Varkoeff = 0,48 %

Auch in anderen Industriezweigen des Bereiches Steine und Erden, wie in der Glasindustrie, Feinkeramik und vor allem auf dem Zement-Sektor, kam im letzten Jahrzehnt die RFA zum Durchbruch. F. H. Dörr (58) berichtete schon 1961 über die RFA im allgemeinen und deren Einsatzmöglichkeiten auf dem Glassektor. Im Falle von Gläsern ist vielfach kein Aufschluß mehr erforderlich. Es wurde die Messung an feingeschliffenen bzw. polierten Glasstücken empfohlen bzw. wenn dies nicht möglich ist, vorgeschlagen, das Glas feinzumahlen und zu einer Pastille zu pressen. F. Gebhardt und S. Kimmel (59) berichteten später über die Herstellung von Standardproben für die Flachglasanalyse und Analyse von Rohstoffen wie Dolomit, Kalkstein und Sand. Glasproben, deren Oberfläche nicht für die gesamte Glaszusammensetzung repräsentativ ist, müssen poliert werden. Die Autoren V. Caimann und E. Winter (60) und M. J. Austin et al (61) berichteten über die



- |                    |                                  |                   |   |
|--------------------|----------------------------------|-------------------|---|
| Bergbau            | 1 Bohrmehlproben                 | Elektroschmelze   | 17 Aufgabe  |
|                    | 2 Proben Anlieferung             |                   | 18 Schmelzmagnesit  |
| Rohmagnesitaufgabe | 3 Aufgabe Sink- u. Schwimmanlage | HZ - Ferndorf     | 19 Mahlung - kautischer Magnesit                                  |
|                    | 4 Schwimmgut                     |                   | 20 Abgangskontrolle - kautischer Magnesit                         |
|                    | 5 Sinkgut                        |                   | 21 Zerkleinerung und Klassierung                                  |
|                    | 6 Flotationsaufgabe              | Steinfabrik       | 22 Silokontrolle  |
|                    | 7 Silikatberge                   |                   | 23 Mischerkontrolle   |
|                    | 8 Karbonatberge                  |                   | 24 Pressenkontrolle   |
|                    | 9 Flotationskonzentrat           |                   | 25 Steinkontrolle - gebr. Steine                                  |
|                    | 10 Brikettproduktion             |                   | 26 Steinkontrolle - chem. geb. Steine                             |
| Kautischbrand      | 11 Ofenaufgabe                   | Abgangskontrolle  | 27 Steinkontrolle - Teermagnesitsteine                            |
|                    | 12 Kautischer Magnesit           |                   | 28 Abgangskontrolle - Steine                                      |
|                    | 13 Flugstaub                     |                   | 29 Abgangskontrolle - Sinter, Mörtel, Massen                      |
| Sinterbrand        | 14 Ofenaufgabe                   | Eingangskontrolle | 30 Eingangskontrolle - Chromerz u. Fremdsinter                    |
|                    | 15 Sintermagnesit                |                   | 31 Eingangskontrolle - Heizöle u. Zuschlagstoffe bzw. Bindemittel |
|                    | 16 Flugstaub                     |                   |   |

○ RFA - Pastillenmethode bzw. Pulvermethode  
 □ RFA - Schmelzaufschlußmethode

Abb. 26  
 Schema Qualitätskontrolle

**Tabelle 14**  
**Analysengenauigkeit und Reproduzierbarkeit**  
**Kaolin, Aufschlußvariante 3**

		100 Messungen an einer Glastypelette	10 Messungen an je 10 Glastypeletten
SiO <sub>2</sub>	M	55,20 (54,73–55,75)	55,09 (54,28–55,87)
	S	0,21	0,28
	V	0,38 %	0,50 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M	41,90 (41,42–42,41)	41,87 (41,34–42,45)
	S	0,19	0,23
	V	0,45 %	0,54 %

M = Mittelwert, S = Standardabweichung, V = Variationskoeffizient

praktischen Möglichkeiten von mathematischen Korrekturverfahren bei der Analyse von Kalk-Natron-Gläsern. Über die prinzipielle Einsatzmöglichkeit der RFA-Pulvermethode zur Analyse von Zementen berichteten u. a. F. W. Locher und W. Richartz (62). Von W. Lahl (63) und F. Henkel (64) und (67) wurden der Einsatz der RFA-Pulvermethode und eine Methode des Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Aufschlusses beschrieben.

Weitere Arbeiten, die die automatische Prozeßsteuerung bzw. Prozeßkontrolle in der Zementindustrie und den Einsatz von Rechnern zur Rohmehleinstellung betreffen, wurden beispielsweise von W. Görtz (65), P. Scheve (68) und K. Nishida und K. Kira (70) veröffentlicht. Schließlich wurde von der Firma Philips ein Automat zur

Herstellung von Schmelzperlen durch Borax-Aufschluß für Zementproben entwickelt und über diese Art der Probenpräparation von P. R. Dijksterhuis (66) berichtet. Dieses Gerät ist leider im ff.-Labor nicht allgemein anwendbar. Abschließend wird noch auf eine Arbeit von W. Richartz (69) verwiesen, in der über die Ausschaltung von Fehlerquellen bei der RFA berichtet wird.

Ohne auf weitere Literaturstellen hinzuweisen, kann die Feststellung gemacht werden, daß die RFA nicht nur auf dem Gebiet der Steine und Erden, sondern auf dem gesamten Gebiet der Analyse von Stoffen auf Oxidbasis andere Verfahren wie z. B. die Spektralanalyse verdrängt und auch auf dem Sektor der metallischen Stoffe immer mehr Bedeutung gewonnen hat.

### Zusammenfassung

Die klassischen analytischen Methoden reichten wegen des hohen Zeitaufwandes zur Prozeßsteuerung, Prozeßkontrolle und Qualitätsüberwachung in der Feuerfestindustrie nicht mehr aus. Es war daher die Anwendung der verschiedenen Röntgenfluoreszenzmethoden zur Analyse von feuerfesten Rohstoffen, Zwischenprodukten und Endprodukten der Magnesia-, Magnesia-Chromit-, Silika- und Tonerde-Reihe Hauptzweck der durchgeführten Arbeit. Im Zusammenhang mit der Röntgenfluoreszenz-Pulvermethode und Röntgenfluoreszenz-Pastillenmethode wurden systematische Untersuchungen über die Fragenkomplexe Mahlbarkeit, Mahlfeinheit, Korngrößeneffekte bei der Probenpräparation

und über Interelementbeeinflussungen durchgeführt. Im Falle des Röntgenfluoreszenz-Schmelzaufschlußverfahrens stellen Homogenitätsuntersuchungen an Schmelzperlen einen wichtigen Teil der Arbeit dar. Daneben wurden Vergleiche mit naßchemischen Methoden vor allem in bezug auf die Analysengenauigkeit angestellt. Die beschriebenen Untersuchungen und gewonnenen Erkenntnisse haben wesentlich zum Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse im Feuerfest-Laboratorium beigetragen. Heute bilden diese Methoden die Grundlage für die moderne Betriebsführung und Betriebsüberwachung von der Lagerstätte bis zur Gütekontrolle.

### Summary

Because of the time factor, the classical analytical methods are no longer suitable for process control and quality control for the refractories industry. The main goal of this work, therefore, was the application of various methods of X-ray-fluorescence analysis to analyze refractory raw-, intermediary- and final products of the types of magne-

sia, magnesia-chromite, silica and alumina. In connection with the X-ray fluorescence-powder-method and the X-ray fluorescence-tablet-method systematic investigations were conducted on the fields of millability, fineness, effects of grain size in sample preparation and on the inter-element influencing. In the case of the X-ray-

fluorescence fusion-process the investigation of the homogeneity of the fused samples are of prominent importance in this paper. With regard to the analytical exactness, comparisons were made with the wet-chemical methods. The investigations described and the knowledge gained have

considerably contributed to introducing the X-ray-fluorescence analysis in the refractories laboratory. Today, these methods are a basis for modern process control from the mine to quality control of the finished product.

### Résumé

Les méthodes d'analyse classiques ne suffisent plus, en raison de leur longueur, pour assurer la commande des procédés, le contrôle de fabrication et le contrôle de qualité dans l'industrie des réfractaires. On a donc étudié l'application de différentes méthodes d'analyse par fluorescence X à la détermination de la composition de matières premières réfractaires, de produits intermédiaires et de produits finis appartenant aux types de réfractaires de magnésie, de magnésie-chrome, de silice et d'alumine, ce qui a été le but principal de ce travail. Des études systématiques ont été effectuées sur l'ensemble des caractéristiques de broyabilité, de finesse de broyage, d'effets granulométriques au cours de la préparation des échantillons et sur les interactions entre les

éléments, en les mettant en relation avec la méthode d'analyse par fluorescence X sur des poudres ou des pastilles. Dans le cas de la méthode d'appréciation de la fusion par fluorescence X, les études d'homogénéité de perles constituent une partie importante de ce travail. On a de plus établi des comparaisons avec des méthodes chimiques humides en ce qui concerne principalement la précision des analyses. Les essais décrits et les données obtenues ont contribué considérablement à la mise en application de l'analyse par fluorescence X au laboratoire des réfractaires. Ces méthodes sont aujourd'hui à la base de la conduite moderne des entreprises et du contrôle de production depuis le gisement des matières premières jusqu'au stade du contrôle de qualité.

### 7. Literaturverzeichnis

- Kahler, F., H. Haas u. Chr. Fischer: Spektrochemische Analyse von Magnesit; Radex-Rdsch., Heft 1, 1952.
- Pertl, A.: Anwendung der UV-spektralanalytischen Methoden auf die Schnellanalyse von Schlacken; Diplomarbeit, Analyt. Inst., TH Graz, 1962/63.
- Birks, L. S., u. E. J. Brooks: Hafnium-zirkonium und tantalum-columbium-systems, Quantitative analysis by X-Ray fluorescence; Anal. Chem. 22, 1017, Abstract, 1950.
- Parrish, W.: Spektrochemische Analyse mit Röntgenstrahlen; Philips Technische Rundschau, 17, 1956.
- Vogel, W.: X-Ray spectrography – a new tool for spectrochemical analysis; Philips, Science and Industrie, Vol 6, No. 2/3, 1959, and Some applications of X-Ray diffraction and X-Ray spectrography; Philips, Science and Industrie, Vol. 4, No. 4, 1957.
- Tögel, K.: Spektrochemische Analyse mit Röntgenstrahlen; Siemens-Zeitschrift, 32, 1958, und Über die Röntgenspektralanalyse im Vakuum auf Elemente der Ordnungszahlen 12–22; Siemens-Zeitschrift, 34, 1960.
- Moseley, H. G. J.: Phil. Mag. 26, 1024, 1913; Phil. Mag. 27, 703, 1914.
- Barkla, C. G.: Proc. Cambridge, Phil. Soc. (1909), und Proc. Cambridge, Phil. Mag. 22, 376, 1909.
- Kahler, F.: Anwendung der röntgenspektroskopischen Analyse in der Magnesit-Industrie; Berichte der 1. Informationstagung der C. H. F. Müller-AG, Hamburg-Darmstadt, 1958.
- Treffner, W.: Instrumental analysis of refractories; Technical Bulletin, Refractories Institute, Pittsburg, 1959.
- Kahler, F., u. Fischer, Chr.: Einfache Automaten zur Auswertung von RFA-Reihenanalysen; Radex-Rdsch., Heft 2, 1961.
- Weiss, V.: Besonderheiten der Magnesiaaufbereitung und die Entwicklung in Radenthein; Radex-Rdsch., Heft 4, 1966.
- Bloch, M. A.: Methoden der Röntgenfluoreszenzspektralanalyse übersetzt aus dem Russischen, B. G. Teubner Verlagsges., Leipzig, 1964.
- Müller, R.: Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz; R. Oldenbourg, München-Wien, 1967.
- Jenkins, R., u. J. L. de Vries: Practical X-Ray spectrometry; Philips Technical Library, 1967.
- Jenkins, R., u. J. L. de Vries: Worked examples in X-Ray analysis; Philips, Macmillan Press Limited, 1970.
- Birks, L. S.: X-Ray spectrochemical analysis, Chemical analysis; Vol. 11, Interscience Publishers, 1969.
- Neff, H.: Messung von Röntgenstrahlen mit verbesserten Detektoren und Zählmethoden; Siemens Zeitschrift, 33, 1959.
- Fünfer, E., u. H. Neuert: Zählrohre und Szintillationszähler; Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1954.
- Siemens: Vertrauensbereiche verschiedener statistischer Sicherheit bei den Impulszahlungen in der Strahlungstechnik; Eg 4/900, August 1969.
- Kahler, F.: Eine Anwendung der Bremsstrahlungsfluoreszenzanalytik in der Magnesitindustrie; Radex-Rdsch., Heft 4/5, 1968.
- Kahler, U., K. Wohlleben, u. K. Konopicky: Anwendungsmöglichkeit für ein transportables Röntgenfluoreszenzgerät; Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Band 46, Heft 4, 1969.
- Wecht, P., u. E. Schulz: Weitere Erfahrungen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse in der grobkeramischen Industrie; Keramische Zeitschrift 17, Nr. 10, 1965.
- Haftka, F. J.: Röntgenfluoreszenzanalyse von Pulvern; Rev. univers. Mines 15, 549, 1959.
- Claisse, F., u. C. Samson: Effects des heterogenites en fluorescence des rayons X; Lab. Ministère des richesses naturelles, Rapport S. 67, Quebec, 1962.
- Müller, R.: Einfluß der Korngröße und der Kornbeschaffenheit auf die Fluoreszenzintensität von pulverförmigen Proben; Vortrag, gehalten im Kolloquium für angewandte Röntgenographie, Wien, 1963.
- Wohlleben, K.: Studien zur Anwendbarkeit der RFA für die quantitative Analyse – RFA von tonerereichen Substanzen; Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1380, Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen, 1965.
- Müller, E. A. W.: Die Schwächung der Röntgenstrahlen im Wellenlängenbereich 0,01 m $\mu$  bis 10 m $\mu$ ; ATM, Februar 1956.

29. Jongh, W. K. de: Heterogeneity effects in X-Ray fluorescence analysis; Philips Bulletin, 1970.
30. Jenkins, R., u. P. W. Hurley: Effects of surface finish in the X-Ray fluorescence analysis of bulk metals; Philips Bulletin, 1965.
31. Kraft, U.: Probenaufbereitung für die Röntgenfluoreszenzanalyse durch Feinstmahlung, Zement-Kalk-Gips, 8, 1970.
32. Madlem, K. W.: Matrix and particle size effects in analyses of light elements, zinc trough oxygen, by soft X-Ray spectrometry, Advances in X-Ray Analysis; Vol. 9, 1966.
33. Lachance, G. R., u. R. J. Traill: A practical solution to the matrix problem in X-Ray analysis; Canadian Spectroscopy, March-May, 1966.
34. Jenkins, R.: Application of the computer for the solution of matrix effects arising in X-Ray fluorescence spectrometry; Philips Bulletin, 1967.
35. Tertian, R.: Controle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une methode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide; Spectrochimica Acta, Vol. 23 B, 1968.
36. Hughes, H., u. A. A. Tunney: Fully computerised systems (with matrix corrections) for the X-Ray fluorescence analysis of oxide materials over a wide range of compositions; The Analyst, Vol. 97.
37. Jenkins, R., J. de Klerck, u. S. van Gelder: Use of the computer controlled spectrometer for the analysis of elements with matrix correction based on the use of intensities; Philips Bulletin, 1970.
38. Jenkins, R.: Determination of interelement correction factors for matrix correction procedures in X-Ray fluorescence spectrometry; Philips Bulletin, 1970.
39. Böinck, J.: Determination of a linear calibration curve with the aid of regression analysis; Philips Bulletin.
40. Böinck, J., u. P. Hertroys: Determination of interelement correction constants for use with the PW 1261 Data Processor; Philips Bulletin, 1969.
41. Tertian, R.: Chemical analysis with X-Ray fluorescence progress in matrix correction procedures; Spectrochimica Acta, 24 B, 1969.
42. Pfundt, H.: Einsatz eines Computers bei der Röntgenfluoreszenz- und Spektralanalyse im Metallhüttenwesen; Erzmetall, 24, Heft 12, 1971.
43. Vries, J. L. de: Some sources of error in X-Ray spectrometry; Philips Bulletin, 1971.
44. Pertl, A.: Beitrag zur chemischen Analyse basischer feuerfester Erzeugnisse; Radex-Rdsch., Heft 4/5, 1968.
45. Luke, C. L.: Determination of refractory metals in ferrous alloys and high-alloy steel by the borax disk X-Ray spectrochemical method; Analytical Chemistry, 56, 1963.
46. Luke, C. L.: Trace analysis of metals by borax disk X-Ray spectrometry; Analytical Chemistry, 35, 1963.
47. Rose, H. J., I. Adler, u. F. J. Flanagan: X-Ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals; Applied Spectroscopy, 4, 1963.
48. Hooper, P. R.: Rapid analysis of rocks by X-Ray fluorescence; Analytical Chemistry, 36, 1964.
49. Kodama, H., J. E. Brydon, u. B. C. Stone: X-Ray spectrochemical analysis of silicates using synthetic standards with a correction for interelement effects by a computer method, Cosmochimica Acta, 31, 1967.
50. Claisse, F.: Veröffentlichung des kanadischen Ministeriums für Gruben; P. R. No. 327, Quebec, 1956.
51. Rinaldi, F. F., u. P. E. Aguzzi: X-Ray spectrographic analysis of iron-bearing materials in a pyrite-processing plant; Philips Bulletin, 1966.
52. Konopicky, K., u. Kahler, U.: Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse; Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1973, 1968.
53. Jenkins, R.: New development in X-Ray spectrometry; Philips Bulletin, 1968.
54. Jenkins, R.: Rapid solutions to the particle size problem in X-Ray fluorescence spectrometry; Philips Bulletin, 1970.
55. Dobner, W., G. Wronka, u. W. Becker: Probenvorbereitung für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Ferrolegierungen; Archiv für das Eisenhüttenwesen, 42, 1971.
56. Konopicky, K.: Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse für feuerfeste Rohstoffe und Erzeugnisse; Glastechnische Berichte, 515, 1971.
57. Parker, A.: An electron-microprobe study of the homogeneity of glass discs for X-Ray fluorescence analysis; Anal. Chim. Acta, 40, 1968.
58. Dörr, F. H.: Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden für die Glasanalyse; Glastechnische Berichte, 34, 1961.
59. Gebhardt, F., u. S. Kimmel: Beitrag zur Überwachung der Rohstoffe und Fertigprodukte in der Glasindustrie mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie; Glastechnische Berichte, 307, 1967.
60. Caimann, V., u. E. Winter: Praktische Anwendung eines Korrekturverfahrens zur Beseitigung von Interelementeffekten bei der Röntgenspektralanalyse von Gläsern; Glastechnische Berichte, 519, 1971.
61. Austin, M. J., W. W. Fletcher, u. R. J. Leech: The mathematical correction of matrix effects in the analysis of sodalime-silica glasses by X.R.F.; Glastechnische Berichte, 528, 1971.
62. Locher, F. W., u. W. Richartz: Schnellbestimmung der chemischen Zusammensetzung von Zementrohstoffen mit physikalischen Verfahren; Zement-Kalk-Gips, 1, 1962.
63. Lahl, W.: Röntgenfluoreszenzanalyse zur Steuerung und Kontrolle im Zementwerk; Zement-Kalk-Gips, 2, 1965.
64. Henkel, F.: Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse im Schichtlaboratorium; Zement-Kalk-Gips, 5, 1965.
65. Görtz, W.: Einsatz von Röntgenfluoreszenz-Geräten für die automatische Prozeßkontrolle; Erzmetall, 4, 1968.
66. Dijksterhuis, P. R.: Automatic X-Ray analysis of cement-materials, including sample preparation by fusion or pressing; Philips Bulletin, 1968.
67. Henkel, F.: Röntgenfluoreszenzanalytische Vergleichsversuche an Zementrohmehlen; Zement-Kalk-Gips, 1, 1969.
68. Scheve, P.: Röntgenfluoreszenzanalyse als Grundlage der Prozeßsteuerung; Zeitschrift der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 47, 1970.
69. Richartz, W.: Ausschalten von Fehlerquellen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse; Zement-Kalk-Gips, 2, 1971.
70. Nishida, K., u. K. Kira: Digital-Rechner und RFA-Gerät für die Rohmehleinstellung; Zement-Kalk-Gips, 3, 1972.

Faded text in the top left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the middle left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower middle left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower left column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the top right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the middle right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower middle right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faded text in the lower right column, likely bleed-through from the reverse side of the page.

# RADDEX

## RUNDSCHAU



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM JULI 1976

### INHALT

	Seite
Erfahrungen mit einer ungewöhnlichen Verfahrenstechnik für die Verarbeitung von Eisenschwamm im Elektrolichtbogenofen Experience with an Unusual Technology for the Processing of Sponge Iron in the Electric Arc Furnace <i>K. Schermer, Benoni, Südafrika</i> . . . . .	675
Auswahlkriterien und Betriebsverhalten von feuerfesten Baustoffen für Vakuumanlagen <i>Ch. Knoche und M. Koltermann, Dortmund</i> . . . . .	699
Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls in Buntmetallen Erstmalige zerstörungsfreie Serienschnelltests unter Berücksichtigung der Werkstückvorbehandlung <i>H. Wawra, Freiberg/Sa.</i> . . . . .	710
Die feuerfeste Zustellung von Netzfrequenz-Induktionstiegelöfen und ihre Abhängigkeit von Tiegelgröße, Durchsatzleistung, Schmelz- und Überhitzungstemperaturen, Beschaffenheit des Einsatzgutes und vom Schmelzprogramm <i>H. Reinfeld, Wetzlar</i> . . . . .	723
Ermittlung der Außenwand- und Schichttemperaturen zusammengesetzter Wände von Industrieöfen mit graphischen Verfahren <i>H. Heidecker, Radenthein</i> . . . . .	735



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

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.

Assoziierte Gesellschaften der Europäischen Gruppe der GREFCO auf dem Feuerfestgebiet:

Brohltal-Deumag  
AG für feuerfeste Erzeugnisse, Urmitz, BRD.

Magnomin-General Mining Company, S. A.,  
Saloniki-Athen.

Ceramicas Guisasola S. A., Fabrica de Refractorio,  
Lugones (Oviedo), España.

Refractories Consulting Engineering (RCE)  
Wien-Radenthein



DK 669.141.17 : 669.181.4 : 669.187.2.036.538

## Erfahrungen mit einer ungewöhnlichen Verfahrenstechnik für die Verarbeitung von Eisenschwamm im Elektrolichtbogenofen \*

### Experience with an Unusual Technology for the Processing of Sponge Iron in the Electric Arc Furnace \*

K. Schermer, Benoni, Südafrika

Gründe für den Einsatz von Eisenschwamm. Grobe Schätzkosten für die Erzeugung von Eisenschwamm. Auswirkungen der Verarbeitung von Eisenschwamm auf die Leistung des Elektrolichtbogenofens. Die Dunswart-Verfahrenstechnik. Leistungszahlen. Feinen während des Einschmelzens. Messung des Rauchgasvolumens und -wärmeinhaltes mittels Heliumzusatz. Kontinuierliche Analyse des Rauchgases. Schrottvorwärmung unter Ausnützung des Wärmeinhaltes des Rauchgases und Entstaubung.

Reasons for charging sponge iron. Cost indications for the production of sponge iron. Effects of using sponge iron on the electric arc furnace performance. Dunswart's melting technology. Performance figures. Refining while melting down. Measurement of volume of fumes and their heat content by means of helium addition. Continuous analysis of fumes by a mass-spectrometer. Preheating of scrap utilising the heat content of the fumes and fume cleaning.

Raisons de l'emploi de l'éponge de fer. Evaluation approximative des frais de production de l'éponge de fer. Effets de l'utilisation de l'éponge de fer sur la production des fours à arc. Le procédé Dunswart. Chiffres de production. Affinage pendant la fusion. Mesure du volume des fumées et de la capacité calorifique au moyen de l'addition d'hélium. Analyse continue des fumées. Préchauffage des riblons avec utilisation de la capacité calorifique des fumées, et dépoussiérage.

Für den Einsatz von Eisenschwamm im Elektrolichtbogenofen gibt es folgende Gründe: Schrottmangel, hoher Schrottpreis, der Wunsch, ein Einsatzmaterial zu haben, das praktisch frei von Spurenelementen ist und das hinsichtlich seiner Stoffflußeigenschaften dem Schrott überlegen ist. Was immer die Gründe sein mögen, die Anwendung von Eisenschwamm beeinflusst die Wirtschaftlichkeit des Elektrolichtbogenofenbetriebes wesentlich, entweder unmittelbar über das Preisgefüge, was durch den Stahlwerker nicht beeinflusst werden kann, oder mittelbar durch Veränderungen der verfahrenstechnischen Einflußgrößen.

Bevor man zu den verfahrenstechnischen Gesichtspunkten kommt, die Gegenstand dieses Vortrages sind, soll kurz auf die Erzeugungskosten von Eisenschwamm im Vergleich zum Schrottpreis eingegangen werden. Die Tatsache, daß der Preis von Schrott dazu neigt stark zu schwanken (außer wenn er irgendeiner Form von Preisregelung unterliegt), ist wohlbekannt und wird durch die Abb. 1 verdeutlicht, welche den durchschnittlichen „iron age composite price“ für schweren Schrott, Güteklasse 1, für die letzten vier Jahre zeigt, mit einem Minimum von US-\$ 34.83 in 1972 und einem Maximum von US-\$ 144.50 je „long ton“ in 1974. Ein Stahlwerk, das seine eigene Eisenschwammanlage hat, wird von diesen Schwankungen mehr oder minder unabhängig, es verliert aber gleichzeitig bis zu einem gewissen Grad die Fähigkeit, aus niedrigen Schrottpreisen Nutzen zu ziehen, wenn diese vorkommen. Es stellt sich die Frage, welchen Preis man für diese Unabhängigkeit zu zahlen bereit ist und was diesen Preis am stärksten beeinflusst.

Reasons for charging sponge iron in an electric arc furnace can be shortage of scrap, the high price of scrap, the desire to have an input material which is virtually free from tramp elements and the ease of handling sponge iron as compared with scrap. Whatever the reasons may be, the use of sponge iron will influence the economics of the electric arc furnace operation materially – either directly via the price structure which is outside the control of the steelmaker or indirectly through changes in technological parameters.

Before coming to the technological aspects which are the subject matter of this paper, I would like to comment briefly on the production cost of sponge iron as compared with the price of scrap. The fact that the price of scrap tends to fluctuate strongly (unless subject to some form of price control) is well known and is illustrated by Fig. 1 which shows the monthly average Iron Age composite price for Nr. 1 heavy melting scrap for the last four years, with a low of US-\$ 34.83 in 1972 and a high of US-\$ 144.50 per long ton in 1974. A steelworks having its own sponge iron plant becomes more or less independent of these fluctuations, but at the same time it loses to a certain extent the capability to benefit from low scrap prices when they occur. The question arises what price one is prepared to pay for this independence and what influences this price most strongly.

The specific production cost of sponge iron excluding capital charges and depreciation can very roughly be broken down as follows:

iron ore/pellets	50 %
fuels and reductant	25 %
other processing costs	25 %

\* Vortrag, gehalten anlässlich der Sitzung der „British Electric Steelmakers Guild“ am 14. Oktober 1975 in Sheffield

\* Paper given to The British Electric Steel Makers' Guild on the 14<sup>th</sup> October 1975 in Sheffield

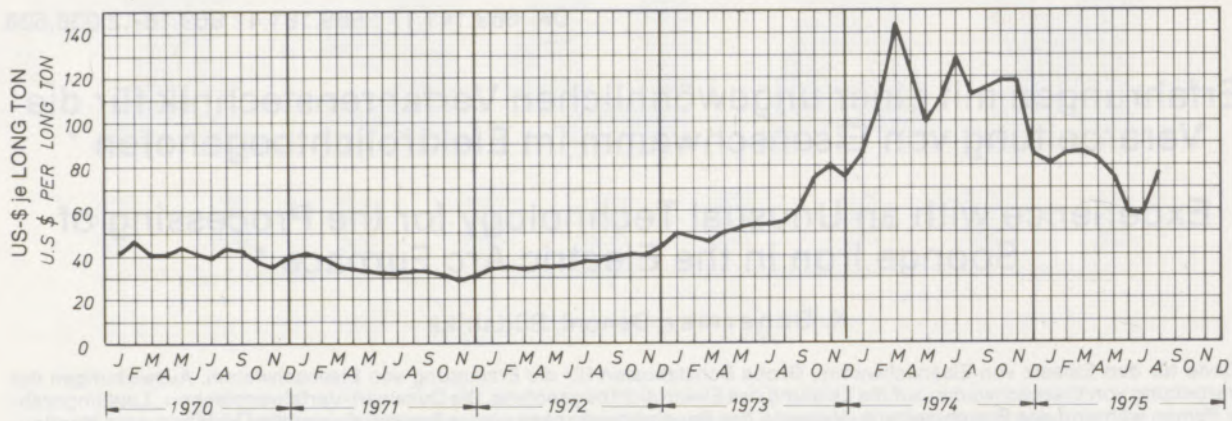


Abb. 1/ Fig. 1

Iron-age-composite-Preis für Schwerschrott, Güteklasse 1,  
US-\$ je long ton

Iron age composite price – No. 1 Heavy Melting  
US-\$ per long ton

Die betrieblichen Verarbeitungskosten des Eisenschwammes, ausschließlich Abschreibungen und Zinsen, können ganz grob, wie folgt, aufgliedert werden:

Eisenerz/Pellets	50%
Brennstoffe und Reduktionsstoff	25%
„Übrige Verarbeitungskosten“	25%

Die bezogenen Anlagekosten für Anlagen „in battery limits“, mit einer nominellen Jahreserzeugung von 400.000 Tonnen bei 12 % Zinsen, liegen für die Schachtofenprozesse unter Verwendung von Erdgas zwischen 4 und 6 britische Pfund und für die Drehrohrofenprozesse zwischen 5 und 7,5 britische Pfund je Tonne. Die Abschreibungen werden bei dieser Betrachtung ausgelassen, weil sie im wesentlichen eine Frage der Geschäftspolitik sind. Die „Übrigen Verarbeitungskosten“ liegen für alle Verfahren, die heute auf industrieller Basis arbeiten, in derselben Größenordnung. Während die Wahl des Brennstoffes und Reduktionsstoffes eher eine Frage der Verfügbarkeit als des Preises ist, ist im Hinblick auf das Eisenerz, welches den größten Teil der Erzeugungskosten darstellt, die Wahl des Verfahrens wesentlich. Hier bietet der Drehrohrofen einen deutlichen Vorteil, da in diesem Einsatzmaterial von einem Korngrößenbereich verarbeitet werden kann, welcher um ein Vielfaches breiter ist als jener der Schachtofen- oder Retortenverfahren. Der Eisensand, der bei New Zealand Steel Ltd. verarbeitet wird, hat folgende Korngrößenverteilung (1):

Korngröße/Mikron	%
+ 300	0
+ 212	5
+ 150	25
+ 105	55
+ 75	14
- 75	1

Bei Dunswart Iron and Steel Works Ltd. arbeitet man üblicherweise mit Eisenerz von 5 bis 25 mm, es wurden aber auch 8 bis 18 und 8 bis 30 mm

Capital charges for plants in battery limits having an annual production capacity of 400.000 t calculated at 12 % interest are between £ 4 and 6 per ton for shaft-processes using natural gas and between £ 5 and 7,5 per ton for the rotary kiln process. Depreciation is excluded from these observations because it is essentially a matter of policy. The "other processing costs" are of the same order for all processes which operate today on a commercial basis. While the choice of fuel and reductant is more a question of availability rather than one of price, it is in respect of the iron ore, which represents the biggest part of the production cost, that the choice of process becomes important. Here the rotary kiln offers a distinct advantage in that it is able to process input material of a grain size range many times wider than the shaft- or retort processes. The iron sand which is processed by New Zealand Steel Ltd. has the following grain size distribution (1):

Size/Microns	%
+ 300	0
+ 212	5
+ 150	25
+ 105	55
+ 75	14
- 75	1

We at Dunswart Iron and Steel Works, Limited work normally with iron ore of 5–25 mm but have also successfully used 8–18 and 8–30 mm. That the cost differences of the Fe-input can overshadow all other cost considerations can be illustrated by the following indicative figures: – In the New Zealand iron sand the Fe unit costs approximately 5 pence. We pay for 5–25 mm ore 12 pence delivered to the sponge iron plant. Prices CIF European port are about 20 pence for lumpy ore and 24 to 26 pence for pellets. The minimum cost of the iron ore input per ton of sponge iron becomes thus £ 4.21 and the maximum £ 24.88. To the best of our knowledge it is not

erfolgreich verarbeitet. Daß die Kostenunterschiede des Eiseneinsatzes alle anderen Kostenüberlegungen überschatten können, kann durch folgende beiläufige Zahlen verdeutlicht werden: Im neuseeländischen Eisensand kostet die Eiseneinheit etwa 5 britische Pence. Dunsward zahlt für 5 bis 25 mm Erz, frei Eisenschwammanlage, 12 Pence. C.I.F.-Preise, frei europäischer Hafen, liegen bei etwa 20 Pence für Stückerz und 24 bis 26 Pence für Pellets. Die niedrigsten Kosten des Eisenerzeinsatzes pro Tonne Eisenschwamm betragen demnach £ 4.21 und die höchsten £ 24.88. Unseres Wissens ist es unmöglich, Material von der Feinkörnigkeit des neuseeländischen Eisensandes im Schachtofen- oder Retortenverfahren zu verwenden. Stückerze sind in einem Retortenverfahren verarbeitet worden, Pellets werden aber bevorzugt. In den Schachtofenverfahren, die heute industriell betrieben werden, ist Stückerz bis zu 100 % bis jetzt noch nicht erfolgreich für normale Produktion eingesetzt worden, d. h. diese Verfahren sind zu einem gewissen Grad auf den teuersten Eiseneinsatz beschränkt. Weiters ist das Drehrohrofenverfahren, hinsichtlich der oberen Grenze des Schwefeleinbringens, nicht annähernd so anspruchsvoll wie manche der Verfahren, die einen gasförmigen Reduktionsstoff verwenden, was bezüglich der Auswahl des Erzeinsatzes eine noch größere Freizügigkeit ergibt. Aus dem oben Gesagten wird klar, daß der Drehrohrofen im allgemeinen in der Lage sein sollte, Eisenschwamm zu niedrigeren Kosten herzustellen als die Schacht- oder Retortenverfahren.

Es sollen nun die verfahrenstechnischen Gesichtspunkte der Verarbeitung von Eisenschwamm im Elektrolichtbogenofen beschrieben werden.

#### Auswirkungen der Verarbeitung von Eisenschwamm

Wenn Eisenschwamm im Elektrolichtbogenofen verarbeitet wird, sind folgende Auswirkungen zu erwarten:

1. Das Schmelzausbringen wird sich in Abhängigkeit vom Gehalt an Gesamteisen und vom Metallisierungsgrad des Eisenschwammes ändern.  
(Schmelzausbringen =  $\frac{\text{Flüssigstahl in der Pfanne}}{\text{Alle Eisenträger und Legierungen}} \times 100 \dots \%$ ).
2. Der Gehalt an Spurenelementen wird abnehmen, es sei denn, Eisenerz, das einige davon in wesentlichen Mengen enthält, ist zur Herstellung des Eisenschwammes verwendet worden.
3. Die Schlackenmenge pro Tonne Flüssigstahl wird wegen des Gangartgehaltes des Eisenschwammes zunehmen.

possible to use a material that is as fine as the New Zealand iron sand in the shaft- or retort processes. Lumpy ore has been processed in a retort process, but pellets are preferred. In the shaft processes that operate today on an industrial basis, 100 % lumpy ore has not so far been used successfully for regular production, which means that these processes are – to a certain extent – limited to the most expensive type of Fe-input.

Furthermore, the rotary kiln process is not nearly as demanding concerning the upper limit of the total sulphur input as some of the processes using a gaseous reductant, which allows an even greater freedom in the selection of the iron ore input.

From the foregoing it becomes clear that the rotary kiln should generally be able to produce sponge iron at a lower cost than the shaft- and retort processes.

Let me now come to the technological aspects of processing sponge iron in the electric arc furnace.

#### Effects of using sponge iron

When using sponge iron in an electric arc furnace the following effects can be expected:

1. The melting yield will vary depending on the content of total iron and the degree of metallisation of the sponge iron.  
(Melting Yield =  $\frac{\text{Liquid steel in Ladle}}{\text{All Fe bearing materials and Alloys}} \times 100 \dots \%$ ).
2. The freedom from tramp elements will increase unless iron ore containing some of them in appreciable quantities has been used as input in the production of the sponge iron.
3. The quantity of slag per ton of liquid steel will increase because of the gangue in the sponge iron.
4. Additional burnt lime has to be charged in order to compensate for the usually acid gangue, since the basicity of the slag has, virtually, to be kept unchanged.
5. The residual oxygen in the sponge iron has to be removed.
6. The heat of reaction of manganese, silicon and phosphorus in the scrap, which has been replaced by sponge iron, is lost.
7. Additional heat losses in the fumes leaving the furnace occur since the volume of fumes increases when using sponge iron.
8. Additional heat losses from the furnace proper occur because of longer power-on times.

To establish exact melting yields for various input materials as used day to day in bulk steel making is difficult, since, with the exception of own returns, pig iron or sponge iron, they are seldom homogeneous. When the input consists of various types of purchased scrap, matters tend to become worse.

4. Es muß zusätzlich gebrannter Kalk eingesetzt werden, um die üblicherweise saure Gangart auszugleichen, nachdem die Basizität der Schlacke praktisch unverändert gehalten werden muß.
5. Der Restsauerstoffgehalt des Eisenschwammes muß entfernt werden.
6. Die Reduktionswärmen von Mangan, Silizium und Phosphor im Schrott, der durch Eisenschwamm ersetzt worden ist, gehen verloren.
7. Zusätzliche Wärmeverluste im Rauchgas, das den Ofen verläßt, treten auf, weil das Rauchgasvolumen zunimmt, wenn man Eisenschwamm einsetzt.
8. Zusätzliche Wärmeverluste vom Ofen als solchen treten auf, weil die Einschaltzeit verlängert wird.

Genauere Schmelzausbringen für die verschiedenen Einsatzmaterialien festzustellen, die üblicherweise in der Massenstahlerzeugung verwendet werden, ist schwierig, weil diese mit Ausnahme von Umlaufschrott, Roheisen oder Eisenschwamm selten einheitlich sind. Wenn der Einsatz aus verschiedenen Arten von Kaufschrott besteht, werden diese Verhältnisse gewöhnlich noch schlechter. Wegen der Notwendigkeit, maximale Erzeugungen herzustellen, ist bei Dunswart kein Versuch unternommen worden, Eisenschwamm zu schmelzen mit 100 % Eisenschwamm zu machen, um das genaue Schmelzausbringen dieses Materials festzustellen. Unter Zugrundelegung von verschiedenen Eisenschwammeinsätzen bis zu 50 % wurde festgestellt, daß das Schmelzausbringen von Eisenschwamm 2 % niedriger ist als der Gesamteisengehalt des Eisenschwammes. So ist zum Beispiel, bei einem Gesamteisengehalt von 90 %, das Schmelzausbringen für Eisenschwamm 88 %.

Im Hinblick auf das Schmelzausbringen ist bemerkenswert, daß der Eisengehalt der Schlacke, wenn man unsere Verfahrenstechnik anwendet, im Vergleich zu den üblichen 10 bis 15 %, bei Kohlenstoffgehalten im Bad von 0,10 bis 0,15 %, auf 6 bis 11 % abfällt. Warum dies so ist, wird anlässlich der Besprechung der Rauchgasanalysen klarwerden.

Der Gesamteisengehalt des Eisenschwammes hängt klarerweise vom Eisengehalt des Eisenerzes und vom Metallisierungsgrad ab. An anderer Stelle sind Gesamteisengehalte zwischen 95,5 und 86,8 % genannt worden (2). Schöberl und Mitarbeiter (3) haben für verschiedene Schrottgüten Schmelzausbringen von 95 bis 81,5 % gefunden, was bedeutet, daß die besten Schrottgüten dem besten Eisenschwamm überlegen sind, wohingegen das Gegenteil für das untere Ende der Skala der Fall ist.

Eisenschwamm, der praktisch frei von Spurenelementen ist, ist verfügbar. Wenn es aus Qualitätsgründen notwendig ist, dieses Material zu verwenden, muß der Preis dafür bezahlt werden. Ein Kuriosum kann auftreten, wenn Eisenschwamm

Because of the need to produce maximum tonnages no attempt has been made at Dunswart to make heats with 100 % sponge iron to establish the exact melting yield for this material. On the basis of varying sponge iron inputs up to 50 % we have established that the melting yield of sponge iron is 2 % lower than the total iron content of the sponge iron, e. g. at a total iron content of 90 % the melting yield for the sponge iron is 88 %.

In respect of the melting yield it is noteworthy that the Fe-content in the slag drops to 6–11 % when using our melting technology as compared with the usual 10–15 % for carbon contents in the bath of 0,10 – 0,15 %. Why this is so will become clear when discussing the analyses of fumes.

The content of total iron in the sponge iron depends obviously on the iron content of the ore and its degree of metallisation. Elsewhere, total iron contents between 95,5 and 86,8 % have been reported (2). Schöberl and Co-workers found melting yields of 95 to 81,5 % (3) for different grades of scrap, which means that the best grades of scrap are superior to the best sponge iron, while the opposite is the case for the lower end of the scale.

Sponge iron which is virtually free from tramp elements is available. If it is for reasons of quality necessary to use this material, the price must be paid. An oddity can occur when sponge iron is used in the making of bulk steels owing to the scarcity of scrap. Because of the decrease of the tramp elements chromium, copper and nickel in the input, a lowering of the ultimate strength and the yield point will take place. If one cannot compensate this by increasing the carbon content of the steel, additional manganese will have to be used and a penalty paid for the purity of the sponge iron.

It is evident that the factors 2 to 7 lead to an increase in power consumption and that this effect will be accentuated as the quality of the sponge iron falls and as the percentage of sponge iron input increases.

A rough assessment of the magnitude of this untoward influence can be made on the basis of figures which have been published by Elsner and Knapp (4) and Ottmar and Co-workers (5). Elsner and Knapp state that melting one ton of scrap and superheating it to 1570 °C, requires 435 kWh, while for the melting of sponge iron having a degree of metallisation of 93,6 %, a total iron content of 93,58 % and a gangue content of 3,8 % where the gangue has a basicity of 0,58, 520 kWh per ton is required. This means that when charging 50 % of such sponge iron, the power consumption will increase by 43 kWh per ton.

This increase is, however, lowered because in charging 50 % sponge iron the roof has to be slewed two times less since two scrap baskets fall away which saves 22 kWh. The additional power consumption thus becomes 21 kWh/t. At a melting yield of – say 91 % one arrives at 23 kWh/t of

wegen Schrottmangels für die Massenstahlerzeugung verwendet wird. Durch die Verminderung der Spurenelemente Chrom, Kupfer und Nickel im Einsatz tritt eine Herabsetzung der Zugfestigkeit und der Streckgrenze ein. Wenn man dies nicht durch Erhöhen des Kohlenstoffgehaltes im Stahl ausgleichen kann, muß zusätzlich Mangan dafür verwendet und eine Strafe für die Reinheit des Eisenschwammes bezahlt werden.

Es ist einleuchtend, daß die unter 2 bis 7 aufgeführten Umstände zu einer Erhöhung des Stromverbrauches führen und, daß ihr Einfluß bei abnehmender Güte des Eisenschwammes und steigenden Prozentsätzen im Einsatz zunimmt. Eine grobe Abschätzung dieses ungünstigen Einflusses kann auf Grund von Zahlen, die von Elsner und Knapp (4) und Ottmar und Mitarbeitern (5) veröffentlicht worden sind, gemacht werden. Elsner und Knapp geben an, daß das Einschmelzen einer Tonne Schrott und Überhitzen auf 1570 °C 435 kWh erfordert, während für das Einschmelzen einer Tonne Eisenschwamm, der einen Metallisierungsgrad von 93,6 %, einen Gesamteisenanteil von 93,58 % und einen Gangartgehalt von 3,8 % hat, wobei die Gangart eine Basizität von 0,58 hat, 520 kWh je Tonne erforderlich sind. Dies bedeutet, daß, wenn man 50 % dieses Eisenschwammes einsetzt, der Stromverbrauch um 43 kWh pro Tonne steigt.

Dieser Mehrverbrauch wird jedoch dadurch vermindert, daß beim Einsatz von 50 % Eisenschwamm der Deckel zweimal weniger geschwenkt zu werden braucht, weil zwei Schrottkörbe wegfallen, was 22 kWh erspart. Der zusätzliche Stromverbrauch beträgt demnach 21 kWh pro Tonne. Bei einem Schmelzausbringen von zum Beispiel 91 % erhält man 23 kWh je Tonne Flüssigstahl und einen Gesamtstromverbrauch von 501 kWh je Tonne Flüssigstahl. Entsprechend kann für einen Eisenschwamm, der einen Metallisierungsgrad von 90 %, einen Gesamteisenanteil von 89,9 % und 7,5 % saure Gangart hat, der zusätzliche Stromverbrauch für eine Schmelze mit 50 % Eisenschwamm mit 108 kWh pro Tonne und der Gesamtstromverbrauch mit 671 kWh pro Tonne Flüssigstahl errechnet werden. Wenn dieser zusätzliche Energieverbrauch nicht durch verfahrenstechnische Maßnahmen minimiert wird, wird die Zeit vom Einschalten bis zum Abstich verlängert und eine Erhöhung des Verbrauches an Elektroden und feuerfesten Stoffen tritt als Folge des erhöhten Verbrauches an elektrischer Energie ein. Die einzige Ausnahme sind Elektrolichtbogenöfen, wo gewisse ungünstige verfahrenstechnische Verhältnisse, wie zum Beispiel die Zufuhr der Wirkleistung, die Transformatorbelastung, die Anzahl der Körbe je Schmelze, die Schrottgüte und lange Frischzeiten beim Schrotverfahren, ausgeschaltet werden oder zumindest deren ungünstige Wirkung vermindert wird.

#### Die Dunswart-Verfahrenstechnik

Angesichts dieser Tatsachen wurde bei Dunswart eine Verfahrenstechnik entwickelt, welche die

liquid steel and a total power consumption of 501 kWh/t liquid steel. Similarly for a sponge iron having a degree of metallisation of 90 % a total iron content of 89,8 % and an acid gangue content of 7,5 % the additional power consumption for a 50 % sponge iron charge can be calculated as 108 kWh/t and the total power consumption as 671 kWh/t of liquid steel.

If this additional energy consumption is not minimised by technological measures the time from power-on to tap will be extended and an increase in the consumption of electrodes and refractories will take place as a result of the increased consumption of electric energy. The only exception to this would be electric arc furnaces where certain unfavourable technological aspects, such as the supply of active power, the transformer loading, number of baskets per heat, quality of scrap and long refining time on "all scrap practice" are eliminated or at least their adverse effects reduced.

#### Dunswart's melting technology

In the light of these facts, a melting technology has been developed at Dunswart which eliminates or at the worst minimises the adverse effects of the charging of sponge iron. This technology has the following main features:

The bottom charge is dropped into the furnace and oxygen blowing begins about 5 minutes after switching in. By far the biggest portion of the oxygen is blown into the furnace during melting down. As soon as the electrodes have bored through the scrap, continuous charging of sponge iron begins – through an opening in the roof – together with additional fuel in the form of anthracite, and the necessary lime for initial slag formation. The initial slag should be of low basicity and will foam strongly. If a second basket is charged, the same process is repeated. The flow rate of oxygen and the carbon addition is matched in such a way to the sponge iron feed, as to reduce refining times as much as possible. Carbon, phosphorus and sulphur removal takes place concurrently during melting down.

The theory which forms the basis of this process as well as its development has been described elsewhere (2), where operating results and comparisons with the results of other processors of sponge iron have also been reported.

#### Performance Figures

Tab. 1 shows operating data for various levels of sponge iron input for our A-furnace, which has a 4,8 m diameter shell and a transformer of 15/18 MVA (2). It will be seen that there is an increase in the hourly output, despite an increasing power consumption, and a decreasing yield up to 24,2 % sponge iron input. About the performance with 49,9 % sponge iron input some remarks will be made later.

Tabelle 1/Table 1

Betriebsdaten für verschiedene Prozentsätze Eisenschwammeinsatz  
Operating Data for Various Levels of Sponge Iron Input

Prozent Eisenschwammeinsatz Percentage Sponge Iron Input	0	6,7	14,8	24,2	49,9
Metallisierung, % Metallisation, %	—	89,8	90,0	90,0	91,8
Zeit (Stich–Stich), min. Time (Tap to Tap), Min.	137	145	139	136	138
Stundenleistung (Stich–Stich), t/h Hourly Output (Tap to Tap), t/h	23,6	23,6	24,8	25,2	22,4
Stromverbrauch, kWh/t Power Consumption, kWh/t	455	488	510	530	573
Schmelzausbringen, % Melting Yield, %	92,8	90,7	89,4	88,2	86,5

Tabelle 2/Table 2

Monatliche Leistungszahlen, A-Ofen  
Monthly Performance Figures, A-Furnace

	Erzeugung t je Production t per		Aufgliederung der Kalenderzeit in % Breakdown of Calendar time in %					Elektroden Electrode		Strom- verbrauch kWh/t  Power Cons. kWh/t
			Betriebs- zeit Produc- tive time	Verzögerungen Delays			Versch. Sundry	Ver- brauch kg/t Cons. kg/t	Art Type	
	Stunde Hour	Monat Month		Betriebs- erhaltung Mainte- nance	Stahl- werk Melt. Shop	Neuzu- stellung Reline				
März March	21.1	12.281	78.2	7.3	7.5	2.7	4.3	6.04	AGR	573
April April	21.3	12.779	83.2	6.7	4.7	1.9	3.5	5.03	AGX	568
Mai May	21.6	13.521	84.0	5.9	4.6	3.6	1.9	4.09	AGX	548
Juni June	18.6	10.273	76.9	7.8	4.6	8.6	2.1	5.00	AGX	575
Juli July	20.6	12.322	80.4	10.5	4.6	2.4	2.2	5.50	Impr. AGR	575
August August	21.3	11.202	70.7	7.0	4.4	14.0	3.9	5.50	Impr. AGR/AGX	577

## Anmerkungen

1. Alle Verbrauchszahlen beziehen sich auf Tonnen Flüssigstahl in der Pfanne.
2. Die Zeit für Deckelwechsel ist in den Betriebserhaltungsverzögerungen enthalten.
3. Im Juni wurden auf der Stranggußanlage eine neue Analysenvorschrift und Abmessung eingeführt, daher der Abfall in der Stundenleistung.
4. August: Neuer Herd und Reparaturen am Ofengefäß.

## Notes

1. All consumption figures refer to tons of liquid steel in the ladle.
2. The time for changing of roofs is contained in maintenance delays.
3. In June a new specification and dimension was introduced on the continuous casting plant, hence the drop in hourly output.
4. August: New hearth and repairs to furnace shell.

Nachteile des Einsatzes von Eisenschwamm ausgeschaltet oder zumindest minimiert. Diese Verfahrenstechnik hat folgende Hauptmerkmale:

Der erste Korb wird eingesetzt, und das Sauerstoffblasen beginnt etwa fünf Minuten nach dem Einschalten. Der weitaus größte Teil des Sauerstoffes wird während des Einschmelzens in den Ofen eingeblasen. Sowie die Elektroden durch den Schrott durchgebohrt haben, beginnt der kontinuierliche Einsatz von Eisenschwamm durch ein Loch im Deckel, zusammen mit zusätzlichem Brennstoff in Form von Anthrazit und dem notwendigen Kalk für die Bildung der ersten Schlacke. Die erste Schlacke soll eine niedrige Basizität haben und schäumt demgemäß stark. Falls ein zweiter Korb eingesetzt wird, wird dasselbe Verfahren wiederholt. Die Sauerstoffzufuhr und der Kohlenstoffzusatz werden so auf die Eisenschwammzufuhr abgestimmt, daß die Frischzeiten soweit als möglich verkürzt werden. Die Entfernung von Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel findet gleichlaufend während des Einschmelzens statt.

Die Theorie, welche die Grundlage dieses Verfahrens bildet, sowie ihre Entwicklung sind an anderer Stelle beschrieben worden (2), wo auch Betriebsergebnisse und Vergleiche mit den Ergebnissen anderer Eisenschwammverarbeiter mitgeteilt werden.

### Leistungszahlen

Tab. 1 zeigt Betriebsdaten für verschiedene Eisenschwammeinsätze für den A-Ofen, der ein Gefäß von 4,8 m Durchmesser und einen 15/18-MVA-Transformator hat (2). Es ist ersichtlich, daß die Stundenleistung trotz steigendem Stromverbrauch und fallendem Schmelzausbringen bis zu 24,2 % Eisenschwammeinsatz zunimmt. Über die Leistung mit 49,9 % Eisenschwammeinsatz werden später einige Bemerkungen gemacht werden.

Neue Monatsbetriebszahlen für diesen Ofen sind in Tab. 2 dargestellt. Der Mai ist wegen seiner verhältnismäßig hohen Erzeugung sowie seines niedrigen Strom- und Elektrodenverbrauches bemerkenswert. Der Grund dafür ist, daß in diesem Monat, verglichen mit den sonst üblichen 80 bis 85 %, nur 39 % der Gesamterzeugung für die Stranggußanlage erschmolzen wurden. 61 % waren im Oberguß hergestellte Blöcke. Während die Stundenleistung kaum beeinflußt wurde, fiel der Stromverbrauch etwas und der Elektrodenverbrauch wurde um 20 % vermindert. Der bemerkenswerteste Umstand ist jedoch die Wandhaltbarkeit. Bei einer Erzeugung von 80 bis 85 % für die Stranggußanlage sind Wandhaltbarkeiten von 177 bis 199 Schmelzen mitgeteilt worden (2). Kürzlich wurden 231, 236 und 239 Schmelzen erreicht. Die Wandhaltbarkeit im Mai war 293 Schmelzen. Die Wand bestand im wesentlichen aus 342 mm starken Chrommagnesitsteinen aus elektrisch geschmolzenem Vormaterial; gegenüber den Elektroden wurden insgesamt 750

Recent monthly performance figures for this furnace are shown in Tab. 2. May is remarkable because of its comparatively high monthly production as well as lower power and electrode consumption. The reason for this is that in this month only 39 % of the total production was for the continuous casting plant as against a normal 80 to 85 %. 61 % was top teemed into ingots. While the hourly output was hardly affected, power consumption dropped somewhat and electrode consumption was reduced by 20 %. The most noteworthy feature is, however, the side wall life. When producing 80 to 85 % for the continuous casting plant, sidewall life was reported as 177–199 heats (2). Recently 231, 236 and 239 heats have been reached. The sidewall life in May was 293 heats. The lining consisted essentially of 342 mm fused grain magnesite-chrome bricks; opposite the electrodes a total of 750 fused bricks, 450 mm long, was used. The figure of 293 heats is well in line with the lives which we previously obtained before going over from ingot casting to continuous casting for which 303 to 375 heats have been reported (2). This means that the decrease in our side wall life is clearly not attributable to the charging of sponge iron but to the going over from top teeming to continuous casting, where tapping temperatures are 1580–1600 and 1670–1675 °C respectively. This proves that our technology, in accordance with which up to September 1975 92.000 t of sponge iron have been converted into steel of carbon contents ranging from 0,10 to 0,80 %, is conducive to good refractory lives. This is corroborated by our No. III furnace, which has a 13,5 MVA transformer, shell diameter 4,0 m, average tapping weight 20 t.

This furnace makes between 6000 and 7000 t of liquid steel per month for ingot casting and has recently had sidewall lives of 454 and 474 heats respectively without gunning or patching. South African chrome-magnesite, magnesite-chrome and burnt magnesite bricks were used exclusively.

A point which appears interesting in this connection is the powerfactor and the active power brought into the furnace when processing sponge iron. Until fairly recently it was claimed that one of the advantages of charging sponge iron, which usually took place once a bath had been formed, was that the power is absorbed by the furnace in a steadier manner and that as a result the total active power brought into the furnace increases as compared with all scrap practice. Elsner and Knapp (4) have reported, "when going over from all scrap practice to sponge iron charging, it was frequently found, that wall and roof life deteriorated . . . which is inter alia caused by the influence of the sponge iron on the conditions of the electric arc. The powerfactor of 60 t furnaces (which they investigated), increased as compared with all scrap practice by 11 % and the arc became too long and dangerous for the refractories". They proposed to use a special device to reduce the powerfactor to a value lower than that used when

schmelzgegossene Magnesitchromsteine, 450 mm lang, verwendet. Die Zahl von 293 Schmelzen stimmt gut mit Haltbarkeiten überein, die früher erreicht wurden, bevor man vom Blockguß zum Strangguß übergang, wofür 303 bis 375 Schmelzen mitgeteilt worden sind (2). Dies bedeutet, daß der Abfall der Wandhaltbarkeit eindeutig nicht dem Einsatz von Eisenschwamm zuzuschreiben ist, sondern dem Übergang vom Oberguß zum Strangguß, wo die Abstichttemperaturen 1580 bis 1600 beziehungsweise 1670 bis 1675°C betragen. Das beweist, daß die Verfahrenstechnik, nach der bis September 1975 92.000 Tonnen Eisenschwamm in Stahl mit Kohlenstoffgehalten von 0,10 bis 0,80 % umgewandelt worden sind, zu guten Feuerfesthaltbarkeiten führt. Dies wird durch Ofen Nr. III bestätigt, der einen 13,5-MVA-Transformator, einen Gefäßdurchmesser hat. Dieser Ofen erzeugt je Monat 6000 bis 7000 Tonnen Flüssigstahl für Blockguß und hat kürzlich Seitenwandhaltbarkeiten von 454 und 474 Schmelzen ohne Flicker oder Spritzen erreicht. Es wurden ausschließlich südafrikanische Chrommagnesit-, Magnesitchrom- und gebrannte Magnesitsteine verwendet.

Ein Punkt, der in diesem Zusammenhang interessant ist, sind der Leistungsfaktor und die Wirkleistung, die dem Ofen bei der Eisenschwammverarbeitung zugeführt wird. Bis vor ziemlich kurzer Zeit wurde behauptet, einer der Vorteile des Einsatzes von Eisenschwamm, der üblicherweise stattfand, nachdem ein flüssiges Bad gebildet worden war, sei, daß die Leistungsaufnahme des Ofens ruhiger wird und daß demgemäß die gesamte Wirkleistung, die in den Ofen eingebracht wird, im Vergleich zu Schrottschmelzen zunimmt. Eisner und Knapp (4) haben berichtet, „beim Übergang von Schrottschmelzen zum Einsatz von Eisenschwamm wurde häufig festgestellt, daß die Wand- und Deckelhaltbarkeiten sich verschlechterten . . . , was unter anderem durch den Einfluß des Eisenschwammes auf die Bedingungen des elektrischen Lichtbogenofens verursacht wird. Der Leistungsfaktor von 60-Tonnen-Öfen (welche untersucht wurden), nahm, im Vergleich zum Schrottverfahren, um 11 % zu und der Lichtbogen wurde zu lang und gefährlich für die feuerfesten Stoffe“. Vorgeschlagen wurde, eine besondere Vorrichtung zu verwenden, um den Leistungsfaktor auf einen Wert herabzusetzen, der niedriger liegt als der für den Betrieb bei 100 % Schrott, wodurch es in Verbindung mit einem geeigneten Einschmelzverfahren möglich sein sollte, Seitenwandhaltbarkeiten zu erreichen, die nicht schlechter wären als die des Schrottverfahrens. An anderer Stelle, (6), (7), ist vorgeschlagen worden, folgende Gegenmaßnahmen gegen den erhöhten Feuerfestverschleiß zu ergreifen:

Vergrößerung des Gefäßdurchmessers von Lichtbogenöfen für die Verarbeitung von Eisenschwamm. Einstellung des Leistungsfaktors, der beim Eisenschwammeinsatz zunimmt, mit Hilfe

working all scrap charges, whereby in conjunction with a suitable melting down process it would be possible to achieve wall lives no worse than those of the all scrap practice. Elsewhere, (6), (7) it has been suggested that increased refractory wear be counteracted by:

Increasing the shell diameter of arc furnaces for the processing of sponge iron. Setting the power-factor, which increases when charging sponge iron, by means of a particular switching device at a value which is adapted to the process.

That these problems do not exist and that special measures are not therefore required with our technology is borne out by our sidewall lives.

The continuous charging of solid fuel together with the intensive application of oxygen brings furthermore appreciable advantages in respect of the melting rates as can be seen from Tab. 3 (2), (7), (8) which shows that on all scrap practice we achieve melting rates which, depending on scrap quality and various other factors, are 29–49 % higher than those representative of conventional practice. Our melting rate for 50 % sponge iron heats is virtually the same as for all scrap practice, i. e., 45–52 kg/MW, min as compared to the 33 kg/MW, min which can be established from data given in (7). That the sponge iron feeding rates bear a relationship of 19 : 27 is in keeping with the melting rate for scrap plus sponge iron.

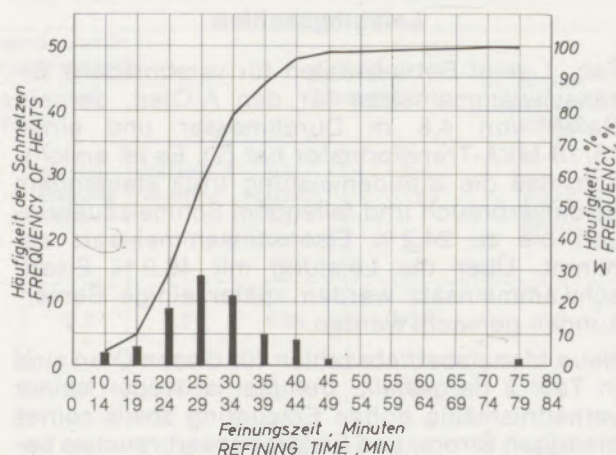


Abb. 2/ Fig. 2

Feinungszeit (Ende Einschmelzen bis Abstich)

Refining time (clear melt to tap)

### Refining while melting down

Figs. 2 to 4 show that carbon and sulfur removal does essentially take place during melting down and that refining times are reasonably short. The graphs refer to 50 consecutive heats for continuous casting to the following specification:

C	0,12–0,16 %
Mn	0,60–0,80 %
Si	0,20–0,30 %
P, S	max. 0,050 %

From Fig. 2 it will be seen that 78 % of the heats have refining times which are shorter than 35



**Tabelle 3/Table 3**  
Einschmelzleistung für Schrott und Eisenschwamm  
Melting Rates for Scrap and Sponge Iron

Gefäß Shell Ø, m	Transformator-Nennleistung Transformer rating	Einschmelzleistung kg/MW, min. Melt. rate kg/MW, min.		Hauptdaten des Eisenschwammes, % Main data of Sponge Iron, %					Verfahren des Eisenschwammzusatzes Method of feeding Sponge Iron	Schrifttum Nr. Ref. No.
		Schrott Scrap	Eisenschwamm Sponge Iron	Fe <sub>ges</sub> Fe <sub>tot</sub>	Fe <sub>met</sub> Fe <sub>met</sub>	Metallisierung Deg. of Met	Gangart Gangue	C		
4.5	18 MW, 500 kW/t	35	27	94-96	86-91	91-95	~2.5	0.5-0.9	Zugabe auf das Bad Feeding on a bath	8
5.5	33 MW, 471 kW/t			92.9	86.0	92.6	~4.2	1.41		
5.0	30/36 MVA	—	32	93.6	87.6	93.6	3.8	0.8-1.6	Zugabe auf das Bad Feeding on a bath	
5.8	40/45 MVA	—	33.1							
5.0	30/36 MVA	—	19						Zugabe in die Elektrodenkrater im Schrott Feeding into Electrode craters in the scrap	7
5.8	40/45 MVA									
4.8	15/18 MVA	45-52	27	87.5-90.0	78.6-82.6	89.8-91.8	6.7-9.1	0.25-0.35	Zugabe in die Elektrodenkrater im Schrott Feeding into Electrode craters in the scrap	2

einer besonderen Schaltvorrichtung auf einen Wert, der dem Verfahren angepaßt ist.

Daß diese Probleme bei Anwendung dieser Verfahrenstechnik nicht bestehen und besondere Maßnahmen daher nicht erforderlich sind, wird durch unsere Seitenwandhaltbarkeiten bewiesen. Daß der kontinuierliche Einsatz von festem Brennstoff, zusammen mit der intensiven Anwendung von Sauerstoff, weiterhin beträchtliche Vorteile bezüglich der Einschmelzleistung bringt, ist aus Tab. 3 ersichtlich (2), (7), (8), die zeigt, daß beim Schrottverfahren Einschmelzleistungen erzielt werden, die je nach Schrottgüte und in Abhängigkeit von verschiedenen anderen Umständen 29 bis 49 % höher sind als die, welche für das übliche Verfahren kennzeichnend sind. Die Einschmelzleistung für 50 % Eisenschwamm-schmelzen ist praktisch gleich wie für Schrottschmelzen, nämlich 45 bis 52 kg/MW, min. im Vergleich zu 33 kg/MW, min., die aus Zahlen, die in (7) mitgeteilt werden, errechnet werden können. Daß die Eisenschwammzufuhr je Zeiteinheit ein Verhältnis von 19:27 zeigt, stimmt mit der Einschmelzleistung für Schrott und Eisenschwamm überein.

**Feinen während des Einschmelzens**

Die Abb. 2 bis 4 zeigen, daß die Entfernung von Kohlenstoff und Schwefel im wesentlichen wäh-

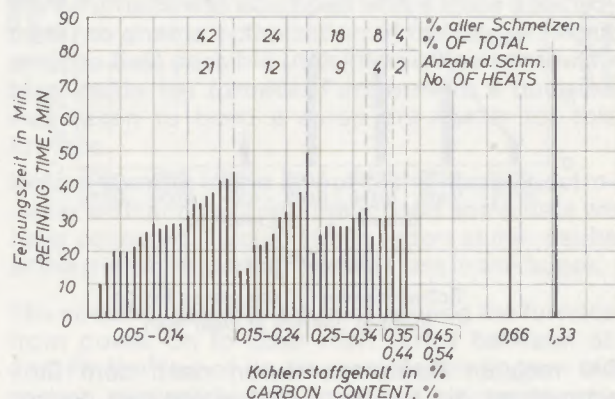


Abb. 3/ Fig. 3  
Kohlenstoffgehalt nach dem Einschmelzen  
Carbon content at clear melt

minutes, the remaining 22 % or 11 heats were delayed for the following reasons:

Number of heats	Reason for delay
4	Significant temperature correction necessary.

rend des Einschmelzens stattfindet und daß die Feinungszeiten recht kurz sind. Die Bilder beziehen sich auf 50 aufeinanderfolgende Schmelzen für Strangguß mit folgender Analysenvorschrift:

C	0,12 bis 0,16 %
Mn	0,60 bis 0,80 %
Si	0,20 bis 0,30 %
P, S	max. 0,050%

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß 78 % der Schmelzen Frischzeiten haben, die kürzer als 35 Minuten sind. Die verbleibenden 22 % oder 11 Schmelzen wurden aus folgenden Gründen verzögert:

#### Anzahl der Schmelzen Gründe für die Verzögerung

- |   |  |
|---|--|
| 4 | Wesentliche Temperaturberichtigung erforderlich.   |
| 3 | Stranggußanlage nicht betriebsbereit.  |
| 3 | Ungewöhnlich hoher Kohlenstoffgehalt in der ersten Probe nach dem Einschmelzen. (Dies kommt hie und da vor, wenn Gußbruch durch die Schrotthändler zum Kaufschrott dazugemischt wird.) |
| 1 | Schlechte Probe.   |

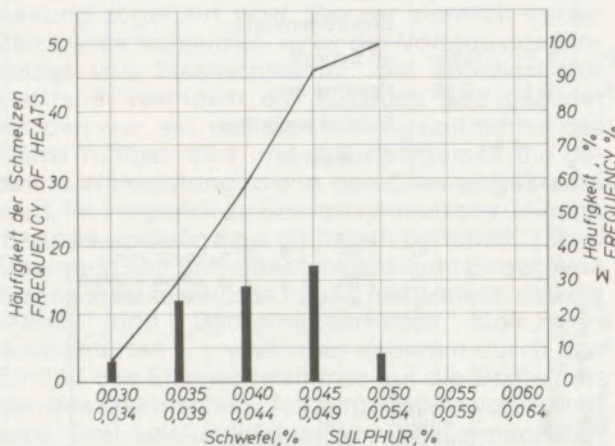


Abb. 4/Fig. 4

Schwefelgehalt in der ersten Probe  
Sulphur content at clear melt

Die meisten Badtemperaturen nach dem Einschmelzen, die in Abb. 5 dargestellt sind, liegen nur wenig über der Liquidustemperatur. Sie müssen auf die Abstichtemperatur für Strangguß von 1670 bis 1675 °C gebracht werden. Der Transformator dieses Ofens ist dafür nicht besonders gut geeignet, weil er es nicht gestattet, auf der höchsten Spannungsstufe mit einem niedrigen Leistungsfaktor zu arbeiten. Offenbare Nachteile sind, daß die feuerfesten Stoffe der Strahlung des verhältnismäßig langen Lichtbogens ausgesetzt sind, wenn die Schlacke zu schäumen aufgehört hat, weiters ist es schwierig, Wärme in das Bad hineinzubekommen, weil die Rührwirkung des langen Lichtbogens nicht besonders stark ist. Ein

- |   |   |
|---|---|
| 3 | Continuous Casting Plant not ready.   |
| 3 | Unusually high carbon content in the first sample after clear melt. (This occurs now and then when cast iron scrap is admixed to the purchased steel scrap by the scrap dealers.) |
| 1 | Bad sample.   |

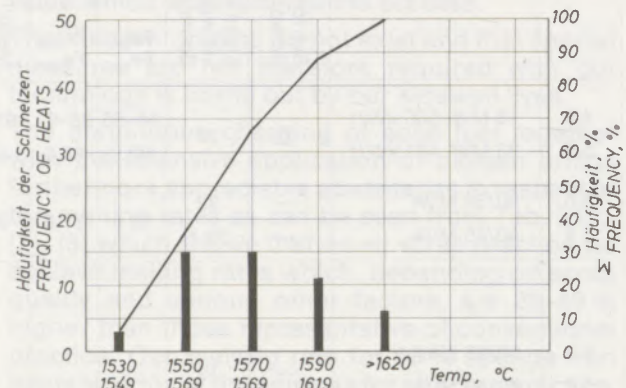


Abb. 5/Fig. 5

Badtemperatur nach dem Einschmelzen  
Bath temperature at clear melt

Most of the bath temperatures at clear melt which are shown in Fig. 5 are only slightly above the liquidus temperature. They have to be brought up to the tapping temperature of 1670–1675 °C for continuous casting. The transformer of this furnace is not particularly well suited for that operation because it does not permit working with a low power factor at the highest voltage tap. Obvious disadvantages are that the refractories are exposed to the radiation from the comparatively long arc once the slag stops foaming, furthermore it is difficult to get heat into the bath because the stirring effect of the long arc is not particularly strong. A transformer of a suitable design would undoubtedly lead to a shortening of the refining times and to an increase in the refractory lives.

Dephosphorisation and desulphurisation present no problems, final sulphur values for low carbon steel have mean of 0,045 %; 80 % of all values taken on 60 consecutive heats are between 0,036 and 0,050 %. No attempt is made to lower the sulphur content further, as it is not called for either by specification or end use. For the same heats the mean of the phosphorus content is 0,018 %; 75 % of all values are between 0,011 and 0,025 %.

#### Measurement of Volume of Fumes and their Heat-content

The first tests to process sponge iron using the described technology were carried out by us in 1969. Since we realised that the waste gas losses would with this technology be even greater than

Transformator einer geeigneten Konstruktion würde zweifelsohne zu einer Verkürzung der Frischzeiten und zu einer Erhöhung der Feuerfesthaltbarkeiten führen.

Entphosphorung und Entschwefelung stellen kein Problem dar, die Fertigschwefelgehalte liegen für niedriggeköhlten Stahl bei durchschnittlich 0,045 %; von 60 aufeinanderfolgenden Schmelzen liegen 80 % aller Werte zwischen 0,036 und 0,050 %. Es werden keine Anstrengungen gemacht, den Schwefelgehalt weiter zu vermindern, weil dies weder in der Analysenvorschrift vorgesehen noch für das Fertigprodukt erforderlich ist. Für dieselben Schmelzen liegt der durchschnittliche Phosphorgehalt bei 0,018 %; 75 % aller Werte liegen zwischen 0,011 % und 0,025 %.

### Messung des Rauchgasvolumens und Wärmehaltes

Die ersten Versuche, Eisenschwamm unter Anwendung der beschriebenen Verfahrenstechnik zu verarbeiten, wurden 1969 durchgeführt. Nachdem klar war, daß die Rauchgasverluste mit dieser Verfahrenstechnik noch größer sein würden als mit der üblichen Elektrolichtbogenofenverfahrenstechnik, wurde der Ofen mit einem Massenspektrometer für die kontinuierliche Analyse von CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und He, einem „Caldos“-Analysator für die Bestimmung von H<sub>2</sub> und einem Analogrechner ausgerüstet. Ein Rohr zur Entnahme von Gasproben und ein Thermoelement zur kontinuierlichen Temperaturmessung wurden im Rauchgasstutzen eingebaut (9). Zweck des Einbaues dieser Ausrüstung war:

- Kontinuierliche Rauchgasanalysen zu liefern, um die optimale Anpassung des Sauerstoffangebotes an das verfügbare CO und H<sub>2</sub> zu ermöglichen.
- Die notwendigen Zahlen für die Berechnung der Rauchgasmenge, die den Ofen verläßt, zu liefern. (Zu diesem Zweck wurden gemessene Mengen von Helium entweder durch die Arbeitstür oder durch das Abstichloch in den Ofen eingebracht und die Heliumkonzentration wurde mit Hilfe des Massenspektrometers bestimmt, was die Berechnung des Rauchgasvolumens ermöglicht. So wurden die verschiedenen Schwierigkeiten vermieden, die sich ergeben, wenn man versucht, den Rauchgasfluß aus einem Lichtbogenofen mit Hilfe von Pitotrohren oder Meßblenden zu messen.)
- Zahlen für die Aufstellung von Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanzen und für die Berechnung des Wärmeverlustes im Rauchgas zu liefern, um festzustellen, ob es wirtschaftlich möglich sein würde, eine Schrottvorwärmanlage zu bauen, die ohne zusätzlichen Brennstoff ausschließlich auf der Grundlage der Ausnützung des Wärmehaltes des Rauchgases arbeitet.

with the ordinary arc furnace technology, the furnace was equipped with a mass-spectrometer for the continuous analysis of CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and He, a "Caldos" analyser for the determination of H<sub>2</sub> and an analog computer. A probe for gas sampling and a Thermocouple for continuous temperature measurement was installed in the vent (9). The objectives of installing this equipment were to:

- provide continuous analysis of the fumes leaving the furnace in order to enable the optimal matching of the oxygen input with the available CO and H<sub>2</sub>.
- supply the necessary data for the calculation of the quantity of fumes leaving the furnace. (For this purpose measured quantities of helium were admitted into the furnace either through the working door or through the tap-hole and the concentration of helium was then determined by the mass-spectrometer enabling the volume of fumes to be calculated. Thus all the various problems that arise when trying to measure gas flow on an arc furnace by means of pitot tubes or orifice plates were avoided.)
- provide data for the drawing up of carbon and oxygen balances and for the calculation of the heat loss in the fumes in order to establish whether it would be an economical proposition to build a scrap pre-heater which would work without any additional fuel, exclusively on the basis of utilising the heat content of the fumes.

These objectives were achieved and before the sponge iron plant at Dunswart was commissioned the A-furnace was equipped with a mass-spectrometer to enable optimisation of the oxygen input and the best possible utilisation of the combustibles inside the furnace. Furthermore a decision was taken to build a scrap pre-heater for this furnace.

Before coming to the layout of the mass-spectrometer with ancillary equipment and some data we have collected, I would like to report some results of the trials concerning the heat loss in the fumes:

The specific quantity of fumes leaving the furnace from power-on to clear melt varies between 58 and 98 Nm<sup>3</sup>/h,t of liquid steel depending on the carbon content in the input, the electrode consumption inside the furnace and the carbon content of the bath at clear melt.

When burning the combustibles that are in the fumes with a stoichiometric quantity of air the temperature increases sharply and calculated flame temperatures well in excess of 2000° C occur over longer periods. After adding air of ambient temperature to bring the flame temperatures down to 1400° C quantities of fumes of 133 to 146 Nm<sup>3</sup>/h,t of liquid steel are arrived at. The average temperatures of the fumes measured in the vent vary from power-on to tap between 833 and 1073° C.

Diese Ziele wurden erreicht, und ehe die Eisenschwammanlage bei Dunswart in Betrieb genommen wurde, wurde der A-Ofen mit einem Massenspektrometer ausgerüstet, um die optimale Anpassung des Sauerstoffangebotes und die bestmögliche Ausnützung der verbrennlichen Bestandteile im Ofen zu ermöglichen. Weiters wurde die Entscheidung getroffen, einen Schrottvorwärmer für diesen Ofen zu bauen.

Bevor auf das Massenspektrometer mit Hilfseinrichtungen und einigen Zahlen, die gesammelt wurden, eingegangen wird, sollen einige Ergebnisse dieser Versuche mitgeteilt werden, die den Wärmeverlust im Rauchgas betreffen.

Die bezogene Rauchgasmenge, die den Ofen vom Einschalten bis zum Einschmelzen verläßt, schwankt zwischen 58 und 98 Nm<sup>3</sup>/h,t Flüssigstahl, in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Einsatzes, dem Elektrodenverbrauch innerhalb des Ofens und dem Kohlenstoffgehalt des Bades nach dem Einschmelzen. Wenn man die brennbaren Bestandteile, die im Rauchgas enthalten sind, mit einer stöchiometrischen Luftmenge verbrennt, steigt die Temperatur scharf an, und es ergeben sich über längere Zeiträume rechnerische Flammentemperaturen von weit über 2000°C. Nach dem Zusatz von Luft mit Raumtemperatur, um die Flammentemperaturen auf 1400°C herunterzubringen, ergeben sich Rauchgasmengen von 133 bis 146 Nm<sup>3</sup>/h,t Flüssigstahl. Die Durchschnittstemperaturen des Rauchgases vom Einschalten bis zum Abstich, gemessen im Rauchgasstutzen, schwanken zwischen 833 und 1073°C.

CO-Gehalte schwanken zwischen 7,4 und 21,4 %. Wasserstoffgehalte schwanken zwischen 1,5 und 6,8 %.

Die Gesamtwärmemenge, die den Ofen verläßt, hängt stark von der Kohlenstoffmenge ab, die eingesetzt wird. Werte zwischen 188 und 230 kWh/t Flüssigstahl wurden gemessen.

#### Kontinuierliche Analyse des Rauchgases

Das Massenspektrometer und seine Hilfseinrichtungen sind in Abb. 6 in einem Blockdiagramm dargestellt, es besteht im wesentlichen aus:

Probenahmerohr	1
Einrichtung für	
a) Gasfiltrierung, Trocknung und Temperaturregelung	
b) Probenahme und Reinigung der Gasprobenleitung	2
Verschiedenen Einrichtungen für die Energie- und Kühlwasserversorgung des Massenspektrometers	3
Eichgasschrank (He, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> )	4
Massenspektrometer, eingerichtet für die Bestimmung von O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	5
Rechner Varian 620/L	6
Fernschreiber	7

CO contents vary between 7,4 and 21,4 %. Hydrogen contents vary between 1,5 and 6,8 %.

The total quantity of heat leaving the furnace depends strongly on the quantity of carbon that is charged. Values between 188 and 230 kWh/t of liquid steel were measured.

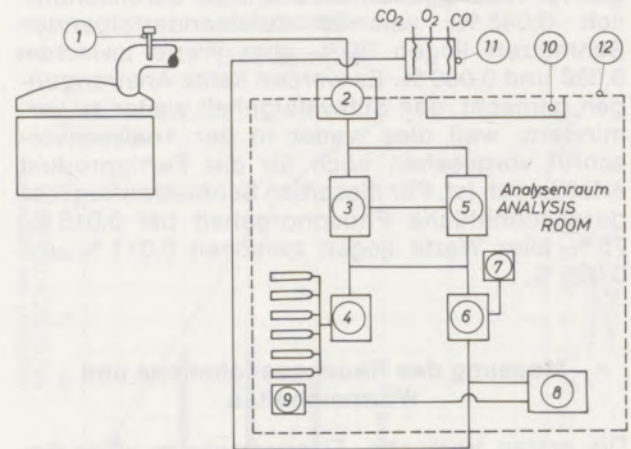


Abb. 6/ Fig. 6

Massenspektrometer und Hilfseinrichtungen

Mass-spectrometer and ancillary equipment

#### Continuous analysis of fumes

The mass-spectrometer and its ancillary equipment is shown in a block diagram in Fig. 6, it comprises basically of:

Sampling probe	1
Equipment for	
a) gas filtration, drying and temperature stabilisation	
b) sampling line purging	2
Various equipment for power and cooling water supply to the mass-spectrometer	3
Calibration gas assembly (He, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> )	4
Mass-spectrometer, equipped for the determination of O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	5
Varian 620/L computer	6
Teleprinter	7
Control equipment for mass-spectrometer, cooling water and sampling line purging system.	
Ancillary equipment for 620/L computer	8
Oxygen flow meter	9
Analysis room air conditioner	10
Recorder for CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO	11
Walls of analysis room	12
All functions as well as possible failures of the entire equipment are initiated, monitored and reported by the computer and printed out by the teleprinter.	
Figs. 7 to 9 show average values of gas analyses for about 80 all scrap heats, Figs. 10 to 12 show the	

Regeleinrichtung für das Massenspektrometer, das Kühlwassersystem und das System zum Reinigen der Gasprobenleitung;

Hilfseinrichtung für den Rechner 620/L	8
Sauerstoffmeßgerät	9
Klimaanlage für den Analysenraum	10
Schreiber für CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO	11
Wände des Analysenraumes	12

Alle Funktionen der gesamten Einrichtung werden durch den Rechner veranlaßt, sowie auch mögliche Fehler, überwacht und aufgeschrieben, und mit Hilfe des Fernschreibers ausgedruckt.

same for 40 heats with sponge iron inputs between 10 and 40%. The steel specification is the same in both cases viz. carbon 0,12 – 0,16 %, Mn 0,60 – 0,80 %, Si 0,20 – 0,30 %, P, S max. 0,050 %.

With one exception no effort has been made during these heats to optimise the oxygen input in relation to the available CO and H<sub>2</sub>. The oxygen consumption for the all scrap heats is approx. 16 kg/t of liquid steel, for the sponge iron heats it is approx. 45 kg/t of liquid steel. The computer print out of the analysis results takes place at 1,25 minute intervals. To get a somewhat clearer picture groups of four analyses have been averaged and shown as one point.

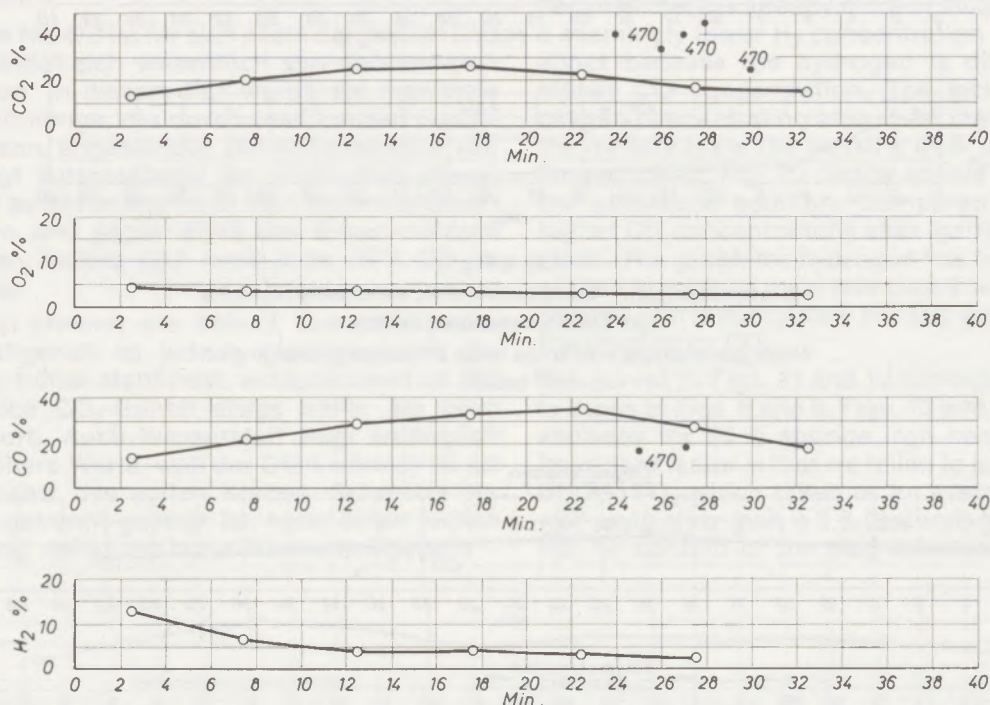


Abb. 7/Fig. 7

Rauchgasanalysen – Schrottschmelzen, vom Einschalten bis zum Einsatz des zweiten Korbes

Waste gas analyses – all scrap heats power-on to charging of 2<sup>nd</sup> basket

Abb. 7 bis 9 zeigen Durchschnittswerte der Rauchgasanalysen für etwa 80 Schrottschmelzen, Abb. 10 bis 12 zeigen dasselbe für 40 Schmelzen mit Eisenschwammeinsätzen zwischen 10 und 40%. Die Analysenvorschrift ist in beiden Fällen dieselbe, nämlich Kohlenstoff 0,12 bis 0,16 %, Mn 0,60 bis 0,80 %, Si 0,20 bis 0,30 %, P, S max. 0,050 %.

Mit einer Ausnahme ist während diesen Schmelzen nichts unternommen worden, um den Sauerstoffverbrauch in Hinblick auf das verfügbare CO und H<sub>2</sub> zu optimieren. Der Sauerstoffverbrauch für die Schrottschmelzen ist ungefähr 16 kg/t Flüssigstahl, für die Eisenschwammsschmelzen ist er etwa

Fig. 7 shows that there is right after switching in comparatively little CO but a fairly high concentration of H<sub>2</sub>. The oxygen that is present stems from air, that has entered through the gap between sill and door. Since the temperature in the furnace is insufficient ignition does not take place right away. The CO concentration increases quickly, at approximately the same time the major part of the hydrogen is driven off and an oxygen deficiency arises.

Heat No. 470 is shown individually and differs markedly from the other heats. In this instance the maximum oxygen flow that can pass through two lances was applied. The concentration of CO<sub>2</sub>

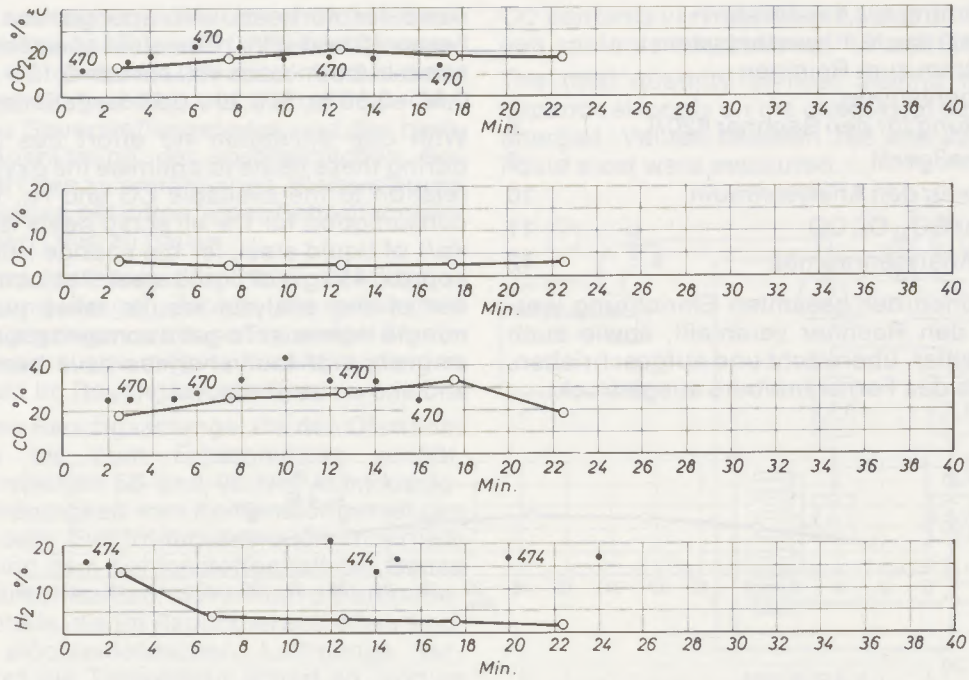


Abb. 8/ Fig. 8

Rauchgasanalysen – Schrottschmelzen, vom zweiten Korb bis zum Einsatz des dritten Korbes

Waste gas analyses – all scrap heats 2<sup>nd</sup> basket to charging of 3<sup>rd</sup> basket

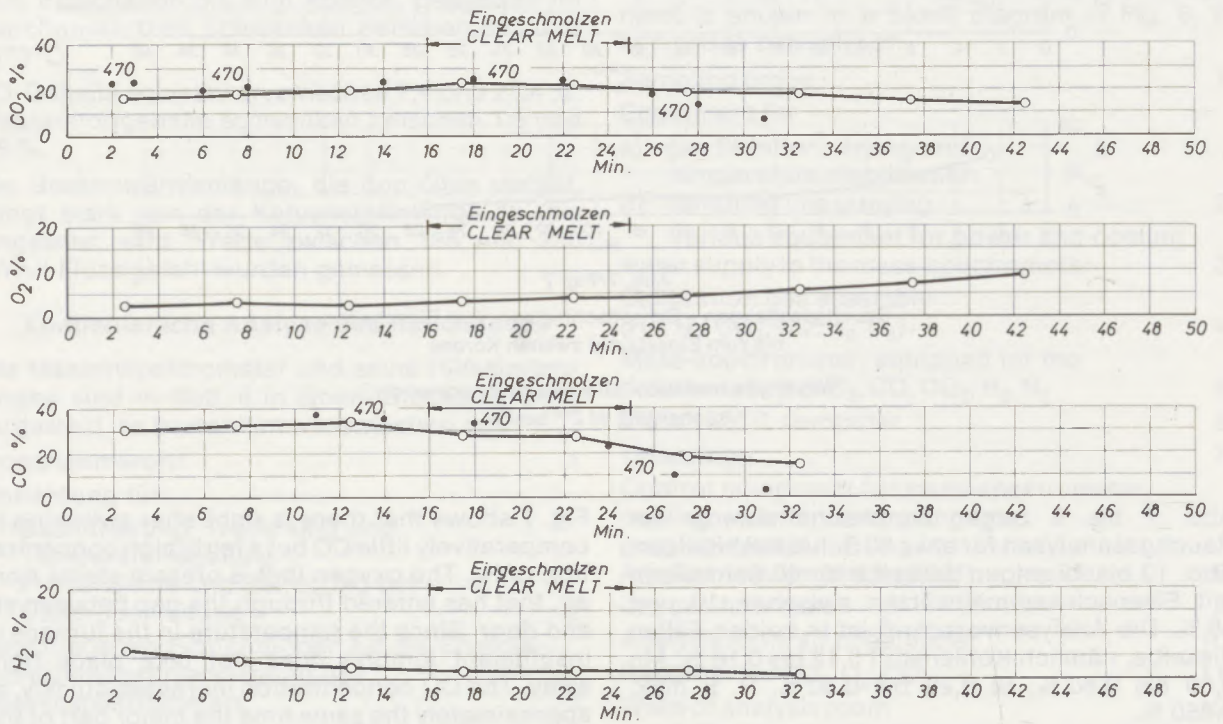


Abb. 9/ Fig. 9

Rauchgasanalysen – Schrottschmelzen, vom Einsatz des dritten Korbes bis zum Einschmelzen – Einschmelzen bis zum Abstich

Waste gas analyses – all scrap heats charging of 3<sup>rd</sup> basket to clear melt – clear melt to tap

45 kg/t Flüssigstahl. Die Analysenergebnisse werden in Abständen von 1,25 Minuten ausgedruckt. Um ein etwas klareres Bild zu bekommen, ist der Durchschnitt von jeweils vier Analysen gebildet und als ein Punkt dargestellt worden.

Abb. 7 zeigt, daß unmittelbar nach dem Einschalten verhältnismäßig wenig CO, aber eine ziemlich hohe Konzentration von H<sub>2</sub> vorliegt. Der Sauerstoff, der vorhanden ist, stammt aus der Luft, die durch den Spalt zwischen Schaffplatte und Tür eingezogen worden ist. Da die Temperatur im Ofen ungenügend ist, tritt die Zündung nicht sofort ein. Die CO-Konzentration nimmt rasch zu, ungefähr gleichzeitig wird der größere Teil des Wasserstoffes ausgetrieben und Sauerstoffmangel tritt ein.

Schmelze Nr. 470 ist für sich allein dargestellt und unterscheidet sich wesentlich von den anderen Schmelzen. In diesem Fall wurde die maximale Sauerstoffmenge, die durch zwei Lanzen durchfließen kann, angewendet. Die Konzentration von CO<sub>2</sub> steigt entsprechend der Verfügbarkeit von CO, aber es tritt immer noch kein Sauerstoffüberschuß ein und gegen Ende des Einschmelzens des ersten Korbes sind noch etwa 15 % CO im Rauchgas.

Abb. 8 ist ähnlich wie Abb. 7. Der anfängliche Sauerstoffgehalt ist jedoch niedriger, weil die Zündung früher stattfindet, entsprechend ist der anfängliche CO<sub>2</sub>-Gehalt etwas höher als beim ersten Korb. Auch Wasserstoff zeigt anfänglich etwas höhere Werte, weil der Ofen wärmer ist als beim Einsatz des ersten Korbes. Schmelze Nr. 474, die getrennt gezeigt ist, hatte einen lecken Deckelring, daher der hohe Wasserstoffgehalt.

increases corresponding to the availability of CO but there is still no excess of oxygen, and towards the end of the melting down of the first basket there is still approx. 15 % CO in the fumes.

Fig. 8 is somewhat similar to Fig. 7. The initial oxygen content is however lower because ignition takes place earlier, correspondingly the initial CO<sub>2</sub> content is a little higher than with the first basket. Also hydrogen shows initially somewhat higher values because the furnace is hotter than at the time of charging the first basket. Heat No. 474 which is shown individually had a leaking roof ring, hence the high hydrogen content.

Fig. 9 shows that the furnace is still hotter. Less oxygen right from power-on, higher CO values because there is already more of a liquid bath and a seemingly lower H<sub>2</sub> concentration which come about because the hydrogen is diluted by the higher CO concentration. The increase of the oxygen concentration after clear melt shows that the melters leave the working door open for prolonged times. Fig. 10 clearly shows the effect of the anthracite addition. Compared with Fig. 7 higher CO concentrations after ignition has taken place. The graph for hydrogen has been omitted, as concentrations were less than 3 % because the sponge iron is completely dry and also because of the dilution by CO.

The curves in Figs. 11 and 12 correspond roughly to those in Figs. 8 and 9. Figs. 13 and 14 show gas analyses for 50 % sponge iron heats, the most important factor is that we failed to lower the ratio of CO : CO<sub>2</sub> which taken as an average from power-on to clear melt is 2,8. (It stands to reason that the Fe content of the slag is unusually low, as

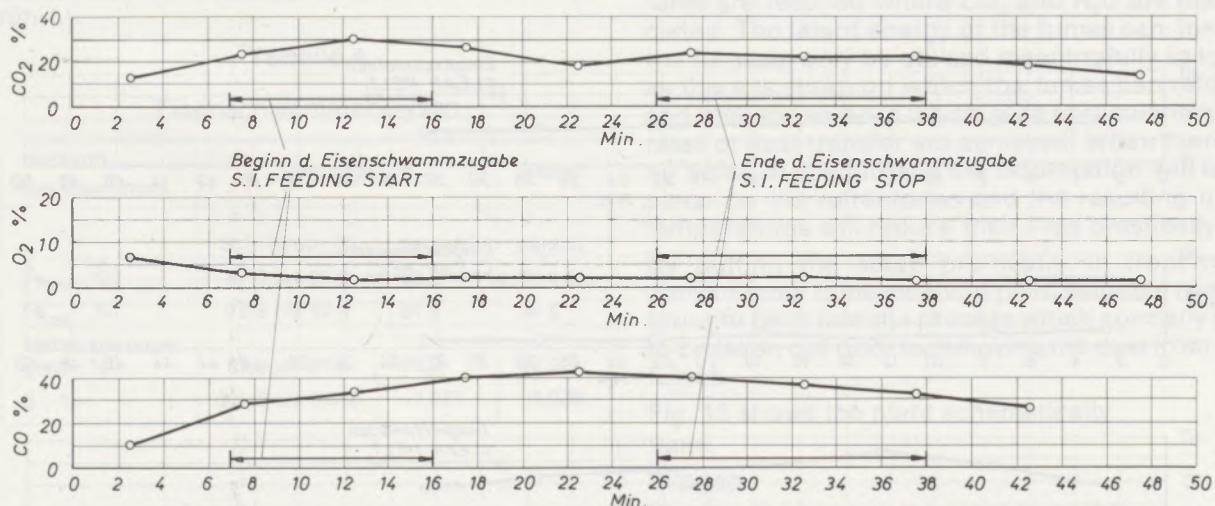


Abb. 10/Fig. 10

Rauchgasanalysen – Eisenschwamm-schmelzen, vom Einschalten bis zum Beginn der Zugabe von Eisenschwamm – bis zum Ende der Eisenschwammzugabe – bis zum Abschalten für den Einsatz des zweiten Korbes

Waste gas analyses – sponge iron heats power-on to start feeding sponge iron – to stop feeding sponge iron – to power-off for charging of 2<sup>nd</sup> basket

Abb. 9 zeigt, daß der Ofen noch wärmer geworden ist – weniger Sauerstoff unmittelbar nach dem Einschalten, höhere CO-Werte, weil bereits mehr flüssiges Bad vorhanden ist, und eine scheinbar niedrigere H<sub>2</sub>-Konzentration, die dadurch zustande kommt, daß der Wasserstoff durch die höhere CO-Konzentration verdünnt wird. Die Zunahme der Sauerstoffkonzentration nach dem Einschmelzen zeigt, daß die Schmelzer die Arbeitstür während längerer Zeit offenlassen. Abb. 10 zeigt deutlich den Einfluß des Anthrazitzusatzes und im Vergleich zu Abb. 7 höhere CO-Konzentration, nachdem die Zündung stattgefunden hat. Das Schaubild für Wasserstoff ist ausgelassen worden, weil die Konzentrationen unter 3 % waren. Dies tritt wegen der Verdünnung durch CO, da der Eisenschwamm völlig trocken ist, ein.

Die Kurven in Abb. 11 und 12 entsprechen etwa denen in Abb. 8 und 9. Abb. 13 und 14 zeigen Rauchgasanalysen für 50 % Eisenschwamm-schmelzen. Der wichtigste Umstand ist, daß es nicht gelungen ist, das Verhältnis von CO:CO<sub>2</sub>, welches als Durchschnitt vom Einschalten bis zum beendeten Einschmelzen gerechnet 2,8 ist, zu senken. (Es ist verständlich, daß der Fe-Gehalt der Schlacke ungewöhnlich niedrig ist, wie während der Besprechung des Schmelzausbringens von Eisenschwamm erwähnt wurde, nachdem die Verhältnisse im Ofen leicht reduzierend sind. Anthrazitteilchen, die auf Schlacke fallen, tragen zu diesem Phänomen bei.) Versuche, um festzustellen, ob man die Flammentemperatur senken und mehr CO zu CO<sub>2</sub> verbrennen kann, indem man einen Teil des Sauerstoffs durch Preßluft ersetzt, ohne einen Abfall der Einschmelzleistung zu bekommen, müssen noch durchgeführt werden.

mentioned when discussing the melting yield of the sponge iron, since conditions in the furnace are slightly reducing. Anthracite particles that drop on the slag will contribute to this phenomenon.) Trials still have to be carried out to establish whether one can lower the flametemperature and burn more CO to CO<sub>2</sub> by replacing some of the oxygen with compressed air without a drop in the melting rate.

Performance figures of 50 % sponge iron heats made during the last 3 months did not differ materially from the ones given in Tab. 1 with the exception of the melting yield, which has improved from 86,5 % to 88,1 %. The reason for this is that the quality of the sponge iron as well as its consistency has improved. With two different types of iron ore we obtain values as shown below. (For easy reference the analysis reported elsewhere (2) is also shown.)

**Table 4**  
Sponge Iron Analyses

Source of iron ore	Postmasburg		Sishen
	Ref (2)	Present	Present
Fe <sub>tot</sub> %	87,5–90,0	88,5	91,1
Fe <sub>met</sub> %	78,6–82,6	81,6	84,6
Degree of met. %	89,9–91,8	92,2	92,9
S %	0,040–0,030	0,031	0,026

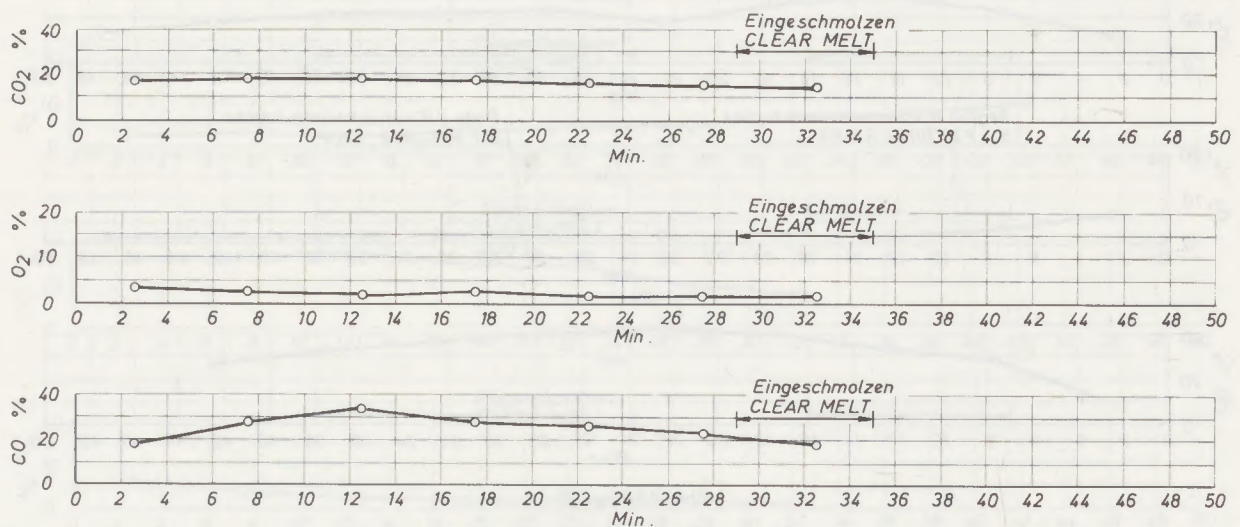


Abb. 11/Fig. 11

Rauchgasanalysen – Eisenschwamm-schmelzen, vom Einschalten nach dem Einsatz des zweiten Korbes bis zum beendeten Einschmelzen

Waste gas analyses – sponge iron heats from power-on after charging 2<sup>nd</sup> basket to clear melt



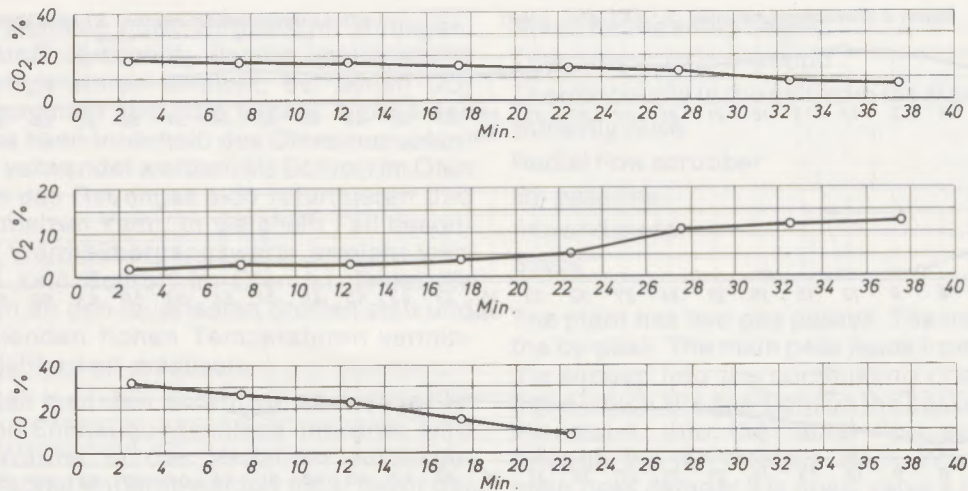


Abb. 12/ Fig. 12  
 Rauchgasanalysen – Eisenschwamm-schmelzen,  
 vom Einschmelzen bis zum Abstich  
 Waste gas analyses – sponge iron  
 heats from clear melt to tap

Leistungszahlen von 50 % Eisenschwamm-schmelzen, die während der letzten drei Monate gemacht wurden, unterschieden sich nicht wesentlich von den in Tabelle 1 gegebenen Werten, mit Ausnahme des Schmelzausbringens, das sich von 86,5 auf 88,1 % verbessert hat. Der Grund dafür ist, daß sich die Qualität des Eisenschwammes sowie seine Gleichmäßigkeit verbessert haben. Mit zwei verschiedenen Arten von Eisenerz erhält man die unten angegebenen Werte. (Um den Vergleich zu erleichtern, ist auch die Analyse, die an anderer Stelle (2) mitgeteilt wurde, angeführt.)

Tabelle 4

Eisenschwammanalysen

Herkunft des Eisenerzes	Postmasburg		Sishen
	Schrifttum (2)	derzeit	derzeit
Fe <sub>ges</sub> %	87,5 bis 90,0	88,5	91,1
Fe <sub>met</sub> %	78,6 bis 82,6	81,6	84,6
Metallisierungsgrad %	89,9 bis 91,8	92,2	92,9
S %	0,040 bis 0,030	0,031	0,026

Schrottvorwärmung und Entstaubung

Die Entscheidung, den A-Ofen mit einer Schrottvorwärmanlage auszurüsten, welche die gebundene und fühlbare Wärme, die im Rauchgas enthalten ist, ausnützt, wurde getroffen, da klar war, daß es aus folgendem Grund unmöglich sein würde, eine einigermaßen gute Ausnützung dieser Energie innerhalb des Lichtbogenofens zu erreichen: Wenn man CO und H<sub>2</sub>, die innerhalb

Pre-heating of scrap and fume cleaning

The decision to equip our A-furnace with a scrap pre-heating plant which utilises the chemical and sensible heat contained in the fumes was made as it was realised that it would be impossible to achieve a reasonably good utilisation of this energy inside the arc furnace for the following reason: When burning CO and H<sub>2</sub> which are present inside the furnace at a fairly high level of pre-heat, with oxygen theoretical flame temperatures are reached where CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are dissociated. The latent energy of the fumes can, inside the furnace, only be utilised meaningfully as long as there is scrap on which the fumes can reform and melt the scrap in which case particularly high rates of heat transfer are achieved. When there is no scrap in the furnace the reformation will take place on the refractories and the resulting high temperatures will reduce their lives drastically.

By putting the scrap pre-heater in front of a conventional fume cleaning plant valuable heat is brought back into the process which normally has to be taken out prior to removing the dust from the fumes.

Fig. 15 shows the plant schematically

- Vent 1
- Slippap 2
- Damper to separate the plant from the electric arc furnace if this is required 3
- Plate valve 4
- Combustion Chamber 5
- Gasburner for the pre-heating of the Combustion Chamber 6
- Slewing joint formed by a waterseal 7
- Hood with hydraulic lifting and slewing device 8

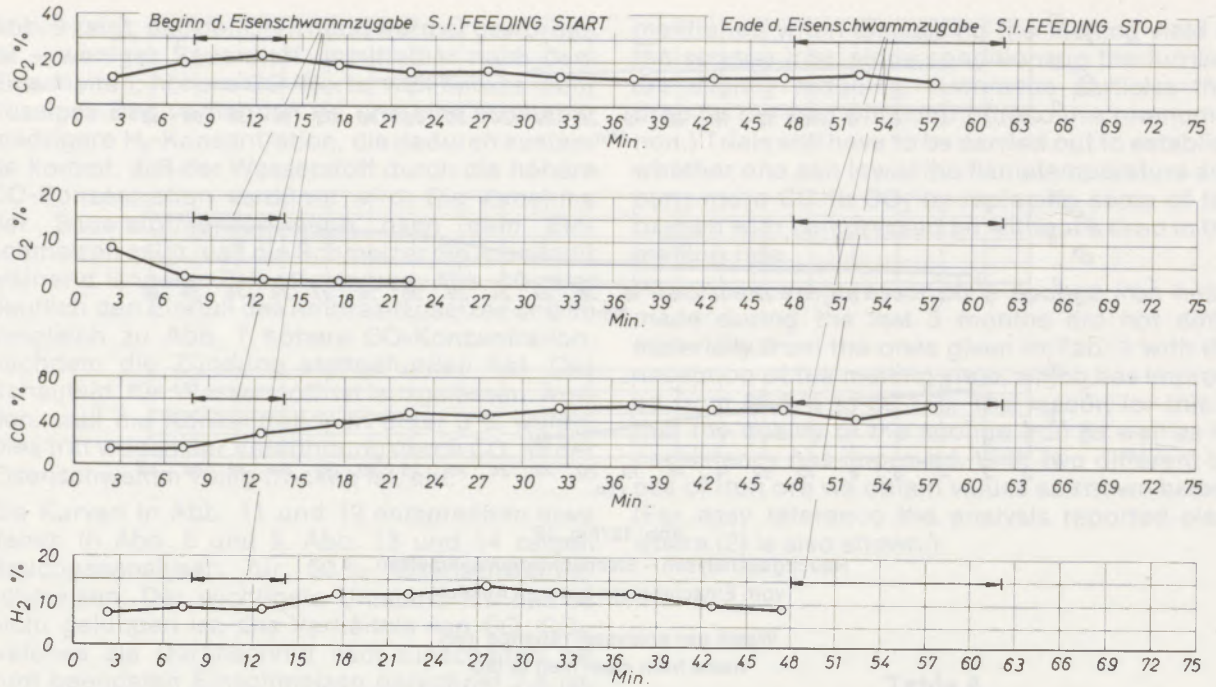


Abb. 13/ Fig. 13

Rauchgasanalysen – 50 % Eisenschwammsschmelzen, vom Einschalten bis zum Ende der Eisenschwammzugabe

Waste gas analyses – 50 % sponge iron heats power-on to stop feeding sponge iron

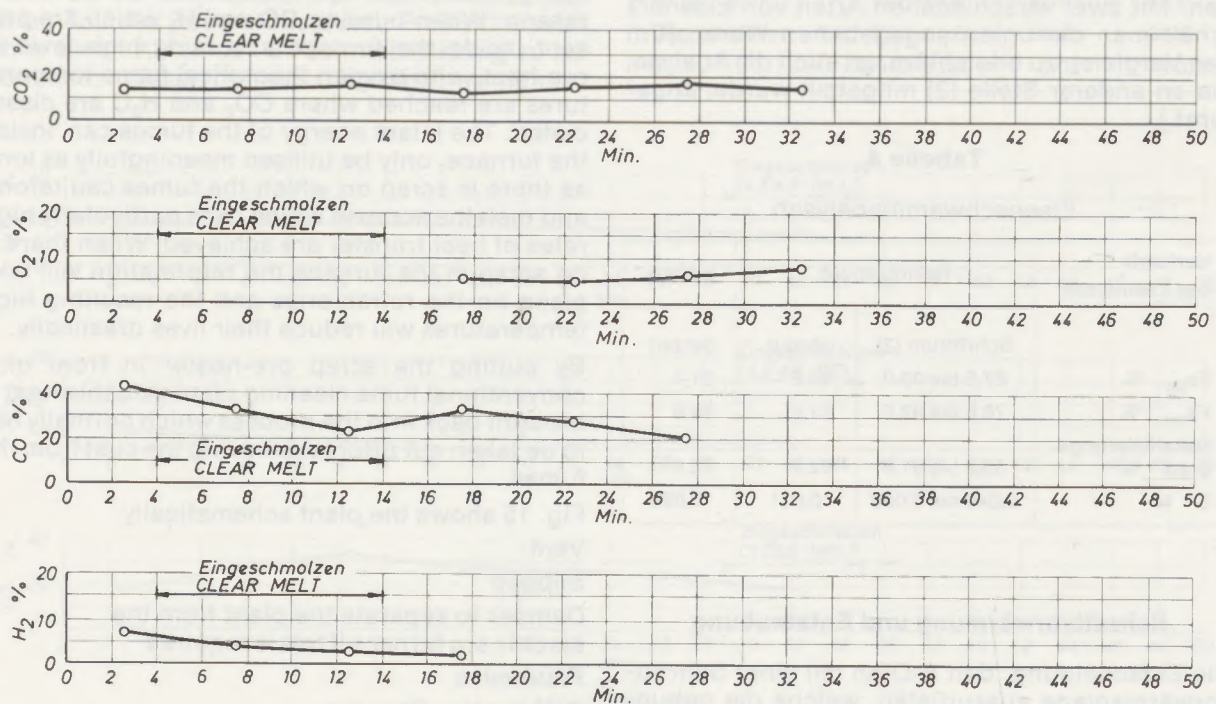


Abb. 14/ Fig. 14

Rauchgasanalysen – 50 % Eisenschwammsschmelzen, Ende der Eisenschwammzugabe bis zum Abstich

Waste gas analyses – 50 % sponge iron heats, stop feeding sponge iron to tap

des Ofens ziemlich hoch vorgewärmt vorliegen, mit Sauerstoff verbrennt, werden rechnerische Flammentemperaturen erreicht, bei denen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gespalten sind. Die latente Wärme des Rauchgases kann innerhalb des Ofens nur solange sinnvoll verwendet werden, als Schrott im Ofen ist, an dem das Rauchgas sich reformieren und diesen schmelzen kann, in welchem Fall besonders hohe Wärmeübergangswerte erreicht werden. Wenn kein Schrott im Ofen ist, findet die Reformation an den feuerfesten Stoffen statt und die entstehenden hohen Temperaturen vermindern ihre Haltbarkeit drastisch.

Dadurch, daß man den Schrottvorwärmer vor einer üblichen Entstaubungsanlage anordnet, wird wertvolle Wärme in das Verfahren zurückgebracht, die sonst entfernt werden muß, bevor der Staub aus dem Rauchgas ausgeschieden wird.

Abb. 15 zeigt die Anlage schematisch:

- Rauchgasstutzen 1
- Trennsplatt 2
- Schieber zum Trennen der Anlage vom Elektrolichtbogenofen, falls dies notwendig ist 3
- Schieber 4
- Verbrennungskammer 5
- Gasbrenner zum Vorwärmen der Verbrennungskammer 6
- Als Wasserverschluß ausgeführtes Drehgelenk 7
- Deckel mit hydraulischer Hebe- und Schwenkvorrichtung 8
- Stand für den Schrottkorb 9
- Thermoelement im Deckel 10
- Thermoelement im Ausgang vom Stand 11
- Klappe 12
- Radialstromwäscher 13
- Umgehungsleitung 14
- Ventilator und Motor 15
- Kamin 16

Die Anlage hat zwei Gaswege: die Hauptleitung und die Umgehungsleitung. Die Hauptleitung führt über den Trennsplatt in die Verbrennungs-

- Stand for the scrap basket 9
- Thermocouple in the hood 10
- Thermocouple in the exit from the stand 11
- Butterfly valve 12
- Radial flow scrubber 13
- By-pass line 14
- Fan and motor 15
- Stack 16

The plant has two gas passes. The main pass and the by-pass. The main pass leads from the vent via the slippgap into the combustion chamber to the hood which sits gas-tight on the basket which is in the stand, into the radial flow scrubber and through the fan into the stack. When using the main pass damper 3 is open, valve 4 is closed and butterfly 12 is open.

When there is, for operational reasons no basket in the pre-heating stand or if the main pass cannot be used for any other reason, the fumes are taken via the by-pass where damper 3 and plate valve 4 are open and butterfly 12 is closed.

All movements of the individual parts of the plant which are possible are interlocked in order to preclude operational errors. The plant is made safe by suitable devices like thermocouples, indication of gas shortage, indication of failure of the pilot flame in the gas burner etc., furthermore explosion discs are provided at suitable points. There are manholes in the combustion chamber and in the by-pass.

Before starting up, the combustion chamber is pre-heated by means of the gas burner to a temperature of about 600° C to ensure that any gas mixture that can burn will in fact be ignited in the combustion chamber. Although this is not economically the optimum, considerable excess air is entrained through the slippgap to ensure that no explosive mixture leaves the combustion chamber. The draught in the furnace is controlled by varying the throat in the radial flow scrubber. A device for automatic draught-control is provided.

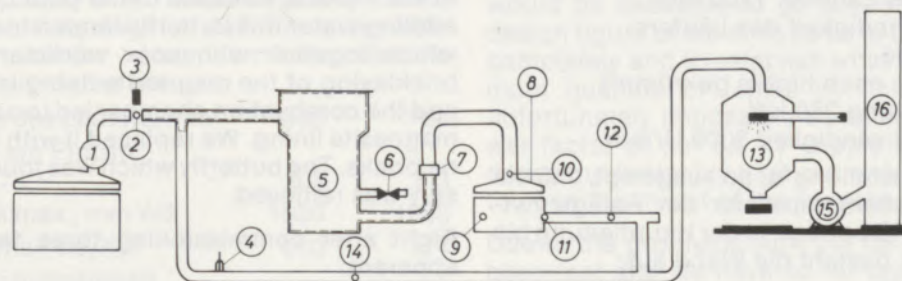


Abb. 15/ Fig. 15

Schrottvorwärmer und Entstaubungsanlage  
(nicht maßstäblich)

Scrap preheater and fume cleaning plant  
(not to scale)

kammer zum Deckel, der gasdicht auf dem Korb aufsitzt, welcher sich im Stand befindet, in den Radialstromwäscher und durch den Ventilator in den Kamin. Wenn die Hauptleitung verwendet wird, ist Schieber 3 offen, Schieber 4 ist geschlossen und Klappe 12 ist offen.

Wenn aus betrieblichen Gründen kein Korb im Vorwärmstand ist oder die Hauptleitung aus irgendwelchen anderen Gründen nicht benützt werden kann, wird das Rauchgas über die Umgehungsleitung geführt, wobei die Schieber 3 und 4 offen sind und die Klappe 12 geschlossen ist.

Alle Bewegungen der Einzelteile der Anlage, die möglich sind, sind gegeneinander verriegelt, um Bedienungsfehler auszuschließen. Die Anlage ist durch entsprechende Vorrichtungen, wie Thermosteuelemente, Anzeige von Gasmangel, Anzeige des Verlöschens der Wächterflamme im Gasbrenner usw., sicher gemacht, weiters sind an geeigneten Stellen Explosionsscheiben vorgesehen. In der Verbrennungskammer und in der Umgehungsleitung befinden sich Mannlöcher.

Vor Inbetriebnahme wird die Verbrennungskammer mit Hilfe des Gasbrenners auf eine Temperatur von ungefähr 600 °C vorgewärmt, um sicherzustellen, daß jegliche Gasmischung, die brennen kann, auch tatsächlich in der Verbrennungskammer gezündet wird. Obwohl dies nicht das wirtschaftliche Optimum ist, wird ein beträchtlicher Luftüberschuß durch den Trennspalt eingesaugt, um sicherzustellen, daß keine explosive Mischung aus der Verbrennungskammer austritt. Der Zug im Ofen wird durch Veränderung der Kehle im Radialstromwäscher gesteuert. Eine Vorrichtung für automatische Steuerung des Zuges ist vorgesehen.

Die Anlage ist für den Betrieb auf 1800 m Seehöhe ausgelegt. Maximale Kapazität des Radialstromwäschers 14.400 m<sup>3</sup> per Stunde NTP (Normale Temperatur und Druck).

Rohgaseintrittstemperatur 20 bis 250 °C, zulässige Spitzen bis 1400 °C.

Ventilator:

Gasvolumen beim Eintritt: 8,3 m<sup>3</sup>/s bei 44 °C

Gesamtdruck: max. 1860 mm WS

Leistungsaufnahme: 197 kW

Durchmesser des Läufers: 1280 mm

Umfangsgeschwindigkeit des Läufers:

198 m je Sekunde

Läuferschaukeln: nach hinten gekrümmt

Motor: Nennleistung 250 kW,

synchrone Geschwindigkeit 3000 U/min.

Die feuerfeste Zustellung ist so ausgelegt, daß die rechnerische Außentemperatur der Anlage zwischen 80 und 90 °C beträgt. In der Hauptleitung bis zum Drehgelenk besteht die Wand aus:

124 mm Magnesit

124 mm Schamotte (42/44 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

90 mm Isolierstein (Raumgewicht 0,5 g/cm<sup>3</sup>)

12 mm „Cerafelt“

Die Wand der Verbrennungskammer weicht von diesem Aufbau ab und hat eine 250 mm dicke

The plant is laid out for operation at 1800 m above sea level. Maximum capacity of the radial flow scrubber, 14.400 m<sup>3</sup> per hour NTP.

Crude gas entry temperature 20–250 °C, permissible peaks up to 1400 °C.

Fan:

Gas Volume at inlet: 8,3 m<sup>3</sup>/s at 44 °C

Total pressure: max. 1860 mm WG

Power absorbed: 197 kW

Diameter of impeller: 1280 mm

Peripheral speed of impeller:

198 m per second

Impeller blades: backward curved

Motor: rated output 250 kW,

synchronous speed 3000 rpm.

The refractory lining is designed in such a way that the theoretical outer surface temperature of the plant is between 80 and 90 °C. In the main pass up to the slewing joint the wall consists of:

124 mm Magnesite

124 mm Alumina brick (42/44 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

90 mm insulating brick (bulk density 0,5 g/cm<sup>3</sup>)

12 mm Cerafelt

The wall of the combustion chamber differs from this in that it has a 250 mm magnesite lining. The extent of the magnesite lining is indicated by the dotted lines on the schematic drawing.

The entire by-pass with the exception of the first 675 mm below the T piece and the main pass from the slewing joint to the hood consist of:

115 mm Alumina brick (42/44 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

115 mm insulating fire brick

(bulk density 0,6 – 0,8 g/cm<sup>3</sup>)

115 mm insulating brick (bulk density 0,5 g/cm<sup>3</sup>)

6 mm Cerafelt

The hood is lined with a refractory ramming material.

Originally there was a water cooled butterfly valve in the T piece. Because of the poor quality of our cooling water this butterfly tended to spring leaks which together with poor workmanship in the bricklaying of the magnesite lining in the T piece and the combustion chamber led to a failure of the magnesite lining. We replaced it with 85 % Alumina bricks. The butterfly which was found unnecessary was removed.

Right after commissioning three facts became apparent:

1. The fan was very sensitive in respect of deposits because of the fairly high peripheral speed of the impeller of 198 m per second which immediately led to strong vibrations and it was necessary frequently to clean the impeller

Magnesitauskleidung. Das Ausmaß der Magnesitauskleidung ist durch die punktierten Linien in der schematischen Darstellung angedeutet.

Die gesamte Umgehungsleitung mit Ausnahme der ersten 675 mm unter dem T-Stück und die Hauptleitung vom Drehgelenk bis zum Deckel bestehen aus:

115 mm Schamotte (42/44 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

115 mm Isolierstein

(Raumgewicht 0,6 bis 0,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ )

115 mm Isolierstein (Raumgewicht 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ )

6 mm „Cerafelt“

Der Deckel ist mit einer feuerfesten Stampfmasse ausgekleidet.

Ursprünglich war eine wassergekühlte Klappe im T-Stück. Wegen der schlechten Qualität des Kühlwassers neigte diese Klappe dazu, leck zu werden, was zusammen mit der schlechten Ausführung der Magnesitzustellung im T-Stück und der Verbrennungskammer zu einem Versagen der Magnesitzustellung führte. Diese wurden durch 85prozentige Tonerdesteine ersetzt. Die Klappe, die sich als überflüssig erwies, wurde entfernt.

Unmittelbar nach der Inbetriebnahme wurden drei Tatsachen klar:

1. Der Ventilator war wegen der ziemlich hohen Umfangsgeschwindigkeit des Läufers von 198 m pro Sekunde, die sofort zu starken Vibrationen führte, bezüglich Ablagerungen sehr empfindlich, und es war häufig nötig, den Läufer zu reinigen, was wegen der nach hinten gekrümmten Schaufeln selbst bei Verwendung einer Hochdruck-Wasserkanone schwierig war.
2. Der Entstaubungsgrad war für alle Betriebsbedingungen „zu gut“, d. h. die Fahne war immer völlig weiß, was leicht verständlich ist, wenn man den hohen Differenzdruck bedenkt.
3. Die Anlage war anscheinend für eine zu geringe Kapazität ausgelegt und konnte nicht immer die gesamte Rauchgasmenge plus der eingesaugten Luftmenge durchsetzen.

Nachdem eine annehmbare Verfügbarkeit mit diesem Ventilator nicht zu erreichen war, sowie wegen der vorliegenden räumlichen Verhältnisse wurde dieser durch einen zweistufigen Ventilator ersetzt, der so ausgelegt ist, daß man einen 930- oder 794-mm-Läufer verwenden kann, der die folgenden Hauptdaten hat:

Durchmesser des Läufers, mm	930	794
Gasvolumen am Eintritt, $\text{m}^3/\text{s}$ bei 44 °C	8,3	8,3
Gesamtdruck max., mm WS	1650	1200
Leistungsaufnahme, KW	210	174
Umfangsgeschwindigkeit des Läufers, m/s	144	123
Läuferschaukeln	gerade	gerade

Der Ventilator war ursprünglich mit Ölnebel geschmierten Lagern geliefert worden, die wegen Mangels an Schmiering praktisch sofort versag-

which was particularly difficult because of the curved blades even when using a high pressure water gun.

2. The degree of dust removal was for all operating conditions "too good", i. e. the plume was always completely white which is easy to understand bearing in mind the high differential pressure.
3. The plant was apparently designed for too low a capacity and could not always handle the total quantity of fumes plus entrained air.

Since a reasonable availability could not be achieved with that fan and because of site conditions it was replaced by a two-stage fan which is laid out in such a way that a 930 or a 794 mm impeller can be used and has the following main data:

Diameter of impeller, mm	930	794
Gas volume at inlet, $\text{m}^3/\text{s}$ at 44 °C	8,3	8,3
Total pressure, max, mm WG	1650	1200
Power absorbed, kW	210	174
Peripheral speed of impeller, m/s	144	123
Impeller blades	straight	straight

The fan was originally supplied with oil mist lubricated bearings which virtually failed immediately because of lack of lubrication. Grease packed roller bearings appear to be satisfactory. We are using the 930 mm impeller and indications are that the problem of excessive vibrations has been overcome. The degree of dust-removal is no different from the one achieved previously, and it has been confirmed that the fan cannot handle the entire volume of fumes. The answer to this is to make the slipgap narrower and thus to entrain less air. This we are going to do after we have installed a probe at the exit from the preheater stand so as to analyse the fumes continuously and to see how far we can go without incurring a risk of explosions. There should be quite some margin since the calculation referred to later on shows an oxygen content of about 13 % in the gas that enters the preheater stand. In the short term it would be desirable to go beyond the maximum design figure of 8,3  $\text{m}^3/\text{s}$  so as to clear the furnace completely and to establish what the actual maximum quantity of fumes is. This is at present unfortunately impossible because of the low power-factor of our 6,6 kV supply since the motor draws inadmissably high currents when one tries to open the throat of the scrubber.

Due to the problems with the fan much time has been lost and we have so far only preheated 12 baskets. Because of the many random influences on the power and time used for melting down it is not yet possible to make a reasonable comparison between preheated and other heats. Despite the fact that we have so far only equipped one basket with a brick lining, which means that the preheater

ten. Mit Fett gepackte Rollenlager scheinen befriedigend zu sein. Verwendet man den 930-mm-Läufer, so scheint es, daß das Problem der übermäßigen Vibrationen gelöst ist. Der Entstaubungsgrad unterscheidet sich nicht von dem vorher erreichten, und es ist bestätigt worden, daß der Ventilator nicht das gesamte Rauchgasvolumen durchsetzen kann. Die Gegenmaßnahme ist, den Trennspalt enger zu machen und dadurch weniger Luft einzusaugen. Man beabsichtigt dies zu tun, nachdem man ein Probenahmerohr am Austritt des Vorwärmerstandes eingebaut hat, so daß man das Rauchgas kontinuierlich analysieren und sehen kann, wie weit dies, ohne ein Explosionsrisiko einzugehen, möglich ist. Hier sollten beträchtliche Möglichkeiten bestehen, weil eine Rechnung, auf die später Bezug genommen werden wird, ergibt, daß der Sauerstoffgehalt im Gas, das in den Vorwärmerstand eintritt, ungefähr 13 % beträgt. Kurzfristig wäre es wünschenswert, über die maximale Auslegungszahl von 8,3 m<sup>3</sup>/s hinauszugehen, um den Ofen völlig abzusaugen und festzustellen, was die tatsächliche maximale Rauchgasmenge ist. Dies ist zur Zeit bedauerlicherweise wegen des niedrigen Leistungsfaktors des 6,6-kV-Netzes unmöglich, nachdem der Motor unzulässig hohe Ströme zieht, wenn man versucht, die Kehle des Wäschers zu öffnen.

Wegen der Probleme mit dem Ventilator ist viel Zeit verlorengegangen, und es wurden bisher nur 12 Körbe vorgewärmt. Auf Grund der vielen zufälligen Einflüsse auf Strom und Zeitverbrauch für das Einschmelzen ist es noch nicht möglich, einen vernünftigen Vergleich zwischen vorgewärmten und anderen Schmelzen zu ziehen. Trotz des Umstandes, daß man bisher nur einen Korb mit einer feuerfesten Zustellung versehen hat, was bedeutet, daß der Vorwärmer eine gewisse Menge seiner Speicherwärme verliert, während dieser Korb wieder gefüllt wird, kann man eine ermutigende Tatsache berichten.

Das feuerfeste Material im Vorwärmer erreicht verhältnismäßig schnell einen Gleichgewichtszustand. Nachdem dies geschehen ist, bleiben die Temperaturen des Rauchgases, das in den Vorwärmer eintritt und ihn verläßt, während mindestens einer Stunde je Schmelze, ziemlich gleichmäßig bei ungefähr 700 bzw. 200° C. Diese Verhältnisse herrschen während der Zeit vom Einschalten bis zum beendeten Einschmelzen und während des Beginns der Frischzeit vor. Es wurde weiterhin festgestellt, daß der Ventilator bei höchstmöglichem Motorstrom 17.900 Nm<sup>3</sup>/h Rauchgas zieht. Weil man wegen der eingesaugten Luft die genaue Rauchgasanalyse nicht kennt, war man nur in der Lage, eine Näherungsrechnung für die Wärme, die im Schrott zurückbehalten wird, zu machen. Um konservativ zu sein, hat man die Rechnung lediglich auf die Wärme bezogen, die aus dem Ofen während einer Stunde austritt, anstatt der Zeit vom Einschalten bis zum Abstich. Wenn man für den Vorwärmerstand einen Wärmeverlust von 3 % des gesamten Wärmeein-

loses some of its stored heat while this basket is being reloaded, we can report an encouraging fact.

The refractories in the preheater reach a condition of thermal steady state fairly quickly. Once this has happened the temperatures of the fumes entering and leaving the preheater stand remain steady at about 700 and 200° C respectively for at least one hour during a heat. This condition prevails for the time from power-on to clear melt and for the beginning of the refining time. We have further established that the fan draws at maximum possible motor current 17.900 Nm<sup>3</sup>/h of fumes. Since one does not know the exact analysis of the fumes because of the entrained air we have only been able to carry out an approximative calculation of the heat retained in the scrap. To be conservative we have based our calculation on the heat released from the furnace during one hour instead of the time from power-on to tap. Allowing for a thermal loss of 3 % of the total heat input to the preheater stand – a figure of 5,7 % has been reported elsewhere for an inner surface temperature of the basket of 1000° C (9) while we have probably less than 500° C – we arrive at a heat content of the 26 t of scrap that is in the basket of 3800 kWh or 79 kWh/t of liquid steel for a heat of 48 t. Some of this heat will obviously be lost while transferring the basket from the preheater stand to the furnace, but a worthwhile saving of electrical energy and consequential to this time, electrodes and refractories should come about in particular once we capture all fumes and have all baskets in circulation.

The author would like to express his thanks to the chairman of Dunswart Iron and Steel Works, Ltd. for permission to give this paper, to Mr. R. Monteverdi for supervising numerous heats and for compiling the operating data and to Mr. E. Klein for many valuable discussions.

Der Verfasser möchte seinen Dank aussprechen dem Aufsichtsratsvorsitzenden von Dunswart Iron and Steel Works für die Bewilligung, diesen Vortrag zu halten, Herrn R. Monteverdi für die Überwachung zahlreicher Schmelzen und für das Zusammenstellen der Betriebsdaten sowie Herrn E. Klein für viele wertvolle Diskussionen.

bringen in den Vorwärmer rechnet, eine Zahl von 5,7 % ist an anderer Stelle genannt worden, wobei die Innenwandtemperatur des Korbes  $1000^{\circ}\text{C}$  war, während man vermutlich weniger als  $500^{\circ}\text{C}$  hat (9), so kommt man zu einem Wärmeinhalt von 3800 kWh für die 26 Tonnen Schrott, die in dem Korb sind, oder 79 kWh je Tonne Flüssigstahl für eine Schmelze von 48 Tonnen. Ein Teil dieser

Wärme wird klarerweise verlorengehen, während der Korb vom Vorwärmstand zum Ofen gebracht wird, es sollte jedoch eine beträchtliche Ersparnis an elektrischer Energie und als Folge davon an Zeit, Elektroden und feuerfesten Stoffen eintreten, besonders wenn man einmal das gesamte Rauchgasvolumen einbringt und alle Körbe im Umlauf hat.

### Zusammenfassung

Gründe für den Einsatz von Eisenschwamm in Elektro-Lichtbogenöfen und grobe Schätzkosten für die Erzeugung von Eisenschwamm werden angegeben. Die Dunswart-Verfahrenstechnik, Eisenschwamm, festen Brennstoff und gebrannten Kalk kontinuierlich einzusetzen, wobei CO und  $\text{H}_2$  mit Sauerstoff verbrannt werden und ein Massenspektrometer zur Steuerung der Verbrennung verwendet wird, ist bisher für die Verarbeitung von 92.000 Tonnen Eisenschwamm in Mengen von 10 bis 50 % des Einsatzes zu Stählen mit Kohlenstoffgehalten zwischen 0,10 und 0,80 % angewendet worden.

Diese Verfahrenstechnik führt zu guten Feuerfesthaltbarkeiten. Die Einschmelzleistungen sind beträchtlich höher als die, welche für das übliche Verfahren kennzeichnend sind. Das Feinen findet im wesentlichen während des Einschmelzens statt, die Zeiten vom Einschalten bis zum Abstich sind daher verhältnismäßig kurz.

Bei Schmelzversuchen, die 1969 unter Anwendung der Dunswart-Verfahrenstechnik ausgeführt wurden, wurde kontinuierliche Analyse von Rauchgas angewendet und der Gesamtwärme-

verlust im Rauchgas berechnet. Im Anschluß daran wurde der A-Ofen bei Dunswart mit einem Massenspektrometer und einem Rechner ausgestattet. Ein Schrottvorwärmer, der ausschließlich auf der Basis der Ausnützung des Wärmeinhaltes des Rauchgases arbeitet, wurde gebaut.

Kontinuierliche Analyse des Rauchgases hat gezeigt, daß es unmöglich ist, innerhalb des Ofens vollständige Verbrennung zu erzielen. Für 50 % Eisenschwammsschmelzen ist das Verhältnis von CO zu  $\text{CO}_2$  vom Einschalten bis zum Einschmelzen im Durchschnitt 2,8.

Wegen seiner Empfindlichkeit bezüglich Ablagerungen war es notwendig, den ursprünglichen Ventilator der Schrottvorwärm-Entstaubungsanlage durch einen Ventilator mit einer geringeren Umfangsgeschwindigkeit des Läufers zu ersetzen. Mangels ungenügender Betriebsdaten ist es noch nicht möglich, einen vernünftigen Vergleich zwischen vorgewärmten und anderen Schmelzen zu machen. Die Wärme, die durch den Schrott aufgenommen wird, wurde mit 3800 kWh oder 79 kWh je Tonne Flüssigstahl errechnet.

### Summary

Reasons for charging sponge iron in electric arc furnaces and indications for the production cost of sponge iron are given.

Dunswart's technology to charge continuously sponge iron, solid fuel, and lime, burning the CO and  $\text{H}_2$  with oxygen, using a mass-spectrometer for combustion control, has so far been used to process 92.000 t of sponge iron in quantities from 10 to 50 % of the input into steels containing between 0,10 and 0,80 carbon.

This technology is conducive to good refractory lives. Melting rates are considerably higher than those representative of conventional practice; refining essentially takes place during melting down hence power-on to tap times are comparatively short.

During melting tests in 1969 applying Dunswart's technology continuous analysis of fumes was used and the total heat loss in the fumes was calculated. Subsequently the A-furnace at Duns-

wart was equipped with a mass-spectrometer and computer. A scrap preheater was built that works exclusively on the basis of utilising the heat content of the fumes.

Continuous analysis of the fumes has shown that it is impossible to achieve complete combustion inside the furnace. For 50 % sponge iron heats the ratio of CO :  $\text{CO}_2$  is 2,8 taken as an average from power-on to clear melt.

Because of its sensitivity in respect of deposits the original fan for the preheating - fume cleaning plant had to be replaced by a fan with lower peripheral speed of the impeller. Due to lack of sufficient operating data a reasonable comparison cannot yet be made between preheated and other heats. The heat absorbed by the scrap has been calculated as 3800 kWh or 79 kWh/t of liquid steel which should yield a worthwhile saving of electric energy, time, electrodes and refractories.

### Résumé

On indique les raisons de l'emploi de l'éponge de fer dans les fours à arc et on donne une évaluation grossière des frais de production de l'éponge de fer. Le procédé Dunswart consiste à utiliser un combustible solide et de la chaux calcinée en continu avec de l'éponge de fer, le CO et l'H<sub>2</sub> étant brûlés avec de l'oxygène, et un spectromètre de masse étant installé pour le réglage de la combustion. Il a été appliqué jusqu'à présent pour la transformation de 92.000 t d'éponge de fer, constituant 10 à 50 % des charges, en aciers à 0,10 à 0,80 % de carbone.

Cette manière de procéder conduit à de bonnes durées de vie du réfractaire. Les rendements d'élaboration sont beaucoup plus élevés que ceux de la méthode classique. L'affinage s'effectue principalement au cours de la fusion et les temps entre la mise à feu et la coulée en poche sont pour cette raison relativement courts.

Au cours d'essais effectués en 1969 avec application du procédé Dunswart, on a utilisé la méthode d'analyse continue des fumées et on a calculé la

perte calorifique totale par les fumées. Le four A de Dunswart a ensuite été équipé d'un spectromètre de masse et d'un calculateur. On a également construit un appareil de préchauffage des riblons fonctionnant avec la chaleur des fumées. L'analyse continue des fumées a montré qu'il était impossible d'assurer une combustion complète à l'intérieur du four. Pour des coulées comportant 50 % d'éponge de fer, le rapport de CO à CO<sub>2</sub> est en moyenne de 2,8 entre la mise à feu et le début de fusion.

En raison de sa sensibilité aux dépôts, il a fallu remplacer le ventilateur de l'installation de dépoussiérage de l'appareil de préchauffage des riblons par un autre ventilateur à plus faible vitesse périphérique du rotor. Par suite du manque de données d'exploitation suffisantes, il n'est pas encore possible de faire une comparaison valable entre les coulées préchauffées et les autres. On a calculé que la quantité de chaleur absorbée par les riblons est de 3800 kWh, soit 79 kWh par tonne d'acier liquide.

### Literaturverzeichnis/References

1. Evans, N. T.: New Zealand Steel Ltd., persönliche Mitteilung, **1975**; personal communication.
2. Schermer, K.: Ironmaking and Steelmaking, **1975**, 2, 188.
3. Schöberl, A., E. Pink, S. Baumgartner: Radex-Rdsch., **1966**, 5, 291.
4. Elsner, E., u. H. Knapp: Studentagung über den Elektro-Lichtbogenofen, 13. bis 14. November **1973**, Liège, Belgien, Association des Ingénieurs Electriciens sortis de l'Institut Electrotechnique, Montefiore, und Comité Belge d'Electrochimie et d'Electrothermie.
5. Ottmar, H., und Mitarbeiter: Internationaler Eisenhütten-technischer Kongreß, Düsseldorf, **1974**. International Iron and Steel Congress, Düsseldorf, **1974**.
6. Elsner, E. A., H. Voss: Internationaler Eisenhütten-technischer Kongreß, Düsseldorf, **1974**.
7. Elsner, E., H. Knapp, u. H. Voss: Stahl u. Eisen, **1975**, 95, 1322.
8. Neumann, F., u. Mitarbeiter: Stahl u. Eisen, **1975**, 95, 16.
9. Schermer, K.: Dissertation, Montanistische Hochschule Leoben, Österreich, Oktober **1969**. Doctoral Dissertation, Montanistische Hochschule Leoben, Austria, October **1969**.



DK 669.154.4 : 666.76

# Auswahlkriterien und Betriebsverhalten von feuerfesten Baustoffen für Vakuumanlagen \*

Ch. Knoche und M. Koltermann, Dortmund

Feuerfeste Baustoffe in Stahlgasungsanlagen 1955–1975. Klassifikation von basischen feuerfesten Baustoffen. Untersuchung von Magnesit-Chrom-Steinen im Labor. Hydratationserscheinungen und Druckfließversuche. Abnahme nach Stichprobenplänen. Betriebserfahrungen. Konstruktionsfragen und Zustellung bei Verwendung verschiedener feuerfester Baustoffe. Betriebsverhalten von feuerfesten Stoffen in verschiedenen Bereichen von Vakuumanlagen. Neue Entwicklungen. Verwendung von SiC und Korund im Legierungsstützen. Schlackenprobleme. Zusatz von Tonerdeträgern zur Schlackenbeeinflussung.

Refractories in vacuum degassing units 1955–1975. Classification of basic refractories. Laboratory investigation of chromium-magnesite refractories. Hydration and creep of chrome-magnesite-bricks. Acceptance test for vacuum degassing refractories. Plant experience. Lining and construction with various refractories. Wear resistance of refractories in various parts of vacuum degassing units. New developments using SiC and high quality corundum materials in special parts of the vessel. Slag problems. Use of alumina materials as addition to slags in vacuum units.

Emploi des réfractaires dans les installations de dégazage de l'acier de 1955 à 1975. Classification des réfractaires basiques; étude au laboratoire des réfractaires de magnésie-chrome. Phénomènes d'hydratation et essais de fluage sous compression. Prélèvement d'échantillons au hasard; expérience d'exploitation. Problèmes de tracé et de revêtement avec emploi de différents réfractaires. Comportement en service des réfractaires dans diverses zones des installations sous vide. Nouvelles réalisations. Emploi de SiC et de corindon dans la goulotte d'addition d'éléments d'alliage. Problèmes de scories. Addition d'agents contenant de l'alumine pour le réglage de la composition des scories.

## 1. Einleitung

Die Vakuummetallurgie ist seit Jahren als fester Bestandteil im metallurgischen Verfahrensablauf integriert. Die feuerfeste Zustellung der Vakuumanlage ist von entscheidender Bedeutung für die Betriebsbereitschaft und Wirtschaftlichkeit. Folgende Themen werden in dieser Arbeit behandelt: Erste Entwicklungsarbeiten auf dem Feuerfestgebiet für die Vakuummetallurgie.

Möglichkeiten der Klassifikation basischer feuerfester Steine unter besonderer Berücksichtigung der Magnesitchromsteine.

Untersuchung, Prüfung und Beurteilung feuerfester Baustoffe für Vakuumanlagen im Laboratorium.

Stand der Zustelltechnik.

Betriebsverhalten feuerfester Baustoffe und Vorschläge zur Haltbarkeitssteigerung in einzelnen Gefäßbereichen.

Haltbarkeitssteigerungen durch Beeinflussung aggressiver Schlacken mit Hilfe von Tonerdeträgern.

Es werden vor allem Probleme der Betriebspraxis behandelt, wobei theoretische Fragen nur am Rande erwähnt werden. Aus den Erkenntnissen werden Schlußfolgerungen für notwendige technisch-wissenschaftliche Untersuchungen gezogen.

## 2. Literaturüberblick

Über den technischen Stand der Vakuummetallurgie berichten J. H. Flux (1), W. Hallemeier und G. Stolte (2), W. H. McClure (3), A. Randak u. a. (4), E. Köhler u. a. (5) und in einer neueren Arbeit H. Kutscher (6).

\* Vortrag anlässlich der VII. Internationalen DH/BV – Vakuumtagung am 6. Juni 1975 in Malente

In den erwähnten Veröffentlichungen werden Fragen der feuerfesten Zustellung nur untergeordnet behandelt.

Einige Autoren (7) bis (12) geben Übersichten zur Frage der Verwendung feuerfester Baustoffe in vakuummetallurgischen Prozessen und teilen Betriebserfahrungen mit.

Von erheblicher Bedeutung sind Untersuchungen über das Verhalten feuerfester Baustoffe unter

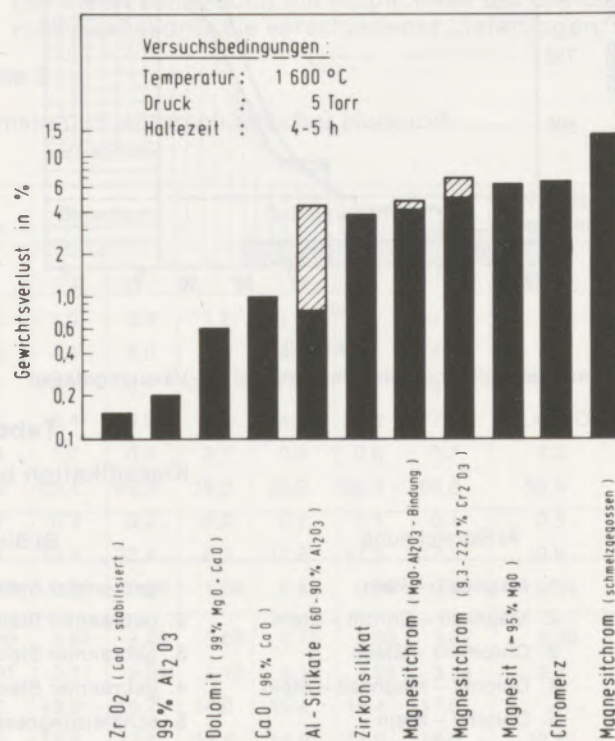


Abb. 1

Verhalten feuerfester Baustoffe unter Vakuum. Schraffierte Flächen zeigen den Bereich des Gewichtsverlustes, der bei der Untersuchung verschiedener Steinqualitäten ermittelt wurde.

Vakuum. Hier sei auf die ausführliche Arbeit von M. K. Bonar, J. L. Cunningham und F. H. Walther (13) hingewiesen sowie auf eine Untersuchung von G. Payne und J. Lakin (14). Aus Literaturdaten wurden Ergebnisse zum Verhalten feuerfester Baustoffe unter Vakuum in Abb. 1 zusammengestellt. Diese Laborergebnisse wurden in der Praxis nicht bestätigt. Vielmehr haben sich die Magnesitchromsteine im Vergleich zu Korund und Dolomit als überlegen erwiesen. Die Ursache hierfür ist, daß neben dem Vakuum die Schlackenbeanspruchung, die Temperatur und die Betriebsweise den Verschleiß der feuerfesten Auskleidung mitbestimmen. Hierüber berichten K. Rüttiger u. a. (9), (10), H. Abratis u. a. (15), H. Schäfer u. a. (16) und ausführlich über die Reaktionen zwischen Feuerfest-Material und Schlacke K. Rüttiger und P. Manthey (17).

Über technologische und mineralogische Untersuchungen an basischen Steinen für Vakuumanlagen wird in mehreren Arbeiten berichtet (18) bis (20). Die unterschiedlichen Eigenschaften von Magnesitchromsteinen in Abhängigkeit vom verwendeten Rohstoff, der Brenntemperatur und dem  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis werden dabei herausgestellt. R. Staut (21) und R. Iskander (22) gehen auf die qualitätsbestimmenden Eigenschaften von Magnesitchromsteinen ausführlich ein. Aus diesen und eigenen Untersuchungen ziehen H. Schäfer und M. Koltermann (23) den Schluß, daß eine Klassifikation dieser Steingruppe auf technisch-wissenschaftlicher Basis geschaffen werden sollte.

Über Betriebsfragen, wie Ursachen des Verschleißes, Haltbarkeitssteigerung, Verhalten von feuerfesten Stoffen in bestimmten Anlagenteilen, wird in fast allen erwähnten Arbeiten berichtet. Ausführlich werden diese Probleme von G. Stolte (24) und W. Münstermann (25) behandelt.

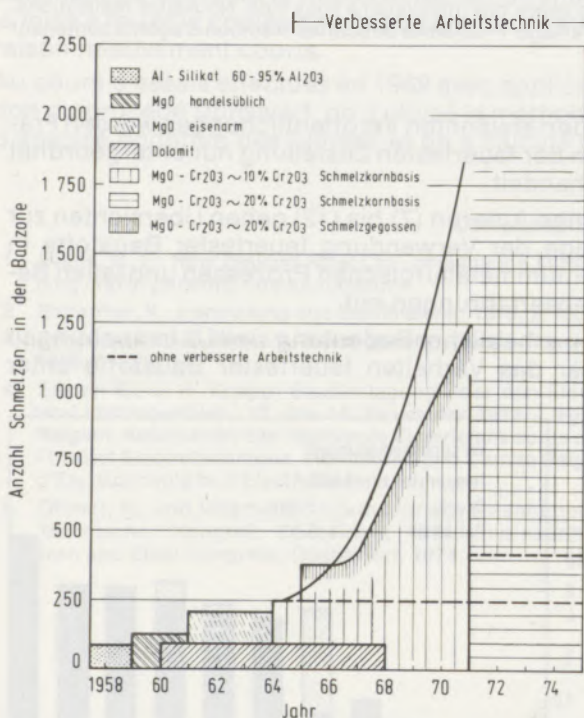


Abb. 2  
Feuerfesthaltbarkeit der Badzone bei DH-Vakuumgefäßen

### 3. Auswahlkriterien von feuerfesten Baustoffen für Vakuumanlagen

Abb. 2 zeigt die bis heute vor allem in der Badzone von Vakuumanlagen eingesetzten Steinqualitäten und die damit erzielten Haltbarkeiten.

Theoretischen Erwägungen folgend, wurden die ersten Vakuumanlagen 1957 bis 1959 mit hochtonerhaltigen Steinen zugestellt. Dabei wurden verschiedene Rohstoffe auf Tonerdesilikatbasis wie Sillimanit, Mullit, Bauxit sowie Elektrokorund eingesetzt. Unbefriedigende Haltbarkeiten der hochtonerhaltigen Steinqualitäten sowie neuere Erkenntnisse aus Labor- und Betriebsversuchen führten zum Einsatz von basischen Feuerfestmaterialien. Zunächst wurden handelsübliche, später eisenarme Magnesitsteinqualitäten eingesetzt. Parallel zu dieser Entwicklung waren Versuche mit Dolomit weniger erfolgreich. Ab 1964 erfolgte dann der Einsatz der auch heute noch verwendeten – allerdings verbesserten – Steinqualitäten vom Magnesitchromtyp auf Schmelzkornbasis. Mit dieser neu entwickelten Steinqualität wurden unter Anwendung einer ver-

Tabelle 1  
Klassifikation basischer Steine

A) Bezeichnung	B) Bindung	C) Rohstoff
1. Magnesit – Stein	1. gebrannter Stein konventioneller Art	1. Naturmagnesit
2. Magnesit – Chrom – Stein	2. gebrannter Stein, Direktbindung	2. Synthetischer Magnesit
3. Chromerz – Stein	3. gebrannter Stein, Simultansinterbasis	3. Schmelzmagnesit
4. Dolomit – Magnesit – Stein	4. gebrannter Stein, Schmelzkornbasis	4. Chromerz
5. Dolomit – Stein	5. schmelzgegossener Stein	5. $\text{Cr}_2\text{O}_3$
6. Feuerfestes Material auf Kristallkalkbasis	6. chemisch gebunden (anorganisch)	6. Simultansinter
	7. chemisch gebunden (organisch)	7. Dolomit
	8. imprägniert (anorganisch)	8. Kalk
	9. imprägniert (organisch)	

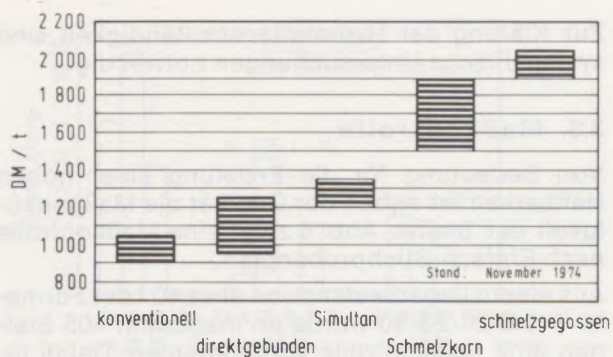


Abb. 3  
Preisrelation bei Magnesitchromsteinen

besserten Arbeitstechnik, die sich sowohl auf die Vermauerungstechnik selbst als auch auf eine konsequente Anwendung einer Schlackenbeeinflussung durch Tonerdeträger bezieht, wesentlich höhere Haltbarkeiten erzielt als mit den bis dahin eingesetzten Steinmaterialien.

### 3.1. Klassifikation von Magnesitchromsteinen

Alle für Vakuumanlagen heute angebotenen Steinqualitäten für das Verschleißmauerwerk sind vom Magnesitchromtyp, wobei unterschieden werden muß zwischen:

- konventionellen Magnesitchromsteinen
- direktgebundenen Magnesitchromsteinen
- Simultansintersteinen
- Schmelzkornsteinen
- schmelzgegossenen Steinen

Die Qualitäts- und Rohstoffunterschiede dieser Steine spiegeln sich auch deutlich in ihrer Preisrelation wieder, wie Abb. 3 zeigt. Die in den letzten Jahren neu entwickelten feuerfesten Baustoffe auf dem Gebiet „basische Steine“ werfen die Frage nach einer sinnvollen Klassifikation dieser Steingruppe auf. Dabei sollten Bezeichnung, Bindung und verwendeter Rohstoff angegeben werden. Tabelle 1 zeigt einen Vorschlag für die Klassifikation basischer Steine.

### 3.2. Untersuchungen im Laboratorium

Über Laborergebnisse und den Stand der Prüftechnik wird in mehreren Arbeiten (21) bis (23) berichtet. Tabelle 2 zeigt Eigenschaftswerte von Magnesitchromsteinen unterschiedlicher Herkunft. Wie diese Resultate zeigen, ist eine Beurteilung im Labor möglich. Allerdings sollten mineralogische Untersuchungen und die Prüfung von Heißdruck- oder Heißbiegefestigkeit diese Ergebnisse in bestimmten Fällen ergänzen.

Als Verfahren mit hohem Aussagewert für den Betriebseinsatz hat sich der Druckfließversuch bewährt. Das Dehnungs-Schwindungsverhalten erlaubt wesentliche Rückschlüsse auf die Herstellungstechnologie und die verwendeten Rohstoffe. Abb. 4 zeigt das Druckfließen von Magnesitchromsteinen. Dabei bedeuten gleiche Zahlen an den Kurven gleiche Steinqualitäten, die zu verschiedenen Zeiten geliefert wurden. Das Verfahren bietet somit auch die Möglichkeit der Gleichmäßigkeitskontrolle verschiedener Lieferungen.

Tabelle 2

Eigenschaftswerte von Magnesitchromsteinen unterschiedlicher Herkunft

	Steintyp	Konventionell		Direktgebunden		Simultan		Schmelzkorn				Schmelzgegossen
		Qualität	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Chemische Zusammensetzung	SiO <sub>2</sub>	2,3	2,4	2,9	2,0	1,9	2,3	1,7	1,7	1,2	1,0	2,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	10,2	12,4	8,8	4,5	6,0	2,3	4,0	5,5	4,8	7,2
	TiO <sub>2</sub>	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,2
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	6,4	7,6	5,6	8,4	9,9	5,6	4,4	9,3	7,3	12,4(FeO)
	CaO	1,7	0,7	1,0	1,3	1,7	0,9	2,7	0,9	0,6	0,7	1,3
	MgO	71,6	67,2	60,7	71,9	63,4	55,8	78,3	70,0	65,8	69,8	56,4
	MnO	0,4	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,8	12,1	14,6	9,7	19,4	23,9	8,3	17,9	17,3	17,7	19,9
	CaO/SiO	0,74	0,31	0,34	0,65	0,90	0,39	1,58	0,52	0,50	0,70	0,54
Physikalische Eigenschaften	Reindichte g/cm <sup>3</sup>	3,74	3,74	3,75	3,69	3,84	3,90	3,69	3,76	3,83	3,82	3,90
	Rohdichte g/cm <sup>3</sup>	3,00	3,00	3,04	3,01	3,11	3,21	3,12	3,14	3,22	3,14	3,3
	Offene Poren %	18,9	19,2	18,5	18,2	18,2	16,7	14,9	16,4	15,4	17,8	-
	Gesamtporen %	19,4	19,8	18,9	18,5	18,4	17,7	15,4	16,6	15,8	18,0	12,5
	Kaltdruckfestigk. N/mm <sup>2</sup>	25	38	28	56	36	45	50	45	75	40	>40
Heiß-eigen-schaft	Druckfließen %/h 0,2N/mm <sup>2</sup> , 24h/1500°C	n. b.	0,105	0,153	0,028	0,020	n. b.	0,2	0,024	0,020	0,022	n. b.

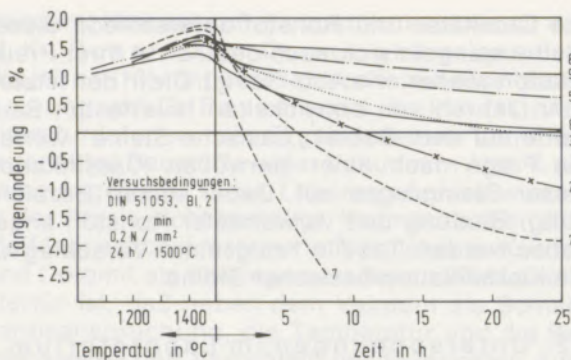


Abb. 4  
Druckfließen von Magnesitchromsteinen

#### Prüfung der Hydratationsbeständigkeit:

War man bisher davon ausgegangen, daß z. B. Magnesitchromsteine auf Schmelzkornbasis nur geringfügig oder gar nicht zur Hydratation neigen, so beweist Abb. 5 das Gegenteil. Es handelt sich dabei um eine Qualität, jedoch aus verschiedenen Lieferzeiträumen.

Es wurden insgesamt acht verschiedene Magnesitchromsteinqualitäten, u. a. auch eine schmelzgegossene, auf ihre Hydratationsbeständigkeit geprüft. Folgende Prüfbedingungen wurden gewählt: Lagerung von quaderförmigen bzw. zylindrischen Prüfkörpern über einen Zeitraum von 184 h in destilliertem Wasser von  $90 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Versuchsergebnisse: Erste Risse nach 40 h, völlige Zerstörung nach 88 h der in Abb. 5 gezeigten Qualität. Alle anderen Qualitäten, mit Ausnahme der schmelzgegossenen, wiesen ebenfalls nach 184 h z. T. starke Zerstörungen in Form von Rissen oder abfallende Festigkeiten auf.

Die Prüfung der Hydratationsbeständigkeit wurde durchgeführt, weil in einem Schadensfall der Verdacht auf Hydratbildung vorlag.

Als wesentliche Einflußgrößen für eine Hydratbildung sind anzusehen: eingesetzte Rohstoffe, Teilchengröße der Periklase, Brenntemperatur des Rohmagnesites bzw. Vormaterials und des Steinbrandes selbst, wobei diesem eine vorrangige Stellung einzuräumen ist.

Für die Betriebspraxis läßt sich daraus folgern:

- Chrommagnesitsteine sollten in jedem Fall so wenig wie möglich mit Wasser in Berührung kommen.
- Der für die Hydratbildung kritische Temperaturbereich von etwa  $50$  bis  $250^\circ\text{C}$  sollte beim Gefäßaufheizen so zügig wie möglich durchfahren werden. Dabei muß das Temperaturgefälle innerhalb der Verschleißsteine berücksichtigt werden, denn auch das „kalte“ Steine muß diesen kritischen Bereich durchlaufen. Das aber bedeutet, daß die Steinoberflächentemperatur in weniger gut isolierten Gefäßbereichen – wie z. B. der Badzone – mindestens  $750^\circ\text{C}$ , in gut isolierten Bereichen mindestens  $600^\circ\text{C}$  betragen muß, ehe das „kalte“ Steine die  $250^\circ\text{C}$  überschritten hat.

Zur Klärung der Hydratationsbeständigkeit sind systematische Untersuchungen notwendig.

### 3.3. Maßkontrolle

Von Bedeutung für die Erzielung einer hohen Haltbarkeit ist neben der Qualität die Maßgenauigkeit der Steine. Abb. 6 zeigt eine Maßkontrolle nach Einfach-Stichprobenplan.

Aus einem Lagerbestand von etwa 40 t der Formate + 2 Q 20/28/50 wurde an insgesamt 405 Steinen eine Maßkontrolle vorgenommen. Dabei interessierte aus vermauerungstechnischen Gründen nur das Höhenmaß 76 mm. Aus dem Schaubild kann folgendes abgelesen werden:

- Insgesamt liegt eine relativ hohe Streuung des Höhenmaßes vor, die ohne weitere Sortierung zu erheblichen Schwierigkeiten auf der Baustelle führen kann oder zu unsachgemäßer Vermauerung verführt.
- Im Fall des Formates + 2 Q 28 würde bei einer Maßabnahme nach Norm dieses Los wegen zu vieler fehlerhafter, d. h. unmaßhaltiger, Steine verworfen.

Diese Beobachtungen führen zwangsläufig zu der Forderung an die Steinhersteller, ihre Steine für Vakuumanlagen in eingestaffelten Maßgruppen zu sortieren.

### 4. Betriebsverhalten und konstruktive Änderungen der Feuerfestauskleidung

In Abb. 7 ist die zur Zeit übliche Form und Ausmauerung eines DH-Gefäßes schematisch dargestellt. Ein Vergleich zu älteren DH-Gefäßen läßt erkennen, daß der Dom konstruktiv geändert wurde. Dies bedeutet für die Feuerfestzustellung eine Vereinfachung, da eine Vielzahl an Formsteinen entfällt.

Im weiteren soll auf einige Anlagenteile eingegangen werden, die sich gegenüber früher geändert haben.

- Boden:** Durch Neuentwicklung basischer Spezialmassen konnte eine Verbesserung im Übergangsbereich Boden – Wand durch Fortfall eines Ausgleichringes erzielt werden. Dadurch entfallen zeit- und lohnintensive Anpaßarbeiten. Die Wand wird bis auf die Bodenisolierung durchgezogen. Die im Badbereich entstehenden Zwickel werden mit Masse ausge-

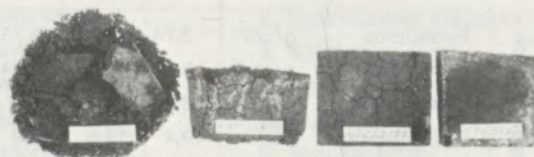


Abb. 5  
Hydratationsbeständigkeit von Magnesitchromsteinen

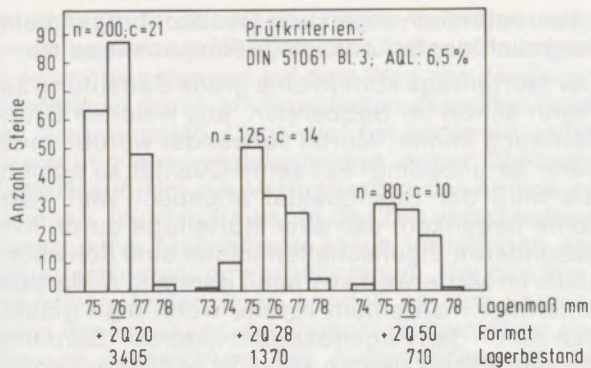


Abb. 6  
Maßkontrolle des Lagenmaßes nach  
Einfach-Stichprobenplan

stampft (siehe 1, 2, 3 in Abb. 7). Die Badzone wird mit einer schlackenresistenteren Steinqualität zugestellt.

- b) **Rüssel:** Zwischen innerem Verschleißmauerwerk und Rüsselblech ist eine Isolierschicht eingebaut (siehe 1, 2, 3 in Abb. 7).
- c) **Legierungsstützen:** Für die Auskleidung des Legierungsstützens werden auch bei hohen Temperaturen abriebfeste keramische Werkstoffe verwendet (siehe 1, 2, 3 in Abb. 7).

#### 4.1. Verschleißverhalten in verschiedenen Anlagenteilen

##### Rüssel

Der Rüssel ist der Teil der Vakuumanlage, der den extremsten Anforderungen standhalten muß. Gerade deshalb läßt sich der Einfluß konstruktiver Maßnahmen wie auch Veränderungen hinsichtlich der Steinqualität dort besonders gut studieren.

Zur Vermeidung von Ausfällen haben sich folgende Maßnahmen als besonders wichtig erwiesen:

- a) Es wurden Vorschriften für die Rüsselmontage sowie Stärke und Art der Füllung der Fuge zwischen Steinmaterial im Rüssel und im Einlauf des Gefäßes erarbeitet.
- b) Durch richtige Halterung der Innenzustellung des Rüssels ist ein Wandern der inneren Rüsselsteine zu vermeiden.
- c) Durch geeignete Kombination von Blechkonstruktion und Material des Rüsselrohres sowie Anbringen einer Isolierschicht wurde einer Längung des Rüssels und damit der Entstehung von Fugen entgegengewirkt. Undichtigkeiten am Rüssel sind zu vermeiden. Sie führen, ähnlich wie die Einleitung von Gas durch den Rüssel, zu komplexen Verschleißvorgängen. Durch das Gas kann Mörtel aus den Fugen herausgedrückt werden. Vagabundieren des Gas kann zwischen Blechmantel und Verschleißmauerwerk durchdringen und zu Schä-

den in der Isolierung und zu Verschleißerscheinungen an völlig anderen Teilen des Gefäßes führen.

##### Badbereich

Durch geeignete Steinqualitäten und Stampfmaschinen wie auch sorgfältige Vermauerungstechnik wurde eine minimale Reparaturanfälligkeit dieses Bereiches erzielt. Die früher aufgetretenen Schwierigkeiten können als überwunden betrachtet werden. Diese bestanden u. a. darin, daß sich zwischen unterem und oberem Steinring im Einlauf eine Horizontalfuge öffnete. Dies wurde durch konstruktive Maßnahmen am Gefäß wie auch an der Mauerung ausgeschaltet.

Einer exakten, fugenlosen Vermauerung der Einlaufsteine und des Unterbaues kommt eine entscheidende Bedeutung zu. Dem unteren Einlauf ring muß eine geringe radiale Dehnungsmöglichkeit gegeben sein.

Mit Einbau des Einlaufes ergibt sich automatisch die Bodenreinigung, unter der Voraussetzung, daß die Steinabmessungen in Ordnung sind.

Es konnte wiederholt beobachtet werden, daß sich z. B. bei verzogenem Einlaufflansch eine andere Bodenreinigung als die der Untermauerung ergeben hätte. Nach erfolgtem Einlauf einbau kann dies vor Beginn der eigentlichen Bodenverlegung mit Hilfe einer Lehre oder durch provisorische Trockenverlegung jeweils eines Steines aus jedem Bodensteinring leicht festgestellt werden.

Eine treppenförmige Verlegung der Bodensteine ist zu vermeiden. Die Folgen sind bekannt: schnell ausgewaschene Fugen, in denen sich eingedrungene Schlacke und Legierungsmittelreste besonders gut festsetzen und mit dem Steinmaterial und dem Fugenbaustoff reagieren können.

Ist der Neigungswinkelunterschied zwischen Verschleißsteinen und Dauerfutter nicht zu groß, kann ein Ausgleich vorgenommen werden.

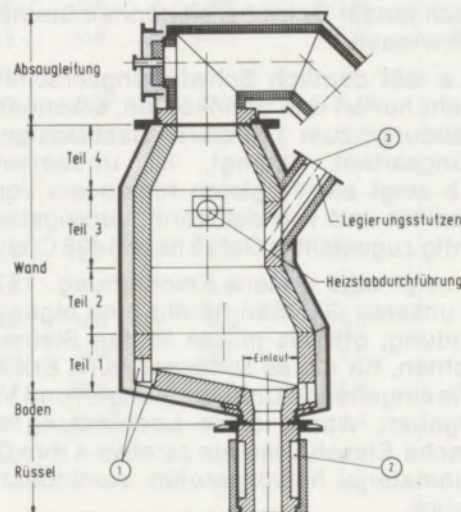


Abb. 7  
Standardzustellung eines DH-Vakuumgefäßes

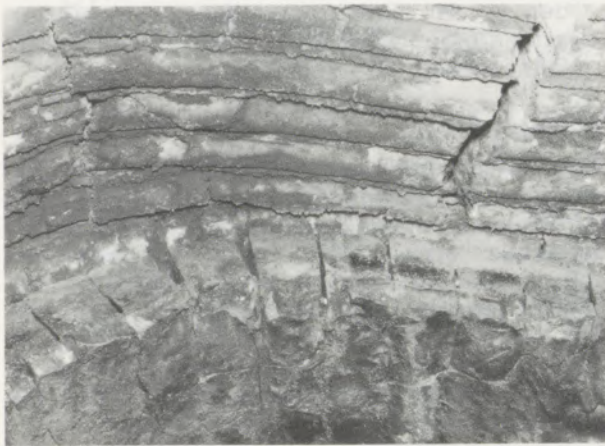


Abb. 8 a  
Schwindungserscheinungen im Mauerwerk

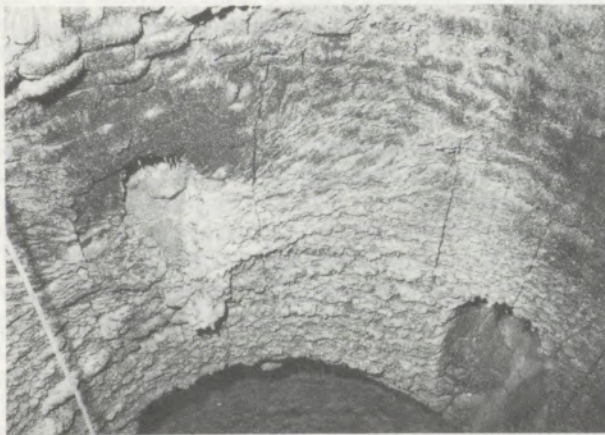


Abb. 8 b  
Von der Steinqualität und Vermauerungstechnik  
her richtig zugestelltes Gefäß nach 1405 Chargen

Die Verwendung qualitativ schlechter oder falscher Steinmaterialien führt in Verbindung mit Verlegefehlern zu schwerwiegenden Folgen. Bereits nach kurzer Betriebszeit können Steine z. B. nachschwinden.

Abb. 8 a läßt deutlich Schwindungserscheinungen, nicht nur an den Steinköpfen, erkennen. Die Fugenbildung, zum Teil durch nachlässige Vermauerungsarbeit bedingt, ist unübersehbar. Abb. 8 b zeigt als Vergleich hierzu ein von der Steinqualität und von der Vermauerungstechnik her richtig zugestelltes Gefäß nach 1405 Chargen.

Abb. 9 zeigt eine andere Erscheinung. 1971/72 war in unseren Gefäßen häufig eine eigenartige Lochbildung, oftmals mitten in den Steinen, zu beobachten, für die es zunächst keine Erklärung gab. Wie eingehende Untersuchungen und Versuche ergaben, wurde diese Lochbildung durch metallische Einschlüsse bis zu etwa 4 mm Größe im Steinmaterial hervorgerufen, zumindest aber begünstigt.

Nicht immer können Ausfallursachen nachträglich ermittelt werden, doch lassen systematische

Laboruntersuchungen und Beobachtungen beim Ausbruch der Schadenstelle Rückschlüsse zu.

Der Mörtelfrage kommt eine große Bedeutung zu. Wenn schon im Badbereich, aus welchen Gründen auch immer, Mörtel verwendet werden muß, dann ist unbedingt auf seine Qualität zu achten. Sie muß der Steinqualität angepaßt sein. Man sollte bedenken, daß eine Mörtelfuge durch ihre besonderen Eigenschaften immer eine Schwachstelle im Mauerwerksverband darstellt. Außerdem unterliegt man einem Irrtum, wenn man glaubt, daß durch den Fugenbaustoff „Mörtel“ Dehnung aufgenommen werden kann. Er begünstigt höchstens geringe Verschiebungen im Steinverband.

### Übrige Gefäßbereiche

In den anderen Gefäßbereichen treten selten Störungen auf. Dennoch sollen einige Bemerkungen nicht fehlen. Wichtig ist die richtige Abstimmung der Isoliermaterialien und Schichtstärke und damit Einstellung des richtigen Temperaturgefälles. Durch Temperaturüberwachung und rechtzeitige Thermolementjustierung wird Überhitzung vermieden und damit Schwinden der Steine unter Einwirkung von Druck und Fremdinfiltrationen.

In extremen Fällen wurde früher die Isolation zerstört.

Eine Gefahr für das Mauerwerk kann staubförmiges Legierungsgut bilden, das sich im heißen Teil der Anlage ablagert, dort oxydiert und in das Steinmaterial infiltriert. Dem wird bei den DH-Anlagen seit längerer Zeit entgegengewirkt, indem bei Verwendung staubförmiger Legierungsmaterialien die Absaugung bei der Zugabe unterbrochen wird.

Je nach Anlagenkonstruktion und metallurgischer Betriebsweise ist der Legierungsstutzen extremen mechanischen, thermischen und korrosiven Beanspruchungen unterworfen. Im Werk Phoenix der Hoesch Hüttenwerke AG werden viele Schmelzen der Oxygenkonverter unlegiert abgestochen, wobei die Einstellung der Sollanalyse nach der Entgasung in der 180-t-DH-Anlage



Abb. 9  
Lochbildung im Mauerwerk

erfolgt. Dadurch ergeben sich teilweise sehr große Legierungsmengen pro Charge. Die Legierungsmittel gelangen auf dem Weg von der Zugabeschleuse durch ein feuerfest zugestelltes Rohr ins Vakuumgefäß. Dabei trat bei konventioneller Zustellung ein vergleichsweise hoher Steinverschleiß auf. Um die Verfügbarkeit der Anlage zu erhöhen, wurden im Laufe der Zeit verschiedene konstruktive Maßnahmen sowie Variationen der Feuerfestzustellung vorgenommen. Bei den konstruktiven Änderungen handelt es sich vorwiegend um Erhöhung der Verschleißsteinstärke sowie um Angleichung der Ausmauerung an die Fallrichtung des Legierungsgutes. Die Palette eingebauter Feuerfestmaterialien reicht von Magnesitchromsteinen auf Schmelzkornbasis mit wechselnden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalten bis zu Hochbrandkorundsteinen mit extrem hoher Heißdruckfestigkeit, Siliziumkarbidmaterialien sowie Massen unterschiedlichster Rohstoffbasis und Bindungen. In der zur Zeit üblichen Zustellart werden Haltbarkeiten von ungefähr 500 Chargen erreicht. Die Entwicklung ist noch nicht abgeschlossen. Ziel der Untersuchungen ist es, die Haltbarkeit des

Legierungsstutzens auch bei großen Zugabemengen auf das Niveau der Haltbarkeit der Badzone zu erhöhen.

#### 4.2. Betriebsversuche

Als Versuchsfeld zur Erprobung neuer Steinqualitäten bietet sich der Rüssel geradezu an. Ein erfolgreicher Einsatz im Rüssel läßt Versuche im oberen Gefäßbereich oder in weniger beanspruchten Badpartien folgen. Es ist von großem Vorteil, wenn die Versuchsfelder so angeordnet sind, daß sie durch den Rüssel oder durch Beobachtungsfenster während der gesamten Gefäßreise beobachtet werden können.

Ein weites Experimentierfeld bietet die Rüsselaußenenumkleidung.

Aus unseren Erfahrungen heraus haben sich für unsere Betriebsbedingungen Massen für Grundzustellung und Pflege auf der Rohstoffbasis Schmelzkorund und/oder Tabulartonerde bzw. Korund/Bauxit mit hydraulischer Bindung als am wirtschaftlichsten herausgestellt. Ihr Ge-

**Tabelle 3**  
Feuerfeste Massen für den Badbereich sowie für Zustellung und Pflege von Tauchrüsseln

Bezeichnung		Badbereich			Rüssel					
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Bindung		anorganisch chemisch	anorganisch chemisch	anorganisch chemisch	hydraulisch	hydraulisch	hydraulisch	hydraulisch	keramisch	
Hauptrohstoffkomponenten		Sintermagnesit eisenarm	Simultan- sinter $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	Schmelz- sinter $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	Korund* a      b		Korund/ Bauxit	Bauxit/ Korund	Schamotte	Sintermagnesit eisenreich
Chemische Zusammensetzung %	$\text{SiO}_2$	3,3	1,2	2,2	1,1	0,1	3,7	21,2	39,9	4,6
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1	5,2	3,5	92,1	95,1	90,0	71,5	54,2	2,6
	$\text{TiO}_2$	<0,1	<0,1	<0,1	1,1	<0,01	1,1	2,7	1,2	<0,1
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,6	14,0	4,7	1,0	0,1	0,9	1,3	1,1	6,5
	CaO	1,7	1,7	0,9	4,1	4,2	2,8	2,4	1,8	2,6
	MgO	91,2	56,5	68,5	0,3	<0,1	0,3	<0,2	0,5	80,0
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,2	20,5	19,5	—	—	—	—	—	1,6
	$\text{Na}_2\text{O}$	0,6	0,6	0,3	0,25	0,3	0,35	0,15	0,15	0,35
	$\text{K}_2\text{O}$	0,02	0,02	0,02	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	0,25	0,15
$\text{B}_2\text{O}_3$	0,3		0,5							
Kornaufbau %	$\leq 0,06$	33,3	30,0	32,0	37,8	36,0	24,5	31,1	30,4	33,9
	0,06 – 0,12	3,0	6,2	4,4	3,1	5,0	12,7	2,2	3,1	9,5
	0,12 – 0,25	1,0	6,6	1,6	3,2	7,0	9,7	4,9	3,5	5,7
	0,25 – 0,5	2,9	4,8	3,5	5,1	6,0	8,6	9,9	4,0	5,2
	0,5 – 1,0	15,8	6,4	13,8	6,5	6,0	9,3	18,1	7,5	7,8
	1,0 – 2,0	43,0	21,2	25,1	20,8	14,0	23,6	25,9	15,8	15,6
	2,0 – 3,0	1,0	22,2	18,2	8,6	21,0	11,6	5,9	16,4	13,1
	3,0 – 4,0		1,4	1,4	8,3	5,0		0,9	8,7	3,6
	4,0 – 5,0		1,2		6,6			1,0	7,3	5,6
	>5,0								3,3	

\* a = normal    b = hochfein (Sinter- oder Schmelzkorund)

samt- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt im Bereich von 90 bis 95 %.

Bei Verwendung von Magnesitmassen zeichnet sich ein merklich erhöhter Verbrauch ab. Er ist teilweise bedingt durch Reparaturarbeiten wegen Stahlinfiltrationen. Massen, die nur auf Bauxit- oder Hochwertschamottebasis bzw. Mischungen aus diesen beiden Komponenten aufgebaut sind, erwiesen sich bei längeren Behandlungszeiten als nicht standfest genug.

Der Verbrauch ist neben der Massenqualität wesentlich von der Reparaturmethode und von der Geschicklichkeit und Sorgfältigkeit des Personals abhängig.

In Tabelle 3 sind typische Beispiele einiger Stampf- und Gießmassen zusammengestellt, die für den Badbereich sowie für die Zustellung und Pflege des Rüssels verwendet werden.

### 5. Haltbarkeitssteigerung durch Schlackenbeeinflussung

Vom Standpunkt der Feuerfesttechnologie soll der Begriff „Schlacke“ sehr weit gefaßt werden. Im wesentlichen sind darin einbezogen:

- reine Abstichschlacken u. a. von SM- und E-Öfen sowie Konvertern;
- nachträglich auf oder in die Pfanne gegebene Entschwefelungs- und Entphosphorungsmittel;
- Abdeckmassen unterschiedlichster Rohstoffkombinationen;
- die sich bei der Vakuumbehandlung ergebenden Desoxidationsprodukte;
- durch falsche Verfahrenstechnik nach Behandlungsende auf dem Boden liegende Legierungsmittelreste.

Die Schlacken sind, metallurgisch bedingt, extrem unterschiedlich bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und Viskosität.

Als aggressiv gegenüber basischem Steinmaterial werden allgemein saure Schlacken angesehen, deren  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis bei  $< 1,2$  liegt.

Es wäre jedoch falsch, als Maß für die Aggressivität ausschließlich das  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis zu betrachten, auch wenn diesem zweifellos eine überragende Bedeutung zukommt. Auch andere Schlackenkomponenten bzw. Reaktionsprodukte, wie  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  u. a., können durchaus mit dem Steinmaterial reagieren und es negativ beeinflussen.

Als Schlußfolgerungen für die Verschleißvorgänge können vereinfacht zwei Modelle angenommen werden:

- Die Reaktionen der an das Steinmaterial herangeführten Fremdphasen bewirken oberflächlich unter Auf- und/oder Herauslösung einzelner Sinterkörner sowie durch Umwandlung der im Stein vorhandenen Binde- bzw. Mineralphasen einen Steinabtrag.

- Infiltrationen flüssiger Fremdphasen in tiefer gelegene Steinschichten führen infolge Gefügeverdichtung sowie Mineralneu- oder -umbildungen zu Veränderungen der physikalischen und Heißeigenschaften. Teilweise kann auch eine Rißbildung beobachtet werden. Die Infiltrationen setzen sich überwiegend aus niedrigschmelzenden Silikatphasen zusammen.

Da die Verschleißvorgänge sehr komplexer Art sind, ist meist eine eindeutige Zuordnung zum einen oder anderen Verschleißmodell nicht möglich. Die Schlackenzusammensetzung ändert sich während einer Gefäßreise zum Teil so stark, daß die an ausgebauten Steinmaterialien vorgefundenen Mineralphasen als nicht typisch für den zuletzt vorgefundenen Verschleißzustand angesehen werden können.

Abb. 10 a verdeutlicht, welche Wirkung aggressive Schlacken in Verbindung mit Verlegefehlern auf das Steinmaterial ausüben. Bisherige Untersuchungsergebnisse lassen zusätzlich den



Abb. 10 a

Wirkung aggressiver Schlacken in Verbindung mit Verlegefehlern auf qualitativ nicht geeignetes Steinmaterial



Abb. 10 b

Boden eines DH-Gefäßes nach 1613 Chargen. Es erfolgte eine optimale Beeinflussung durch Tonerdeträger



**Tabelle 4**  
Analysen verschiedener Tonerdeträger

	Elektrokorunde, Tonerde			Hochtonerdehaltige Abfallprodukte			Kalzinierte Bauxite		
	Edelkorund weiß (rot)	Normalkorund braun	Tonerde kalziniert	MFB Bruch	Schlacke	Zündkerzen Bruch	hellgelbgrau	hellgrau	hell- und dunkelgrau
SiO <sub>2</sub>	0,1	0,7	0,5	0,1	6,6	3,3	22,4	9,3	5,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥99,3	≥95,0	97,0	94,5	75,6	94,0	61,5	80,9	89,3
TiO <sub>2</sub>	≤0,01	3,1	<0,1	<0,05	0,1	<0,1	3,1	3,3	3,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0,05	0,2	0,3	0,1	(FeO) 1,1	0,5	6,3	5,8	1,4
CaO	≤0,05	0,2	0,2	0,1	2,1	1,5	0,2	0,1	0,1
MgO	≤0,01	<0,1	0,3	0,1	2,9	<0,1	0,4	0,1	0,1
MnO						0,2	0,2	0,1	≤0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0,25)								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0,1		0,2	0,15	
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,05	0,65	5,2	3,7	0,2	0,1	0,05	0,05
K <sub>2</sub> O					0,1	0,05	0,2	0,05	≤0,1
H <sub>2</sub> O/GV					(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 7,5		5,5	0,1	0,0

Schluß zu, daß zu diesem ungewöhnlich hohen Verschleiß nach 63 Chargen auch eine mangelhafte Steinqualität beigetragen hat.

Eingehende Betriebsversuche haben gezeigt, daß der Angriff von Schlacken gegenüber Magnesit-chromsteinen durch gezielte Zugabe von Tonerdeträgern positiv zu beeinflussen ist. Angestrebt wird dabei zum einen die örtliche Erhöhung der Viskosität, zum anderen Mineralneubildungen vom Spinelltypus MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Mischphasen MgO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die eine Schutzschicht auf der Steinoberfläche bilden und weitere Infiltrationen weitgehend verhindern.

Abb. 10 b zeigt als Beispiel den Boden eines DH-Gefäßes nach 1613 Chargen, bei dem eine optimale Beeinflussung durch Tonerdeträger erfolgte.

Wesentlich für den Erfolg der Schutzschichtbildung sind u. a. Zugabezeitpunkt, Zugabemenge, Art des Tonerdeträgers, dessen Korngröße sowie Gefäß- bzw. Stahlbadtemperatur.

Die auf dem Markt verfügbaren Tonerdeträger sind so vielfältiger Natur, daß hier in Tabelle 4 nur einige typische Vertreter aufgeführt werden sollen.

Das Lösungsverhalten des Tonerdeträgers ist wesentlich abhängig von der Korngröße, seiner chemischen Zusammensetzung, dem Kalzinierungsgrad, der Schlackenzusammensetzung in Verbindung mit der Reaktionszeit und -temperatur.

Durch zunehmende Verknappung und Verteuerung hochtonerdehaltiger Rohstoffe werden immer häufiger „Abfallprodukte“ wie regenerierter Schleifscheibenbruch, Zündkerzenbruch, Körnungen aus der Herstellung schmelzgegossener Steine u. a. angeboten. Es ist ratsam, diese Materialien vor Einsatz auf ihre chemische Zusammensetzung hin zu überprüfen, um nicht Gefahr zu laufen, daß sie schädliche Beimengungen enthalten, die die Steinhaltbarkeit negativ beeinflussen.

#### Zusammenfassung

Es wurde über die Erfahrungen mit feuerfesten Baustoffen in Vakuumanlagen von 1955 bis 1975 berichtet. Dabei wurden Laboruntersuchungen, Qualitätsfragen und vorwiegend das Betriebsverhalten behandelt. Anhand der gesammelten Erfahrungen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Die eingesetzten Stein- und Massenqualitäten müssen unter reduzierenden Bedingungen bei den jeweiligen Betriebstemperaturen schlackenresistent und volumenstabil sein.
- Eine laufende Qualitätskontrolle des Feuerfestmaterials, auch nach statistischen Gesichtspunkten, ist unerlässlich.
- Hohe Maßhaltigkeit der Form- und Standard-

steine ist Voraussetzung für die fachgerechte Vermauerung.

- Die Laboruntersuchungen zeigen die Notwendigkeit der Schaffung einer Klassifikation basischer Steine. Dabei sollten Angaben über Bindungsart und Rohstoff Grundlage einer einheitlichen Bezeichnung der Steine bilden.
- Die Einsatzbereitschaft einer Vakuumanlage ist weitgehend abhängig von der richtigen Rüsselzustellung, -montage und -pflege.
- Überdurchschnittliche Haltbarkeiten in der Badzone können durch gezielte Zugabe von Tonerdeträgern erreicht werden. Die Wirkungsweise der Tonerdeträger auf die Ausmauerung muß regelmäßig beobachtet werden.

### Summary

The paper gives a result on experience with refractories in vacuum degassing units from 1955–1975. These experiences based on laboratory results, quality control and plant experience. The following conclusions seems possible:

- a) Under reducing conditions the refractories need high wear resistance against slags and temperature. High volume stability is necessary.
- b) Quality control of incoming refractories is necessary.
- c) Dimensional accuracy of the bricks is important for lining of vacuum degassing units.
- d) Correct and accurate lining of the nozzle is important for high service life of a vacuum

vessel. It is necessary to take care of the nozzle during service.

- e) Up to now no classification for basic bricks is available. Such a classification should be developed. It should give at least information concerning raw material used and bonding.
- f) For very high service life in special parts of the unit one has to watch carefully the slag during the vacuum treatment. One can change the slag by addition of alumina components. The chemical and mineralogical composition of these alumina materials differ very much. An investigation is necessary before using in the vacuum degassing unit.

### Résumé

On a donné un compte rendu du comportement des réfractaires dans les installations de dégazage sous vide des aciers entre 1955 et 1975. On a examiné les études de laboratoire, les problèmes de qualité et principalement le comportement en service des réfractaires. D'après ces données, on peut énoncer les conclusions suivantes:

- a) Les briques et pisés utilisés doivent résister aux scories et conserver un volume stable en milieu réducteur et aux températures d'exploitation appliquées.
- b) Un contrôle de qualité des réfractaires, effectué d'une manière courante, avec une interprétation statistique, est indispensable.
- c) Une condition obligatoire pour un revêtement conforme à la règle, est la constance de dimensions des briques de forme et des briques normalisées.

d) L'aptitude à l'exploitation d'une installation de dégazage sous vide dépend pour une grande part du revêtement, du montage et de l'entretien du tube de circulation de l'acier.

- e) Les essais de laboratoire indiquent la nécessité de mettre au point un système de classification des réfractaires basiques. Des données sur le mode de liaison et les matières premières devraient servir de base pour une désignation unifiée des réfractaires.
- f) On peut obtenir des durées de vie supérieures à la moyenne dans la zone d'attaque par le bain, au moyen de l'addition dirigée d'agents contenant de l'alumine. Les effets de ces agents sur le revêtement doivent être régulièrement contrôlés.

### Literaturverzeichnis

1. Flux, J. H.: Vacuum degassing 1955–1965; Journal of the Iron and Steel Institute, December 1965, S. 1194–1211.
2. Hallemeier, W., G. Stolte: Vakuumm Metallurgie – Verfahren und industrielle Bedeutung; VDI-Zeitschrift 113 (1971), Nr. 16, S. 1233–1238.
3. McClure, H. William: Vacuum degassing as a production tool; Blast Furnace and Steel Plant, May 1970, S. 332–335.
4. Randa, K. A., R. Eberbach, R. Hentrich u. H. Vöge: Erfahrungen mit dem Vakuumheberverfahren bei der Behandlung von Edelmetallen aus dem Siemens-Martin-Ofen; Stahl u. Eisen 90 (1970), S. 1020–1029.
5. Köhler, E., K. Nürnberg, H. Schäfer u. R. A. Weber: Erfahrungen mit einer Vakuum-Umlauf-Anlage in einem Oxygenstahlwerk; Thyssenforschung 3 (1971), S. 97–103.
6. Kutscher, H.: Überblick über die Weiterentwicklung der Vakuumverfahren bis 1975; Vortrag auf der DH-Vakuumtagung 1975 in Malente.
7. Partridge, T. J.: Refractories involved in the large scale degassing of steel; The Refractories Journal, May 1971, S. 7–20.
8. Granitzki, K.-E.: Feuerfeste Baustoffe für vakuumm Metallurgische Hüttenprozesse; Rheinstahl-Technik 3, (1966), S. 91–99.
9. Rüttiger, K., G. Zahs u. G. Stolte: Erfahrungen über das Verhalten feuerfester Baustoffe in DH-Vakuumgefäßen; Berichte DKG 48 (1971), S. 311–314.
10. Rüttiger, K., P. Manthey: Prüfung und Eignung von feuerfesten Baustoffen für die Ausmauerung von Vakuumgefäßen. Tonindustrie-Zeitung 92 (1968), S. 251–259.
11. Halm, L.: Feuerfeste Baustoffe und Vakuumbehandlung der Stähle; Circ. inform. Techn., Paris 26 (1969), Heft 4, S. 1001–1016.
12. Venable, R. H.: Some refractory problems arising from vacuum treatment of molten steel; Journal of Metals, April 1966, S. 495–497.
13. Bonar, Mark K., Jack L. Cunningham u. Frank H. Walther: Stability of commercial refractories in vacuum; American Ceramic Society Meeting, Washington, D. C., May 9, 1966.
14. Payne, G., J. Lakin: Betrachtungen über das Hochtemperaturverhalten von feuerfesten Materialien im Vakuum; Ber. DKG 48 (1971), S. 315–317.
15. Abratis, H., D. Kaboth u. G. R. Klose: Chemisches Verhalten von feuerfesten Baustoffen bei der Behandlung von flüssigem Stahl in Vakuumanlagen. Ber. DKG 48 (1971), S. 297–336.
16. Schäfer, H., J. Störmann u. R. A. Weber: Vorgänge beim Verschleiß der feuerfesten Auskleidung des Vakuumgefäßes einer Umlaufstahlentgasungsanlage; Ber. DKG 48 (1971), S. 307–310.
17. Rüttiger, K., P. Manthey: Reaktionen zwischen Feuerfest-Material und Schlacke bei der Vakuumbehandlung; Vortrag auf der DH-Vakuumtagung Berlin, 1966.

18. Staron, J.: Basische feuerfeste Steine für Vakuumgefäße in der Stahlerzeugung; Tonindustrie-Zeitung 95 (1971), S. 194-199.
19. Künkele, R., H. P. Engelhardt u. S. Chaudhuri: Verschiedene Steintypen und ihr Verhalten in Vakuumgefäßen; Tonindustrie-Zeitung 95 (1971), S. 189-194.
20. Papst, K., W. Zednicek: Basische Steine in Gefäßen von Vakuumgasungsanlagen; Tonindustrie-Zeitung 95 (1971), S. 199-206.
21. Staut, R.: Effects of the lime-silica ratio on the physical properties of magnesia-chrome ore compositions; Ceramic Bulletin 51 (1972), S. 901-905.
22. Iskander, G. R.: Zur Bestimmung physikalischer, technologischer Eigenschaften an basischen Steinen der-Chromerz-Magnesia-Reihe; Sprechsaal 106 (1973), S. 768-789.
23. Schäfer, H., M. Koltermann: Stand, Entwicklungsrichtungen und betriebliche Aussagefähigkeit der Prüftechnik feuerfester Stoffe; Stahl u. Eisen 94 (1974), S. 657-663.
24. Stolte, G.: Ursachen des Verschleißes und Maßnahmen zur Haltbarkeitssteigerung der feuerfesten Ausmauerung von DH-Gefäßen; Vortrag auf der DH-Vakuumtagung, Stresa, 1972.
25. Münstermann, W.: Haltbarkeit von Gefäß und Rüssel in Abhängigkeit von der konstruktiven Gestaltung und der feuerfesten Zustellung; Vortrag auf der DH-Vakuumtagung, Bürgenstock, 1968.

DK 620.179.12 : 539.31 : 669.21.8.018

# Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls in Buntmetallen Erstmalige zerstörungsfreie Serienschnelltests unter Berücksichtigung der Werkstückvorbereitung

H. Wawra, Freiberg/Sa.

Durch eine geeignete Näherungsformel ist es erstmals möglich, Serienschnelltests des Kompressionsmoduls in Abhängigkeit von der chemischen Konzentration des Werkstoffes für beliebige Anisotropiegrade durchzuführen. Umfassend und detailliert anhand von über 1000 unterschiedlichen Proben und zahlreichen Abbildungen wird das Verfahren der Anisotropiekorrektur veranschaulicht. Die Messungen erfolgen mit dem „Elastomat“, wobei lediglich bei den zylindrischen Normproben die longitudinale und torsionale Eigenfrequenz zu messen ist, z. B. zeigen Cu, Ms 99, Ms 94, Ms 90, Ms 80 und Ms 72 im weichgeglühten Probenzustand die Kompressionsmoduln 14000, 14300, 13750, 13550, 12950 und 12250 (alles in  $\text{kp/mm}^2$ ). Die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls von Subrahmanyam und Krishnamurty mit Werten von 16075 (Cu), 16493 (Ms 95), 17257 (Ms 90), 11611 (Ms 85), 15606 (Ms 80), 11050 (Ms 75) und 12793 (Ms 70), also mit diskutablen Maxima und Minima, wird anhand von zahlreichen Abbildungen als Pseudoindikation von Textureffekten nachgewiesen, die als Kompressionsmodulwerte nicht Geltung besitzen. Die eigenen Resultate werden außerdem gestützt durch Werte Bridgmanscher Hochdruckmessungen, der z. B. für Kupfer 14044  $\text{kp/mm}^2$  findet. Die außerordentlich niedrigen Prüfdrucke der eigenen Näherungsmethode gestatten außerdem eine nahezu unbeeinflusste Prüfung hinsichtlich Probenauszugzustandes im Gegensatz zu Hochdruckmessungen (Porositätseffekte etc.). Die Resultate besitzen Allgemeinbedeutung auch für Gußprodukte, Strangpressen, Walzen, Hämmern, freies Recken, spanlose Verformungen, Elektrolytische Produkte der Metallurgie, radioaktive und Kernbestrahlungen u. ä. m.

By means of a suitable approximation formula quick series of determinations of the modulus of compression depending on the chemical concentration of the material for any degree of anisotropy have become possible. More than 1000 different samples and numerous micrographs show the method of correcting anisotropy. Measurements are made with the "Elastomat", whereby it is only necessary to determine the longitudinal and torsional autofrequency of the cylindrical standard sample; e. g. annealed samples of Cu, Brass 99, 94, 90, 80, and 72 show compressive moduli of 14000, 14300, 13750, 13550, 12950 and 12250  $\text{kp/mm}^2$ . The presentation of the concentration dependence of the modulus of compression according to Subrahmanyam and Krishnamurty, who gave values of 16075 (Cu), 16493 (Brass 95), 17257 (Brass 90), 11611 (Brass 85), 15606 (Brass 80), 11050 (Brass 75) and 12793 (Brass 70) – with disputable maximum and minimum – is proven to be a pseudo-indication of texture effects, as can be seen from numerous micrographs, thus not being acceptable as moduli of compression. The own results are also ascertained by values of Bridgman high-pressure measurements, where a value of 14.044  $\text{kp/mm}^2$  is given for copper. The extremely low pressure rates of the own approximation method also permit an almost uninfluenced testing with regard to the initial state of the samples contrary to the high-pressure measurements (porosity effects, etc.). The results are also of general importance for products of casting, extruding, rolling, forging, free stretching, chipless shaping, electrolytic products of metallurgy, radioactive treatment etc.

Une formule d'approximation a permis d'effectuer pour la première fois des essais rapides en série du module de compression en fonction de la concentration chimique du matériau, pour n'importe quel degré d'anisotropie. On résume et on expose en détails, d'après les résultats obtenus sur plus de 1000 échantillons différents et au moyen de nombreuses figures, la méthode de correction de l'anisotropie. Les mesures sont effectuées avec l'„Elastomat“, avec lequel il s'agit de mesurer la fréquence intrinsèque longitudinale et de torsion sur des éprouvettes cylindriques normalisées. Par exemple, on trouve pour des éprouvettes de Cu, Ms 99, Ms 94, Ms 90, Ms 80 et Ms 72, à l'état de recuit d'adoucissement, des modules de compression de 14000, 14300, 13750, 13550, 12950 et 12250 (en  $\text{kp/mm}^2$ ). On montre au moyen de nombreuses figures, que la relation entre la concentration et le module de compression indiqué par Subrahmanyam et Krishnamurty avec les valeurs de 16075 (Cu), 16493 (Ms 95), 17257 (Ms 90), 11611 (Ms 85), 15606 (Ms 80), 11050 (Ms 75) et 12.793 (Ms 70), c'est-à-dire avec des maximums et minimums discutables, est une pseudo-indication d'effets de texture, n'ayant pas de valeur pour la détermination du module de compression. Les résultats obtenus dans le présent travail sont de plus confirmés par les mesures sous haute pression de Bridgman, qui trouve par exemple pour le cuivre, 14044  $\text{kp/mm}^2$ . Les pressions extrêmement faibles appliquées au cours des essais effectués par notre propre méthode d'approximation, permettent de plus de supprimer presque complètement l'influence de l'état initial de l'éprouvette, contrairement aux essais sous haute pression (effets de porosité, etc. . .). Les résultats possèdent aussi une signification générale pour les produits moulés, les barres de coulée continue, le laminage, le martelage, l'étrépage libre, le formage, les produits électrolytiques de la métallurgie, les irradiations radioactives et nucléaires, etc.).

## 1. Einleitung

Der Kompressionsmodul erweist sich als ein herausragender Indikator von Strukturfehlern des Werkstückes (1) und übersteigt z. B. in seiner Empfindlichkeit gegenüber Poren den Elastizitätsmodul oder den Schermodul in der Regel um 50 % und mehr. Seit Jahrzehnten wird deshalb besonders in den USA versucht, umfangreiches Zahlenmaterial des Kompressionsmoduls in Abhängigkeit von der Technologie, die die Probe durchlaufen hat, zu gewinnen. Genannt sei hier nur die Bridgmansche Schule (2), die beharrlich versucht hat, durch Hochdruckexperimente die Arbeiten auf diesem Gebiet voranzutreiben. Über Jahrzehnte hin lassen sich diese Bemühungen

verfolgen (3), (4), (5), (6), nur in Einzelfällen flankiert von experimentellen Resultaten anderer Forscher (z. B. (7), (8)). Die Frage, ob diese wissenschaftlichen Arbeiten dazu geführt haben, jetzt tatsächlich in den Werkstoffprüfabteilungen der Betriebe Serienschnelltests des Kompressionsmoduls pro Schicht durchführen zu können, muß negativ beantwortet werden. Der Grund dürfte u. a. ganz einfach darin liegen, daß der Charakter des Meßverfahrens genannter Pionierleistungen weder Schnelltests begünstigt noch besonders geeignet ist, z. B. Werkstofffehler in gewünschter Weise anzuzeigen. Nimmt man den Kompressionsmodul poröser Proben, so ist klar, daß durch einen Hochdruckversuch der ursprüngliche Werkstückzustand während des Meßvorganges

verändert wird. Denn der Kompressionsmodul nimmt zu in dem Maße, wie bei der Probe z. B. die Poren zusammengedrückt werden. Weiterhin ist am Elastomat eine eingeübte Hilfskraft z. B. bei Serientests durchaus in der Lage, die longitudinale Grundfrequenz in etwa 40 bis 50 Sekunden ermittelt zu haben, da bei Normproben der gleichen Serie pro Schicht diese relativ eng beieinander liegen. Hochdruckversuche eignen sich dafür nicht. Es können trotz größeren Zeitaufwandes und auch trotz eines relativ hohen Meßfehlers von etwa 1 bis 2 % nur immer einige wenige Werte gewonnen werden. Außerdem sprechen für Elastomatmessungen der außerordentlich niedrige Prüfdruck von nur 10 p/mm<sup>2</sup>, die Genauigkeit des E- und G-Moduls von etwa 0,1 bis 0,2 %, die Tatsache, daß diese Prüfgeräte in Serie produziert werden und so ohne Eigenbau von jedem Prüflabor kurzfristig erworben werden können, mit diversen kompletten Zusatzgeräten wie Öfen zum Messen bis über 1000°C usw. usf. Ein Auszug aus Resultaten der damit zwingend gewordenen elastomechanischen Schnelltests des Kompressionsmoduls, die positiv verliefen, wird deshalb hier im Rahmen der Konzentrationsabhängigkeit des Moduls mitgeteilt.

## 2. Resultate der Kompressionsmodul-Serientests: Isothermen bis zu einer Glühzeit von einer halben Stunde

Die experimentellen Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 bis 3 veranschaulicht. Ziel war hier, in umfassender und zugleich detaillierter Form die Kinetik des Kompressionsmoduls bei systematischer Steigerung der thermischen Behandlung im Bereich sehr niedriger Glühzeiten zu fixieren. Zugleich erfolgt eine Gegenüberstellung zwischen der alten Form der Kompressionsmodulbestimmung, wie sie z. B. Subrahmanyam und Krishnamurty (9) erneut wiederholt anwandten, und der neuen Form über Korrektur von Anisotropiegraden durch Näherungsformeln. Im Anhang sind der Übersichtlichkeit halber diese Formeln zusammengefaßt. Die von Subrahmanyam und Krishnamurty (9) gewählte Formel ist also die Formel  $K = EG/3(EG-E)$  ohne Anisotropiekorrektur. Alle b-Bilder der Isochronendarstellung dagegen sind eigene Resultate mit einer Anwendung der Korrektur 2. Ordnung [Formel 12], also mit Eliminierung der Anisotropieeffekte. Die a-Bilder veranschaulichen analog Subrahmanyam und Krishnamurty (9), (10) die unkorrigierten Resultate, was wesentliche Aussagen bringt.

Zunächst kann festgestellt werden, daß es grundsätzlich zu ungenauen Ergebnissen führen muß, wenn man die nur für Isotropie (gleiche Werte in allen Richtungen des Werkstücks) gültige Formel  $K = EG/3(3G-E)$  auch auf anisotrope Werkstücke (Eigenschaften von der Richtung abhängig) anwendet. Die genannten Autoren kommen deshalb (9) in ihren Resultaten zu Maxima und Minima, die nach den jetzt vorliegenden eigenen Untersuchungen sicher Pseudoindikationen sind, weil der

Anisotropiecharakter der Werkstoffe nicht berücksichtigt worden ist. Diese Tatsache ist oft anzutreffen, wobei z. B. auch die diffusen Ergebnisse der Bestimmung der Querkontraktionszahl nach Erdmann-Jesnitzer (10) aus denselben Ursachen zu erklären sind. Die Formeln des Formelanhangs lösen deshalb die Frage, wie man genähert diese Anisotropiegrade zu den gewünschten isotropen Richtwerten hin korrigieren kann, ohne jeden zusätzlichen apparativen oder meßtechnischen Aufwand, sodaß tatsächlich Serientests realisiert werden können.

Abb. 1a beweist diesen Sachverhalt eindeutig. So sind bekanntlich negative Kompressionsmoduln undiskutabel und auch Beträge über 15000 oder 20000 kp/mm<sup>2</sup> kommen bei Kupfer- bzw. Kupfer-Zinkwerkstoffen nicht vor. Selbstverständlich sind die Verläufe nach Abb. 1a nichtsdestoweniger systematisch, aber eben in erster Linie ein Ausdruck der Variation des Anisotropiegrades der Proben und nicht der strukturchemischen Änderungen mit wachsendem Zinkgehalt. Die Proben waren in jedem Falle zuerst stranggepreßt, dann 76 % kaltgezogen und dann bei den angegebenen Glühtemperaturen zwischen 160°C und 500°C 10 Minuten geglüht worden. Es waren zylindrische Normproben von 15 mm Dicke und 150 mm Länge, die aus den Stangen entnommen wurden. Jeder eingezeichnete K-Modulwert entstammt einer neuen Probe, sodaß tatsächlich ein repräsentatives Bild, vielfach gesichert, den Verlauf festlegt. Das Maximum im negativen Zahlenbereich bei Messing 99 und Messing 94 (also die niedrigsten negativen Zahlenwerte) sind das Ergebnis der sehr starken <111>-Komponente der in diesen Proben auftretenden Fasertextur. Nimmt diese Komponente ab und nimmt die <100>-Komponente zu, dann wachsen zunächst die negativen Werte an, durchlaufen einen Pol und sinken aus hohen positiven Wertebereichen dann wieder ab. Das beweist, daß exakte Kompressionsmodulwerte mit dieser Formel nicht erzielbar sind, wenn das Gefüge kaltverformt ist. Abb. 1b dagegen vermittelt das tatsächliche Bild des Kompressionsmodulabfalls mit sich steigender Zinkkonzentration. So weiß man von den Bridgmanschen Hochdruckversuchen (2), daß dieser schon 2 Werte im Bereich um 14000 kp/mm<sup>2</sup> bei geglühtem Kupfer ermittelt hat. Der eigene Kupferwert für eine Glühung bei 500°C liegt nur knapp darunter.

Mit zunehmender Verfestigung (mit abnehmenden Glühtemperaturen) sinkt der Kompressionsmodul für Kupfer ab. Die Tiefstwerte liegen um 13400 kp/mm<sup>2</sup>.

Abb. 2a (Isothermen für 20 Min. Anlaßzeit) zeigt als markante Veränderung gegenüber Abb. 1a die vollständige 500°-Isotherme im positiven Zahlenbereich. Ganz offenkundig erzielt man also kurz nach vollendeter Weichglühung ohne Anisotropiekorrektur immer noch die besten Kompressionsmoduln, die wenigstens der Größenordnung nach mit den tatsächlich vorliegenden (Abb. 2b)

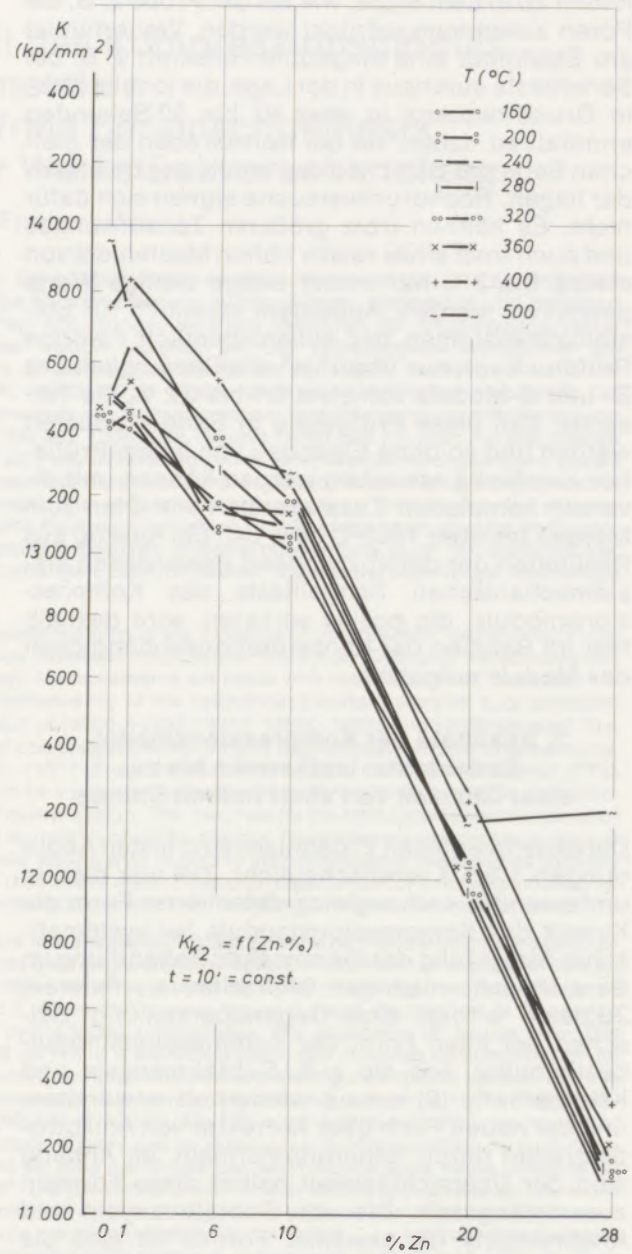
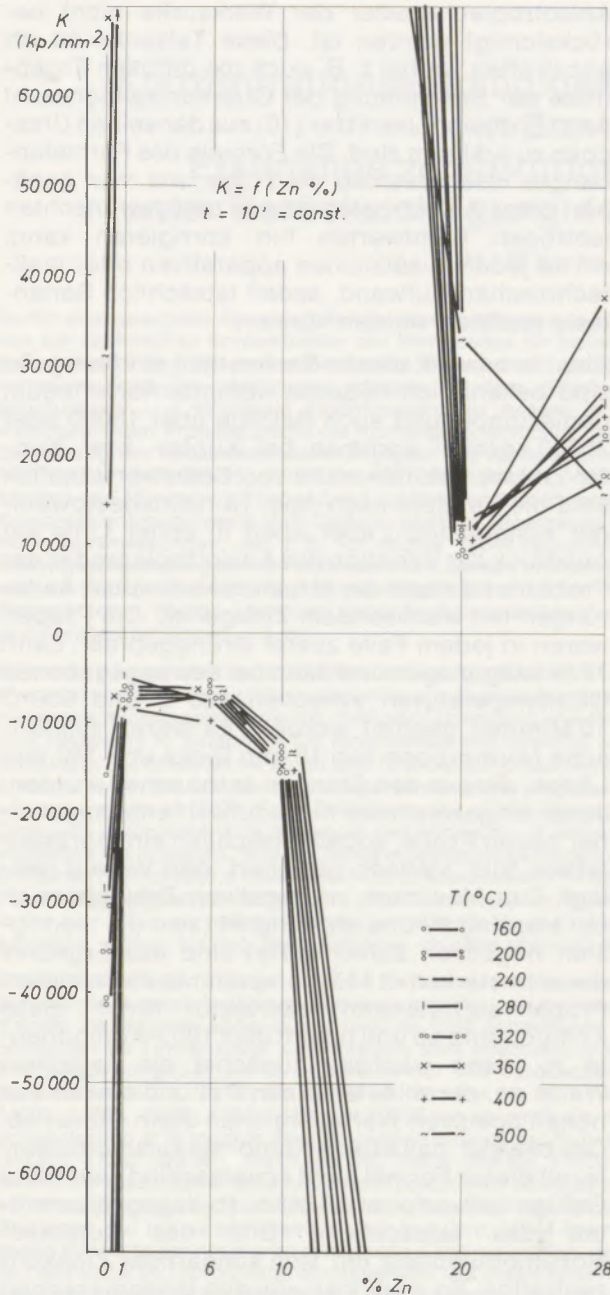


Abb. 1

Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls im System Cu-Zn in Isothermendarstellung bei einer Anlaßzeit von 10 Minuten

1 a Ohne Anisotropiekorrektur

1 b Mit Korrekturformel 2. Ordnung

übereinstimmen. Abb. 2a beweist aber nichtsdestoweniger, daß eben ohne Anwendung der im Anhang beschriebenen Korrekturformeln der wirkliche funktionelle Verlauf nicht bestimmbar ist. Denn der Kompressionsmodul durchläuft kein Minimum mit zunehmender Konzentration (Abb. 2a), sondern im Bereich geringer Zinkzugaben ein Maximum (Abb. 2b). Die Abb. 2b, ebenfalls wieder ein Resultat der Korrekturformel 2. Ordnung (Formel 12 des Anhangs), zeigt jetzt auch anschaulich den systematischen Anstieg des Kompressionsmoduls (besonders des

Messing 80 und Messing 72) mit steigender Glüh-temperatur. Diese Unterschiede sind bei den Legierungen mit größtem Zinkgehalt am größten. D. h. durch Weichglühung kaltverformter Stangen ändert sich der Kompressionsmodul mit zunehmendem Gehalt an Legierungselement zunehmend stärker, wobei er ansteigt. Abb. 3a zeigt mit der 500°-Isotherme wiederum, daß durch Anwachsen des Anisotropiegrades (Glühzeit jetzt 30 Min.) der Kompressionsmodul sehr schnell über akzeptable Werte hinaus ansteigt, die ja bei Messing auf jeden Fall unter 14400 kp/mm<sup>2</sup> lie-

gen. Man sieht das Resultat der Serientests bei einer Glühung von 30 Min. in Abb. 3b, wo von einem Maximum des Messing 99 die Werte zu Kupfer und höher zinkhaltigen Messingen hin abfallen. 14000 kp/mm<sup>2</sup> werden nur beim Messing 99 überstiegen. Abb. 3b veranschaulicht auch die Tatsache recht deutlich, daß die Erweichungstemperatur keinesfalls mit zunehmendem Kupfergehalt abnimmt, sondern die Erwei-

chungstemperatur nimmt mit zunehmendem Kupfergehalt bis zu etwa 99 Gew.-% Cu zu, und sinkt dann beim Kupfer wieder stark ab. Das drückt sich z. B. in der 360°-Isotherme aus, wo der Erhöhungsbetrag des Kompressionsmoduls des Messing 80 und Messing 72 schon nahezu voll durchlaufen ist, während das bei Messing 94 oder Messing 99 noch nicht der Fall ist.

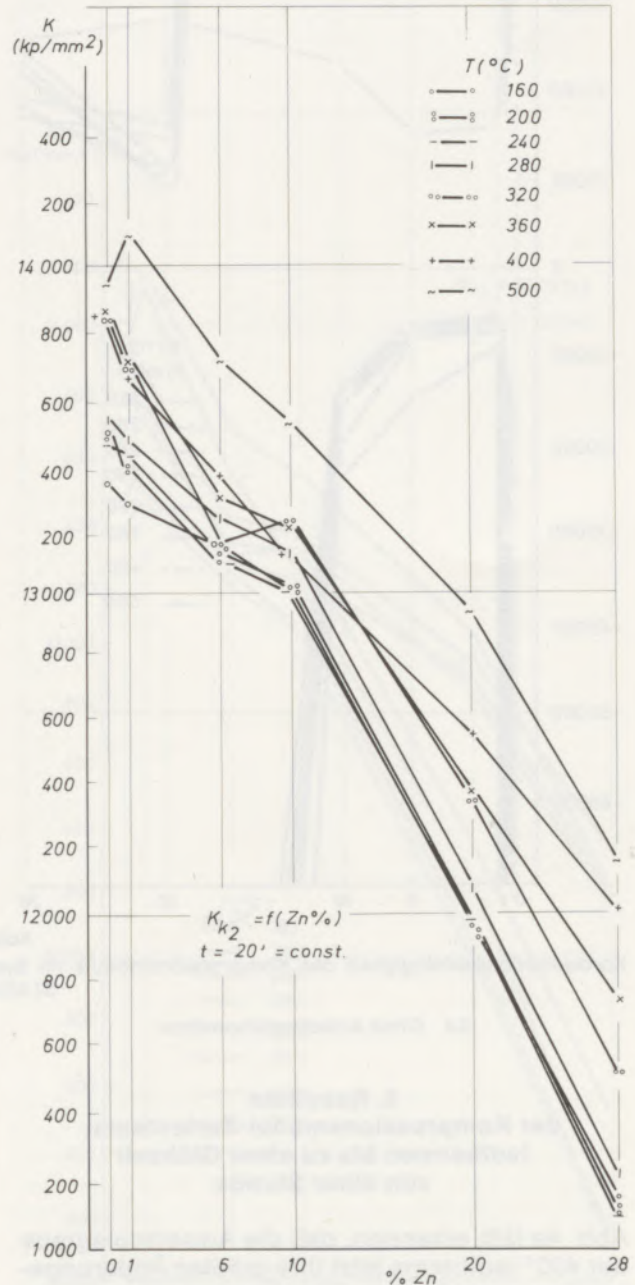
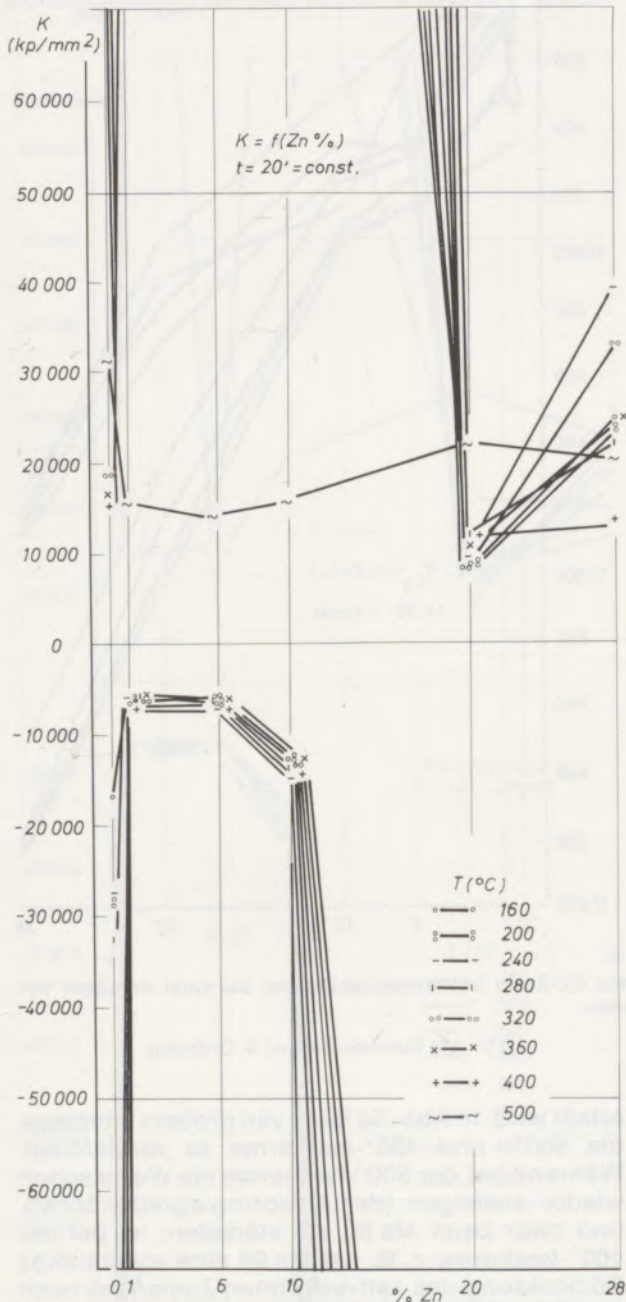
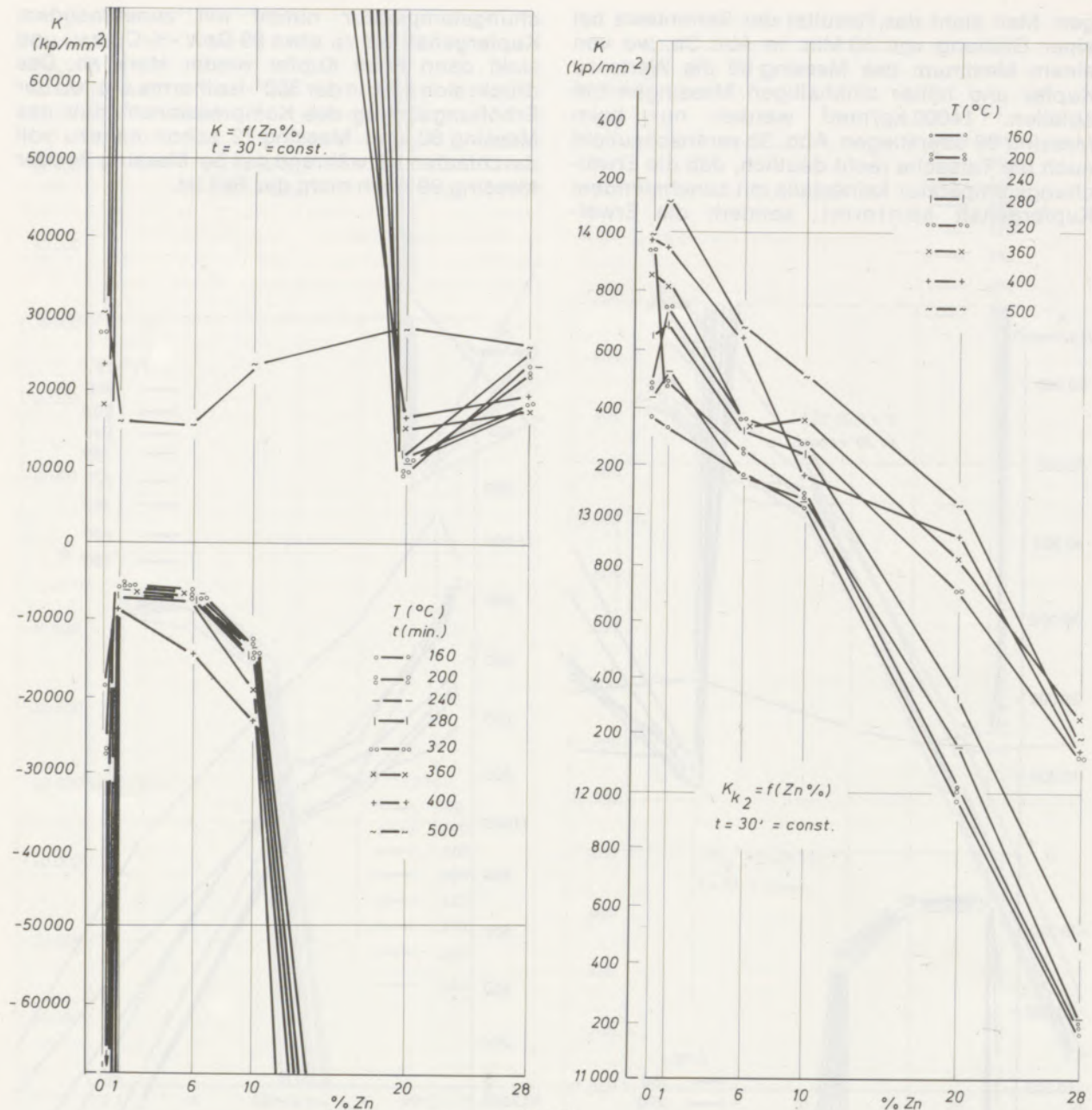


Abb. 2

Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls im System Cu-Zn in Isothermendarstellung (unterschiedliche Anlaßtemperaturen) bei einer Anlaßzeit von 20 Minuten

2a Ohne Anisotropiekorrektur

2b Mit Korrekturformel 2. Ordnung



Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls im System Cu-Zn in Isothermendarstellung bei einer Anlaßzeit von 30 Minuten

3a Ohne Anisotropiekorrektur

3b Mit Korrekturformel 2. Ordnung

### 3. Resultate der Kompressionsmodul-Serientests: Isothermen bis zu einer Glühzeit von einer Stunde

Abb. 4a läßt erkennen, daß die Anisotropiegrade der 400°-Isotherme jetzt ihre größten Änderungsbeträge durchlaufen: Die Kompressionsmoduln liegen größtenteils im positiven Bereich. Akzeptable Werte des weichgeglühten Probenzustandes sind aber nicht anzutreffen, sodaß wieder durch Anwendung der Korrekturformel [12] mit Abb. 4b der Kompressionsmodulverlauf zufriedenstellend

erfaßt wird. In Abb. 5a ist es von großem Interesse, die 500°- und 400°-Isotherme zu vergleichen. Während bei der 500°-Isotherme die Werte schon wieder ansteigen (der Anisotropiegrad wächst), und zwar beim Ms 80 am stärksten, ist bei der 400°-Isotherme z. B. bei Ms 99 eine vollständige Rückbildung des kaltverformten Zustandes noch gar nicht erreicht. Der K-Modul zwischen 40000 und 50000 kp/mm<sup>2</sup> muß erst noch weiter absinken, wie das auch in der nachfolgenden Abb. 6a zu sehen sein wird. Beide Abbildungen beweisen jedenfalls übereinstimmend, daß mit der in der Regel üblichen K-Modulbestimmung über die



Formel  $K = EG/3(3G-E)$  selbst kurz vor oder kurz nach vollständigem Weichglühen ein gleichmäßiger Probenanisotropiegrad nicht zu erzielen ist und damit auch keine einigermaßen brauchbaren Kompressionsmoduln zu erhalten sind.

Abb. 5b zeigt an, daß Serientests entsprechend der neuen Endformel [12] auch bei dieser technologischen Probenvorbehandlung zu einem guten Ergebnis führen. Ms 99 erreicht dabei Kompressionsmoduln, die knapp über 14300 kp/mm<sup>2</sup> liegen. Der leicht konkave Verlauf des Kompressionsmoduls im Bereich von etwa 20 Gew.-% Zink

ist offenkundig. Ebenso wieder der systematische Anstieg der Werte mit zunehmender Glühzeit bei dieser Glühzeit von 50 Min. In diesem Zusammenhang muß außerdem berücksichtigt werden, daß es hier bei all diesen Messungen vorrangiges Ziel war, möglichst viele unterschiedlichst vorbehandelte Werkstoffe variierender chemischer Zusammensetzung pro Schicht zu testen. Es wurde also nicht so vorgegangen, daß man (oft auch aus Gründen der Materialersparnis) ein und dieselbe Probe wiederholt bei sich steigendem Grad thermischer Vorbehandlung testete, und

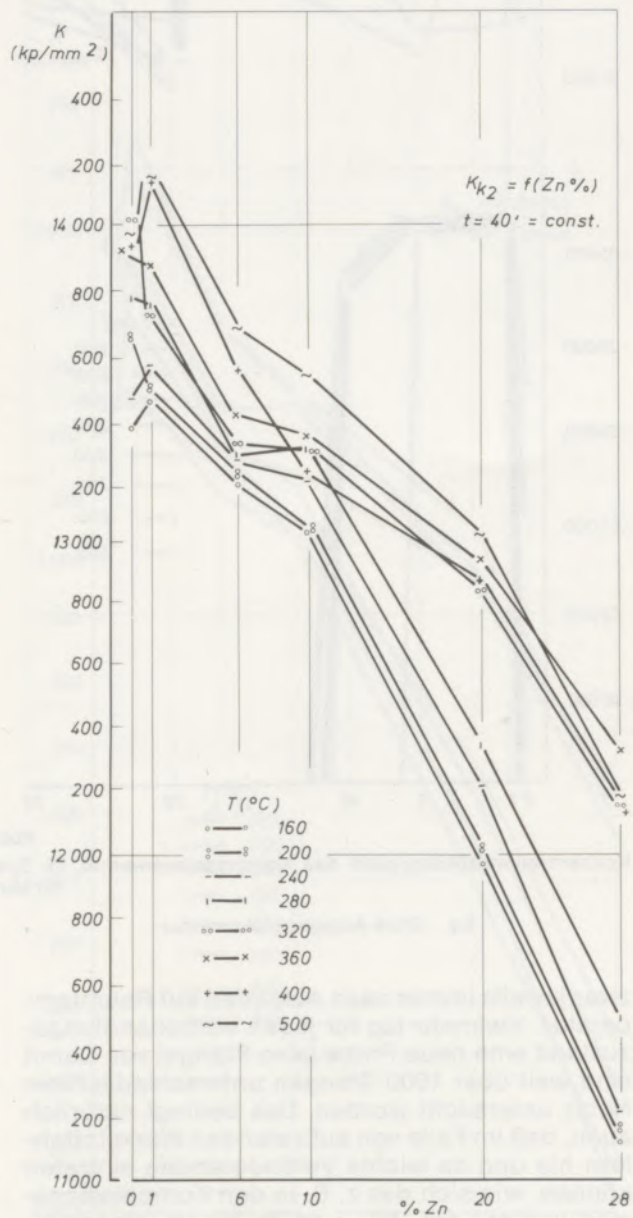
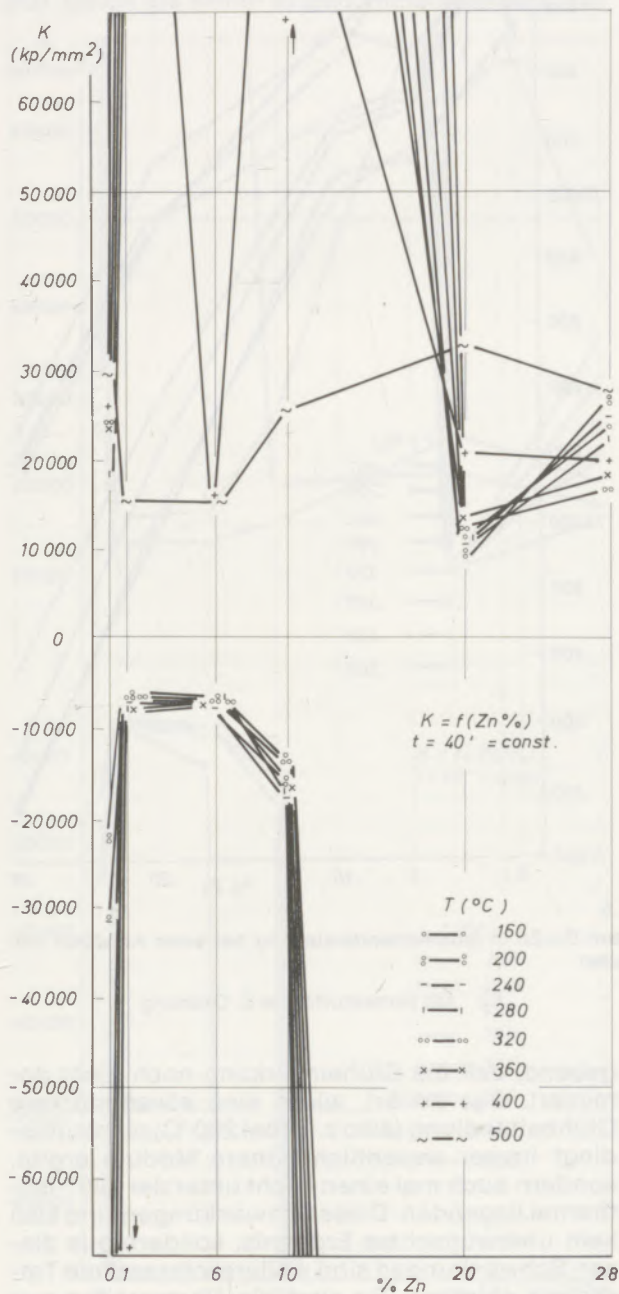


Abb. 4

Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls im System Cu-Zn in Isothermendarstellung bei einer Anlaßzeit von 40 Minuten

4 a Ohne Anisotropiekorrektur

4 b Mit Korrekturformel 2. Ordnung

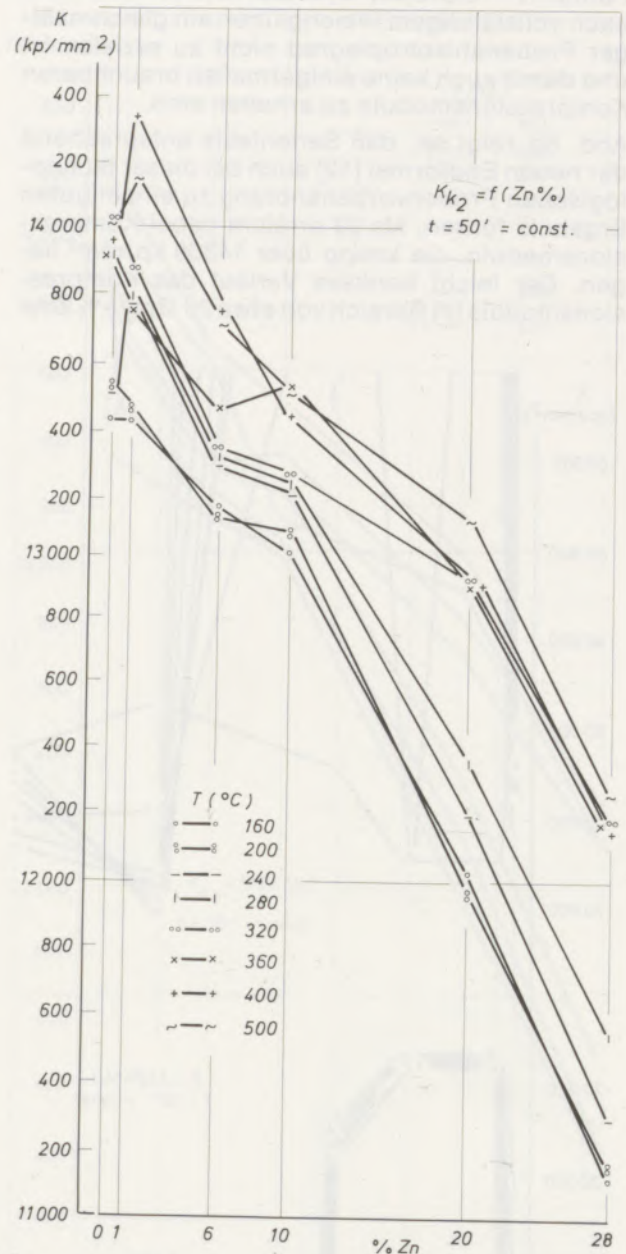
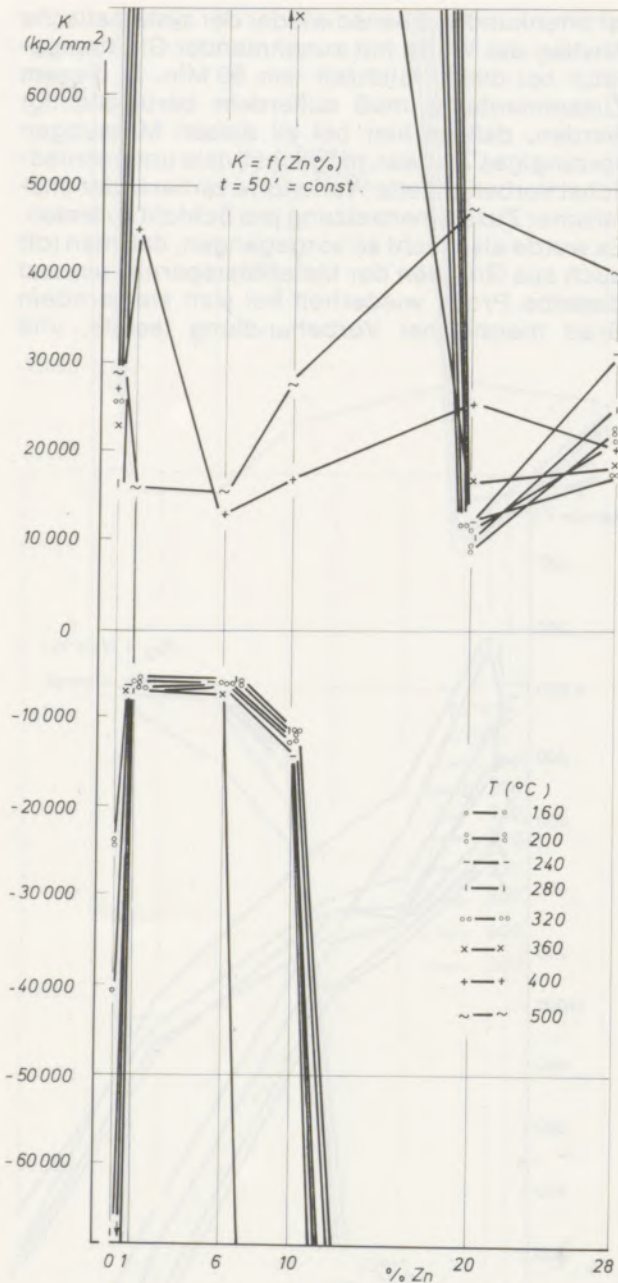


Abb. 5

Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls im System Cu-Zn in Isothermendarstellung bei einer Anlaßzeit von 50 Minuten

5 a Ohne Anisotropiekorrektur

5 b Mit Korrekturformel 2. Ordnung

zwar jeweils immer nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Vielmehr lag für jeden Vorbehandlungszustand eine neue Probe (also Stange) vor. Damit sind weit über 1000 Stangen unterschiedlichster Natur untersucht worden. Das bedingt natürlich auch, daß im Falle von auftretenden Werkstoffehlern hier und da leichte Veränderungen eintreten können, wie sich das z. B. in den Kompressionsmodulwerten der 160°- und 200°-Isotherme zeigt. Mit steigendem Grad thermischer Einwirkung steigt der Kompressionsmodul immer an. In den Proben der letztgenannten Isothermen ist aber das kaltverformte Gefüge noch so ausschlag-

gebend, daß die Glüheinwirkung noch nicht dominiert. Das erklärt, wieso eine etwas stärkere Glühbehandlung (also z. B. bei 200°C) nicht unbedingt immer wesentlich höhere Moduln ergibt, sondern auch mal einen leicht unter der 160°-Isotherme liegenden. Diese Schwankungen sind also kein unerwünschtes Ergebnis, sondern aus diesen Schwankungen sind weitere interessante Tatsachen ablesbar. So sind die Normproben aus unterschiedlichen Stellen der langen gezogenen Stangen entnommen worden. Das bedingt, daß schon vom Strangpressen her weder die stranggepreßte noch dann die gezogene Stange am

Stangenanfang und am Stangenende die gleichen Kompressionsmodulwerte besitzen wird. Denn weder die Textur ist an diesen unterschiedlichen Orten gleich (was aber hier korrigiert worden ist) noch der Porositätsgrad, das Korngefüge usw., was im Modulwert nach Abb. 5b aber zum Ausdruck kommt. In diesem Sinne können diese Serientests eine Anregung zu anderen vielfältigen Untersuchungen sein wie z. B. eine Untersuchung über die Veränderungen des Kompressionsmoduls über die Stangenlänge oder (wenn man die Proben systematisch zu kleineren Durchmessern abdreht) über den Probenquerschnitt. Es kann jetzt schon als sicher angenommen werden, daß

zwischen Außen- und Innenzonen technisch interessante K-Modulunterschiede bestehen.

Abb. 6a zeigt sehr schön den starken Anstieg des Anisotropiegrades bei Ms 80, der aber sicher durch die Korrekturformel [12] beherrscht wird (Abb. 6b). Streng linear ist jedenfalls der K-Modulabfall mit steigendem Zinkgehalt nicht. Die leichte konkave Krümmung, die praktisch schon im Bereich von etwa 10 % Zink deutlich anwächst, kann unschwer durch auftretende Ordnungseinstellung erklärt werden. Die durchgehende Zunahme des Kompressionsmoduls mit wachsender Glüh-temperatur und Glühzeit ist u. a. schon ein Ergebnis sich vollziehender Rißreinformung und Poren-

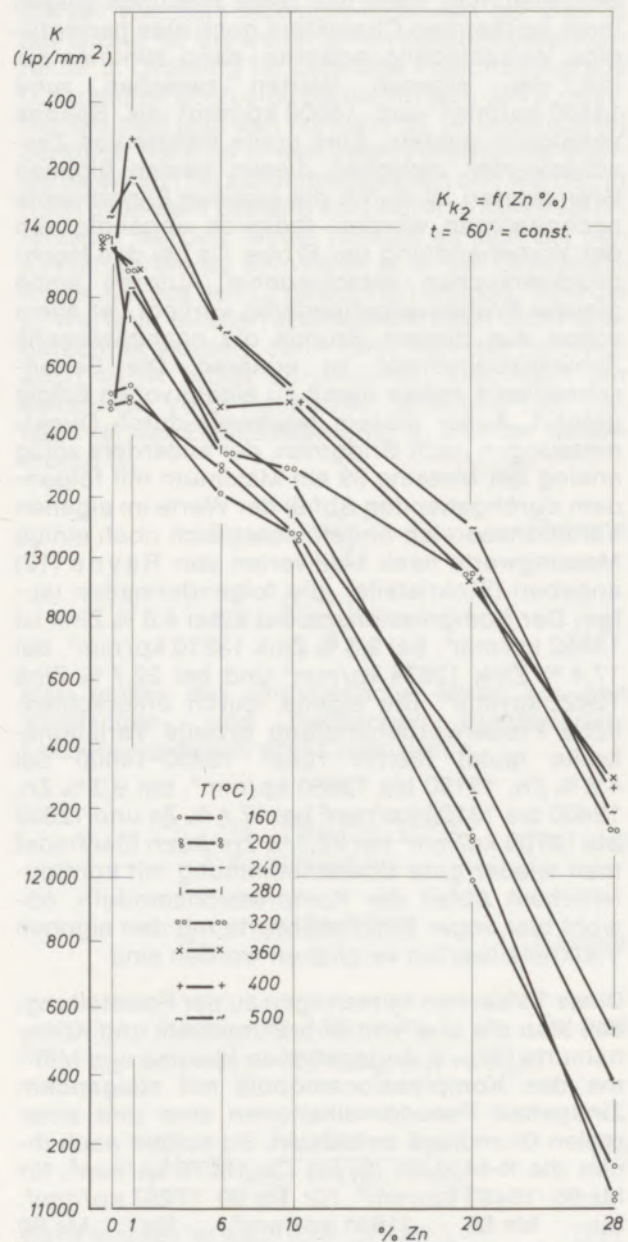
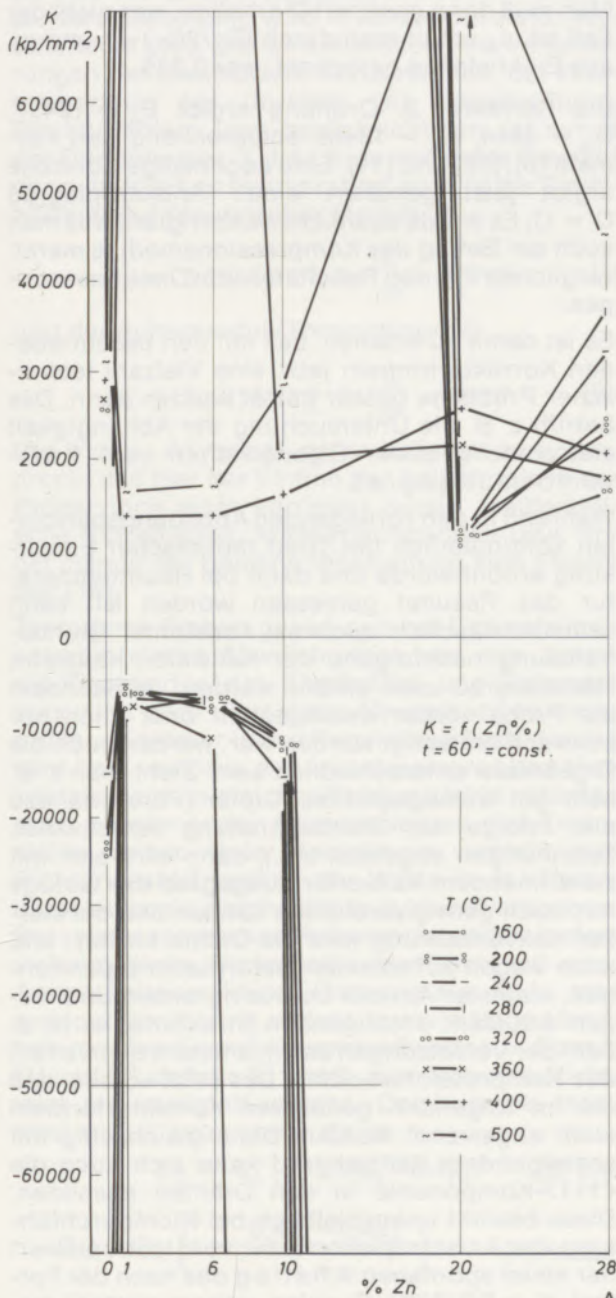


Abb. 6

Konzentrationsabhängigkeit des Kompressionsmoduls im System Cu-Zn in Isothermendarstellung bei einer Anlaßzeit von 60 Minuten

6a Ohne Anisotropiekorrektur

6b Mit Korrekturformel 2. Ordnung

verschweißung während des Weichglühens. Vor dem Weichglühen sind die Erhöhungsbeträge ein Resultat der Kristallerholung. Abbau von Spannungen erhöht bekanntlich ebenfalls den Kompressionsmodul.

#### 4. Vergleiche mit anderen experimentellen Ergebnissen und Zahlenbeispiel

Abschließend sollen zur Untermauerung der eigenen Resultate noch Zahlenvergleiche durchgeführt werden. So kennt man einige wenige Resultate von Hochdruckmessungen mit  $14044 \text{ kp/mm}^2$  durch Bridgman (2), mit  $13947 \text{ kp/mm}^2$  durch Ebert (7) und  $13325 \text{ kp/mm}^2$  durch Svenson (11). Berücksichtigt man, daß diese Resultate wegen ihres isothermen Charakters noch eine geringfügige Verschiebung erfahren, dann stimmen sie mit den eigenen Werten zwischen rund  $13400 \text{ kp/mm}^2$  und  $14000 \text{ kp/mm}^2$  als Spanne vorzüglich überein. Eine breite Palette von Zwischenwerten zwischen diesen beiden eigenen Grenzwerten ist durch die eigenen Experimente nachgewiesen worden, lediglich abhängig von der Vorbehandlung der Probe. Da bei den Hochdruckversuchen verschiedener Autoren keine gleiche Probenvorbehandlung vorliegt, ist allein schon aus diesem Grunde die nachgewiesene Schwankungsbreite zu erklären. Die Serienschnelltests haben damit zu einem vollen Erfolg geführt. Außer diesem Nachweis durch Direktmessungen nach Bridgman, der außerdem völlig analog bei Messing 99 ein Maximum mit folgendem durchgehenden Abfall der Werte im eigenen Variationsbereich findet, lassen sich noch einige Messingwerte nach Meßwerten von Rayne (12) angeben (Einkristalle), die folgendermaßen lauten: Der Kompressionsmodul  $K$  bei 4,6 % Zink ist  $13652 \text{ kp/mm}^2$ , bei 9,3 % Zink  $13210 \text{ kp/mm}^2$ , bei 17,4 % Zink  $12674 \text{ kp/mm}^2$  und bei 22,7 % Zink  $12422 \text{ kp/mm}^2$ . Die eigene, durch unterschiedliche Probenvorbehandlung erzielte Variationsbreite lautet hierfür rund:  $13400\text{--}14000$  bei 4,6 % Zn,  $13150$  bis  $13650 \text{ kp/mm}^2$  bei 9,3 % Zn,  $12400$  bis  $13100 \text{ kp/mm}^2$  bei 17,4 % Zn und  $12000$  bis  $12700 \text{ kp/mm}^2$  bei 22,7 % Zn. Auch hier findet man wieder gute Übereinstimmung mit kontinuierlichem Abfall der Kompressionsmoduln, obwohl hier sogar Einkristallwerte mit den eigenen Vielkristallwerten verglichen worden sind.

Diese Tatsachen berechtigen zu der Feststellung, daß also die u. a. von Subrahmanyam und Krishnamurty (9) u. a. angegebenen Maxima und Minima des Kompressionsmoduls mit steigendem Zinkgehalt Pseudoindikationen sind und einer realen Grundlage entbehren. So sollten nach ihnen die  $K$ -Moduln (9) für Cu  $16075 \text{ kp/mm}^2$ , für Ms 95  $16493 \text{ kp/mm}^2$ , für Ms 90  $17257 \text{ kp/mm}^2$ , für Ms 85  $11611 \text{ kp/mm}^2$ , für Ms 80  $15606 \text{ kp/mm}^2$ , für Ms 75  $11050 \text{ kp/mm}^2$  und für Ms 70  $12793 \text{ kp/mm}^2$  betragen. Analoges gilt für die experimentellen Resultate von Erdmann-Jesnitzner (10) im Falle der Querkontraktionszahl usw.

Ein Zahlenbeispiel soll das Entstehen der Abbildungen noch einmal erläutern. Ist  $E_A = 13752$  und  $G_A = 4354$  z. B. bei Kupferstangen nach 76 % Kaltverformung (Formeln [1] und [2] des Anhangs) und  $\mu_J = 0,345$  nach Formel [7g] als Ergebnis von Einkristallmessungen  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  (Sammlungen u. a. in (13), (14)), dann ist  $Q = 0,68$  (Formel [6]).

Nach Formel [3] wird dann  $E_{J_1} = 12466$  und  $G_{J_1} = 4657$ . Nach Formel [8] wird  $K_{J_1} = 12855$  und  $\mu_{J_1} = 0,338$  (Formel [14]). Das sind die Resultate einer Korrektur 1. Ordnung. Sie erweisen sich als noch nicht ausreichend scharf korrigiert, wenn man diese Resultate wieder in Formel [6] einsetzt. Man muß dann genähert 0 erhalten, was nicht der Fall ist.  $\mu_A$  erhält man durch  $(E_{J_1}/2G_{J_1}) - 1$  und  $\mu_J$ , aus Einkristallen berechnet, war  $0,345$ .

Die Korrektur 2. Ordnung ergibt  $E_{J_2} = 12497$ ,  $G_{J_2} = 4644$ ,  $K_{J_2} = 13468$  entsprechend den Formeln [9], [10] und [11]. Eine nochmalige Kontrolle ergibt jetzt genähert einen Anisotropiegrad  $Q = 0$ . Es wurde ausreichend korrigiert, was man auch am Betrag des Kompressionsmoduls merkt, verglichen mit den Resultaten von Direktmessungen.

Es ist damit zu ersehen, daß mit den beschriebenen Korrekturformeln jetzt eine Vielzahl technischer Probleme besser gelöst werden kann. Das betrifft z. B. die Untersuchung der Abhängigkeit elastomechanischer Eigenschaften vom Kaltverformungsgrad.

Während in den vorliegenden Abbildungsbeispielen kontinuierlich der Grad thermischer Einwirkung erhöht wurde und dann bei Raumtemperatur das Resultat gemessen worden ist, kann selbstverständlich auch bei konstanter Glühbehandlung nachfolgend der Kaltwalz-, Kaltzieh-, Hämmergrad usw. erhöht werden. Je nachdem die Probe vorher weichgeglüht oder doch nur schwach entfestigt worden war, werden auch die Ergebnisse unterschiedlich sein. Zieht man z. B. sehr gut weichgeglühtes Kupfer (Poren nahezu alle infolge der Glühbehandlung verschleißt, Spannungen abgebaut etc.), dann wird sich mit zunehmendem Kaltverformungsgrad das Gefüge nur noch gering verdichten können und bei starker Kaltverformung wird die Dichte kleiner, und auch wegen auftretender Deformationsspannungen, kleinster Anrisse bei Korngrenzen und wegen der stark ansteigenden Strukturfehler (u. a. Zahl der Versetzungen usw.), entsteht ein Abfall des Kompressionsmoduls. Das setzt voraus, daß die im folgenden genannten Korrekturformeln auch angewandt werden. Denn gleichzeitig mit ansteigendem Kaltziehgrad kann sich auch die  $\langle 111 \rangle$ -Komponente in den Drähten ausbilden. Diese bewirkt unausbleiblich bei Nichtdurchführung der Anisotropiekorrektur vom Isotropiewert her einen spontanen Anstieg des nach der Formel  $K = EG/3(3G-E)$  (also unkorrigierten) bestimmten Kompressionsmoduls, was den strukturellen Änderungen völlig widerspricht. Weitere Anwendungen kann man beim Strangpressen,

Gießen, der Elektrochemie, der spanlosen Verformung usw. unschwer realisieren.

### 5. Formeln und Kommentare

Zur Anwendung der Anisotropiekorrektur zwecks näherungsweise Bestimmung der elastomechanischen Werte sind damit lediglich die  $c_{11}$ -,  $c_{12}$ - und  $c_{44}$ -Werte (Elastische Einkristallkonstanten) sowie die longitudinale Grundfrequenz  $f_1^{\text{long}}$  und torsionale Grundfrequenz  $f_1^{\text{tors}}$  der Normzylinder eines bestimmten Werkstoffes notwendig. Die  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  sind heute bereits in neuesten Standardwerken (z. B. (13)) schon erfaßt. Eine umfassendere Sammlung wird in Kürze vom Autor veröffentlicht (15). Sie wird insbesondere Veränderungen der chemischen Konzentration, der Prüftemperatur, des Druckes, von Kernstrahlung, Strukturfehlern usw. berücksichtigen. Ist nun  $d$  der Durchmesser,  $L$  die Länge und  $P$  das Gewicht der zylindrischen Normproben, so wird der Elastizitätsmodul (Youngscher Modul)

$$E_A = 5,1916 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot \frac{L}{d^2} \cdot (f_1^{\text{long}})^2 \quad [1]$$

und der Schermodul (Torsionsmodul)

$$G_A = 5,1916 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot \frac{L}{d^2} \cdot (f_1^{\text{tors}})^2 \quad [2].$$

Der Index „A“ bringt dabei lediglich zum Ausdruck, daß hier der Einfluß der Anisotropie in der Probe noch nicht korrigiert wurde. Meßtechnische Einzelheiten, Maßbezeichnungen usw. findet man in der Bedienungsanleitung zum Elastomat (16).

Texturierte Proben geben nun bei Einkristallanisotropie starke Abweichungen von den Isotropie-Richtwerten des Elastizitäts- und Schermoduls. Und zwar sind diese Abweichungen umso größer, je stärker in der Regel diese Texturierung wird bzw. je höher der Anisotropiegrad des Vielkristalls wird. In gleicher Richtung wirkt natürlich auch zunehmender Anisotropiegrad des Einkristalles selbst. Unter Anisotropie versteht man Richtungsabhängigkeit der Werte in der Probe, unter Isotropie gleiche Werte in allen Richtungen. Bei relativ schwachen Anisotropiegraden in dem vielkristallinen Werkstück kommt man mit einer Anisotropiekorrektur 1. Ordnung aus. D. h., man erreicht durch eine andere formelmäßige Handhabung des Eigenfrequenzmeßwertes in Formel [1] und [2], daß die  $E_A$  und  $G_A$  zum Isotropie-Richtwert hin korrigiert werden. Der Isotropie-Index wird mit „J“ bezeichnet. Es ist

$$E_{J_i} = E_A (1 - 0,4\mu_A + 0,4\mu_J) \quad [3] \text{ und}$$

$$G_{J_i} = G_A \left( 1 + \frac{0,4\mu_A - 0,4\mu_J}{1 + \mu_J} \right) \quad [4], \text{ wobei}$$

$$\mu_A = (E_A/2G_A) - 1 = \frac{(f_1^{\text{long}})^2}{2(f_1^{\text{tors}})^2} - 1 \quad [5] \text{ ist.}$$

Für Zwecke mehr wissenschaftlicher Natur und sehr schwacher Anisotropiegrade kann eine Handhabung nach (17) empfohlen werden, falls nur einige wenige Proben garantiert niedrigen Anisotropiegrades genau untersucht werden sollen.

Den Anisotropiegrad der Normprobe kann man übrigens nach

$$Q = (\mu_A/\mu_J) - 1 \quad [6]$$

ermitteln, wobei zu relativ schwachen Anisotropiegraden solche bis etwa 0,2 oder 0,3 gerechnet werden können. Je mehr die Q-Werte anwachsen, umso schlechter ist natürlich das Korrekturvermögen. Dann weichen also die nach den bisherigen Korrekturformeln berechneten Werte immer stärker von dem Isotropie-Richtwert ab. Das ist der Grund für die weiter unten beschriebene Korrektur 2. Ordnung für beliebige Anisotropiegrade Q. Zunächst noch eine Bemerkung zu den  $\mu_J$ -Werten, die man ja in den Formeln [3], [4] und auch [6] benötigt. Sie sind in den bereits erwähnten Standardwerken (14) zusammengestellt und werden in noch größerem Umfang vom Autor in Kürze veröffentlicht werden. Dabei handelt es sich bei den  $\mu_J$ -Werten um  $\mu_J$ , EK-Werte, d. h. um Einkristallwerte, die aus den  $c_{ik}$  gewonnen wurden. Sind die  $\mu_J$ -Werte in einem Tabellenwerk noch nicht ausgerechnet worden, dann kann man das natürlich auch leicht selbst durchführen, z. B. nach der bekannten Voigt-Reußschen Mittelung (18). Danach ist der Elastizitätsmodul  $E_J$  und der Schermodul  $G_J$

$$E_J = \frac{E_{J_v} + E_{J_r}}{2} \quad [7a] \text{ und}$$

$$G_J = \frac{G_{J_v} + G_{J_r}}{2} \quad [7b],$$

also immer das arithmetische Mittel aus den Voigtschen- und Reußschen Einzelwerten. Letztere wiederum erhält man durch

$$E_{J_v} = \frac{(c_{11} - c_{12} - 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2(c_{11} + 3c_{12} + c_{44})} \quad [7c] \text{ und}$$

$$G_{J_v} = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} \quad [7d] \text{ sowie}$$

$$E_{J_r} = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{44})}{c_{44}(3c_{11} + c_{12}) + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad [7e] \text{ und}$$

$$G_{J_r} = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \quad [7f]$$

Ganz einfach ist dann  $\mu_J = (E_J/2G_J) - 1$  [7g].

Die Werte  $E_J$  und  $G_J$  nach den Formeln [7a] und [7b] sind übrigens auch die bereits erwähnten Isotropie-Richtwerte (des zumeist weichgeglüh-

ten Werkstoffes). Durch die erwähnten Korrekturformeln wird eine möglichst starke Annäherung an diese erzielt. Auch an einer Verbesserung dieser Formeln [7] wird gearbeitet und in Kürze darüber berichtet werden.

Ebenso, wie man nun aus den Formeln [3] und [4] auch den Kompressionsmodul

$$K_{J_1} = \frac{E_{J_1} \cdot G_{J_1}}{3(3G_{J_1} - E_{J_1})} \quad [8]$$

als Ergebnis der Korrektur 1. Ordnung ermitteln kann, ist bei zunehmendem Anisotropiegrad  $Q$  eine Korrektur 2. Ordnung zu empfehlen. Es ist

$$E_{J_2} = d \cdot E_A \left[ 1 + \frac{2c \cdot G_A - d \cdot E_A}{2c \cdot G_A + d \cdot E_A} \right] \quad [9] \text{ und}$$

$$G_{J_2} = e \cdot G_A \left[ 1 - \frac{2c \cdot G_A - d \cdot E_A}{2c \cdot G_A + d \cdot E_A} \right] \quad [10] \text{ mit}$$

$$e = 1 + \frac{0,4(\mu_A - \mu_J)}{1 + \mu_J} \quad c = 1 + 0,4\mu_A + 0,6\mu_J,$$

$$d = 1 - 0,4(\mu_A - \mu_J), \quad \mu_A = (E_A/2G_A) - 1 \quad [11]$$

Berechnet man dann aus den Formeln [9] und [10] den Kompressionsmodul, so ist

$$K_{J_2} = \frac{E_{J_2} \cdot G_{J_2}}{3(3G_{J_2} - E_{J_2})} \quad [12]$$

oder die Lamé'sche Konstante wird

$$\lambda_{J_2} = 2G_{J_2} \cdot \mu_{J_2}(1 - 2\mu_{J_2}) \quad [13]$$

wobei wieder

$$\mu_{J_2} = (E_{J_2}/2G_{J_2}) - 1 \text{ analog } \mu_{J_1} = (E_{J_1}/2G_{J_1}) - 1 \quad [14] \text{ ist.}$$

Viele Probleme der technischen Praxis sind über die eben beschriebenen Formeln lösbar. Bei spezielleren Leserinteressen werden Anfragen hinsichtlich noch genauerer Formeln vom Autor sofort beantwortet, wobei in diesem Rahmen weitere Erläuterungen auch aus der Literatur zu weit führen würden. Eine Steigerung des Genauigkeitsgrades über den hier erreichten hinaus hat mehr wissenschaftliches Interesse und wird mit einem sehr hohen zusätzlichen Arbeitsaufwand bezahlt, der für die Betriebspraxis, als Serientest gedacht, völlig unökonomisch wird. Und Serientests sind das Hauptziel dieser Untersuchungen. Diese Frage sei abschließend an einem Beispiel erläutert. Schon wenn zusätzliche Stabdickenkorrekturen eingeführt werden, die bei Serientests in der Regel zu technisch unerheblichen Resultatänderungen führen, wird z. B. der Elastizitätsmodul nach Korrektur 1. Ordnung

$$E_{k_1} = k_1^{\text{long}(o)} \cdot 5,1916 \cdot 10^{-8} \cdot p \cdot \frac{L}{2} \cdot (f_1^{\text{long}})^2 \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{10} \left[ \frac{k_1^{\text{long}(o)} \cdot (f_1^{\text{long}})^2}{2 \cdot (f_1^{\text{tors}})^2} - 1 \right] + \frac{4}{10} \cdot \mu_J \right\} \quad [14].$$

Dabei ist  $k_1^{\text{long}(o)}$  die Stabdickenkorrektur (19). Lassen sich solche Probleme des exponentiellen Anwachsens des Formelumfanges noch durch Einsatz entsprechender Rechner lösen, so sind weitere Verbesserungen aber bald nur durch neuen erheblichen meßtechnischen Aufwand zu bewältigen. Deshalb erfolgten hier Darstellungen von Näherungsformeln, die die Einführung in die Handhabung der Texturkorrekturen dem Betriebsmann wesentlich erleichtert.

### Zusammenfassung

Die seit Jahrzehnten insbesondere von der Bridgmannschen Schule entwickelten Hochdruckexperimente zur Bestimmung des Kompressionsmoduls haben in den Werkstoffprüflabors u. a. deshalb keinen Eingang gefunden, da Serienschnelltests mit ihnen nicht durchführbar sind. Es wurden deshalb Korrekturformeln zur Eliminierung beliebiger Anisotropiegrade in Normproben entwickelt, sodaß jetzt elastomechanische Eigenschaften näherungsweise durch kurzzeitige Eigenfrequenzbestimmungen mit dem „Elastomat“ realisiert werden können. Textureffekte werden mathematisch korrigiert, sodaß der Kompressionsmodul frei von Anisotropieeffekten beliebigen Grades quantitativ erfaßt werden kann. Bisher führte eine Nichtanwendung von Korrekturprozessen zu zahlreichen Pseudoindikationen, was z. B. bei der Konzentrationsabhängigkeit des

Kompressionsmoduls durch Subrahmanyam und Krishnamurty der Fall ist. In zahlreichen Abbildungen werden deshalb alte und neue Methode der Kompressionsmodulbestimmung gegenübergestellt. Gewählt wird die Isothermendarstellung des Kompressionsmoduls in Abhängigkeit von der Änderung der chemischen Konzentration bei Cu-Zn-Werkstoffen.

Kaltverformte Stangen besitzen bekanntlich in der Regel infolge von Deformationsspannungen, Rissen und anderen Fehlstellen niedrigere elastomechanische Werte, was erstmals durch diese Untersuchungen umfassend und detailliert durch unterschiedliche Probenvorbehandlung quantitativ nachgewiesen wird. Die zylindrischen Normproben hatten einen Durchmesser von 13 mm und eine Länge von 150 mm. Untersucht wurden Kupfer sowie die Kupferlegierungen mit 1 %, 6 %, 12 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % Cu.

10 %, 20 % und 28 % (Gew.-%) Zink. Weit über 1000 unterschiedlich vorbehandelte Proben wurden damit untersucht. Der Kompressionsmodul von Kupfer ergibt durch eine Korrektur 2. Ordnung einen Wert von rund 14000 kp/mm<sup>2</sup>, die Bridgman'schen Hochdruckversuche ergaben z. B. 14044 kp/mm<sup>2</sup>, was angesichts der unter-

schiedlichen Natur der beiden Prüfverfahren eine sehr gute Übereinstimmung ist. Die Experimente besitzen Allgemeinbedeutung für alle Bereiche elastomechanischer Prüfungen wie Produkte beim Strangpressen, Ziehen, Walzen, Hämmern, freien Recken, Gießen, bei elektrolytischer Herstellung von Produkten u. ä. m.

### Summary

High pressure tests especially developed by the school of Bridgeman for the determination of the modulus of compression, during the past decades did not enter material testing practice, since they cannot be applied to quick testing series. Therefore, correction formulas were developed to eliminate any degrees of anisotropy in standard samples, so that it now is possible to determine elastomechanical properties quickly by determining the inherent frequencies by means of the "Elastomat". Effects of texture are mathematically corrected and the modulus of compression can be determined free of effects of anisotropy in a quantitative way. Until now, the lack of correcting steps led to numerous pseudo indications, as in the case of the dependence of the concentration of the modulus of compression as determined by Subrahmanyam and Krishnamurty. In numerous figures, therefore, the old and the new method of the determination of the modulus of compression are compared. The modulus of compression is presented in an isotherm versus change of concentration of Cu-Zn-materials graph.

Cold formed rods show lower elasto-mechanical values because of deformational tensions, cracks and other faults, which for the first time are quantitatively determined through this investigation, that included a differentiated sample preparation. The size of the cylindrical standard samples was 13 mm diameter and a length of 150 mm. Copper and copper alloys with 1, 6, 10, 20 and 28 per cent by weight Zink were tested. More than 1000 samples were tested that had been pre-treated in a different way. After a correction of second order, the compressive modulus of copper was determined at about 14,000 kp/mm<sup>2</sup>, according to Bridgeman's high-pressure test it was 14,044 kp/mm<sup>2</sup>, which is a very good correlation, considering the different testing methods. The experiments are of general importance for all areas of elasto-mechanical tests, such as for products of extruding, drawing, rolling, forging, free stretching, casting, electrolytic processes etc.

### Résumé

Les essais sous haute pression mis au point en particulier depuis des décennies par l'école de Bridgman, pour la détermination du module de compression, n'ont pas trouvé leur place dans les laboratoires de contrôle des matériaux, entre autres parce qu'ils ne permettent pas d'effectuer des essais rapides en série. Pour cette raison, on a établi des formules de correction pour l'élimination de n'importe quel degré d'anisotropie dans des éprouvettes normalisées, de sorte que l'on peut maintenant déterminer approximativement par mesure rapide de la fréquence intrinsèque, au moyen de l'„Elastomat“, les propriétés élastomécaniques des matériaux. Les effets de texture sont corrigés par une méthode mathématique, et le module de compression peut être mesuré quantitativement, libéré d'effets d'anisotropie de quelque degré que ce soit. Jusqu'à présent, l'absence d'utilisation de méthodes de correction conduisait à de nombreuses pseudo-indications, ce qui est le cas, par exemple, pour la relation entre la concentration et le module de compression d'après Subrahmanyam et Krishnamurty. On compare donc, au moyen de nombreuses figures, la méthode ancienne et la nouvelle méthode de détermination du module de compression. On a choisi la représentation des isothermes du module de

compression en fonction de la variation de concentration chimique, pour des alliages de Cu-Zn. Les barres déformées à froid présentent, comme on le sait, par suite de contraintes de déformation, de fissures et d'autres défauts, des caractéristiques élastomécaniques faibles, ce qui a pu être mis en évidence quantitativement pour la première fois, d'une manière globale et détaillée, grâce à nos essais. Les éprouvettes cylindriques normalisées, qui avaient subi divers traitements préalables, avaient 13 mm de diamètre et 150 mm de longueur. L'étude a porté sur du cuivre et des alliages à 1 %, 6 %, 10 %, 20 % et 28 % (en poids %) de zinc. On a ainsi examiné plus de 1000 éprouvettes soumises à un traitement préalable différent. Le module de compression du cuivre possède, après correction du 2<sup>ème</sup> ordre, une valeur de 14000 kp/mm<sup>2</sup>, alors que les essais sous haute pression de Bridgman indiquaient par exemple 14044 kp/mm<sup>2</sup>, ce qui, compte tenu de la nature différente des deux méthodes d'essai, est une bonne corrélation. Les essais possèdent une valeur générale pour tous les domaines des essais élastomécaniques, notamment pour les produits de coulée continue, d'étréage, de laminage, de martelage, d'étréage libre, de moulage, d'usinage électrolytique, etc.

## Literaturverzeichnis

1. MacKenzie, J. K.: Proc. Phys. Soc. B 63 (1950), Seite 2.
2. Bridgman, P. W.: The Physics of High Pressure, London (1949).
3. Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 58 (1922/23), Seite 163.
4. Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60 (1925), Seite 306.
5. Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 70 (1935), Seite 285.
6. Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 84 (1955), Seite 167.
7. Ebert, H.: Physikalische Zeitschr. 36 (1935), Seite 388.
8. Birch, F.: Phys. Rev. 71 (1947), Seite 809.
9. Subrahmanyam, B., u. Bh. Krishnamurty: Ind. J. pure appl. phys. 1 (1963), S. 97 u. Seite 185. Band 2 (1964), Seite 369.
10. Erdmann-Jesnitzer, F.: Metall 14 (1960), Seite 525.
11. Svenson, C. A.: Sol. stat. phys. 11 (1960), Seite 1.
12. Rayne, J.: Phys. Rev. 115 (1959), Seite 63.
13. Hearmon, R.: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen, Neue Serie, Gruppe III, Band 1, Springer-Verlag (1966).
14. Mason, W. P.: Physical Acoustics, Vol. III, part B, Academic Press, New York/London (1965).
15. Wawra, H. H.: Elastische Ein- und Vielkristallkonstanten in Abhängigkeit von Temperatur, Druck u. chem. Konzentration, in Vorbereitung.
16. Förster, F.: Bedienungsanleitung zum Elastomat, Inst. Dr. Förster, Reutlingen (1962).
17. Bradfield, G., u. H. Pursey: Phil. Mag. 44 (1953), Seite 437.
18. Wawra, H. H.: Zeitschr. f. Metallkunde 59 (1968), Seite 268 und Seite 423.
19. Wawra, H. H.: Zeitschr. f. Metallkunde 65 (1974), Seite 579.



DK 621.365.5:666.76

DEC 2522 / K 262

## Die feuerfeste Zustellung von Netzfrequenz-Induktionstiegelöfen und ihre Abhängigkeit von Tiegelgröße, Durchsatzleistung, Schmelz- und Überhitzungstemperaturen, Beschaffenheit des Einsatzgutes und vom Schmelzprogramm \*)

H. Reinfeld, Wetzlar

Die Wirtschaftlichkeit eines Induktionsofens ist von der Haltbarkeit der Feuerfestzustellung entscheidend abhängig. Die vorliegende Studie fußt auf der Auswertung von Betriebsdaten für Induktionstiegelöfen eines großen deutschen Gießereiunternehmens. Die grundsätzlichen Probleme von Stampfmassen und deren Zustellung werden kritisch betrachtet. Vergleiche von Betriebsergebnissen anderer Induktionsofengrößen werden in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht angestellt.

Economy of induction furnaces strongly depends on refractory lining life. Operational data of induction crucible furnaces of a large German foundry are evaluated. Basic problems of ramming mixes and their applications are critically discussed. Comparisons of operational results of other sizes of induction furnaces are listed with respect to technology and economy.

La rentabilité d'exploitation d'un four à induction dépend d'une manière déterminante de la durabilité du revêtement réfractaire. La présente étude est basée sur l'interprétation de données d'exploitation de fours à induction à creuset d'une grande entreprise allemande. Les problèmes fondamentaux des pisés et de leur préparation sont soumis à un examen critique. Des comparaisons de résultats d'exploitation de fours à induction d'autres dimensions sur le plan technique et économique sont présentées.

In der Fachliteratur der letzten Jahre ist in Anbetracht des verstärkten Einsatzes von Induktionstiegelöfen in der Gießereiindustrie das Verhalten des feuerfesten Futters kritisch beobachtet und die Ursachen, die zu vorzeitigem Verschleiß der Ofenauskleidungen führen, dargelegt worden. Die Ursachen über die Verschleißerscheinungen an der feuerfesten Auskleidung von Tiegel- und Wannenöfen, die mit Netz-, Mittel- und Hochfrequenz arbeiten, sind noch nicht restlos erkannt, weil die Einflußfaktoren vielfältig sind und nicht in jedem Fall von einer Anlage auf die andere übertragen werden können. Obwohl zahlreiche Untersuchungen hierüber bereits vorliegen, scheinen noch nicht alle Möglichkeiten zur Erhöhung der Tiegelstandzeiten ausgeschöpft zu sein, weil die Zeitspanne zur Beobachtung und Ermittlung der Verschleißursachen oft zu gering ist, um verbindliche Aussagen treffen zu können. Langzeituntersuchungen und Vergleichsmöglichkeiten zwischen Ofenanlagen, auch von unterschiedlicher Tiegelgröße und Betriebsweise, werden dazu beitragen, die Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren aufzuzeigen.

Die in mehr als sechs Betriebsjahren gewonnenen Erfahrungen an fünf Netzfrequenztiegelöfen von 13 t und 20 t Fassung sind an Hand sorgfältig geführter Betriebsaufzeichnungen (Uraufzeichnungen) ausgewertet worden. Der Schwerpunkt wird auf die spezifischen Verbrauchszahlen für die feuerfeste Tiegelauskleidung gelegt. Daraus folgernd sind Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit der getroffenen Maßnahmen zur Erhöhung der Tiegelstandzeiten angestellt worden.

Der wichtigste Bauteil des elektrischen Schmelzofens neben der elektrischen Ausrüstung ist das feuerfeste Ofenfutter, weil es die Schmelze auf-

nimmt und außerdem wärmedämmende Eigenschaften aufweisen sowie die Betriebssicherheit für ein wirtschaftliches Schmelzen schaffen soll. Einige Erklärungen über die keramische Auskleidung von Induktionstiegelöfen sollen vorangestellt werden:

Zur Auskleidung der Ofentiegel wird vorwiegend die nicht vorgeformte saure Stampfmasse aus Quarzgut aus Findlings- und Felsquarzit bis 99,6 %  $\text{SiO}_2$ , schwach verunreinigt durch Tonerde (unter 2,5 %) und Eisenoxid (unter 0,5 %), bevorzugt. Basische Massen finden vorzugsweise bei der Stahlherstellung Anwendung, neben neutralen Auskleidungen auf der Basis Korundsteine von 72 bis 99 % Tonerde und Sillimanitsteine von 65 bis 72 % Tonerde. Die basischen Massen sind auf der Basis Magnesit, Chrommagnesit, Dolomit und Forsterit aufgebaut und sind gegen höhere Temperaturbeanspruchungen beständiger.

Die wichtigste Reaktion beim Ablauf des Schmelzprozesses bildet das Sauerstoffpotential bei der gegenseitigen Beeinflussung des metallischen Elementes mit dem Sauerstoff aus Schmelze und Atmosphäre. Jede Gußeisenschmelze enthält außer Kohlenstoff auch Silicium. Von der Höhe der Badtemperaturen hängt es ab, ob der Sauerstoff die Bindung mit dem Silicium oder mit dem Kohlenstoff eingeht. Bei Temperaturen von 1600 °C ist das Kohlenoxid (CO) beständiger als Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Bei dieser Temperatur und im Gleichgewichtszustand des Systems geht Sauerstoff mit Kohlenstoff die Bindung zu CO ein, nicht aber mit dem Silicium zu  $\text{SiO}_2$ . Letzteres bindet sich bei den niedrigeren Temperaturen von etwa 1400 °C. Wenn aber der Druck in der Schmelze ansteigt, findet keine Bindung des Siliciums mit dem Sauerstoff statt. Unterhalb der Gleichgewichtstemperatur wird sich danach vorwiegend  $\text{SiO}_2$  und oberhalb dieser Temperatur CO bilden.

\* Eine gekürzte Fassung dieses Berichtes ist in der Zeitschrift „Gießerei“ 63 (1976), Nr. 1, S. 7/10, erschienen.

An den Grenzflächen zwischen Schmelze und saurer Stampfmasse findet bei Vorhandensein von Kohlenstoff eine Reduktion des  $\text{SiO}_2$  zu Silicium statt, wobei  $\text{CO}$  gasförmig entweicht. Wenn dieses geschehen ist, kann die weitere Reduktion nach Herstellung des Gleichgewichtes vor sich gehen. Diesen Vorgang kann man nicht unterbinden, sodaß ein langsamer Verbrauch an saurer ( $\text{SiO}_2$ -haltiger) Stampfmasse und damit ein Verschleiß der feuerfesten Ofenauskleidung eintritt. Daraus ist zu folgern, daß der Schmelzvorgang mit den niedrigsten metallurgisch zu vertretenden Temperaturen durchgeführt werden soll, um einen zu raschen Verschleiß der Ofenauskleidung zu verhindern. Weil sich diese Forderung aus schmelztechnischen Gründen, wie Übergang zu hochwertigen Gußeisensorten, nicht immer verwirklichen läßt, ist ein erhöhter Futterschleiß unvermeidlich. Bei hohen Stahleinsätzen in der Schmelze mit den dadurch erforderlichen höheren Schmelztemperaturen sind saure Stampfmassen nur begrenzt anwendbar; in solchen Fällen empfiehlt sich eine Ofenauskleidung mit basischen oder neutralen Feuerfeststoffen (1).

Die Ofenauskleidung unterliegt bei einer Ofenreise, das ist der Zeitabstand zwischen zwei Neuzustellungen, erheblichen Beanspruchungen, die

1. durch die thermische Belastung bei hohen Schmelztemperaturen und rasche Temperaturwechsel,
2. durch die mechanische Belastung infolge des Drucks der Schmelze und das Chargieren grobstückigen, kalten Einsatzgutes,
3. durch die metallurgische Belastung der Schmelzreaktionen, Schlackenangriff und Reaktionen infolge Einwirkung der Ofenatmosphäre und
4. durch metallische Verunreinigung im kalten Einsatzgut, wie Blei, Zink, Chrom, Titan und andere Nichteisenmetalle, hervorgerufen werden.

Die sauren Stampfmassen erfordern zur keramischen Bindung ein Bindemittel, das bei niedrigen Aufheiztemperaturen durch Herabsetzen des Schmelzpunktes an den Berührungsflächen mit dem Bad eine gesinterte Schicht bildet. Als Bindemittel eignet sich besonders die Borsäure, die je nach den vorliegenden Betriebsbedingungen in ihrer Menge verändert werden muß. Als zweckmäßig hat sich ein Borsäurezusatz von 1,5 bis 1,6 % erwiesen. Dieser Wert ist nicht allgemein verbindlich, weil sich sowohl niedrigere als auch höhere Zusätze als brauchbar erwiesen haben (2), (3). In den Anfängen des Schmelzens in Induktionstiegelöfen sind die Borsäurezusätze der sauren Stampfmasse von Hand zugemischt worden, was aber eine sorgfältige trockene Lagerung der Masse, eine genau dosierte Zugabe der Borsäure und ein einwandfreies Durchmischen der beiden Stoffe bei den unterschiedlichen Mengenverhältnissen erforderte. Über die hierbei sich ergebenden Fehlerquellen in der Bereitstellung des mit

Bindemittel angereicherten Stampfmateriale, im Einbringen der fertigen Stampfmasse in den Ofentiegel, im Sintern des Ofenfutters und im Aufheizen des Tiegels bis zur endgültigen Inbetriebnahme liegen entsprechende Vorschläge und Betriebsanweisungen von Ofenbau- und Feuerfestfirmen vor, sodaß im Rahmen dieser Untersuchung nur darauf verwiesen wird (2), (3).

Zur Vermeidung dieser Fehlerquellen werden heute fertig gemischte Stampfmassen mit Bindemittel bevorzugt.

#### Untersuchung des Stampfmassenverbrauchs für 13/20-t-Induktionsöfen und Vergleich mit Anlagen anderer Ofengröße

Die in Betracht gezogene Schmelzanlage besteht aus fünf Netzfrequenz-Tiegelöfen; zwei Öfen haben einen Tiegelinhalt von 13 t, drei Öfen von 20 t. Die Anschlußleistung jedes 13-t-Ofens beträgt 2400 kW und jedes 20-t-Ofens 4500 kW. Zur 20-t-Ofengruppe gehören zwei Schmelzschaltanlagen, die wechselweise auf zwei Tiegel geschaltet werden können. Ferner ist eine Warmhalteanlage mit 500 kW Anschlußleistung vorhanden, die mit jedem der drei 20-t-Tiegel verbunden werden kann. Jedem 13-t-Tiegelofen ist eine eigene Schmelzschaltanlage zugeordnet, sodaß praktisch alle Kombinationsmöglichkeiten gegeben sind. Die gesamte installierte Leistung beträgt 14.300 kW. Die Ofenspannung der 20-t-Ofenanlage beläuft sich auf 2600 V, die Spannung der 13-t-Ofengruppe auf 990 V.

Die Schmelzanlage arbeitet nach dem Flüssigverbundprinzip, d. h. flüssiges Roheisen wird vom Hochofenwerk mittels 40-t-Transportpfannen zu einer mit saurer Stampfmasse zugestellten Mischerpfannenanlage von zwei Mischern von je 100 t Fassung gefahren und von dort entweder den Netzfrequenzöfen direkt oder über eine Zwischenbehandlung (Entschwefelung) in einer 10-t-Schüttelpfanne aufgegeben. Die Schmelzanlage ist von M. H a u t m a n n (4) eingehend beschrieben worden, weshalb darauf verwiesen werden kann.

Das mit etwa 1350°C aus dem beheizbaren Mischer entnommene Sonder-Hämatit-Roheisen wird in den Tiegelöfen mit einem sich nach der geforderten Gußeisensorte richtenden Stahlschrottanteil auf eine Überhitzungstemperatur von 1480°C bis 1500°C gebracht, was einem Schmelzstromverbrauch von 150 bis 400 kWh/t flüssigen Eisens entspricht. Überhitzungstemperatur und Stahlschrottanteil richten sich nach der zu erschmelzenden Gußeisensorte. Der Schrottsatz beträgt meist 8 bis 10 %; bei Meehanite-Gußsorten B und C auch bis zu 30 %. Die Bandbreite der zu vergießenden Eisensorten reicht vom normalen Gußeisen (GG) bis zum magnesiumbehandelten Gußeisen mit Kugelgraphit (GGG-38,3 bis GGG-70). Die Eisensorte GGG-42 wird vorwiegend in der Schleudergießerei und in der Formstückgießerei verarbeitet. Die höherwertigen Eisensorten sind für den Maschinenguß bestimmt.

Zur Vermeidung von Reaktionen zwischen kaltem und manchmal feuchtem Schrott und dem flüssigen Eisen wurde 1968 die Schrottvortrocknung für den Schmelzbetrieb eingeführt. Das Chargieren erfolgt durch fahrbare Kübel mit Bodenentleerung.

Wegen der unterschiedlichen Eisenabnahme der angeschlossenen Gießereiabteilungen sind zwei verschiedene Arbeitsweisen vorgesehen:

Der Schleudergußbetrieb erfordert ein kontinuierliches Schmelzen. Die Ofentiegel werden nur zu 50 bis 60 % des Inhaltes entleert und dann wird mit flüssigem, weitgehend entschwefeltem Mischereisen und mit dem entsprechenden Schrottsatz nachchargiert. Ist die Schmelze wieder auf Gießtemperatur gebracht, wiederholt sich dieses Wechselspiel. Die andere Fahrweise sieht die völlige Entleerung der Tiegel im Wechselbetrieb vor, um größere Eisenmengen, wie sie von der allgemeinen Gießerei mit einer verhältnismäßig kleinen Zahl Pfannen verlangt werden, zur Verfügung zu halten.

Bei vollständiger Tiegelentleerung wird zuerst das feste Schrottmaterial chargiert und dann die flüssige Charge aus der Mischerpfanne hinzugegeben, um Reaktionen zwischen dem kalten oder vorgetrockneten Schrott und dem flüssigen Eisen zu unterdrücken. Die beiden 13-t-Öfen und jeweils ein 20-t-Ofen stehen vorwiegend für die Formstück- und Maschinengußgießerei zur Verfügung. Wegen des geringeren Eisendurchsatzes und längerer Verweilzeiten der Schmelze in den kleineren Öfen liegen die spezifischen Verbräuche an Stampfmateriale bei den kleineren Tiegelöfen im allgemeinen höher als bei den großen Ofeneinheiten. Die längeren Verweilzeiten und die höheren Vergießtemperaturen von 1550 °C wirken sich auf die Tiegelstandzeiten nachteilig aus.

### Betriebsüberwachung

Für die angestellten Überlegungen zum Stampfmassenverbrauch ist die genaue Erfassung der notwendigen Betriebsdaten Voraussetzung. Nach Sichtung der aufgezeichneten Betriebsdaten wurde folgendes Schema aufgestellt:

1. Eine vollständige Aufzeichnung über die abgegossenen Eisenmengen und über die zur Neuzustellung und zum Ausbessern der Netzfrequenzöfen verwendeten feuerfesten Materialien, wie saure Stampfmasse, Feuerbeton, Feuerzement, u. a. Ebenfalls wurden die zur Ausbesserung der Ofenauskleidung erforderlichen Reparaturzeiten aufgezeichnet. Die in wöchentlichen oder in 14-tägigen Zeitabständen erfaßten Feuerfeststoffe und die Eisendurchsätze wurden wiederum halbjährlich und ganzjährlich zusammengestellt, und es wurde eine Zwischenbilanz über die sich daraus ergebenden spezifischen Feuerfestverbräuche gezogen. In Tab. 1 sind die erfaßten Werte in gekürzter Form wiedergegeben.

2. Die Betriebsdaten wurden für den Zeitraum von 1968 bis einschließlich 1973 zu Jahresergebnissen zusammengefaßt. Die Aufzeichnungen aus 1967, d. i. das erste Betriebsjahr, sind noch nicht lückenlos geführt worden, weshalb sie bei Verbrauchsvergleichen nur eine bedingte Aussagefähigkeit besitzen. Zur Errechnung der spezifischen Verbräuche für jeden der fünf Induktionsöfen wurden die Eisendurchsätze und die Verbräuche an sauren Stampfmassen herangezogen. Die anderen Feuerfeststoffe wurden zwar gleichzeitig erfaßt, jedoch nicht in den spezifischen Feuerfestverbrauch einbezogen, um Vergleichszahlen mit anderen Schmelzanlagen zu ermöglichen (vgl. Tab. 2). In einer weiteren Zusammenstellung (vgl. Tab. 3) sind die Anzahl der Modellwechsel für die Neuzustellung der Öfen und die durch Schälens des Ofenfutters entstandenen Instandhaltungsstunden bzw. Reparaturminuten aufgeführt.

3. In Tab. 4 sind die gesamten Feuerfestmaterialien mit den Eisendurchsätzen, aufgeschlüsselt nach Mengen (t, kg, m<sup>2</sup>), und die für das Feuerfestmaterial angefallenen Betriebskosten zuzüglich der Modellkosten, alles in DM je Tonne Eisen ausgedrückt, wiedergegeben.

Die Temperaturüberwachung beim Schmelzen und Überhitzen ist unerlässlich für einen rationalen Arbeitsablauf. Die gebräuchlichste Temperaturermittlung erfolgt durch Tauchthermoelemente mit aufsteckbaren verlorenen Fühlern, mit denen die Badtemperaturen fallweise gemessen werden. Versuche, die Temperaturen optisch mit Strahlungs-pyrometern kontinuierlich zu messen, sind noch nicht zur Betriebsreife gediehen. Die meistens vorhandene Schlackendecke gibt keine reproduzierbaren Temperaturwerte. Hingegen verspricht die optische Temperaturmessung des Gießstrahls Erfolg, wenn es gelingt, mit der Optik des Strahlungs-pyrometers – beispielsweise mit Ardoform oder Ardocol – der sich ständig verändernden Gießstrahlparabel zu folgen. In der hier beschriebenen Schmelzanlage sind derartige Überlegungen bereits angestellt.\*

Durch eine gezielte Temperaturüberwachung können Überhitzungen der Schmelze, die den Stampfmassen- und Energieverbrauch unnötig erhöhen, rechtzeitig erkannt und vermieden werden. Bei einem Flüssigverbundbetrieb ist auch die Temperaturüberwachung des angelieferten flüssigen Roheisens vor und nach dem Sammlergefäß von Bedeutung, um den Energiebedarf des Induktionsofens näherungsweise vorausbestimmen zu können.

### Eisendurchsatz

Maßstab für die Tiegelstandzeiten bzw. für die Haltbarkeit des Ofenfutters ist der Eisendurchsatz in einer bestimmten Zeiteinheit. Im vorliegenden

\* Über Einsatz von optischen Strahlungs-pyrometern Ardoform und Ardocol berichtete H. Reinfeld in der Radex-Rdsch. 1966, Heft 4, S. 205/217.

Fall sind die Eisendurchsätze für die Netzfrequenzofenanlage über einen Zeitraum von mehr als sechs Betriebsjahren ermittelt und für die einzelnen Öfen gesondert aufgeteilt worden. Die während der einzelnen Ofenreisen durchgesetzte Eisenmenge schwankt zwischen 1730 und 4600 t bei den 13-t-Öfen. Für die 20-t-Öfen sind Schwan-

kungsbreiten von 2075 bis 4620 t zu verzeichnen. So hat beispielsweise der 20-t-Ofen (I) im ersten Betriebsjahr zwei Ofenreisen mit mehr als 6000 t Eisendurchsatz aufzuweisen. Im Jahr 1967 sind bei insgesamt sieben Neuzustellungen allein vier Ofenreisen mit über 4000 t Durchsatz ermittelt worden. Ein ähnlich gutes Ergebnis wies auch der

Tabelle 1

Eiseneinsatz, gesamtes feuerfestes Material und zusätzliche Modellkosten

Einsatzmenge Einsatzkosten		NF-Ofen I	NF-Ofen II	NF-Ofen III	NF-Ofen IV	NF-Ofen V	NF-Ofen I-V
<b>1967</b>							
Saure Stampfmasse	kg	61.750	74.950	52.600	26.550	21.700	237.550
Feuerbeton	kg	3.500	5.800	3.500	2.500	2.500	17.800
Asbest	kg/m <sup>2</sup>	314,6	288,1	258,6	115,6	124,6	1.101,5
Zement	kg	180	200	100	100	380	960
Andere Massen	kg	2.705	2.105	1.815	1.600	1.650	9.875
Andere Massen	kg	1.774	3.148	2.103	2.136	2.306	11.467
Eiseneinsatz	t	28.578,9	27.758,7	20.585,4	11.242,4	9.712,5	97.877,9
Feuerfestmat. ges.	DM/t	0,63	0,78	0,75	0,78	0,83	0,73
dgl. + Modelle	DM/t	0,93	1,19	1,23	1,54	1,51	1,19
<b>1968</b>							
Saure Stampfmasse	kg	92.300	105.100	98.600	38.850	39.660	374.510
Feuerbeton	kg	4.559	2.154	363	2.185	2.100	11.361
Asbest	kg/m <sup>2</sup>	1.643	2.104	2.043	710	793	7.293
Zement	kg	12	-	-	-	-	12
Andere Massen	kg	6.260	3.910	3.390	3.220	1.240	18.020
Andere Massen	kg	1.800	4.045	3.615	2.690	2.835	14.985
Eiseneinsatz	t	23.931,5	33.142,4	29.108,2	13.544,4	11.867,3	111.593,8
Feuerfestmat. ges.	DM/t	1,09	0,87	0,91	0,84	0,99	0,93
dgl. + Modelle	DM/t	1,95	1,48	1,62	1,65	1,85	1,68
<b>1969</b>							
Saure Stampfmasse	kg	92.250	88.500	70.600	46.300	42.800	340.450
Feuerbeton	kg	585	2.885	4.978	284	1.850	10.582
Asbest	kg/m <sup>2</sup>	1.435	1.445	1.006,5	644	751,5	5.282
Zement	kg	-	-	50	-	-	50
Andere Massen	kg	3.320	2.730	2.080	880	1.100	10.110
Andere Massen	kg	4.595	6.015	5.040	6.465	5.350	27.465
Eiseneinsatz	t	30.570,4	34.760,2	17.357,7	11.595,0	10.618,7	104.902,0
Feuerfestmat. ges.	DM/t	0,81	0,72	1,19	1,20	1,27	0,93
dgl. + Modelle	DM/t	1,57	1,36	2,22	2,80	2,87	1,87
<b>1970</b>							
Saure Stampfmasse	kg	91.900	129.100	120.100	59.950	42.900	443.950
Feuerbeton	kg	5.870	1.450	950	3.050	2.050	13.370
Asbest	kg/m <sup>2</sup>	266,5	298	213,5	158,5	122,5	1.059
Zement	kg	100	-	100	-	-	200
Andere Massen	kg	1.480	2.180	2.540	1.280	1.040	8.520
Andere Massen	kg	4.470	3.090	5.040	5.900	6.520	25.020
Eiseneinsatz	t	25.853,1	30.110,8	28.199,4	16.943,1	12.473,5	113.579,9
Feuerfestmat. ges.	DM/t	0,99	1,04	1,06	1,06	1,13	1,05
dgl. + Modelle	DM/t	1,98	2,32	2,00	2,62	2,63	2,25

<b>1971 (1. Hj.)</b>							
Saure Stampfmasse	kg	66.750	76.150	60.400	31.050	30.450	264.800
Feuerbeton	kg	3.150	650	550	150	—	4.500
Asbest	kg/m <sup>2</sup>	211	123,5	190	112	100	736,5
Zement	kg	80	—	—	—	—	80
Andere Massen	kg	920	520	1.480	760	520	4.200
Andere Massen	kg	2.285	995	4.740	3.970	3.080	15.070
Eiseneinsatz	t	14.947,6	16.944,7	13.425,9	6.923,6	6.961,3	59.203,1
Feuerfestmat. ges.	DM/t	1,12	1,05	1,28	1,42	1,28	1,19
dgl. + Modelle	DM/t	2,02	2,08	2,32	2,88	2,63	2,27
<b>1967–1971/I</b>							
Saure Stampfmasse	kg	404.950	473.800	402.300	202.700	177.510	1.661.260
Feuerbeton	kg	17.664	12.939	10.341	8.169	8.500	57.613
Asbest	kg/m <sup>2</sup>	3.870,1	4.258,6	3.711,6	1.740,1	1.891,6	15.472
Zement	kg	372	200	250	100	380	1.490
Andere Massen	kg	14.685	11.445	11.305	7.740	5.550	40.725
Andere Massen	kg	14.924	17.293	20.538	21.161	20.091	94.007
Eiseneinsatz	t	123.881,5	142.716,8	108.675,6	60.248,5	51.633,3	487.155,7
Feuerfestmat. ges.	DM/t	0,90	0,87	1,02	1,03	1,09	0,95
dgl. + Modelle	DM/t	1,64	1,64	1,82	2,25	2,30	1,83

20-t-Ofen (II) auf, von dessen sechs Ofenreisen allein drei einen Eisendurchsatz von über 4000 t verzeichneten.

Die hohen Standzeiten sind vorwiegend in den ersten Betriebsjahren erzielt worden, als der Anteil an GGG-Eisen vergleichsweise niedriger lag als in den Betriebsjahren mit GGG-Anteilen von 85 % und darüber (vgl. Tab. 2). Ein Vergleich gegenüber einer anderen Schmelzanlage mit Flüssigverbund-Fahrweise ergibt in der Größenordnung gleiche Eisendurchsätze.

Eine angeregte Rundfrage bei Tiegelofenbenutzern und auf einer Stampfmasseentagung 1970 vorgetragen, befaßte sich mit den Standzeiten der Tiegelauskleidungen. Bei einem Vergleich der Aussage über Tiegelgrößen von 3 bis 5 t Inhalt mit den im vorliegenden Bericht untersuchten Netzfrequenzöfen von 13 t und 20 t Fassung schneiden die großen Öfen gut ab (5). Da noch keine einheitlichen Meinungen vorliegen, nach welchen Gesichtspunkten die Tiegelstandzeiten bewertet werden sollen, scheint die von H.-G. Feldhus vorgeschlagene Wertung nach Tonnen durchgesetzten flüssigen Eisens je Ofenreise sinnvoll zu sein. In gleicher Weise ist auch bei der hier beschriebenen Anlage bereits seit 1967 verfahren worden; davon unberührt bleiben die von uns praktizierten Zusammenfassungen aller Betriebsdaten zu Jahresergebnissen, weil bei Langzeituntersuchungen im Vergleich zu monatlichen Bewertungen mögliche Fehlerquellen in der Aussage über Standzeiten ausgeglichen werden.

#### Stampfmassenverbrauch

Wie bereits ausgeführt worden ist, wird das Ofenfutter bei der Erzeugung von Gußeisen mit Kugelgraphit (GGG) wegen der erforderlichen höheren

Badtemperaturen höher beansprucht als bei Gußeisensorten mit Lamellengraphit (GG).

Eine Untersuchung des Arbeitskreises „Tiegel-schäden“ (6), die sich auf Tiegelöfen von 3 bis 8 t Fassung für den Zeitraum von 1967 bis 1969 erstreckte, wies für Gußeisen mit Kugelgraphit (GGG-Eisen) einen fast doppelt so hohen Stampfmassenverbrauch auf wie die Öfen für normalen Grauguß (GG-Eisen). Da sich diese Untersuchung auf insgesamt 61 Netzfrequenzöfen erstreckte, von denen 23 Öfen bei Badtemperaturen bis 1500 °C für GG-Eisen einen Stampfmassenverbrauch von 2,6 kg/t flüssiges Eisen aufwiesen, während weitere 31 Öfen bei Schmelztemperaturen von 1500 bis 1550 °C zur Erzeugung von GGG-Eisen einen solchen von durchschnittlich 3,25 kg/t flüssiges Eisen erreichten und nochmals 27 Öfen bei Badtemperaturen von über 1550 °C einen Stampfmassenverbrauch von 5,4 kg/t Eisen im Schnitt erzielten, ist der Einfluß der höheren Badtemperatur zusammen mit noch vorhandenen Restgehalten an Magnesiumlegierung für die Kugelgraphiteisen auf die Höhe des Feuerfestverbrauches gut zu erkennen. Im ersten Fall hat sich durch Übergang von GG-Eisen auf GGG-Eisen und die dadurch erforderliche Badtemperatursteigerung um 50 °C eine Verbrauchssteigerung um 25 % und im zweiten Fall durch weitere Temperatursteigerung auf über 1550 °C ebenfalls bei GGG-Eisen eine Erhöhung des Stampfmassenverbrauchs um rund 70 % eingestellt.

Das bedeutet für die Ofenfutterbelastung bei Übergang von der GG-Eisenerzeugung auf GGG-Eisen eine Steigerungsrate von über 100 % (2,6 kg gegenüber 5,4 kg/t flüssiges Eisen).

Ein Vergleich mit den Verbrauchszahlen der untersuchten Schmelzanlage zeigt, daß sich diese

Tabelle 3

Modellwechsel, Instandhaltungszeiten, Eiseneinsatz und Stampfmassenverbrauch von 1967 bis 1971 (1. Hj.)

ZT			NF-Ofen I	NF-Ofen II	NF-Ofen III	NF-Ofen IV	NF-Ofen V	Summe
	<b>Modellwechsel</b>							
2a	1967	n	12	10	8	8	6	44
2b	1968	n	22	24	24	13	12	95
2c	1969	n	27	25	20	22	20	114
2d	1970	n	25	39	36	27	18	145
2e	1971/1. Hj.	n	18	25	17	13	13	86
	4½ Jahre	n	104	123	105	83	69	484
	<b>Reparaturzeiten</b>							
2b	1968	min.	80.480	85.740	78.750	46.920	38.820	330.710
2c	1969	min.	76.050	76.110	64.470	54.630	55.380	326.640
2d	1970	min.	76.800	90.060	92.370	67.560	51.210	378.000
2e	1971/1. Hj.	min.	56.940	54.360	44.310	32.940	30.720	219.270
	3½ Jahre	min.	290.270	306.270	279.900	202.050	176.130	1.254.620
	<b>Eiseneinsatz</b>							
2a	1967	t	28.579	27.759	20.585	11.242	9.713	97.878
2b	1968	t	23.932	33.142	29.108	13.544	11.867	111.593
2c	1969	t	30.570	34.760	17.358	11.595	10.619	104.902
2d	1970	t	25.853	30.111	28.199	16.943	12.474	113.580
2e	1971/1. Hj.	t	14.948	16.945	13.426	6.924	6.961	59.204
	1967–1971/1. Hj.	t	123.882	142.717	108.676	60.248	51.634	487.157
	1968–1971/1. Hj.	t	95.303	114.958	88.091	49.006	41.921	389.279
	<b>Saure Stampfmasse</b>							
2a	1967	kg	61.750	74.950	52.600	26.550	21.700	237.550
2b	1968	kg	92.300	105.100	98.600	38.850	39.650	374.500
2c	1969	kg	92.250	88.500	70.600	46.300	42.800	340.450
2d	1970	kg	91.900	129.100	120.100	59.950	42.900	443.950
2e	1971/1. Hj.	kg	66.750	76.150	60.400	31.050	30.450	264.800
	1967–1971/1. Hj.	kg	404.950	473.800	402.300	202.700	177.500	1.661.250
	1968–1971/1. Hj.	kg	343.200	398.850	349.700	176.150	155.800	1.423.700

im Durchschnitt um 3,5 kg/t flüssiges Eisen bewegen. Wenn man von dem ersten Betriebsjahr 1967 absieht, das dem Anlaufen der Anlage gedient hat und in welchem überwiegend normales GG-Eisen erschmolzen wurde, ist ein deutliches Ansteigen des spezifischen Stampfmassenverbrauches durch den höheren Anteil an GGG-Eisen bei gleichzeitig größeren Eisendurchsätzen zu erkennen (vgl. Abb. 1 u. Tab. 2).

Als versuchsweise im Jahr 1969 die Überhitzungs- und Gießtemperaturen für die fünf 13-t- und 20-t-Netzfrequenzöfen gezielt um rund 50 °C gesenkt wurden, um den Temperatureinfluß auf den Stampfmassenverbrauch zu studieren, wurde eine merkbare Verringerung der spezifischen Verbräuche festgestellt. Der erste Zeitabschnitt (a) vom 1. Oktober 1968 bis 30. Juni 1969 beinhaltet die um rund 50 °C niedrigeren Überhitzungstem-

peraturen; dazu im Vergleich gestellt der zweite Zeitabschnitt (b) vom 1. Juli 1969 bis 31. Dezember 1970 mit den wieder höheren Überhitzungs- und Gießtemperaturen. Die nachfolgende Tabelle 5 gibt die spezifischen Massenverbräuche in kg/t flüssiges Eisen für die beiden Zeitabschnitte mit den hierbei erzielten und in Prozenten ausgedrückten niedrigeren Verbräuchen wieder.

Zum Vergleich werden in Tab. 6 die in der genannten Untersuchung (5) ermittelten spezifischen Stampfmassenverbräuche von 61 Netzfrequenzöfen von 3 bis 8 t Fassung herangezogen. Vergleichsweise liegen die untersuchten Netzfrequenzöfen von 13 und 20 t Tiegelinhalt im Verbrauch an Feuerfestmaterialien an der unteren Grenze. Erfahrungsgemäß liegen größere Ofeneinheiten günstiger im Massenverbrauch. Es ist

Tabelle 2

Einsatz, Feuerfestverbrauch und spezifischer NF-Ofenstampfmassenverbrauch (kg/t fl. Eisen)

Jahr	Dat.	Eisen t	I* Masse/kg	kg/t	Dat.	Eisen t	II* Masse/kg	kg/t	Dat.	Eisen t	III* Masse/kg	kg/t	Dat.	Eisen t	IV* Masse/kg	kg/t	Dat.	Eisen t	V* Masse/kg	kg/t	
1967	2. 5.	6.862,0	13.900	2,03	24. 2.	2.879,0	5.350	1,86	8. 4.	2.865,7	6.400	2,23	22. 2.	982,3	4.200	4,28	15. 4.	1.683,7	5.400	3,20	
	22. 7.	5.664,5	8.200	1,45	24. 6.	7.960,4	15.150	1,90	9. 6.	4.776,0	8.200	1,72	28. 5.	1.813,5	3.300	1,83	3.12.	7.435,5	14.200	1,90	
	19. 8.	2.813,4	13.000	4,65	27. 8.	3.180,0	19.950	6,27	15. 7.	1.860,7	6.500	3,49	17. 9.	4.508,1	10.200	2,27					
	16. 9.	2.370,4	6.350	2,68	7.10.	4.425,8	13.150	2,97	16. 9.	2.957,7	8.000	2,70	5.11.	1.715,6	4.050	2,37					
	7.10.	2.556,9	6.000	2,34	22.10.	1.636,1	6.000	3,67	30. 9.	370,5	5.700	15,40									
	2.11.	1.231,3	5.500	4,48	27.12.	7.677,4	15.350	2,00	12.11.	4.362,3	7.300	1,67									
	6.12.	7.080,4	8.800	1,26					17.12.	2.319,8	4.750	2,04									
									30.12.	1.072,7	5.750	5,35									
		28.578,9	61.750	2,16		27.758,7	74.950	2,70		20.585,4	52.600	2,55		9.019,5	21.750	2,40		9.119,2	19.600	2,13	
1968	14. 1.	1.113,2	4.100	3,70	25. 2.	6.030,4	13.700	2,27	4. 2.	2.222,5	6.200	2,79	2. 3.	4.423,8	10.600	2,40	24. 3.	3.548,7	10.850	3,07	
	10. 3.	3.057,6	11.550	3,77	17. 3.	1.827,9	5.400	2,95	17. 3.	3.310,2	8.250	2,49	25. 5.	2.905,2	7.650	2,63	12. 5.	1.435,1	4.200	2,92	
	24. 3.	709,0	6.000	8,50	12. 4.	2.364,3	8.500	3,60	28. 4.	3.233,8	12.650	3,92	21. 7.	2.539,5	8.450	3,32	4. 8.	2.509,3	11.500	4,58	
	28. 4.	2.221,6	8.050	3,63	5. 5.	1.518,9	8.500	5,60	19. 5.	1.608,2	6.050	3,76	7.10.	2.757,9	9.150	3,32	11. 8.	100,7	4.200	40,20	
	25. 5.	2.276,3	8.000	3,50	19. 5.	1.464,0	6.200	4,23	2. 6.	555,8	5.500	9,90	15.12.	2.880,1	7.800	2,70					
	16. 6.	773,5	5.600	7,22	30. 6.	2.311,5	9.050	3,92	30. 6.	3.586,7	8.300	2,31									
	7. 7.	1.552,4	8.250	5,32	21. 7.	2.144,5	7.350	3,42	21. 7.	1.765,0	7.950	4,50									
	4. 8.	2.273,7	7.850	3,45	11. 8.	1.861,2	8.450	4,55	8. 9.	3.863,7	12.450	3,22									
	15. 9.	2.023,3	8.800	4,33	7. 9.	2.617,6	8.000	3,18	29. 9.	1.776,2	7.500	4,22									
	12.10.	1.730,1	8.950	5,18	10.11.	6.770,2	19.900	2,95	3.11.	2.903,1	11.050	3,80									
	8.12.	5.112,2	12.650	2,47	8.12.	2.747,1	6.950	2,52	15.12.	3.588,2	10.200	2,84									
			22.842,9	89.800	3,93		31.657,6	102.000	3,22		28.413,4	96.100	3,38		15.506,5	43.650	2,82		7.593,8	30.750	4,05
	1969	26. 1.	3.098,0	10.800	3,48	2. 2.	4.298,4	10.600	2,46	2. 2.	3.004,7	10.350	3,43	23. 2.	2.202,4	7.550	3,43	16. 2.	5.885,3	15.450	2,63
9. 3.		3.604,3	11.200	3,10	2. 3.	3.310,3	9.600	2,90	2. 3.	2.561,6	9.400	3,67	20. 4.	1.813,7	8.200	4,53	6. 7.	3.753,7	12.350	3,28	
4. 5.		3.622,7	11.600	3,20	30. 3.	2.172,5	8.750	4,03	27. 4.	4.125,4	13.550	3,28	6. 7.	2.135,7	9.400	4,40	17. 8.	1.513,5	7.000	4,64	
16. 6.		3.290,1	10.450	3,18	31. 5.	5.715,9	13.000	2,28	29. 6.	3.199,6	14.500	4,55	19.10.	3.496,4	13.850	3,97	28. 9.	1.631,4	6.950	4,27	
3. 8.		4.907,5	10.650	2,18	13. 7.	4.401,0	8.950	2,03	12.10.	1.529,4	11.650	7,60					21.12.	2.701,6	12.200	4,52	
14. 9.		3.877,3	11.000	2,85	28. 9.	6.948,3	17.750	2,55	7.12.	2.398,3	10.600	4,42									
19.10.		3.502,7	10.050	2,87	7.12.	7.776,5	16.750	2,16													
30.11.		5.036,2	10.600	2,10	21.12.	1.622,4	6.200	3,83													
			30.938,8	86.350	2,80		36.245,3	91.600	2,52		16.819,0	70.050	4,16		9.648,2	39.000	4,05		15.485,5	53.950	3,48
1970		1. 2.	3.870,1	14.100	3,65	22. 2.	5.138,0	12.950	2,52	1. 2.	3.266,4	10.200	3,13	18. 1.	2.946,6	11.550	3,91	8. 3.	506,8	4.500	8,90
	1. 3.	2.762,0	7.700	2,79	8. 3.	1.597,6	6.700	4,20	15. 2.	621,5	6.850	11,00	15. 3.	2.287,9	11.500	5,02	12. 4.	1.533,4	7.350	4,80	
	5. 4.	1.564,5	5.650	3,60	29. 3.	1.273,6	6.700	5,30	15. 3.	1.998,8	11.850	5,92	5. 7.	5.340,1	15.850	2,98	9. 8.	4.314,6	9.750	2,26	
	31. 5.	4.058,8	15.350	3,77	10. 5.	3.261,7	13.100	4,02	9. 8.	13.373,1	51.150	3,84	18.10.	6.121,6	17.000	2,78	4.10.	2.741,7	10.200	3,73	
	12. 7.	4.402,2	15.700	3,57	14. 6.	2.910,1	15.600	5,35	27. 9.	4.254,7	15.900	3,74	20.12.	2.454,5	11.350	4,61					
	6. 9.	383,4	5.400	14,10	16. 8.	4.316,4	17.000	3,95	25.10.	2.264,0	9.150	4,05									
	8.11.	5.241,2	18.900	3,60	13. 9.	2.744,0	13.700	5,00													
	6.12.	2.686,0	9.200	3,42	29.11.	6.749,5	32.500	4,80													
					20.12.	2.119,9	10.850	5,13													
		24.968,2	92.000	3,68		30.110,8	129.100	4,30		25.778,5	105.100	4,08		19.150,7	67.250	3,50		9.096,5	31.800	3,50	
1971	24. 1.	3.482,2	14.900	4,28	14. 2.	4.386,5	19.650	4,47	17. 1.	4.690,7	23.050	4,90	21. 2.	1.731,5	9.150	5,30	17. 1.	4.013,2	15.100	3,76	
	14. 2.	1.952,5	7.800	4,00	28. 3.	3.797,5	19.300	5,08	21. 2.	3.047,2	15.050	4,95	11. 4.	1.767,4	7.450	4,20	4. 4.	3.159,5	10.600	3,36	
	28. 3.	3.604,7	15.100	4,18	16. 5.	4.525,5	20.050	4,43	4. 4.	2.969,2	10.650	3,60	20. 6.	3.027,0	11.450	3,78	2. 5.	789,5	5.600	7,10	
	25. 4.	2.277,5	10.300	4,52	20. 6.	3.373,6	14.850	4,40	4. 5.	2.075,2	10.300	4,95	4. 7.	397,7	3.000	7,55	27. 6.	2.376,1	8.750	3,67	
	23. 5.	1.667,0	9.900	5,95					6. 6.	2.754,9	10.200	3,70									
	27. 6.	3.568,4	14.550	4,08					4. 7.	1.543,1	9.200	5,95									
		16.552,3	72.550	4,40		16.083,1	73.850	4,60		17.080,3	78.450	4,60		6.923,6	31.050	4,48		10.338,3	40.050	3,88	

\* Sowie Stampfmasse/kg

Tabelle 4

Zusammenstellung der wichtigsten Betriebsdaten  
(Spez. Verbräuche in kg/t gem. Neuzust.)

Jahr	Kennzahl	Dim.	NF-Ofen I	NF-Ofen II	NF-Ofen III	NF-Ofen IV	NF-Ofen V
			20 t	20 t	20 t	13 t	13 t
1967	Eiseneinsatz	t	28.578,9	27.758,7	20.585,4	11.242,4	9.712,5
	spez. Massenverbrauch	kg/t	2,16/2,16	2,70/2,70	2,55/2,55	2,40/2,36	2,13/2,23
	Neuzustellungen	n	7	6	8	4	2
	Eiseneinsatz/Neuzust.	t	4.100	4.620	2.570	2.250	4.600
	Modellwechsel	n	12	10	8	8	6
	Reparaturzeit	min./t	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
	ff.-Material-Kosten	DM/t	0,63	0,78	0,75	0,78	0,83
1968	Eiseneinsatz	t	23.931,5	33.142,4	29.108,2	13.544,4	11.867,3
	spez. Massenverbrauch	kg/t	3,93/3,85	3,22/3,17	3,38/3,39	2,82/2,87	4,05/3,34
	Neuzustellungen	n	11	11	11	5	4
	Eiseneinsatz/Neuzust.	t	2.075	2.870	2.570	3.100	1.900
	Modellwechsel	n	22	24	24	13	12
	Reparaturzeit	min./t	3,4	2,6	2,7	3,5	3,3
	ff.-Material-Kosten	DM/t	1,09	0,87	0,91	0,84	0,99
1969	Eiseneinsatz	t	30.570,4	34.760,2	17.357,7	11.595,0	10.618,7
	spez. Massenverbrauch	kg/t	2,80/3,02	2,52/2,55	4,16/4,07	4,05/4,00	3,48/4,03
	Neuzustellungen	n	8	8	6	4	5
	Eiseneinsatz/Neuzust.	t	3.850	4.530	2.800	2.420	3.100
	Modellwechsel	n	27	25	20	22	20
	Reparaturzeit	min./t	2,5	2,2	3,7	4,7	5,2
	ff.-Material-Kosten	DM/t	0,81	0,72	1,19	1,20	1,27
1970	Eiseneinsatz	t	25.853,1	30.110,8	28.199,4	16.943,1	12.473,5
	spez. Massenverbrauch	kg/t	3,68/3,55	4,30/4,28	4,08/4,27	3,50/3,55	3,50/3,43
	Neuzustellungen	n	8	9	6	5	4
	Eiseneinsatz/Neuzust.	t	3.120	3.350	4.300	3.820	2.270
	Modellwechsel	n	25	39	36	27	18
	Reparaturzeit	min./t	3,0	3,0	3,3	4,0	4,1
	ff.-Material-Kosten	DM/t	0,99	1,04	1,06	1,06	1,13
1971/I	Eiseneinsatz	t	14.947,6	16.944,7	13.425,9	6.923,6	6.961,3
	spez. Massenverbrauch	kg/t	4,40/4,45	4,60/4,50	4,60/4,50	4,48/4,48	3,88/4,38
	Neuzustellungen	n	6	4	6	4	4
	Eiseneinsatz/Neuzust.	t	2.750	4.000	2.850	1.730	2.590
	Modellwechsel	n	18	25	17	13	13
	Reparaturzeit	min./t	3,8	3,2	3,3	4,7	4,4
	ff.-Material-Kosten	DM/t	1,12	1,05	1,28	1,42	1,28
1967– 1971/I	Eiseneinsatz	t	123.881,5	142.716,8	108.675,6	60.248,5	51.633,3
	spez. Massenverbrauch	kg/t	3,27	3,32	3,70	3,37	3,44
	Neuzustellungen	n	40	38	37	22	19
	Eiseneinsatz/Neuzust.	t	3.100/3050	3.700/3750	2.950	2.750	2.700
	Modellwechsel	n	104	123	105	83	69
	Reparaturzeit	min./t	3,1	2,7	3,2	4,1	4,2
	ff.-Material-Kosten	DM/t	0,90	0,87	1,02	1,03	1,09



## Zusammenstellung von Betriebsdaten (II)

Zahlen-tabelle	Kennzahl NF-Ofen I-V ges.	Dim.	1967	1968	1969	1970	1971 1. Hj.	ges. 4½ J.
7	Eiseneinsatz	t	97.877,9	111.593,8	104.902,0	113.579,9	59.203,1	487.156,7
1/2a-e	spez. Massenverbrauch	kg/t	2,42	3,36	3,24	3,90	4,45	
1a	Neuzustellungen	n	27	42	31	32	24	156
7/1a	Eiseneinsatz/Neuzust.	t	3.620	2.640	3.390	3.550	2.470	3.12
2a-e	Modellwechsel	n	44	95	114	145	86	484
7/2a-e	Reparaturzeit	min./t	n. g.	3,0	3,1	3,3	3,7	
7	ff.-Material-Kosten	DM/t	0,73	0,93	0,93	1,05	1,19	
2a-e	Saure Stampfmasse	kg	237.550	374.510	340.450	443.950	264.800	1.661.260

Tabelle 5

Spezifischer Stampfmassenverbrauch  
in zwei Zeitabschnitten

Ofen-Nr.	a kg/t	b kg/t	Zu- oder Abnahme
Ofen I	3,02	3,30	- 8,5 %
Ofen II	2,82	3,60	- 23,0 %
Ofen III	3,57	4,35	- 23,2 %
Ofen IV	3,95	3,59	+ 10 %
Ofen V	3,32	3,77	- 13 %
Ofen I-V	3,22	3,70	- 13 %

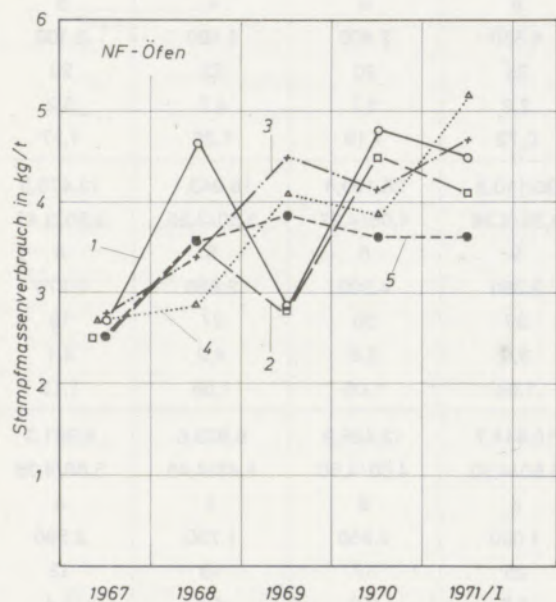


Abb. 1

Stampfmassenverbrauch der fünf Netzfrequenztiegelöfen  
in kg/t flüssiges Eisen

auch zu berücksichtigen, daß die hier untersuchte Großschmelzanlage mit etwa 85 bis 90 % flüssigem Roheiseneinsatz fährt. Damit wird der Einfluß von oft mit schädlichen Spurenelementen versuchten Schrott nicht mehr wirksam wie bei Schmelzanlagen, die vorwiegend kalten Schrott

aufschmelzen, wodurch das Ofenfutter auch mechanisch mehr beansprucht wird. Untersuchungen von K.-H. Caspers (7), die sich über längere Zeiträume erstrecken, bestätigen die getroffenen Feststellungen grundsätzlich.

## Zustell- und Instandhaltungszeiten

Vergleichsmöglichkeiten zwischen verschiedenen Netzfrequenzöfen geben die durch Neuzustellungen und Modellwechsel bzw. Schälen des Ofenfutters erforderlichen Instandhaltungszeiten. Diese sollen so niedrig wie möglich gehalten werden, weil sie Erzeugungsausfälle verursachen. In der vorliegenden Untersuchung sind die Zustell- und Instandhaltungszeiten erst ab 1968 erfaßt worden. Diese Zeiten, ausgedrückt in Instandhaltungsminuten je Tonne flüssiges Eisen, sind in den einzelnen Jahren unterschiedlich ausgefallen (vgl. Abb. 2, 3, Tab. 3, 4). Sie sind nicht allein vom Zustand des Ofenfutters abhängig, sondern auch vom Geschick und der Erfahrung der Ofenmannschaft. Im Schnitt sind die 20-t-Öfen mit einer durchschnittlichen Instandhaltungszeit von 2,5 bis 4 min./t und die 13-t-Öfen von 3 bis 4,5 min./t Eisen ausgekommen. Mit großer Wahrscheinlichkeit können diese Vergleichswerte mit einer gut aufeinander eingespielten Ofenmannschaft an der unteren Grenze gehalten werden. Leider liegen entsprechende Vergleichszahlen anderer Schmelzanlagen nicht oder nur bedingt auswertbar vor. Diese Anregung sollte aus Gründen einer umfassenden Vergleichsmöglichkeit zwischen Ofenanlagen positiv aufgenommen werden.

Tabelle 6 (6)

Ergebnisse einer externen Umfrage  
über den Stampfmassenverbrauch  
(Zeitraum 1967 bis 1969 bzw. 1969 bis 1970)

Fassung in t	3	5	8	13	20
Zahl der Öfen	24	22	15	2	3
Verbrauch in kg/t flüss. Eisen	3,6	4,35	3,5	3,7 bis 3,8	3,3 bis 4,3

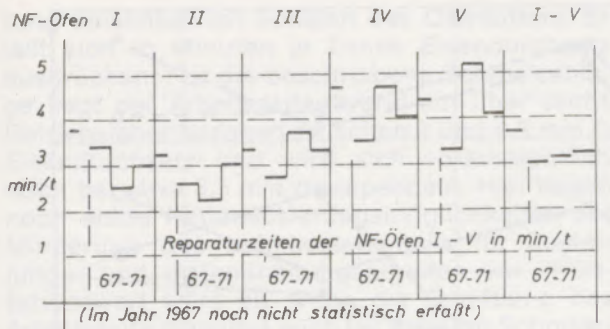


Abb. 2  
Instandhaltungszeiten der fünf Netzfrequenzöfen  
in min./t flüssiges Eisen

Von einer Firma in Düsseldorf wurde Ende 1969 eine Fragebogenaktion durchgeführt, bei der die angesprochenen Tiegelofenbenutzer um Angaben über Art und Beseitigung von Tiegelschäden gebeten wurden. Es wurden seinerzeit 191 Induktionsöfen erfaßt und über das Ergebnis anlässlich einer Stampfmassentagung 1970 ausführlich berichtet (5). Die Tiegelinhalte der Öfen bewegten sich von 0,3 bis zu 30 t, sodaß die gesamte Palette der in Betrieb befindlichen Öfen aufgenommen wurde. Den Hauptteil stellten 12 Öfen mit einem Tiegelinhalt bis 1,5 t, ferner 38 Öfen mit 3 t Fassung und weitere 77 Öfen mit einem Fassungsvermögen von 4 bis 6 t. Große Netzfrequenzöfen mit über 12 t Tiegelinhalt waren mit 21 Stück vertreten. Bei den restlichen Öfen, danach 43 Stück, waren die gemachten Angaben teils ungenau, teils nicht auswertbar.

Die Befragung ergab, daß an 108 Netzfrequenzöfen, d. s. 56,5 % aller erfaßten Öfen, Schälungen des Ofenfutters regelmäßig vorgenommen werden. Von diesen Öfen arbeiten 80 % auf Gußeisen und 20 % auf Stahlguß. Das Schälens des Ofenfutters wird entweder auf einzelne Ofenabschnitte beschränkt oder auf das gesamte Futter ausgedehnt. Allein maßgebend ist der Zustand der feu-

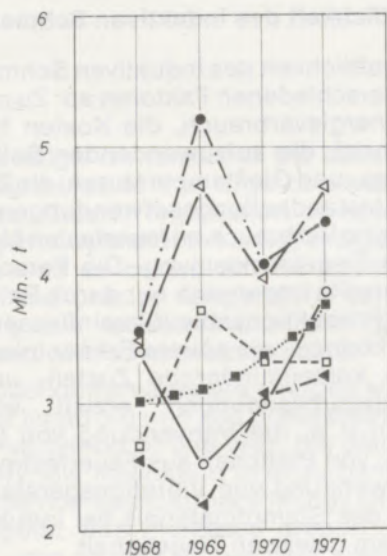


Abb. 3  
Instandhaltungsaufwand in min./t flüssiges Eisen

erfesten Auskleidung. In der Mehrzahl der Öfen werden etwa 50 % des Ofenfutters durch Schälens und Wiedereinbringen von Stampfmateriale erneuert. Der Ofenbenutzer sieht in der Schälmethode einen kosten- und zeitsparenden Aufwand, wenn sie in regelmäßigen Zeitabständen an produktionsfreien Tagen durchgeführt wird. Unterschiedlich wurde die Frage nach der Anzahl der Schälungen an einem „Grundtiegel“ bis zur Neuzustellung des Ofens beantwortet. Meistens werden bis zu drei Schälungen vorgenommen, wobei auch in Ausnahmefällen bis zu fünf Schälungen und darüber vorkommen. Bei der beschriebenen Schmelzanlage sind in der Regel alle 14 Tage Schälungen des Ofenfutters üblich, was bei rund vier bis sechs Neuzustellungen im Jahr vier bis sechs Schälungen je Ofenreise entspricht.

Zur Zeit unterscheidet man fünf Verdichtungsarten für das Einbringen der sauren Stampfmasse, und zwar:

- die Handstampfung,
- das Rütteln mit Preßluftgeräten,
- das Stampfen mit dem Preßlufthammer,
- das Arbeiten mit dem Elektrovibrator und
- das Einbringen mit dem Kugelluftvibrator.

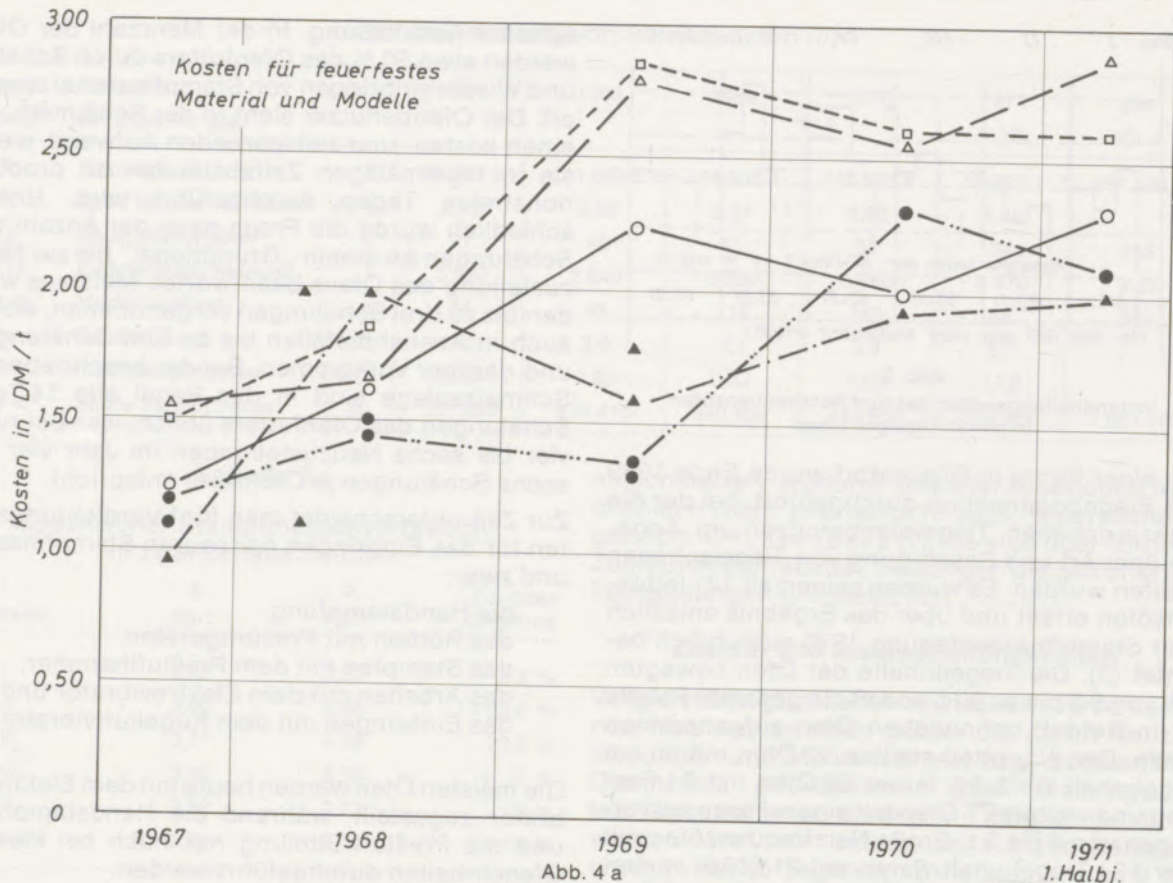
Die meisten Öfen werden heute mit dem Elektrovibrator zugestellt, während die Handstampfung und die Preßluft-rüttelung nur noch bei kleinen Ofeneinheiten durchgeführt werden.

### Wirtschaftlichkeit von Dauerschablonen

Die aufzuwendenden Kosten für die „verlorenen Schablonen“ gegenüber dem Feuerfestverbrauch sind beträchtlich (Abb. 4). Von H.-G. Feldhus (8) sind Betriebsergebnisse mitgeteilt worden, daß durch Verwendung von Dauerschablonen Ersparnisse erzielt werden, die in der Größenordnung von etwa 40 % der Gesamtkosten stehen können. Auch K.-E. Granitzki (9) berichtet über wirtschaftliche Erfahrungen mit Dauerschablonen in Induktionstiegelöfen. Abschließende Erfahrungen mit Dauerschablonen liegen aber noch nicht vor. Bei den hier beschriebenen großen Induktionsöfen sollen sie gegebenenfalls auch eingeführt werden.

### Schrotteinsatz

Einen erheblichen Einfluß auf die Standzeiten des Ofenfutters hat die Güte des Stahlschrottes. Schädliche Beimengungen von Spurenelementen, wie Zink, Blei, Chrom, Titan u. a., greifen bei hohen Badtemperaturen und intensiver Badbewegung (Pinch-Effekt) das Ofenfutter in besonderem Maße an und führen durch Infiltration in die Sinterschichten zur Kavernenbildung und vorzeitigem Lochfraß. Hierüber liegen aufschlußreiche Betriebsuntersuchungen vor, die 1967 bereits zur Veröffentlichung des VDG-Merkblattes R 11 „Richtlinien für Induktionsofenschrott“ (10) geführt haben.

Abb. 4 a  
Kosten für feuerfestes Material einschl. Modelle

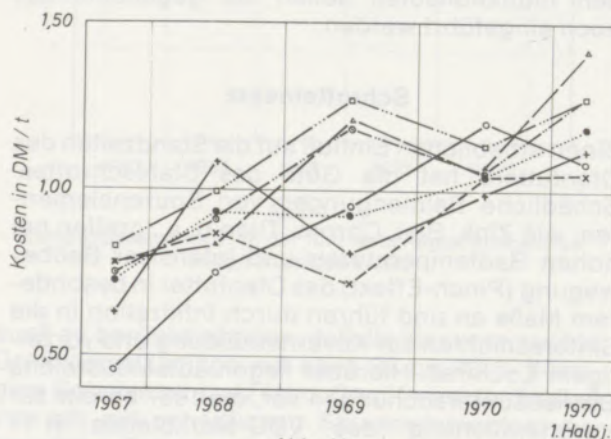
Untersuchungen in der beschriebenen Induktionsofenanlage und einigen anderen Schmelzanlagen haben nachgewiesen, daß bereits Gehalte von 0,05 bis 0,10 % Zink und von 0,005 bis 0,010 % Blei zur Kavernenbildung im Futter führen können. Diese Werte konnten in Ausbruchstücken aus dem feuerfesten Futter von Netzfrequenzöfen festgestellt werden, die mit Schrott beschickt wurden, der mit Zink und Blei verseucht war. Auch in der Schmelze wurden noch Spuren dieser Metalle nachgewiesen. Aus wirtschaftlichen Gründen ist eine entsprechende Überwachung des Schrotteinsatzes unbedingt erforder-

lich. Besonders gilt dies für paketierte Schrott, der außer Beimengungen von Nichteisenmetallen auch Feuchtigkeit und Ölreste enthält. Die Schrotteinlagerung in gedeckten Hallen und eine Schrottvorwärmung zum Austreiben der Feuchtigkeit und zur Vermeidung von Verpuffungen sind zur Arbeitssicherheit erforderlich.

#### Wirtschaftlichkeit des induktiven Schmelzens

Die Wirtschaftlichkeit des induktiven Schmelzens hängt von verschiedenen Faktoren ab: Zu nennen sind der Energieverbrauch, die Kosten für das Einsatzmaterial, die aufzuwendenden Schmelz-, Überhitzungs- und Gießtemperaturen, die Zustellkosten und Instandhaltungsaufwendungen sowie der spezifische Verbrauch an feuerfesten Materialien für die Tiegelauskleidung. Die Personalkosten andererseits lassen sich nur durch Rationalisierung im Produktionsablauf beeinflussen. Einsparungen können, wie neuere Erkenntnisse zeigen, durch kostenmindernde Zustell- und Instandhaltungsaufwendungen erzielt werden. Dazu zählen u. a. die Verwendung von Dauerschablonen, von Plättchen aus Feuerfestmaterial und die Anwendung von Vibrationsgeräten zum Einbringen des Stampfmateri als bei Induktionsofen ab einem gewissen Tiegelinhalt.

Eine gute Vergleichsmöglichkeit bietet der Arbeitszeitaufwand für Zustellung und Instandhal-

Abb. 4 b  
Kosten für feuerfestes Material allein

tung einschließlich Schälens des Ofenfutters. Er läßt sich in Minuten je Tonne Eisendurchsatz ausdrücken. Für die beschriebene Schmelzanlage liegt der Arbeitszeitaufwand auf über sechs Betriebsjahre bezogen zwischen 3 und 4,8 min./t Eisendurchsatz und wird sich voraussichtlich noch bei etwa 3,5 min./t einpendeln. Hier liegen noch echte Rationalisierungsmöglichkeiten zur Minderung des Lohnkostenanteils für Zustellungs- und Instandhaltungsarbeiten vor. Wünschenswert wäre es, wenn die Ermittlung des Arbeitszeitaufwandes auch bei anderen Schmelzanlagen vorgenommen würde, weil sich daraus ersehen läßt, ob u. a. regelmäßiges Schälens des Ofenfutters im Vergleich zu zeitlich nicht festge-

legten Ofenfutterreparaturen positiv zu bewerten ist.

Für die beschriebene Induktionsofenanlage liegen die ermittelten Betriebskosten günstig, weil durch rationellere Ausnutzung der Schmelzkapazitäten im Mehrschichtenbetrieb die Betriebskosten niedriger zu halten sind. Dazu tragen auch der Einsatz von maschinellen Hilfsgeräten, wie Einsatzkübel, Entschlackungsgeräten und eine sorgfältige Temperaturüberwachung durch halb- und vollautomatische Meßgeräte bei. Für eine Anlage mit kleinen Ofeneinheiten dürfte sich dieser Aufwand allerdings kostenmäßig nicht immer lohnen.

### Zusammenfassung

Die Untersuchung befaßt sich mit dem Stampfmassenverbrauch von fünf großen Netzfrequenz-Induktionstiegelöfen. Sorgfältig geführte Uraufzeichnungen über die Betriebs- und Schmelzweise und die Zustellungs- und Instandhaltungstechnik, ferner die Kontrolle des flüssigen und festen Einsatzes sowie eine genaue Temperaturüberwachung führten zu vergleichsweise niedrigen Feuerfestkosten, die einem Vergleich mit anderen Schmelzanlagen standhalten.

Die Induktionstiegelöfen werden mit 80 bis 90 % flüssigem Roheisen und vorgewärmtem Schrott beschickt. Nach etwa einjähriger Einlaufzeit arbeitet die Anlage mit geringer Störanfälligkeit. Die Standzeiten der sauren Tiegelauskleidung sind bei gestiegenem Anteil an GGG-Eisen auf über 85 % mit Eisendurchsätzen von häufig 4000 t als gut zu bezeichnen. Der spezifische Stampfmas-

senverbrauch liegt mit rund 3 bis 4 kg/t flüssigen Eisens im Mehrjahresdurchschnitt vergleichsweise in Anbetracht des hohen GGG-Anteiles günstig. Bei den hier erforderlichen höheren Gießtemperaturen bei hochwertigen Gußeisensorten wird die Tiegelauskleidung stärker beansprucht. Die Zustellungs- und Instandhaltungszeiten liegen mit 3 bis 4,8 min./t Eisendurchsatz im Mehrjahresdurchschnitt ebenfalls günstig; sie können voraussichtlich auf 3,5 min./t in Zukunft gesenkt werden.

Auf die Bedeutung von Dauerschablonen zur Senkung der Zustellkosten ist hingewiesen. Eine sorgfältige Schrottauswahl zur Eliminierung unerwünschter Begleitelemente, die die Zustellung stark angreifen, und eine Schrottvorwärmung zur Vermeidung von Verpuffungen beim Einsetzen werden hervorgehoben.

### Summary

This investigation relates to the consumption of ramming mixes of five large coreless induction furnaces. Careful registration of operating and melting modus and of the lining and repair technique as well as control of the liquid and solid charge and precise temperature control led to relatively low refractory cost that can be well compared with other melting plants.

The induction furnaces are charged with 80 to 90 per cent liquid pig iron and preheated scrap. After a start-up period of one year, the plant operates with very low inclination to disturbances. Lining life of the non-basic furnace linings can be considered good with increased proportions of type „GGG“-iron to over 85 per cent, frequently reaching 4000 tons. The specific consumption of ramming mixes with appr. 3 to 4 kg per ton of

liquid iron is quite good over a period of several years considering the high proportion of type „GGG“. Since in this case higher tapping temperatures are required for the higher quality cast iron, the furnace lining is subjected to increased wear. Averaging through several years, the lining and repair down-time is at 3 to 4.8 min per ton of iron through-put, which is also considered fair; in the future, it is hoped to reduce this to 3.5 min per ton.

The importance of the use of permanent modeling boards to reduce lining costs is stressed. Careful selection of scrap to eliminate unwanted accessory elements that would attack the lining and the pre-heating of scrap to avoid fulminations during charging is stressed.

### Résumé

L'étude porte sur la consommation de pisés de cinq gros fours à induction à creuset fonctionnant à la fréquence du réseau. Un unregistrement propre des données d'exploitation et de fusion, le mode de revêtement et d'entretien, ainsi qu'un contrôle des charges liquides et solides et un réglage précis de température, ont conduit à des frais de réfractaires relativement bas, qui soutiennent la comparaison avec d'autres installations de fusion.

Les fours à induction à creuset reçoivent des charges constituées à 80 à 90 % de fonte liquide, le reste étant des riblons préchauffés. Au bout d'une période de mise en route d'environ un an, l'installation fonctionne avec peu de perturbations. Avec une proportion de fonte à graphite nodulaire augmentée jusqu'à 85 %, on peut considérer que les durées de vie du revêtement acide du creuset, qui atteignent souvent 4000 t de fonte,

sont bonnes. La consommation spécifique de pisés est d'environ 3 à 4 kg/t de fonte liquide pour une moyenne de plusieurs années, et elle est satisfaisante compte tenu de la forte proportion de fonte à graphite nodulaire utilisée. Aux températures de coulée élevées nécessaires dans le cas de fontes de haute qualité, le revêtement du creuset est plus fortement sollicité. Les durées d'entretien et de revêtement, dont la moyenne sur plusieurs années est de 3 à 4,8 min/t de fonte traitée, sont également satisfaisantes; on prévoit leur abaissement à 3,5 min/t.

On souligne l'importance des gabarits permanents pour l'abaissement des frais de revêtement. On met l'accent sur un choix minutieux des riblons pour éliminer des éléments secondaires indésirables qui attaquent fortement le revêtement et sur un préchauffage des riblons pour éviter des projections au moment du chargement.

### Literaturverzeichnis

1. Brokmeier, K.-H.: Induktives Schmelzen; Hrsg. Brown Boveri & Cie, Mannheim, Essen 1966.
2. Feldhus, H.-G.: Feuerfeste Stoffe in der Stahl- und Eisen-gießerei; Berlin 1970.
3. Thöne, H., D. Mantell, K.-E. Granitzki: Saure Stampf-massen für die Zustellung von Induktionsöfen; Gießerei 55 (1968), Nr. 22, S. 686-691.
4. Hautmann, M.: Betriebsergebnisse mit einer Induktions-ofen-Großanlage für Gußeisen; Gießerei 55 (1968), Nr. 15, S. 456-460.
5. Feldhus, H.-G.: Reparaturen in Induktionstiegelöfen durch Schälungen. BBC-Stampfmassentagung 1970.
6. Unveröffentlichte Umfrageergebnisse des Arbeitskreises Tiegelschäden, Düsseldorf 1971 (K. Dorgerloh; W. Schmitz; H. Reinfeld).
7. Caspers, K.-H.: Zur Frage der Haltbarkeit saurer Induk-tionsofenauskleidungen beim Schmelzen von Gußeisen; Gießerei 56 (1969), Nr. 9, S. 77-84.
8. Feldhus, H.-G.: Zustelltechnik und Futterhaltbarkeit; BBC-Stampfmassentagung 1974.
9. Granitzki, K.-E., H. Hess, P. Schiefer: Wesentliche Vorteile eines neuen Zustellverfahrens für Induktionsöfen; Gießerei 61 (1974) Nr. 22, S. 672-677.
10. VDG-Merkblatt R 11: Richtlinien für Induktionsofen-schrott; Ausg. Okt. 1967.

DK 666.3.041 : 66.042.85 : 518.4

## Ermittlung der Außenwand- und Schichttemperaturen zusammengesetzter Wände von Industrieöfen mit graphischen Verfahren

H. Heidecker, Radenthein

Berechnungsverfahren. Berechnung der Wärmeübergangszahl außen. Ermittlung der konvektiven Wärmeübergangszahl auf graphischem Wege. Graphische Bestimmung der Außenwandtemperaturen. Graphische Bestimmung der Schichttemperaturen. Beispiel.

Calculation systems. Calculation of the heat transfer coefficient outside. Determination of the heat convection coefficient by graph. Graphic determination of the temperatures of the outer walls. Graphic determination of the temperatures of the layers. Example.

Méthode de calcul. Calcul de la conductivité thermique à l'extérieur. Détermination graphique de la conductivité thermique par convection. Détermination graphique des températures de la paroi extérieure. Détermination graphique des températures dans les couches intermédiaires. Exemple.

In der Praxis kommt es wiederholt vor, daß die Außentemperaturen zusammengesetzter Wände von Industrieöfen bestimmt oder daß die Wandstärke und die Materialien einer Wand bei einer gegebenen Innentemperatur und einer verlangten Außentemperatur ausgelegt werden müssen.

Wenn auch die Wandverluste und demzufolge die Temperaturen einer mehrschichtigen Wand in der Theorie genau berechnet werden können, sind in der Praxis die Verhältnisse auf Grund verschiedener Einflußgrößen nicht genau zu erfassen. Da die einzelnen Parameter der Berechnungsgleichungen stark temperaturabhängig sind, kann das Rechnen mit diesen Größen nur derart erfolgen, daß einige dieser Größen angenommen oder geschätzt werden müssen. Demzufolge kann eine Verbesserung des Ergebnisses nur durch wiederholte Berechnung unter Zugrundelegung verbesserter Annahmen der Stoffwerte erfolgen. In feuerfesten Materialien z. B. treten Veränderungen in der Porosität, der Körnung sowie Unterschiede bei der Herstellung auf, die die Wärmeleitfähigkeit der Materialien beeinflussen (3). Somit ist nur jeweils die Zuordnung eines Streubereiches der Wärmeleitzahlen zu bestimmten Temperaturen möglich. Ferner erfolgt eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, die nicht immer linear ist, sodaß immer eine gewisse Unsicherheit bei Verwendung der Wärmeleitzahlen besteht. Bei allen Wärmeberechnungen kann man also nur versuchen, eine möglichst große Annäherung an die Betriebsverhältnisse zu erreichen.

### Berechnungsverfahren (1), (2), (3)

Als Grundgleichung für jede Wärmeberechnung von thermisch beanspruchten Gefäßen gilt folgende, von W. Heiligenstaedt (1) verwendete Beziehung.

$$q = k (\vartheta_g - \vartheta_L) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [1]$$

wobei

$k$  = Wärmedurchgangszahl  
 $\vartheta_g$  = Gefäßraumtemperatur [°C],  
 $\vartheta_L$  = Lufttemperatur [°C].

Die Wärmedurchgangszahl  $k$  ist ferner durch folgende Gleichung definiert (1)

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_i} + \sum \frac{s_n}{\lambda_n} + \frac{1}{\alpha_{\text{ges}}}} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right] \quad [2]$$

Darin bedeuten

$\alpha_i$  = Wärmeübergangszahl zwischen dem heißen Medium und der Wand innen  
 $\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$ ,

$\sum \frac{s_n}{\lambda_n}$  = Wärmewiderstand der Wand  
 $\left[ \frac{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}{\text{kcal}} \right]$ ,

$s_n$  = Wandstärke [m]

$\lambda_n$  = Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Wandmaterials  
 $\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}} \right]$ ,

$\alpha_{\text{ges}}$  = Wärmeübergangszahl zwischen der Wandaußenseite und der sie umgebenden Luft  
 $\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$ .

Gleichung [1] kann nun wie folgt aufgliedert werden.

$$q = \alpha_i \cdot (\vartheta_g - \vartheta_i) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [3a]$$

$$q = \frac{\lambda_1}{s_1} (\vartheta_i - \vartheta_1) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [3b]$$

$$q = \frac{\lambda_2}{s_2} (\vartheta_1 - \vartheta_2) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [3c]$$

$$q = \frac{\lambda_n}{s_n} (\vartheta_{n-1} - \vartheta_a) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [3d]$$

$$q = \alpha_{\text{ges}} (\vartheta_a - \vartheta_L) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [3e]$$

Die Gleichungen [3b] bis [3d] können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

$$q = \sum \frac{\lambda_n}{s_n} (\vartheta_i - \vartheta_a) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [4]$$

Dies bedeutet, daß die durch die Wand wandernde Wärmemenge nur so groß sein kann, wie auf der kalten Seite an die Luft abgegeben wird. Die einzelnen Schichttemperaturen lassen sich durch Umformung obiger Gleichungen einfach bestimmen.

$$\vartheta_i = \vartheta_g - q \frac{1}{\alpha_i} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5a]$$

$$\vartheta_1 = \vartheta_i - q \frac{s_1}{\lambda_1} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5b]$$

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 - q \frac{s_2}{\lambda_2} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5c]$$

$$\vartheta_a = \vartheta_{n+1} - q \frac{s_n}{\lambda_n} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5d]$$

$$\vartheta_L = \vartheta_a - q \frac{1}{\alpha_{\text{ges}}} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5e]$$

Somit können die Wärmeverluste und die Schichttemperaturen theoretisch berechnet werden.

Um dieses unbestimmte Gleichungssystem zu bestimmen, müssen die Wärmeübergangszahlen festgelegt werden. Dies ist insofern schwierig, da die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahlen noch nicht ganz gesetzmäßig erkannt ist. Die Wärmeübergangszahl  $\alpha_i$  auf der heißen Seite eines Ofengefäßes ist praktisch nicht zu bestimmen, da der Wärmeübergang, sei es von Gas, einer Flüssigkeit oder einer metallischen Schmelze, solch unterschiedlichen Einflußgrößen wie z. B. Strömungsverhältnissen unterliegt, daß man dort auf Schätzungen angewiesen ist. Zur Vereinfachung kann man deshalb die Temperatur des Mediums, die meist bekannt ist, mit der Wandinnentemperatur  $\vartheta_i$  gleichsetzen. Dadurch erfährt die Wärmeverlustgleichung folgende Form.

$$q = k' \cdot (\vartheta_i - \vartheta_L) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad \text{bzw.} \quad [1a]$$

$$q = \frac{\vartheta_i - \vartheta_L}{\sum \frac{s_n}{\lambda_n} + \frac{1}{\alpha_{\text{ges}}}} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [1b]$$

Diese Gleichung ist immer noch unbestimmt, da zwei Größen nicht definiert sind, nämlich der Wärmeverlust  $q$  bzw. die Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$ .

W. Heiligenstaedt (1) führt daher einen Faktor „a“ ein, dessen Abhängigkeit von der Innentemperatur und dem Wärmewiderstand der ganzen Wand in einem Schaubild (Abb. 1) dargestellt ist. Als Berechnungsgleichung für den Wandverlust verwendet er folgenden Ausdruck.

$$q = a \frac{\vartheta_i - \vartheta_L}{\sum \frac{s_n}{\lambda_n}} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [6]$$

$$\text{wobei } a = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha_{\text{ges}}} \sum \frac{\lambda_n}{s_n}} \quad [7]$$

Damit ist ein vorläufiger Wert für „q“ gefunden, mit dem sich annähernd die Außentemperatur sowie die Temperaturen zwischen den einzelnen Schichten nach den Gleichungen [5a] bis [5e] bestimmen lassen. Mit Hilfe dieser Temperaturen lassen sich nun die anfänglich geschätzten mittleren Schichttemperaturen, auf die sich die mittleren Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Schichten beziehen, nach folgender Gleichung berechnen

$$\frac{\vartheta_{n+1} + \vartheta_n}{2} = \vartheta_{\text{mn}} \quad [^\circ\text{C}] \quad [8]$$

Ferner kann man mit oben ermitteltem Wärmeverlust  $q$  nach Gleichung [4] angenähert eine Außentemperatur bestimmen, von der die Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$  im wesentlichen abhängt. Nach Bestimmung der Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$  und mit den korrigierten Stoffwerten wird nunmehr erneut der Wandverlust  $q$  mit Gleichung [1b] berechnet. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Berechnungsvorganges lassen sich die Außentemperatur und Schichttemperaturen so weit festlegen, daß sie für die Praxis ausreichend genau sind.

### Berechnung der Wärmeübergangszahl außen

Eine große Schwierigkeit liegt in der Bestimmung der Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$ . Diese setzt sich zusammen aus der Wärmeübergangszahl für Strahlung  $\alpha_s$ ,

$$\alpha_s = \varepsilon \cdot c_s \left[ \frac{\left( \frac{T_a}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_L}{100} \right)^4}{T_a - T_L} \right] \left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2\text{hK}} \right], \quad [9]$$

wobei

$$\varepsilon = \text{Emissionsverhältnis der Oberfläche} \frac{c}{c_s}$$

$c$  = Strahlungszahl der Oberfläche

$$\left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hK}^4} \right]$$

$c_s$  = Strahlungszahl des schwarzen Körpers 4,96

$$\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{hK}^4} \right]$$

$T_a$  = absolute Außentemperatur [K]

$T_L$  = absolute Lufttemperatur [K]

ist, und der Wärmeübergangszahl für Konvektion  $\alpha_K$ . Die Wärmeübergangszahl  $\alpha_K$  ist eine Funktion der dimensionslosen Nußelt'schen Zahl

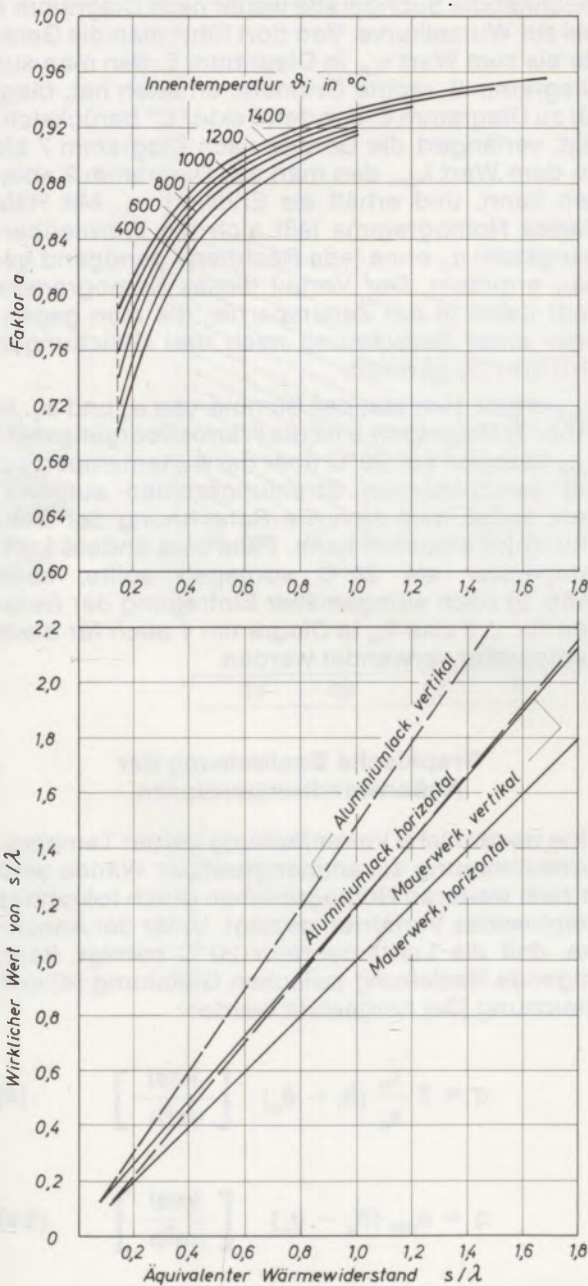


Abb. 1

Schaubild zur Berechnung des Faktors „a“ nach W. Heiligenstaedt

$$Nu = \frac{\alpha_K \cdot d}{\lambda_{Lm}} \quad [10]$$

wobei

$d$  = eine charakteristische Länge wie Höhe, Durchmesser [m] und

$\lambda_{Lm}$  = mittlere Wärmeleitfähigkeit für Luft ist.

Die Nußelt'sche Zahl wiederum ist nach der Ähnlichkeitstheorie eine Funktion der Grashoff'schen und der Prandtl'schen Zahl (2).

$$Nu = f(Gr, Pr) = C (Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{n}} \quad [11]$$

Michejew (2) ermittelte für die freie konvektive Strömung folgende Gleichung:

$$Nu = 0,135 (Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{3}} \quad [11 a]$$

Die dimensionslose Prandtl'sche Zahl  $Pr$  ist eine Funktion der kinematischen Viskosität  $\nu$  und der Temperaturleitfähigkeit  $a$ ,

$$Pr = \frac{\nu}{a}$$

wobei  $a = \frac{\lambda_{Lm} \cdot \rho_o \cdot 3600}{c_p \cdot \rho_T} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$  [12]

$c_p$  = wahre spezifische Wärme  $\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{Nm}^3 \text{°C}} \right]$

$\rho_o$  = Dichte des Gases im Betriebszustand  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3} \right]$

$\rho_T$  = Dichte des Gases im Normzustand  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$

Sie beträgt für Luft zwischen 0° und 400°C 0,71 bis 0,72 und ist damit beinahe konstant (1).

Die dimensionslose Grashoff'sche Zahl ist folgendermaßen definiert (1)

$$Gr = \frac{d^3 \cdot \beta \cdot \Delta\vartheta \cdot g}{\nu^2_{Lm}} \quad [13]$$

wobei

$d$  = eine charakteristische Länge [m],  
 $\beta$  = der Raumausdehnungskoeffizient

$$\frac{1}{273} \text{ [°C}^{-1}\text{]},$$

$\Delta\vartheta$  = der Temperaturunterschied zwischen Außenwand und der sie umgebenden Luft [°C] ist.

$g$  = Erdbeschleunigung mit 9,81

$$\left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right]$$



$\nu_{Lm}$  = die kinematische Viskosität der Luft  $\left[ \frac{m^2}{s} \right]$ ,  
bezogen auf eine mittlere Temperatur

$$\frac{\vartheta_a + \vartheta_L}{2} = \vartheta_m \quad [^\circ C].$$

Um also die Wärmeübergangszahl  $\alpha_K$  zu erhalten, sind langwierige umständliche Rechenoperationen durchzuführen, wobei letztlich immer eine Außentemperatur, von der  $\Delta\vartheta$ ,  $\nu_{Lm}$ ,  $\lambda_{Lm}$  abhängig sind, geschätzt werden muß. Um ein einigermaßen brauchbares Ergebnis für die Außentemperatur und die Zwischentemperaturen zu erhalten, muß der oben geschilderte Rechengang nach Gleichung [9] und den Gleichungen [10 bis 13] sehr oft mit verbesserten Annahmen wiederholt werden. Die Bestimmung der Wärmeübergangszahl  $\alpha_K$  läßt sich wesentlich erleichtern, wenn man einige Vereinfachungen trifft. Als erstes nimmt man eine konstante Lufttemperatur  $\vartheta_L$  an. Damit weist der Temperaturunterschied  $\Delta\vartheta = \vartheta_a - \vartheta_L$  in der Grashoff'schen Zahl nur noch  $\vartheta_a$  als unabhängige Variable auf. Nimmt man ferner die Prandtl'sche Zahl als konstant mit 0,716 an, kann man die Funktion [11a] umändern, sodaß folgende Gleichung entsteht.

$$Nu = \frac{\alpha_K \cdot d}{\lambda_{Lm}} = C \sqrt[3]{\frac{d^3 \cdot \beta \cdot g \cdot \Delta\vartheta \cdot Pr}{\nu_{Lm}^2}} \quad \text{bzw.} \quad [14]$$

$$\alpha_K = \frac{C \sqrt[3]{\frac{d^3 \beta g \Delta\vartheta Pr}{\nu_{Lm}^2}} \cdot \lambda_{Lm}}{d} \left[ \frac{\text{kcal}}{m^2 h^\circ C} \right] \quad [15]$$

$$C^* = C \cdot \sqrt[3]{\beta \cdot g \cdot Pr}$$

$$\alpha_K = C^* \frac{\lambda_{Lm}}{\nu_{Lm}} \sqrt[3]{\nu_{Lm} \cdot \Delta\vartheta} \left[ \frac{\text{kcal}}{m^2 h^\circ C} \right] \quad [15a]$$

Damit sind alle Konstanten in  $C^*$  vereinigt und die restlichen Größen sind nur noch Funktionen der Außentemperatur  $\vartheta_a$ , die hier mit  $20^\circ C$  angenommen wird.

$$\Delta\vartheta = \vartheta_a - \vartheta_L = \vartheta_a - 20^\circ C = f(\vartheta_a) \quad [^\circ C] \quad [16]$$

$$\vartheta_m = \frac{\vartheta_a + \vartheta_L}{2} = \frac{\vartheta_a + 20}{2} = f(\vartheta_a) \quad [^\circ C] \quad [17]$$

$$\nu_{Lm} = f(\vartheta_m) = f(\vartheta_a) \quad [^\circ C]$$

$$\lambda_{Lm} = f(\vartheta_m) = f(\vartheta_a) \quad [^\circ C]$$

#### Ermittlung der konvektiven Wärmeübergangszahl auf graphischem Wege

Ausgerechnet stellt sich Gleichung [15a] wie folgt dar.

$$\alpha_K = 0,0398557 \cdot \frac{\lambda_{Lm}}{\nu_{Lm}} \sqrt[3]{\nu_{Lm} \Delta\vartheta} \left[ \frac{\text{kcal}}{m^2 h^\circ C} \right] \quad [15b]$$

Dieser Zusammenhang läßt sich leicht in einem Nomogramm (Abb. 2) darstellen, wenn man wie in Abb. 2 Diagramm 1  $\vartheta_a$  als Eingangsgröße wählt. Der Temperaturunterschied  $\Delta\vartheta$  bzw. die mittlere Temperatur  $\vartheta_m$  ergeben sich auf der unteren und der oberen Abszisse mit Hilfe der Geraden für den Temperaturunterschied  $\Delta\vartheta$  bzw. die mittlere Temperatur  $\vartheta_m$ , die beide auf  $\vartheta_L = 20^\circ C$  bezogen sind. Auf die mittlere Temperatur  $\vartheta_m$  beziehen sich die Werte für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{Lm}$  auf der linken Ordinate und die Werte für die kinematische Viskosität  $\nu_{Lm}$  auf der rechten Ordinate im Diagramm 2 (Abb. 2). Wie im Beispiel gezeigt, verlängert man die Gerade nach Diagramm 3 bis zu dem im Diagramm 1 erhaltenen Wert  $\Delta\vartheta$  und zeichnet die Suchgerade weiter nach Diagramm 4 bis zur Wurzelkurve. Von dort führt man die Gerade bis zum Wert  $\nu_{Lm}$  in Diagramm 5, den man aus Diagramm 2, rechte Ordinate, erhalten hat, biegt ab zu Diagramm 6, das den Faktor  $C^*$  berücksichtigt, verlängert die Gerade nach Diagramm 7 bis zu dem Wert  $\lambda_{Lm}$ , den man aus Diagramm 2 ablesen kann, und erhält als Endwert  $\alpha_K$ . Mit Hilfe dieses Nomogramms läßt sich die Wärmeübergangszahl  $\alpha_K$  ohne jede Rechnerei genau ermitteln. Der Vorteil dieses Nomogramms liegt dabei in der Zeitersparnis, die man gegenüber einer Berechnung nach den Gleichungen [10] bis [13] gewinnt.

$\alpha_{ges}$  ergibt sich aus der Summe von  $\alpha_s$  und  $\alpha_K$ . In (Abb. 3) Diagramm 5 ist die Wärmeübergangszahl  $\alpha_{ges}$  bezogen auf  $20^\circ C$  über der Außentemperatur mit verschiedenen Strahlungszahlen aufgetragen, sodaß man sich die Berechnung der Lufttemperatur [9] ersparen kann. Falls eine andere Lufttemperatur als  $20^\circ C$  vorliegen sollte, kann (Abb. 2) nach sinngemäßer Eintragung der Geraden für  $\Delta\vartheta$  und  $\vartheta_m$  in Diagramm 1 auch für diese Temperatur verwendet werden.

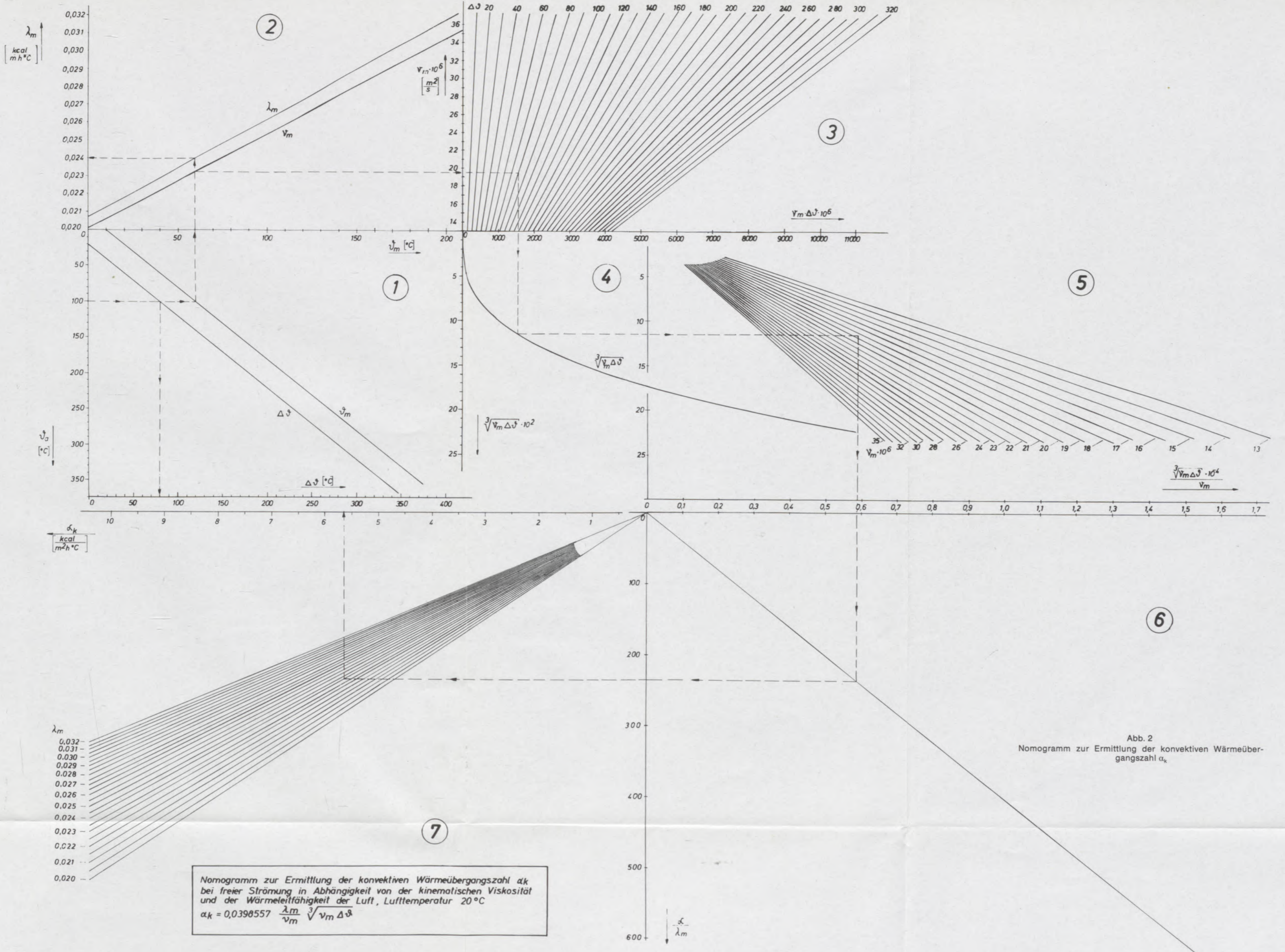
#### Graphische Bestimmung der Außenwandtemperaturen

Eine wesentliche Vereinfachung bei der Temperaturbestimmung zusammengesetzter Wände wird in zwei weiteren Nomogrammen durch folgendes graphisches Verfahren gezeigt. Unter der Annahme, daß die Lufttemperatur  $20^\circ C$  beträgt, kann folgende Beziehung zwischen Gleichung [4] und Gleichung [3e] hergestellt werden.

$$q = \sum \frac{\lambda_n}{s_n} (\vartheta_i - \vartheta_a) \left[ \frac{\text{kcal}}{m^2 h} \right] \quad [4]$$

$$q = \alpha_{ges} (\vartheta_a - \vartheta_L) \left[ \frac{\text{kcal}}{m^2 h} \right] \quad [3e]$$

$$q = \sum \frac{\lambda_n}{s_n} (\vartheta_i - \vartheta_a) = \alpha_{ges} (\vartheta_a - \vartheta_L) \left[ \frac{\text{kcal}}{m^2 h} \right]$$



Nomogramm zur Ermittlung der konvektiven Wärmeübergangszahl  $\alpha_k$  bei freier Strömung in Abhängigkeit von der kinematischen Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit der Luft, Lufttemperatur 20°C  

$$\alpha_k = 0,0398557 \frac{\lambda_m}{\nu_m} \sqrt{3 \nu_m \Delta \vartheta}$$

Abb. 2  
 Nomogramm zur Ermittlung der konvektiven Wärmeübergangszahl  $\alpha_k$

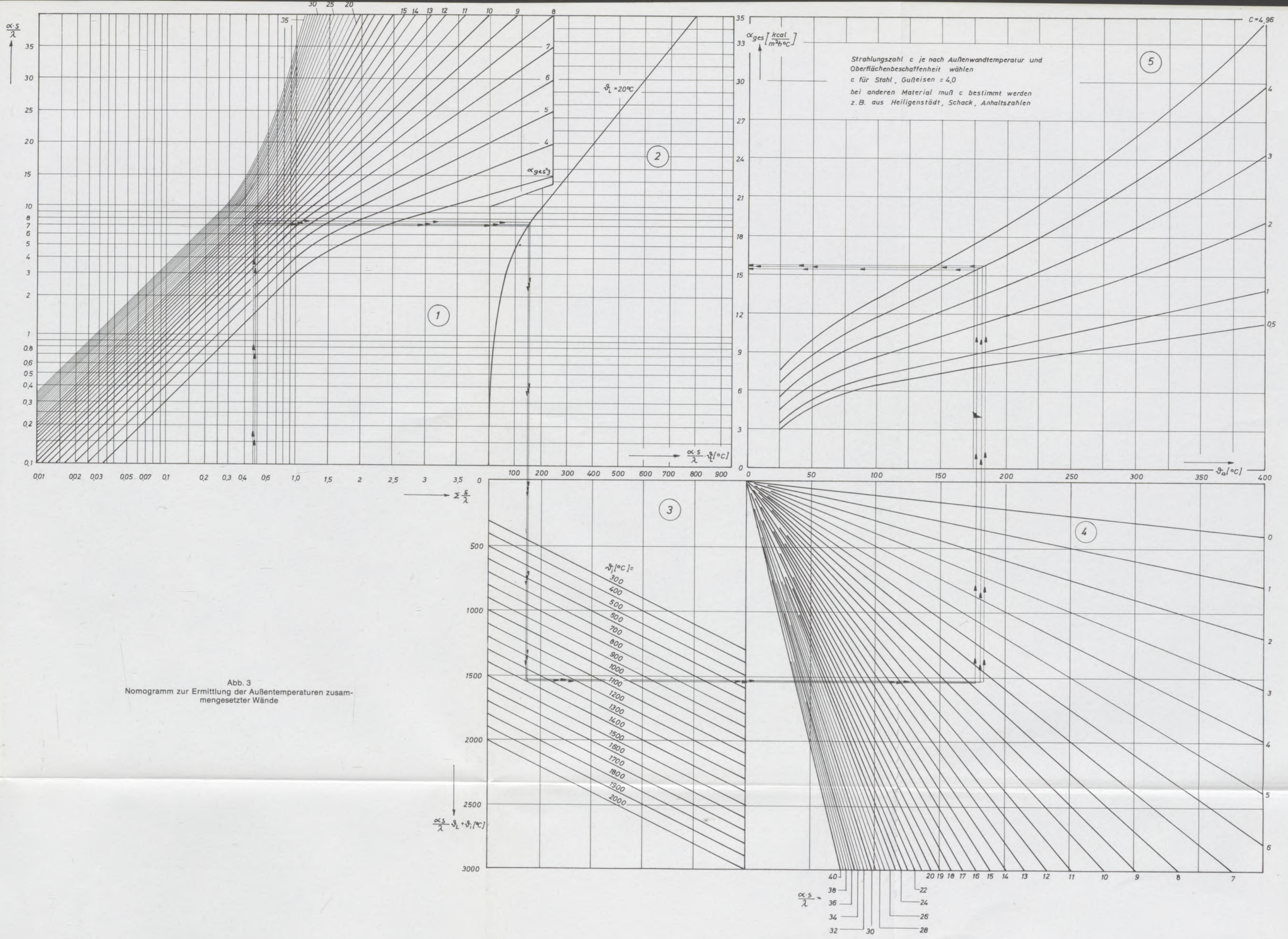


Abb. 3  
Nomogramm zur Ermittlung der Außentemperaturen zusammengesetzter Wände

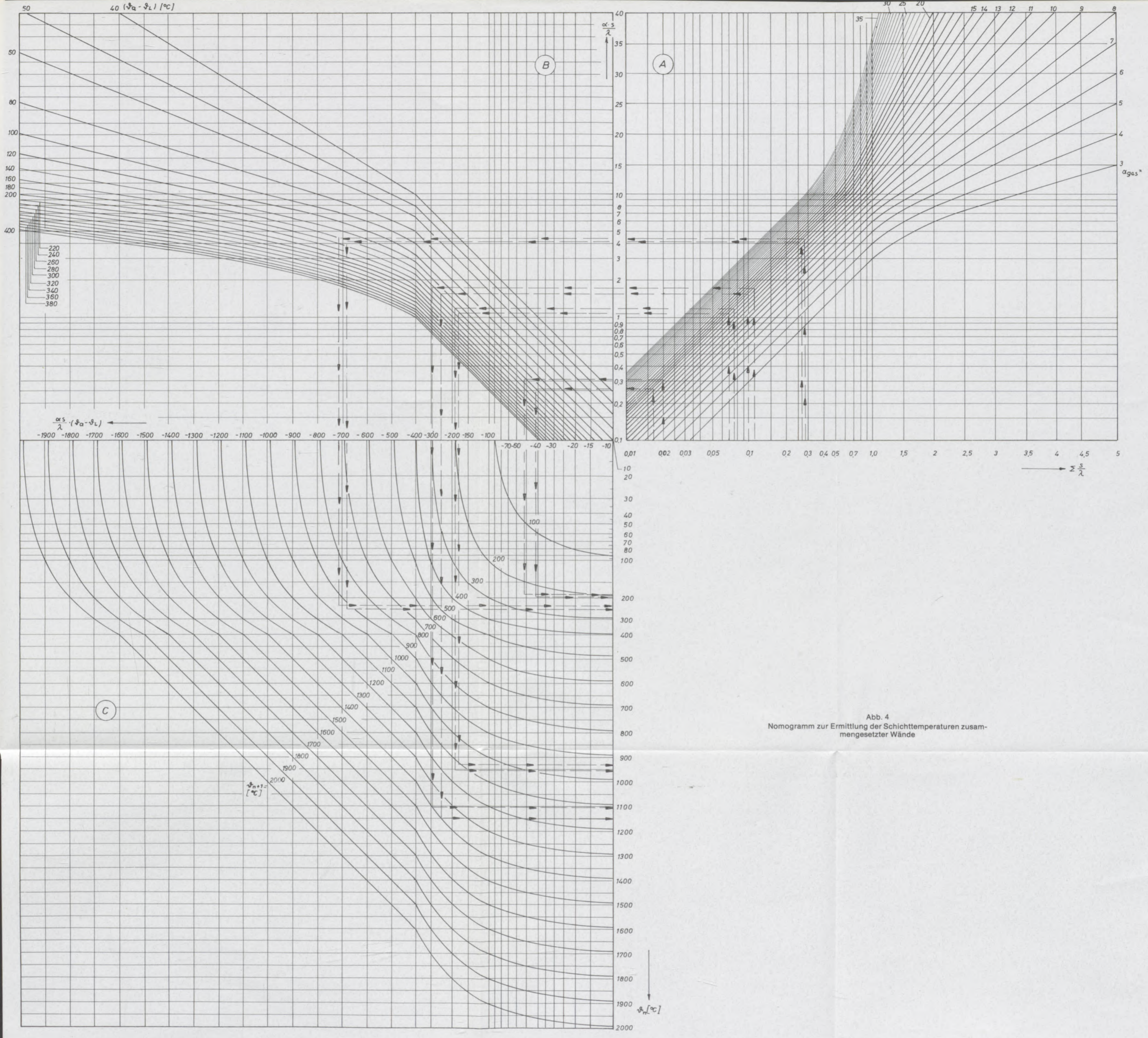


Abb. 4  
 Nomogramm zur Ermittlung der Schichttemperaturen zusammengesetzter Wände

$$\vartheta_a = \frac{\alpha_{\text{ges}} \cdot \vartheta_L \sum \frac{S_n}{\lambda_n} + \vartheta_i}{\alpha_{\text{ges}} \sum \frac{S_n}{\lambda_n} + 1} \quad [^\circ\text{C}] \quad [18]$$

bzw.

$$\vartheta_a = \frac{20 \cdot \alpha_{\text{ges}} \cdot \sum \frac{S_n}{\lambda_n} + \vartheta_i}{\alpha_{\text{ges}} \sum \frac{S_n}{\lambda_n} + 1} \quad [^\circ\text{C}] \quad [18a]$$

Diese Gleichung [18a] ist in einem Nomogramm (Abb. 3) darstellbar. Man berechnet den Widerstand  $\sum \frac{S_n}{\lambda_n}$  und verwendet diesen Wert als

Eingangsgröße. Dann schätzt man eine Außentemperatur bzw. verwendet die geforderte Außentemperatur und sucht sich in (Abb. 3) Diagramm 5 die zugehörige Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$ . In (Abb. 3) Diagramm 1 ist als Parameter  $\alpha_{\text{ges}}$  eingetragen. Auf der Ordinate läßt sich deshalb das Produkt  $\alpha_{\text{ges}} \sum \frac{S_n}{\lambda_n}$  ablesen. Zieht man nun die

Suchgerade über Diagramm 2 nach Diagramm 3, so erhält man mit dem Parameter  $\vartheta_i$  den Zähler aus Gleichung [18a]. In Diagramm 4 wird die Gerade bis zum Wert  $\alpha_{\text{ges}} \sum \frac{S_n}{\lambda_n}$  (Ableseung auf der Ordinate von Diagramm 1) gezogen und man erhält auf

der Abszisse  $\vartheta_a$  zu der angenommenen Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$ . Mit Hilfe vom Diagramm 5, in dem die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$  von der Außentemperatur  $\vartheta_a$  bei einer Lufttemperatur von  $20^\circ\text{C}$  gezeigt ist, wobei die Strahlungszahl  $c$  der Oberfläche als Parameter eingesetzt ist, kann leicht überprüft werden, ob die Annahme der Wärmeübergangszahl richtig war. Ergibt sich eine andere Außentemperatur, so durchläuft man das Nomogramm erneut unter Berücksichtigung der zu dieser Außentemperatur gehörigen Wärmeübergangszahl. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis sich die Außentemperatur und damit die Wärmeübergangszahl nicht mehr wesentlich verändern.

### Graphische Bestimmung der Schichttemperaturen

Von weiterem Interesse ist die Kenntnis der Schichttemperaturen zusammengesetzter Wände, da sich nur mit Kenntnis der Schichttemperaturen die mittleren Schichttemperaturen, auf die sich die Wärmeleitfähigkeit der Materialien beziehen, bestimmen lassen.

Die Schichttemperaturen lassen sich nach den Gleichungen [5b] bis [5d] errechnen.

$$\vartheta_i = \vartheta_g - q \frac{1}{\alpha_i} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5a]$$

$$\vartheta_1 = \vartheta_i - q \frac{S_1}{\lambda_1} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5b]$$

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 - q \frac{S_2}{\lambda_2} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5c]$$

$$\vartheta_a = \vartheta_{n+1} - q \frac{S_n}{\lambda_n} \quad [^\circ\text{C}] \quad [5d]$$

Führt man weiters die Beziehung nach Gleichung [3e] ein

$$q = \alpha_{\text{ges}} (\vartheta_a - \vartheta_L) \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \quad [3e]$$

so ergibt sich

$$\vartheta_1 = \vartheta_i - \alpha_{\text{ges}} \cdot \frac{S_1}{\lambda_1} (\vartheta_a - \vartheta_L) \quad [^\circ\text{C}] \quad [19a]$$

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 - \alpha_{\text{ges}} \cdot \frac{S_2}{\lambda_2} (\vartheta_a - \vartheta_L) \quad [^\circ\text{C}] \quad [19b]$$

$$\vartheta_n = \vartheta_{n+1} - \alpha_{\text{ges}} \cdot \frac{S_n}{\lambda_n} (\vartheta_a - \vartheta_L) \quad [^\circ\text{C}] \quad [19c]$$

Da man aus der vorigen (Abb. 3) die Außentemperatur  $\vartheta_a$  bestimmt hat, ergibt sich der Ausdruck  $\vartheta_a - \vartheta_L$  bei  $\vartheta_L = 20^\circ\text{C}$  als konstant.

Somit kann ein weiteres Nomogramm verwendet werden, wie es in Abb. 4 in den Diagrammen A bis C gezeigt ist. Man errechnet sich den Wärme-

widerstand  $\frac{S_1}{\lambda_1}$  der ersten Schicht und zieht eine

Suchgerade in Diagramm A parallel zur Ordinate bis zu der zuletzt erhaltenen Wärmeübergangszahl aus (Abb. 3) Diagramm 5. Von dort biegt man nach Diagramm B ab bis zum Parameter  $\vartheta_a - \vartheta_L$ . In Diagramm C ist als Parameter die Temperatur

$\vartheta_{n+1}$  aufgetragen. Für  $\frac{S_1}{\lambda_1}$  fährt man also bis zu der

Innentemperatur  $\vartheta_i$  und liest auf der Ordinate  $\vartheta_1$  ab. Zur Bestimmung der zweiten Schichttemperatur  $\vartheta_2$  trägt man den Wärmewiderstand der zweiten Schicht  $\frac{S_2}{\lambda_2}$  ein und verfährt genauso wie oben

beschrieben, wobei man jedoch nicht mehr in Diagramm C die Innentemperatur als Parameter, sondern die erste Schichttemperatur  $\vartheta_1$  verwendet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis alle Schichttemperaturen bestimmt sind. Zur Kontrolle muß die letzte Temperatur  $\vartheta_a$  mit der vorherbestimmten Außentemperatur im Rahmen der Ablesegenauigkeit übereinstimmen.

Prinzipiell kann zu diesen Nomogrammen gesagt werden, daß hier graphisch der gesamte oben angeführte Berechnungsgang durchgeführt wird, sodaß die unbestimmten Größen, wie die Außentemperatur, die Wärmeübergangszahl sowie die Wärmeleitwerte der verschiedenen Materialien,

genauso gegeben sind. Der Vorteil des graphischen Verfahrens liegt bei Zugrundelegung derselben Annahmen wie beim rechnerischen Verfahren in der Zeitersparnis für die überschlägige Bestimmung der interessierenden Daten sowie in der weitaus schnelleren Abwicklung der Iterationen. Man kommt demzufolge schneller zu brauchbaren Ergebnissen, was sicher für den Praktiker von Interesse sein dürfte.

Als Abschluß sei ein kurzes Beispiel zur Berechnung der Temperaturen einer Ofenwand gezeigt.

#### Beispiel:

Mauer bestehend aus 250 mm Chrommagnetstein, 76 mm Schamotte, 114 mm Isolierstein, 10 mm Asbestplatte, 30 mm Stahl. Die Innentemperatur beträgt 1400 °C. Die Wärmeleitfähigkeitswerte der einzelnen Materialien werden überschlägig geschätzt.

Chrommagnetstein	=	2,5	$\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}} \right]$
Schamotte	=	1	$\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}} \right]$
Isolierstein	=	0,4	$\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}} \right]$
Asbest	=	0,6	$\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}} \right]$
Stahl	=	35	$\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}} \right]$

Als Summe aller Wärmeleitwiderstände ergibt sich  $\sum \frac{s}{\lambda} = 0,478 \left[ \frac{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}{\text{kcal}} \right]$ . Da als Außentempera-

tur eine Temperatur in der Höhe von 160 °C bis 200 °C zu erwarten ist, ergibt sich aus (Abb. 3) Diagramm 5 die Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\text{ges}}$  mit

ca.  $16 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$  bei einer Strahlungszahl von 4. Mit

$\sum \frac{s}{\lambda} = 0,478$  beginnt man das Nomogramm zu durchlaufen. Man zieht die Suchgrade bis  $\alpha_{\text{ges}} = 16$  und liest auf der Ordinate  $\alpha_{\text{ges}} \sum \frac{s_n}{\lambda_n} = 7,8$  ab. Als

Außentemperatur ergibt sich 178 °C mit einer zugehörigen Wärmeübergangszahl von  $15,4 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$ . Wiederholt man diesen Vorgang mit

$\alpha_{\text{ges}} = 15,4 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$ , ergibt sich  $\alpha_{\text{ges}}$  mit 15,8 bei einer Außentemperatur von 185 °C. Als Mittelwert für  $\alpha_{\text{ges}}$  wählt man  $15,6 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$  bei einer mittleren Außentemperatur von 182 °C.

Mit diesen Werten bestimmt man nun in (Abb. 4) die Schichttemperaturen. Chrommagnetstein hat einen Wärmewiderstand  $\frac{s_1}{\lambda_1} = 0,1 \left[ \frac{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}{\text{kcal}} \right]$ . Mit 0,1

als Eingangsgröße zieht man die Suchgrade bis  $\alpha_{\text{ges}} = 15,6 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$ . In Diagramm B fährt man bis

zum Parameter  $182^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 162^\circ\text{C}$ . Als  $\vartheta_1$  ergibt sich 1150 °C.  $\vartheta_2$  beträgt 955 °C,  $\vartheta_3$  237 °C und  $\vartheta_4$ , die Temperatur zwischen Asbest und Stahl, 198 °C.

Aufgrund dieser Schichttemperaturen ergibt sich bei genauer Berechnung  $\sum \frac{s}{\lambda} = 0,469 \left[ \frac{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}{\text{kcal}} \right]$

Mit  $\alpha_{\text{ges}} = 15,6 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}} \right]$  läßt sich die Außentempe-

ratur in (Abb. 3) mit 183 °C ablesen. Nach Errechnung der einzelnen Wärmewiderstände ergeben sich die Schichttemperaturen wie folgt,

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= 1105^\circ\text{C} \\ \vartheta_2 &= 931^\circ\text{C} \\ \vartheta_3 &= 250^\circ\text{C} \\ \vartheta_4 &= 188^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Wie schon eingangs angedeutet, beziehen sich die Berechnungsverfahren auf neue ungebrauchte Wände im Rahmen der dafür vorliegenden physikalischen Daten. Die Betriebseinflüsse, wie Infiltrationen von Bad und Schlacke, Steinabnutzung und Steinveränderungen, lassen sich dabei selbstverständlich nicht berücksichtigen. Die Fehler beim Ablesen bzw. in den Annahmen können durch die Betriebsbedingungen stark überdeckt werden. Diese Abhandlung ist somit als Hilfsmittel für die Bestimmung der interessierenden Daten für ungebrauchte Wände unter Zugrundelegung der theoretischen Grundlagen gedacht.

### Zusammenfassung

Es wird die Bestimmung der Außen- sowie Zwischentemperaturen zusammengesetzter Wände beschrieben. Zuerst wird das übliche Rechenverfahren W. Heiligenstaedt und nach der Ähnlichkeitstheorie gezeigt. Nach Festlegung einiger

Größen werden graphische Verfahren vorgestellt, die gegenüber den Rechenverfahren eine deutliche Zeitersparnis bringen.

Im Anschluß wird ein kurzes Beispiel zur Handhabung der Nomogramme angeführt.

### Summary

The determination of the outside and intermediate temperatures of composite walls is described. First, the usual way of calculation according to W. Heiligenstaedt and according to the similarity theory is presented. After fixing several figures,

graphic methods are shown that grant considerable time savings compared to the calculating methods.

In the following, a short example is given for handling the nomograms.

### Résumé

On décrit la détermination des températures extérieures et intermédiaires dans des murs assemblés. On montre d'abord la méthode courante de calcul de W. Heiligenstaedt et celle basée sur la théorie de similitude. Après détermination de quelques grandeurs, on présente des méthodes

graphiques qui permettent de réaliser une économie de temps considérable par rapport aux méthodes de calcul.

Pour terminer, on donne un bref exemple destiné à faciliter l'emploi des nomogrammes.

### Literaturverzeichnis

1. Heiligenstaedt W.: Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, 4. Auflage 1966, Verlag Stahleisen Düsseldorf
2. Michejew, M. A.: Grundlage der Wärmeübertragung, VEB Verlag Technik Berlin.
3. Leitner, K.: Die Ermittlung der Wärmeverluste zusammengesetzter Wände, Radex-Rdsch. 1954, Heft 3.

---

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: **Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten**  
Verantwortlicher Schriftleiter: Obering. Karl Papst, Radenthein, Kärnten  
Druck: Carinthia, Klagenfurt



1. J. T. 17,

# RADDEX

## RUNDSCHAU



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1976

### INHALT

	Seite
Untersuchung und Beurteilung von Tonerdesilikatsteinen mit mehr als 50% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für den Einsatz in der Eisenhüttenindustrie <i>Birgit Oberfeuer und Manfred Koltermann, Dortmund . . . . .</i>	747
Thermochemische Betrachtungen zur Reduktion von Eisenverbindungen <i>R. Mann, H. Krapp und D. Sternisa, Friedberg, Hessen . . . . .</i>	759
Technologische Merkmale der ESU-Schlacken 1. Teil: Chemische Heterogenität der in einem 10-t-Elektroofen erzeugten ESU-Schlacken <i>B. Koroušić, Ljubljana . . . . .</i>	764
Vergleich der in Zug- und Stauchversuchen ermittelten Kennwerte für die Verfestigung der Stähle Ck 10, Ck 35, Ck 45 und Ck 60 <i>H. J. Köstler und H. Sidan, Judenburg . . . . .</i>	770
Erweiterter Tiegelschlackungstest unter Einbeziehung von Trennfugen und Vergleich mit Ergebnissen eines Rotorverschlackungsversuches <i>A. Starzacher, Radenthein . . . . .</i>	782



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.

INHALT

164  
Untersuchung und Behandlung von Tonerdsteinen mit mehr als 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für den Einsatz in der Eisenindustrie  
167  
Bleigehalte und Mangan-Kohlenstoffgehalt  
170  
Thermische Beständigkeit von Erzeugnissen  
173  
R. Magn. Krupp und O. Siemens, Friedrichshafen  
176  
Zerfallende Merkmale der ESO-Schmelzen  
177  
1. Teil: Chemische Untersuchung der in einem 100-Grad-Ofen erzeugten ESO-Schmelzen  
178  
2. Teil: Chemische Untersuchung  
179  
Vergleich der in Zug- und Stoßversuchen ermittelten Kennwerte  
180  
Ergebnisse der Zugversuche  
181  
Ergebnisse der Stoßversuche

Assoziierte Gesellschaften der Europäischen Gruppe der GREFCO auf dem Feuerfestgebiet:

- Brohltal-Deumag  
AG für feuerfeste Erzeugnisse, Urmitz, BRD.
- Magnomin-General Mining Company, S. A.,  
Saloniki-Athen.
- Ceramicas Guisasola S. A., Fabrica de Refractario,  
Lugones (Oviedo), España.
- Refractories Consulting Engineering (RCE)  
Wien-Radenthein

DK 666.762.11.014 : 666.762.11.018 : 546.621'284 : 669.1

## Untersuchung und Beurteilung von Tonerdesilikatsteinen mit mehr als 50% $\text{Al}_2\text{O}_3$ für den Einsatz in der Eisenhüttenindustrie

Birgit Oberfeuer und Manfred Koltermann, Dortmund \*

Untersuchung von 45 Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Rohstoffprobleme. Druckfließen. Heißdruck- und Heißbiegefestigkeit. Temperaturwechselbeständigkeit. Betriebserfahrungen und Eingangskontrolle. Beurteilung und Klassifikation. Vergleich technologischer Eigenschaften mit anderen Steinqualitäten.

Investigation of 45 bricks with more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Raw material problems. Creep at high temperatures. Hot crushing strength. Hot modulus of rupture; Temperature shock resistance. High alumina bricks in the iron and steel industry. Control of incoming material. Classification of high alumina refractories. Comparison of laboratory results with other refractory materials.

Etude de 45 briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Problèmes de matières premières. Fluage sous charge. Résistance à l'affaissement sous charge et à la flexion à chaud. Résistance aux chocs thermiques. Expérience industrielle des briques à haute teneur en alumine et contrôle à la livraison. Estimation et classification. Comparaison des propriétés technologiques avec celles d'autres types de briques.

In den letzten zehn Jahren sind hochwertige Tonerdesilikat- und Korundsteine in Öfen der Eisenhüttenindustrie in zunehmendem Maße eingesetzt worden. Diese Entwicklung wird sich voraussichtlich auch in den nächsten Jahren fortsetzen (1), (2). Sie hat dazu geführt, daß heute ein großes Angebot von Steinen mit 50 bis 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für verschiedene Einsatzmöglichkeiten vorliegt.

Diese Arbeit gibt an Hand eigener Untersuchungen eine Übersicht über die Eigenschaften von 45 Qualitäten. Dabei werden Laborergebnisse und betriebliche Erfahrungen gegenübergestellt. Auf der Grundlage dieser Resultate werden hinsichtlich der Beurteilung und Klassifikation Kriterien entwickelt, die den Mitarbeitern der im Hüttenwerk mit feuerfesten Baustoffen befaßten Abteilungen einen besseren Überblick über die technologischen Eigenschaften der hochtonerdehaltigen Werkstoffe geben sollen.

Auf eine eingehende Diskussion über die umfangreiche Literatur wird verzichtet. Hingewiesen sei hier lediglich auf die zusammenfassenden Übersichten von K. Konopicky (3) und W. H. Gitzen (4).

In dieser Arbeit werden folgende Themen behandelt:

Technologische Untersuchung und Beurteilung der Steine;

Eingangskontrolle und Betriebserfahrungen;

Möglichkeiten der Klassifikation von Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Vergleich der Eigenschaften von Steinen mit Gehalten von 50 bis 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit denen anderer feuerfester Baustoffe.

### 1. Technologische Untersuchung und Beurteilung von feuerfesten Steinen mit mehr als 50% $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Eigenschaften der Steine hängen von der Qualität und Gleichmäßigkeit der verwendeten

Rohstoffe ab. In den vergangenen Jahren hat es hinsichtlich der Qualität und ausreichenden Versorgung mit Rohstoffen einige Probleme gegeben, auf die J. C. Hicks (5) hinweist. Eine Übersicht über den für 1975 geschätzten Verbrauch und die voraussichtlich im Jahre 1980 erforderlichen Rohstoffe für hochwertige Tonerdesilikat- und Korundsteine gibt Tabelle 1. Die Sillimanit-Gruppe enthält zu 45 bis 55% Steine aus Kyanit, zu 30 bis 40% Sillimanit- und zu 10 bis 20% Andalusitsteine.

Die Angaben in Tabelle 1 geben nur ungefähre Anhaltspunkte. In Zukunft ist in verstärktem Maße mit der Verwendung synthetischer oder technisch vorbehandelter Rohstoffe zu rechnen. Es muß dabei in Betracht gezogen werden, daß einige Lagerstätten bereits erschöpft sind, und daß gleichzeitig die Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Rohstoffe steigen.

**Tabelle 1**

Weltverbrauch an Rohstoffen in t (geschätzt)  
für feuerfeste Baustoffe mit mehr als  
50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für 1975 und 1980

	1975	1980
Gebannter Bauxit für feuerfeste Baustoffe	1.200.000	1.800.000
Kyanit, Sillimanit, Andalusit	600.000	800.000
Korund (calciniert, tabular, geschmolzen)	450.000	600.000
Synthetischer Mullit	200.000	300.000

Die Eigenschaften der Rohstoffe werden in mehreren Arbeiten behandelt. Über die Gewinnung und das Brennverhalten von Bauxit berichten G. Winkhaus u. a. (6), J. G. Lindsay (7), R. H. Tiesta (8).

\*Hoesch Hüttenwerke AG, Dortmund

Untersuchungen über die Eigenschaften von synthetischem Mullit sind besonders in den letzten fünf Jahren durchgeführt worden (9), (10), (11).

G. Rehfeld und W. Krönert (12) berichten unter Angabe zahlreicher Literaturhinweise über mineralogische und technologische Eigenschaften von Sillimanit, Andalusit und Kyanit.

Von dem Verhalten des Rohstoffes und dem Herstellungsverfahren werden die Eigenschaften des Fertigerzeugnisses bestimmt. Die Art der Bindung und die Brenntemperatur sind dabei wesentlich für die chemischen, mineralogischen und technologischen Eigenschaften der Steine. An Hand einer ausführlichen Literaturübersicht erörtert Th. Chvatal (13) den heutigen Stand der Phosphatbindung. Die Teerimprägnierung und zusätzliche Temperung von Tonerdesilikatsteinen, die Mullitbindung von Korundsteinen sowie die zusätzlichen Imprägnierungen mit anorganischen und organischen Stoffen zur Verbesserung der Alkalibeständigkeit sollen hier erwähnt werden (14), (15), (16).

### 1.1. Ergebnisse der chemischen und technologischen Untersuchungen

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Untersuchung von 45 Qualitäten. Die Angaben über die verwendeten Rohstoffe beziehen sich auf Auskünfte der Hersteller und auch auf eigene mineralogische Untersuchungen am Fertigprodukt (17), das in die Gruppen Korund-, Mullit- (Mullit, Sillimanit, Kyanit, Andalusit) und Bauxitsteine eingeteilt wurde. Ergänzend sind Werte für einen „Spinnellstein“ angegeben. Überwiegend wurden gebrannte Steine untersucht. Unter Bemerkungen werden Hinweise auf Bindungen gegeben. In den meisten Fällen beruhen die nicht statistisch abgesicherten Angaben auf mehreren Bestimmungen an einer Qualität. Die bisher gesammelten Betriebserfahrungen haben gezeigt, daß die Resultate eine ausreichende Grundlage für die Beurteilung und Klassifikation dieser Steinqualitäten bilden.

#### 1.1.1. Das Erweichungsverhalten bei Temperaturen bis 1500 °C. Druckfließen, Heißdruck- und Heißbiegefestigkeit

Von den Verfahren zur Beurteilung des Erweichungsverhaltens sind vor allem das Druckfließen und die Heißbiegefestigkeit in den Laboratorien der Eisenhüttenindustrie weit verbreitet. Auch die Heißdruckfestigkeit wird wegen ihres hohen Ausgabewertes für spezielle Verwendungszwecke vorgesehen. Die Torsionsprüfung hat dagegen nur Bedeutung im Bereich der Entwicklung neuer Werkstoffe und der Untersuchung von Verformungseigenschaften. Über vergleichende Untersuchungen Druckerweichung – Heißbiegefestigkeit berichtet P. Mehlem (18). G. Provost und H. Le Doussal (19) untersuchten das Fließverhalten in verschiedenen Ofenatmosphären. Da-

nach werden Korundsteine von der Ofenatmosphäre nur unwesentlich beeinflusst. Im Vergleich zu Untersuchungen in Normalatmosphäre zeigen dagegen Erzeugnisse auf  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Basis in Wasserstoff-, Kohlenoxid- und Mischgasatmosphäre ( $\text{H}_2\text{-N}_2\text{+CO}_2$ ) in einigen Fällen ein wesentlich höheres Fließen. Über Druckfließversuche an hochtonerdehaltigen Steinen als Verfahren zur praxisnahen Beurteilung wird in weiteren Arbeiten (20), (21) berichtet.

Die vorliegenden Druckfließuntersuchungen wurden nach einem Verfahren durchgeführt, das in (22) beschrieben ist. Bei einer Auf- und Abheizgeschwindigkeit von 4 °C/min zwischen 1000 – 1500 – 1000 °C wurde mit einer von Versuchsbeginn an aufgegebenen Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> gearbeitet. Die Auswertung der Diagramme – verbunden mit einer Übersicht über die Bedeutung dieses Verfahrens für die Auswahl von Torpedopfannensteinen – wird ausführlich in (23) erörtert.

#### 1.1.2. Vergleich zwischen Heißdruck- und Heißbiegefestigkeitsuntersuchungen

Werte über vergleichende Messungen an Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen oberhalb 1400 °C sind bisher nur in sehr begrenztem Umfang vorhanden.

Bei den in oxidierender Atmosphäre vorgenommenen Heißdruckfestigkeitsuntersuchungen wurden mindestens zwei Bestimmungen je Qualität an zylindrischen Proben nachstehender Abmessungen durchgeführt:

Durchmesser	36 ± 0,3 mm
Höhe	36 ± 0,3 mm.

Bis 1500 °C betrug die Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/min, die Haltezeit bei der Prüftemperatur lag bei 20 Minuten. Die Probekörper wurden dann stoßfrei mit einer Kraftsteigerung von 20 kp/cm<sup>2</sup>/sec bis zum Bruch oder bis zu einer Stauchung um 10% belastet.

Um die Kapazität der Prüfanlage zu erhöhen, ist ein „Ofenkarussell“ mit drei Öfen entwickelt worden, wie es Abb. 1 zeigt. An einem Ofen ist die Beobachtung des Probekörpers während der Druckprüfung möglich (Abb. 2).

Die Prüfung der Heißbiegefestigkeiten erfolgte in oxidierender Atmosphäre. Mindestens vier Bestimmungen je Qualität wurden an quadratischen Probekörpern folgender Abmessungen durchgeführt:

Länge	120 ± 3,0 mm
Höhe	25 ± 0,5 mm
Breite	25 ± 0,5 mm.

Die Proben wurden stoßfrei belastet mit einer Kraftsteigerung von 15 bis 20 kp/cm<sup>2</sup> bis zum Bruch bei 1500 °C.

Über die Prüfung der Heißbiegefestigkeit an Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berichten E. D. Miller, B. Davies (24) und M. Palfreyman (25). Für 1400 °C werden dabei für Korund- und Mullit-

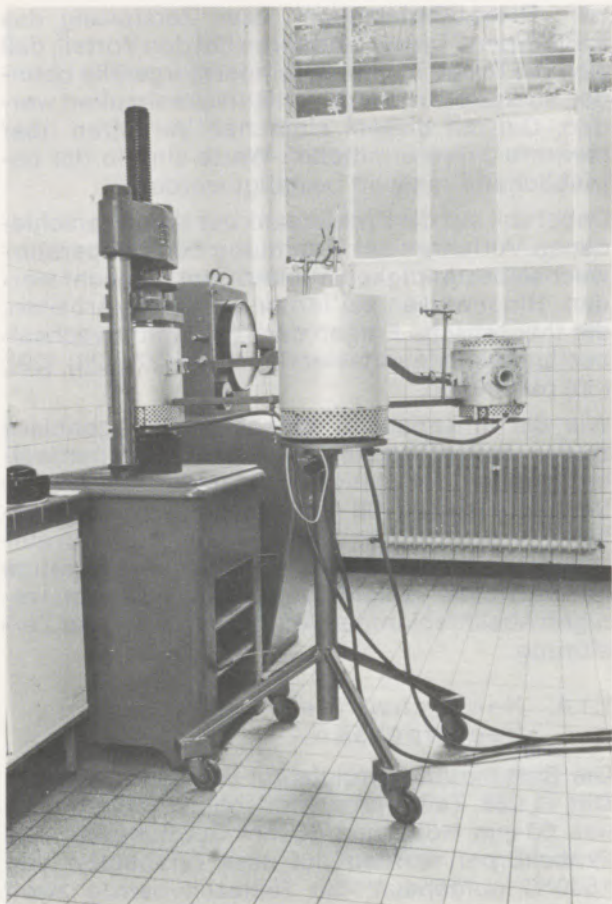


Abb. 1

Prüfanlage zur Bestimmung der Heißdruckfestigkeit  
bis 1500 °C mit drei Öfen

steine Werte von 70 bis 150 kp/cm<sup>2</sup> und für 1500 °C Werte von 25 bis 100 kp/cm<sup>2</sup> angegeben. Für Bauxitsteine beschreibt J. G. Lindsay (7) umfangreiche Arbeiten zur Qualitätsverbesserung. Er zeigt dabei den Zusammenhang zwischen Brenntemperatur, Rohdichte und Heißbiegefestigkeit. Danach liegt die Heißbiegefestigkeit bei 1400 °C für verschiedene Bauxitsteine im Bereich von 200 bis 400 kp/cm<sup>2</sup>. Die Werte mit mehr als 300 kp/cm<sup>2</sup> werden von bei 1700 °C gebrannten Steinen mit hoher Rohdichte (3,15 g/cm<sup>3</sup>) erreicht.

Die Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen (26) an 24 Steinen und einem Silikastein sind aus Abb. 3 zu ersehen. Unter anderem wurden Heißdruck- und Heißbiegefestigkeiten bei 1500 °C bestimmt. Ergänzt werden konnten die vorliegenden Resultate durch Untersuchungen an vier Qualitäten für den Temperaturbereich 1000 bis 1500 °C (Abb. 4).

Sowohl die Heißdruck- als auch die Heißbiegefestigkeit geben zusätzliche Informationen über das Druckfließen im Hinblick auf das mechanische Verhalten der Steine bei hohen Temperaturen. Der Vorteil der Heißbiegefestigkeitsprüfung liegt darin, daß je nach Konstruktion des Gerätes bis zu 50 Prüfungen pro Tag durchgeführt werden

können. Bei der Heißdruckfestigkeit ist dagegen nur eine Prüfung täglich in einem Ofen möglich.

Wie Abb. 3 zeigt, sind die Werte für die Heißdruckfestigkeit bei nahezu allen Qualitäten höher als die der Heißbiegefestigkeit. Der Vorteil der Heißdruckfestigkeit liegt in der besseren Klassifizierung der Qualitäten. In Abb. 3 werden dabei drei Bereiche der Festigkeit bei 1500 °C unterschieden:

0–100, 100–200, >200 kp/cm<sup>2</sup>.

### 1.1.3. Die Temperaturwechselbeständigkeitsprüfung

Für die Prüfung wird ein elektrisch beheizter Röhrenofen verwendet. In den auf 1350 °C aufgeheizten Ofen werden die Proben (200 mm Länge, 35 mm quadratischer Querschnitt) so eingehängt, daß sie sich in einem Temperaturgefälle befinden. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, wird die Temperatur an drei Stellen mit Thermoelementen gemessen. Nach etwa 20 Minuten hat das Thermoelement Nr. 1 eine Temperatur von 1350 °C, die zehn Minuten gehalten wird. Anschließend wird der Probekörper mit der heißen Seite zehn Minuten auf eine wassergekühlte Kupferplatte gestellt. Nach einer Überprüfung der Probe auf Risse und Abplatzungen wird der Versuch wiederholt. Wenn keine Abplatzungen festgestellt werden, wird der Versuch nach 20 Abschreckungen abgebrochen. Im Versuchsprotokoll werden zwei Werte angege-

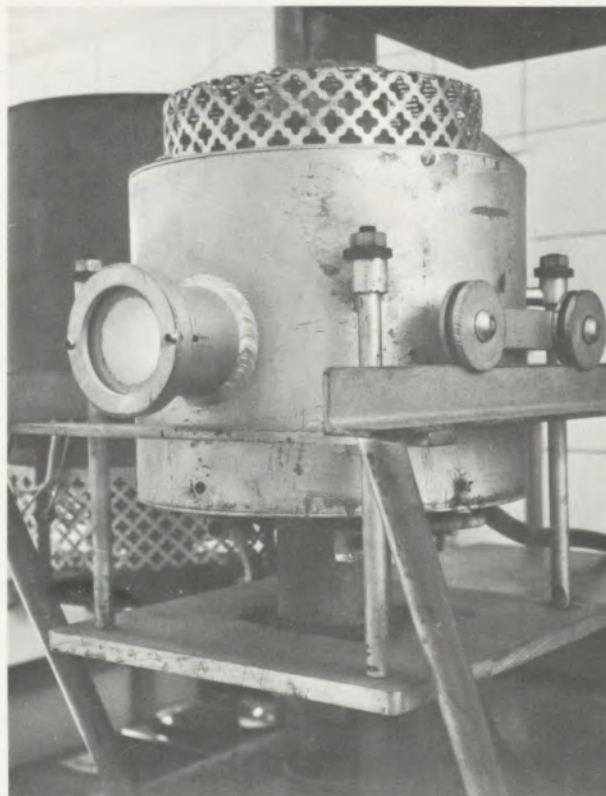


Abb. 2

Bestimmung der Heißdruckfestigkeit:  
Ofen mit Schauloch zum Beobachten der Probe

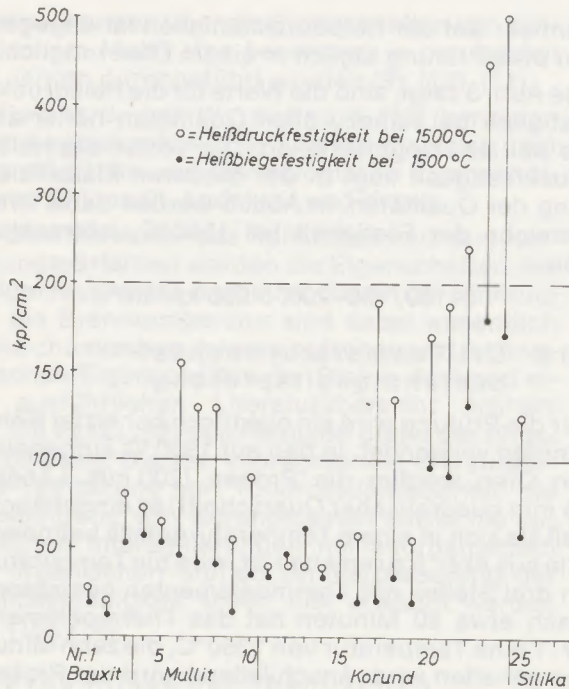


Abb. 3

Ergebnisse einer Vergleichsuntersuchung  
Heißdruck-Heißbiegefestigkeit bei 1500°C an 24 Steinen  
mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einem Silikastein

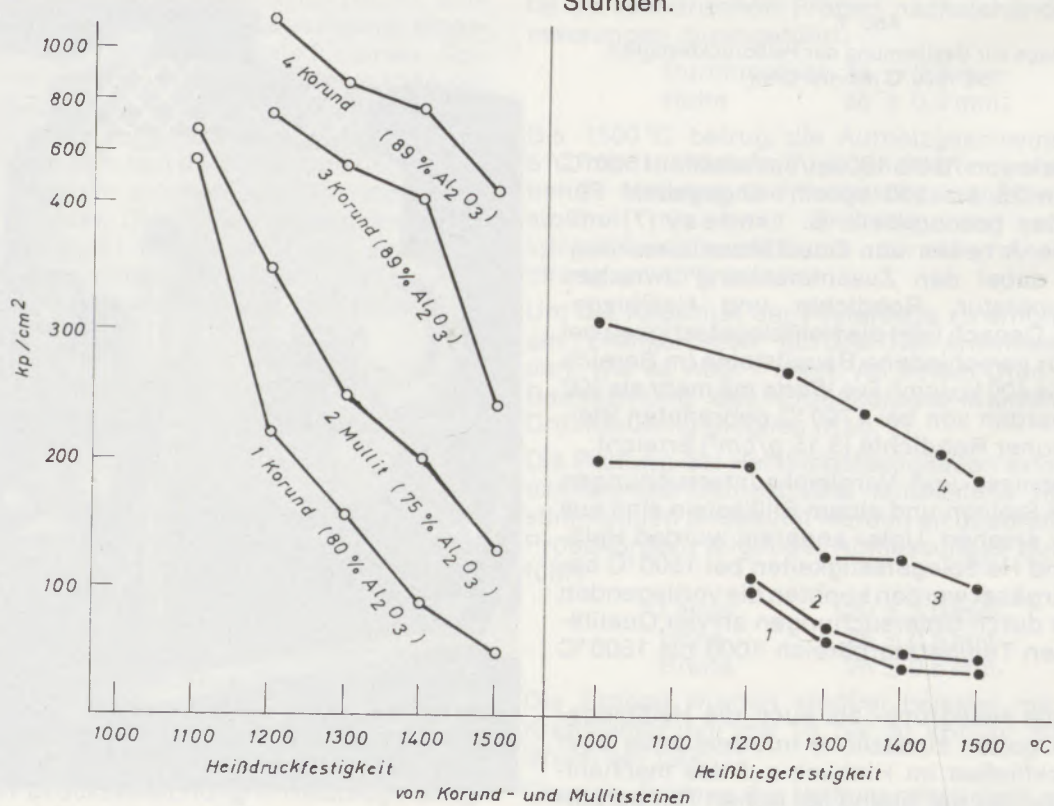


Abb. 4

Vergleich von Heißdruck- und Heißbiegefestigkeiten von Korund- und Mullitsteinen  
im Bereich von 1000 bis 1500°C

ben: Risse/Abplatzungen bzw. Zerstörung des Prüfkörpers. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß sich die Probe in einem Temperaturgefälle befindet, so daß praxisnahe Verhältnisse simuliert werden. Die mit diesem einfachen Verfahren über mehrere Jahre ermittelten Werte sind in der betrieblichen Praxis oft bestätigt worden.

Dabei soll auf die Problematik der vielen verschiedenen Verfahren zur Ermittlung der Temperaturwechselbeständigkeit aufmerksam gemacht werden. Hingewiesen sei ferner auf einige Arbeiten, die theoretische Fragen der Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Baustoffe (27), (28), (29), (30) behandeln.

Wie die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse zeigen, erstrecken sich die Werte über einen weiten Bereich. Bei einigen Qualitäten wurden die Versuche bis zu 80 Abschreckungen weitergeführt, ohne daß Haarrisse oder Abplatzungen auftraten. Andere Qualitäten – auch hochwertige Korundsteine – zeigten dagegen schon nach wenigen Abschreckungen Abplatzungen bis zur Zerstörung.

#### 1.1.4. Nachschwinden/ Nachwachsen

Die Bestimmung erfolgte auf der Grundlage von DIN 51 066, Teil 1, an zylindrischen Probekörpern von 60 mm Höhe und 50 mm Durchmesser. Die Probekörper wurden auf eine Temperatur von 1500°C aufgeheizt; die Haltezeit betrug zwölf Stunden.

Tabelle 2

Nr.	Chemische Zusammensetzung										Rein- dichte	Roh- dichte	offene Poren	Gesamt- Poren	Kalt- druckfestigkeit bei 1500 °C	Heiß- druckfestigkeit bei 1500 °C	Heißbiege- festigkeit bei 1500 °C	Druck- fließen	Nachschwin- den/-wachsen	Temperatur- wechselbest.	Rohstoff	Herkunftsland	Bemerkungen
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O													
1	9,1	87,4	0,40	0,68	0,14	0,35	-	n. b.	0,68	0,48	3,63	2,90	17,6	20,2	>3000	15	n. b.	0,015	+0,3	-/2	Korund	Belgien	
2	8,4	89,5	<0,10	0,90	0,30	0,20	-	n. b.	0,28	0,04	3,63-3,71	2,87-2,98	14,1-17,4	19,9-20,9	800-1000	130-180	80-100	0,003	+0,2	>20	Korund	Deutschland	
3	7,5	91,0	<0,10	0,52	0,20	<0,10	-	n. b.	0,23	0,04	3,70	2,99	16,8	19,2	>1200	300-330	90	0,000	+0,2	>20	Korund	Deutschland	
4	11,0	86,0	0,64	1,14	0,20	0,62	-	n. b.	0,19	0,04	3,55	2,88	17,5	18,9	1300-1600	160-250	95-100	0,003	+1,3 bis +1,8	>20	Korund	Deutschland	
5	1,8	84,3	0,16	0,44	0,11	0,76	10,7	n. b.	0,38	1,18	3,90	3,18	18,1	18,6	700-800	55	20	0,019	0,0 bis +0,3	>30	Korund	Deutschland	
6	3,8	88,7	1,50	1,00	0,14	0,18	4,5	n. b.	0,14	0,06	3,88	3,27	14,7	15,9	1000-1200	50-70	20	0,006	n. b.	8/30	Korund	Deutschland	
7	12,0	84,0	0,59	0,54	0,10	0,28	2,3	n. b.	0,27	0,05	3,57	2,95	16,2	17,3	1300-1450	140	n. b.	0,002	n. b.	>20	Korund	Deutschland	
8	0,1	98,2	<0,05	0,95	0,13	<0,05	-	n. b.	0,09	0,30	3,95	3,02-3,17	19,7-23,0	19,8-23,3	400-900	135-195	n. b.	0,004-0,007	0,0 bis +0,5	>30	Korund	Deutschland	
9	15,7	82,3	0,64	0,64	0,18	0,08	-	n. b.	0,17	0,17	3,47	2,65	22,8	23,6	600-650	50-60	20-25	0,014	0,0 bis +0,2	>75	Korund	Deutschland	
10	9,1	89,1	0,36	0,81	0,13	0,04	-	n. b.	0,14	0,15	3,69	3,09	15,5	16,2	1400-1600	180-190	80-135	0,001	+0,5	>65	Korund	Deutschland	
11	8,5	89,9	0,36	0,66	0,12	0,04	-	n. b.	0,13	0,13	3,66	3,03	16,7	17,3	1800-2100	650-750	180	0,000	n. b.	>50	Korund	Deutschland	
12	8,1	89,0	1,15	0,86	0,20	0,21	-	n. b.	0,20	0,14	3,68	2,78-2,93	19,3-23,0	20,2-23,7	500-1400	110-180	15-25	0,002-0,004	0,0	16/>20	Korund	Deutschland	
13	16,3	81,3	0,88	0,74	0,10	0,07	-	n. b.	0,24	0,18	3,43	2,65	20,9	22,7	500-550	70	n. b.	0,038	n. b.	n. b.	Korund	Deutschland	
14	14,3	82,7	0,80	1,07	0,20	0,17	-	n. b.	0,27	0,35	3,46	2,75	19,2	20,4	1000	45-75	40-65	0,019	+1,3 bis +2,0	27/38	Korund	Deutschland	chem. geb.
15	8,9	89,0	0,50	0,60	0,10	<0,10	-	n. b.	0,44	0,19	3,68	2,86	16,6-21,1	17,4-22,4	700-1400	30-60	30-35	0,02-0,03	+0,5 bis +0,8	>50	Korund	Deutschland	und gebrannt
16	11,7	86,5	0,31	0,43	0,10	0,04	-	n. b.	0,36	0,14	3,59	3,05	14,0	15,1	>2500	170	n. b.	0,001	0,0	3/4	Korund	Frankreich	
17	12,3	85,8	0,20	1,03	0,16	0,11	-	n. b.	0,24	0,05	3,59	2,90	14,9	19,2	850	80	n. b.	0,002	n. b.	>20	Korund	Großbritannien	
18	8,8	89,4	0,28	0,36	0,10	0,05	-	n. b.	0,28	0,16	3,64	3,04	14,6	16,6	900-1000	170	n. b.	0,003	n. b.	>25	Korund	Italien	
19	4,3	94,8	0,03	0,21	0,25	<0,10	-	n. b.	0,26	0,02	3,82	3,30	11,9	13,6	>2000	>500	105-140	n. b.	n. b.	22/>30	Korund	Japan	
20	8,4	90,6	0,16	0,34	0,20	0,10	-	n. b.	0,25	0,26	3,66	2,95	16,8	19,4	>1000	210	n. b.	n. b.	n. b.	>30	Korund	Japan	
21	7,3	91,0	<0,10	0,90	0,20	0,01	-	n. b.	0,24	0,01	3,72	3,09	13,7	17,0	>1200	240-250	160	0,000	+0,5	16/>20	Korund	Schweden	
22	25,1	70,4	1,62	1,29	0,23	0,22	-	n. b.	n. b.	n. b.	3,22	2,60	17,4	18,0	>1000	50-75	50-60	0,01-0,04	+0,3	38/50	Mullit	Deutschland	
23	25,0	71,0	1,30	1,13	0,10	0,12	-	n. b.	0,24	0,55	3,29	2,63	19,1	20,2	700-1300	80-115	50	0,004	+0,5 bis +1,2	>20	Andalusit?	Deutschland	
24	35,0	62,7	0,40	0,94	0,16	0,15	-	n. b.	0,11	0,28	3,08	2,64	13,2	14,2	700-1000	60	30-40	0,006 <sup>4)</sup>	0,0 bis +0,2	>20	Sillimanit	Deutschland	
25	23,0	75,0	<0,10	0,91	<0,20	0,14	-	n. b.	0,24	0,06	3,15	2,53	19,0	19,8	1300-1400	130	40-45	0,001 <sup>5)</sup>	n. b.	10/17	Mullit	Deutschland	
26	23,7	74,6	0,24	0,28	0,17	0,07	-	n. b.	n. b.	n. b.	3,14	2,58	17,6	18,0	>1000	150	40-50	0,002	n. b.	-/10	Mullit	Deutschland	
27	35,5	61,5	0,38	1,78	0,20	0,14	-	n. b.	0,08	0,31	2,98	2,60	13,7	15,0	400-500	20-25	n. b.	0,024	+0,3	>20	Andalusit?	Deutschland	
28	29,4	68,3	0,33	1,00	0,16	0,27	-	n. b.	0,17	0,18	3,10	2,45-2,58	15,6-20,5	16,9-21,0	550-1000	150-170	n. b.	0,001	0,0	>50	Sillimanit	Großbritannien	
29	26,7	71,5	0,11	0,90	0,93	0,06	-	2,5	0,56	0,13	n. b.	2,84	1,30	n. b.	600-700	240-250	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Sillimanit	Großbritannien	chem. geb.
30	36,5	61,0	0,42	1,14	0,11	0,22	-	n. b.	0,19	0,29	2,98	2,56	11,9	14,2	1200-1450	20	n. b.	0,013	+0,2	>20	Andalusit?	Großbritannien	
31	36,5	61,0	0,44	1,05	0,10	0,13	-	n. b.	0,17	0,24	3,03	2,60	13,1	14,3	1150-1300	110	n. b.	0,006	0,0	>20	Andalusit?	Großbritannien	
32	23,5	74,0	<0,10	0,90	0,20	0,16	-	n. b.	0,21	0,25	n. b.	2,44	20,2	n. b.	900-950	120-130	n. b.	0,011	n. b.	>20	Mullit	Italien	
33	8,4	84,9	2,97	1,50	0,20	0,08	-	n. b.	0,05	0,13	3,66	2,98	23,4	23,6	650	n. b.	n. b.	0,045	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
34	15,5	76,2	2,72	1,45	0,37	0,13	-	n. b.	0,31	0,26	3,49	2,80	18,2	19,7	750	10-15	n. b.	0,124	n. b.	>20	Bauxit	Deutschland	
35	10,0	82,5	2,70	1,57	0,20	0,12	-	2,5	0,04	0,04	3,60	2,81	19,8	21,9	450	n. b.	n. b.	0,198	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	chem. geb.
36	9,4	85,0	3,00	1,75	<0,20	0,25	-	n. b.	0,04	0,13	3,65	2,89	19,5	20,8	1000	40	30-35	n. b.	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
37	22,0	71,5	3,45	1,45	0,20	0,26	-	n. b.	0,11	0,65	3,29	2,42	24,6	26,5	660	20-30	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
38	7,2	87,0	3,29	0,90	0,40	0,30	-	n. b.	0,14	0,19	3,76	3,02	18,8	19,5	900	20-25	n. b.	0,12	n. b.	15/38	Bauxit	Deutschland	
39	8,9	86,5	2,35	1,60	0,21	0,11	-	n. b.	0,10	0,12	3,58	2,73	22,5	23,8	700-800	30-40	n. b.	0,13	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
40	14,7	79,5	2,68	2,05	0,25	0,08	-	n. b.	0,38	0,11	3,48	2,76	20,2	20,6	700	n. b.	n. b.	0,084	n. b.	n. b.	Bauxit	Frankreich	
41	8,5	86,0	2,62	1,66	0,26	0,09	-	n. b.	0,45	0,07	3,68	2,82	22,8	23,5	650	n. b.	n. b.	0,255	n. b.	n. b.	Bauxit	Frankreich	
42	13,8	78,8	2,90	1,40	0,40	0,52	-	n. b.	0,04	0,10	3,51	2,69	23,0	23,4	800	n. b.	n. b.	0,048	n. b.	n. b.	Bauxit	Großbritannien	
43	7,7	86,5	3,10	1,74	0,14	0,06	-	n. b.	0,17	0,17	3,66	2,96	18,5	19,0	1000-1100	100-110	n. b.	0,025	-0,2	>20	Bauxit	Großbritannien	
44	20,8	73,0	2,95	2,05	0,20	<0,10	-	n. b.	0,07	0,24	n. b.	2,60	20,2	n. b.	700-800	25-30	n. b.	0,054	+4,2	>20	Bauxit	Schweden	
45	1,0	67,0	<0,10	0,82	0,65	30,0	-	n. b.	0,05	0,0	3,60	2,96	17,1	17,7	1100-1200	80-85	30-40	0,004	n. b.	n. b.	Spinell?	Deutschland	

1) in Temperaturintervallen 1500 - 1000 - 1500 °C, Belastung: 2 kp/cm<sup>2</sup>, Auf- und Abheizen: 4 °C/min, %/h s. (23); 2) nach 12<sup>h</sup> 1500 °C; 3) 1. Risse/zerstört, 1350 °C ↔ wassergekühlte Kupferplatte; 4) 25<sup>h</sup> 1400 °C, Belastung 4 kp/cm<sup>2</sup>; 5) 25<sup>h</sup> 1500 °C, Belastung 2 kp/cm<sup>2</sup>.

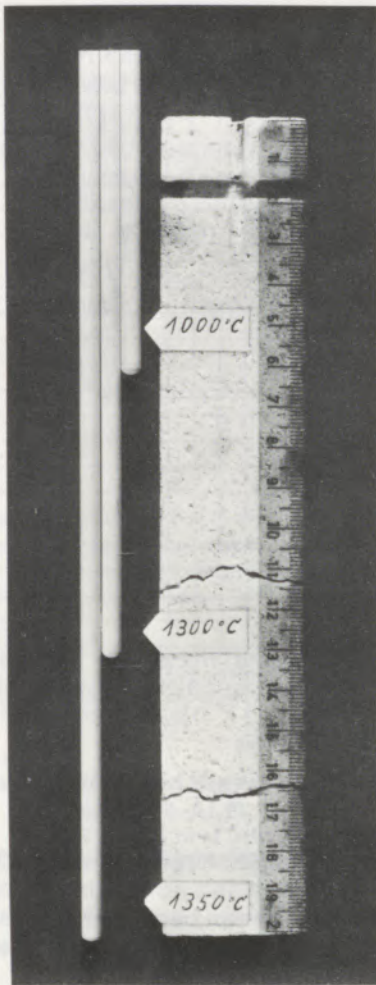


Abb. 5

Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit:  
Probekörper und Thermolemente im Ofenraum

Tabelle 2 zeigt, daß zwischen den verschiedenen Qualitäten erhebliche Unterschiede auftreten. Starkes Nachwachsen muß durchaus nicht mit Nachteilen beim Einsatz der Steine verbunden sein. So wurden z. B. mit einer keramisch-chemisch gebundenen Qualität, deren Nachwachsen 1,3 bis 2,0% betrug, in Torpedopfannen Haltbarkeiten von über 200.000 t transportiertes Roheisen erreicht. Die Art der Bindung oder der Mineralumwandlungen (z. B. bei Andalusit-, Kyanit-, Sillimanitsteinen) bestimmen das Nachwachsen oder Nachschwinden. K. A. Baab und J. M. Blackwood (16) stellten fest, daß phosphatgebundene Steine mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei hohen Temperaturen keine Volumenstabilität haben.

Für die Beurteilung der Steine ist es wesentlich zu wissen, wodurch Volumenänderungen hervorgerufen werden. Eine damit verbundene Veränderung des mineralogischen Aufbaus kann zu Gefügenderänderungen und sogar zu einer Zerstörung des Steines führen. Der Einsatz von Steinen mit hohen Werten für das Nachwachsen oder Nachschwinden muß für jeden Fall sorgfältig geprüft werden.

## 2. Betriebserfahrungen und Eingangskontrollen

Wie Tabelle 2 zeigt, haben hochtonerdehaltige Steine die unterschiedlichsten Eigenschaften. Im Bereich der Korundsteine schwanken die Werte für die Temperaturwechselbeständigkeit zwischen 2 und 75. Auch Porositäten, Heißdruck- und Heißbiegefestigkeiten bewegen sich in weiten Grenzen. Ähnliches gilt auch für Mullit-, Sillimanit-, Andalusit- und Kyanitsteine. Hier sind jedoch die Rohstoffe und Technologie für die Herstellung der Steine von großer Wichtigkeit. Beim Bauxitstein sind der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt und die Vorbehandlung des Rohstoffes für die Qualität der Steine von ausschlaggebender Bedeutung. Auch die mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen werden dadurch wesentlich beeinflusst. Die Werte für das Druckfließen liegen im Bereich von 0,025 bis 0,255%/Stunde. Bei diesen Differenzen wird die unterschiedliche Qualität der Bauxitsteine bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung besonders deutlich (siehe Tabelle 2).

Für die Verwendung von Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können keine allgemeinen Richtlinien gegeben werden. Der Einsatz hängt im wesentlichen von betrieblichen Faktoren ab, die von Werk zu Werk unterschiedlich sind. Über verschiedene Verwendungsmöglichkeiten berichtet D. H. Houseman (1), (2).

In Torpedopfannen werden heute Steine von 40 bis 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Erfolg eingesetzt (23), (31), (32), (33).

Bei der Auswahl der Steine wurden neben der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung die Heißdruckfestigkeit, das Druckfließen und die Temperaturwechselbeständigkeit als wesentliche Kriterien herangezogen.

In den letzten Jahren ist der Einsatz von Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in verschiedenen Bereichen des Hochofens erörtert worden (34) bis (38). So wurden z. B. Korundsteine auch in sogenannte „Stave Coolers“ eingegossen.

Eingehende Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß nicht nur Schamottesteine, sondern auch Steine im Bereich von 50 bis 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ebenfalls nitridgebundene SiC-Steine den Temperatur- und Druckbeanspruchungen beim Gießen und während des Abkühlens nur bedingt gewachsen sind. Da alle Steine Risse und Gefügeflockungen zeigen, sollte die Frage hinsichtlich einer Verbesserung der Gießtechnik geprüft werden. Dabei steht vor allem zur Diskussion, ob die Steine nicht mit einem organisch-anorganischen Mischkleber geklebt werden sollen (39).

Diese Ausführungen zeigen, daß die Auswahl geeigneter Qualitäten nur bei genauer Kenntnis der verfahrenstechnischen Vorgänge möglich ist. Im wesentlichen kommt es auf die Gleichmäßigkeit der verwendeten Steine und damit auf eine Eingangskontrolle an, die den Erfordernissen des Betriebes angepaßt ist.



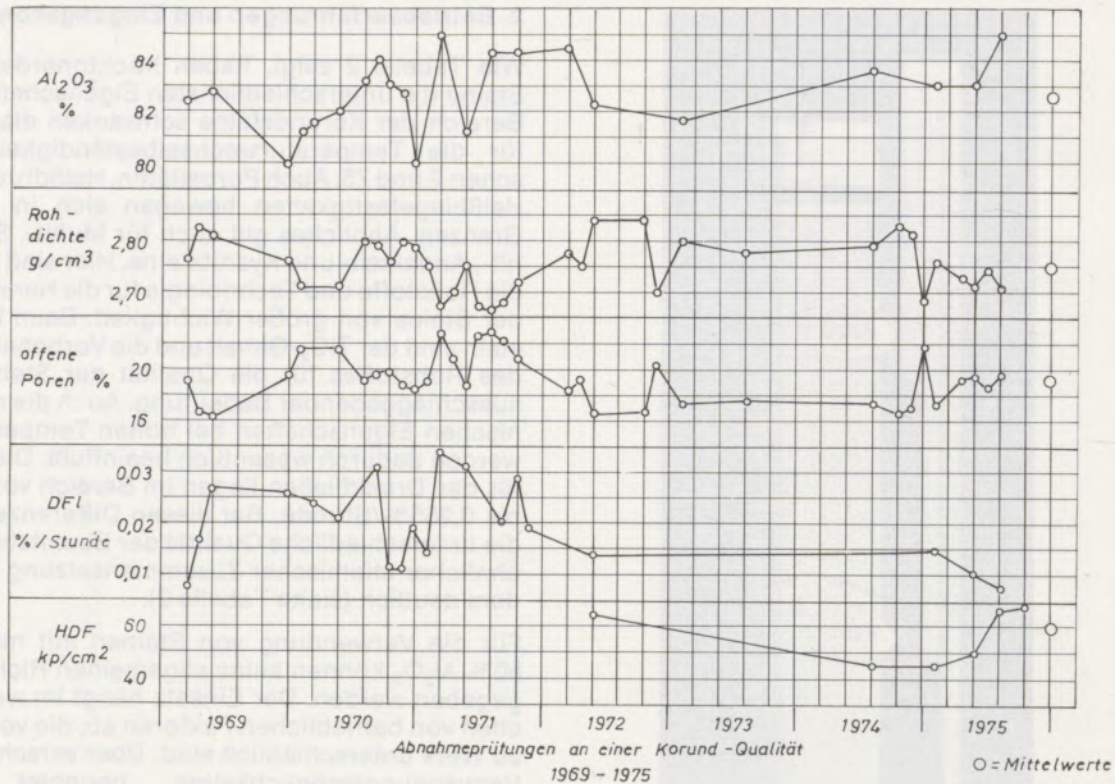


Abb. 6

Abnahmeprüfungen an einer Korundqualität 1969 bis 1975 (Qualität Nr. 14 in Tabelle 2)  
DFI = Druckfließen 1500 - 1000 - 1500 °C, Belastung 2  $kp/cm^2$ ; HDF = Heißdruckfestigkeit bei 1500 °C

Am Beispiel einer seit 1969 in größerem Umfang eingesetzten Korundqualität (Abb. 6, Nr. 14 in Tabelle 2) wird das Ergebnis von Abnahmeuntersuchungen erklärt. Die Steine wurden bei Abnahmen stichprobenartig entnommen. Wenn man sich die Werte des Zeitraumes 1971 genauer ansieht, sind deutliche Veränderungen festzustellen. Während die damals ermittelten Druckfließwerte teilweise oberhalb 0,03%/h lagen, fielen die Rohdichten niedriger und die Porositäten höher aus. Die Abweichungen waren auf die derzeitigen verfahrenstechnischen Änderungen des Produktionsablaufes zurückzuführen. Die Abnahmebedingungen und das Produkt sollten immer gut aufeinander abgestimmt sein. Auch bei hochwertigen Qualitäten muß – von den durch die Prüftechnik bedingten Fehlern abgesehen – berücksichtigt werden, daß der vom Rohstoff abhängige

Hersteller nur in einem bestimmten, vor der Lieferung genau festgelegten Bereich Werte garantieren kann.

Tabelle 3 zeigt die Abweichungen von Heißdruckfestigkeitsprüfungen an zwei Qualitäten. Dabei wurden die Untersuchungen jeweils an vier Steinen aus einer Lieferung durchgeführt.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse eines zwischen zwei Laboratorien gemachten Vergleichsversuches zum Druckfließverhalten der in Tabelle 2 angegebenen Qualität Nr. 24.

Die Werte dieser Abnahmeuntersuchungen belegen, daß die üblichen Prüfverfahren für Kontrolluntersuchungen geeignet sind, auch wenn eine statistische Absicherung der Resultate nicht im-

Tabelle 3

Bestimmung der Heißdruckfestigkeit bei 1500 °C an vier Steinen aus einer Lieferung

Qualität (aus Tabelle 2)	Nr. 14				Nr. 4			
	Stein	A	B	C	D	A	B	C
Heißdruckfestigkeit in $kp/cm^2$	73	69	68	73	180	250	185	190
	74	70	69	70	170	210	185	190
	76				200			
	73				160			

**Tabelle 4**

Druckfließversuch  
Vergleich der Werte aus zwei Laboratorien  
mit je neun Proben

Versuchsbedingungen: 1400 °C,  
Belastung 4 kp/cm<sup>2</sup>,  
Haltezeit 25 Stunden  
Qualität Nr. 24 in Tabelle 2

Druckfließen in %/Stunde	Labor A	Labor B
0,0 – 0,05	0	1
0,05 – 0,10	2	0
0,10 – 0,15	2	3
0,15 – 0,20	4	1
0,20 – 0,25	1	3
0,25 – 0,35	0	1
	$\bar{x}$ 0,15	$\bar{x}$ 0,18

mer gewährleistet ist. Der Umfang der vorgesehenen Arbeiten ist der jeweiligen Kapazität der Laboratorien anzupassen.

### 3. Klassifikation von Steinen mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die bisherigen Erörterungen zeigen klar, wie notwendig eine Klassifikation der feuerfesten Steine mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist. Eine solche Klassifikation kann natürlich keine Qualitätsbeurteilung für bestimmte Verwendungszwecke sein, sie sollte sich vielmehr nur auf die typischen Eigenschaften mit dem Ziel einer Einteilung der Qualitäten beschränken.

Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt allein ist – wie auch J. R. Friedrichs (40) angibt – für die Klassifikation ohne Bedeutung. Auch die chemische Analyse erlaubt nur sehr begrenzte Aussagen über die Eigenschaften der Steine (41).

Eine Klassifikation, die als Basis für die technologische Beurteilung gedacht ist, müßte zumindest Angaben über den verwendeten Rohstoff und die Art der Bindung enthalten. Es sollte stets bedacht werden, daß die Prüfwerte und die Bewährung der Qualitäten im Betrieb von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung und dem fertigungstechnischen Verfahrensgang abhängen. Dabei ist der Hersteller von den zur Verfügung stehenden Rohstoffen abhängig und muß seine Technologie der nicht immer einfachen Marktlage anpassen.

Eine Klassifikation kann keine umfassenden Angaben enthalten, sollte jedoch für eine gründliche Information sorgen. Folgende Qualitätsgruppen wären als Basis denkbar:

Gruppe 1: Steine mit 45 bis 55% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hergestellt aus verschiedenen Rohstoffen

Gruppe 2: Bauxitsteine

Gruppe 3: Mullitsteine

Gruppe 4: Korundsteine

Gruppe 5: Steine auf anderer Rohstoffbasis, wie z. B. Sillimanit, Kyanit, Andalusit

Gruppe 6: Steine, die zusätzlich ZrO<sub>2</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als eigenschaftsbestimmende Komponente enthalten.

Hinsichtlich zusätzlicher Angaben müßte wie folgt unterschieden werden:

keramische Bindung,  
chemische Bindung (organisch, anorganisch),  
chemisch-keramische Bindung,  
schmelzgegossene Steine,  
anorganisch imprägnierte Steine,  
organisch imprägnierte Steine,  
imprägnierte und getemperte Steine,  
oberflächenbeschichtete Steine.

Feuerfeste Baustoffe mit verstärkter Oberfläche, durch die in bestimmten Fällen die Festigkeit erhöht wird sowie der chemische und mechanische Verschleiß verlangsamt werden, sind bisher nur vereinzelt eingesetzt worden.

So kann sich z. B. die Biegefestigkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch kristalline Oberflächenschichten aus Calciumaluminat und Mullit um 65% erhöhen (42).

### 4. Vergleich der Eigenschaften von Steinen mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit denen anderer Qualitäten

An Stelle von Magnesitsteinen sind in stärkerem Maße Bauxitsteine in Standmischern (43) eingesetzt worden. Dagegen haben sich in Torpedomischern in den meisten Fällen Tonerdesilikatsteine gegenüber basischen Steinen behaupten können. Magnesit- und Magnesitchromsteine wurden dagegen nur versuchsweise und ohne befriedigende Ergebnisse eingebaut. Unter bestimmten Betriebsbedingungen sind Dolomitsteine mit Erfolg in Torpedomischern verwendet worden. Im Hochofenbereich werden als Konkurrenz zum Korund- und Tonerdesilikatstein verschiedene SiC-Qualitäten eingesetzt. Dabei handelt es sich um Versuche, die noch keine endgültigen Schlüsse zulassen. Schon aus diesen Gründen ist ein Vergleich der Eigenschaftswerte von besonderem Interesse.

Tabelle 5 gibt die mit Hilfe der bereits beschriebenen Prüfverfahren ermittelten Daten an. Die Werte der Wärmeleitfähigkeit stammen von den Herstellerwerken. Die in Abb. 7 angegebenen Ergebnisse über die thermische Ausdehnung wurden den Katalogen der Lieferfirmen entnommen.

Die Werte der Heißdruckfestigkeit bei 1500 °C liegen für Magnesit- und Magnesitchromsteine im Bereich von 20 bis 300 kp/cm<sup>2</sup>, für Bauxitsteine meistens unter 40 kp/cm<sup>2</sup>. Während einzelne speziell hergestellte Bauxitqualitäten Werte bis 100 kp/cm<sup>2</sup> erreichen, liegen die Ergebnisse für Sillikasteine zwischen 60 bis 150 kp/cm<sup>2</sup>.

**Tabelle 5**

Vergleich der Eigenschaften von Steinen >50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit anderen Qualitäten

TWB = Temperaturwechselbeständigkeit, HDF = Heißdruckfestigkeit

Druckfließen: 1500 – 1000 – 1500 °C, 2 kp/cm<sup>2</sup> Belastung

Nr.	Qualität	chemische Zusammensetzung %											Rein-dichte g/cm <sup>3</sup>	Roh-dichte g/cm <sup>3</sup>	offene Poren %	Gesamt- poren %	KDF kp/ cm <sup>2</sup>	HDF bei 1500 °C kp/cm <sup>2</sup>	Druck- fließen %/h	TWB	Wärmeleitung kcal/mh °C bei				Bemerkungen
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC									300 °C	700 °C	1100 °C	1400 °C	
1	Magnesit	1,2	0,11	<0,1	1,90	<0,1	2,6	93,0	0,12	0,01	-	-	3,57	2,97	16,5	16,9	525	150	0,003	>30	8,5	4,8	3,0	2,0	Mischerstein
2	Forsterit	35,7	1,10	<0,1	8,62	0,12	1,17	51,8	n. b.	n. b.	0,67	-	3,32	2,67	19,4	19,7	440	bei 1400 °C 225	0,004	2/10	1,8	1,5	1,6	n. b.	
3	Magnesit- Chrom	1,24	5,66	0,11	8,62	0,09	0,56	64,2	0,22	0,15	19,1	-	3,84	3,06	19,1	20,4	675	160	0,009	12/14	3,1	2,7	2,4	n. b.	
4	Spinell	1,0	67,0	<0,1	0,82	<0,1	0,65	30,0	0,05	0,0	-	-	3,60	2,96	17,1	17,7	1100	85	0,004	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
5	Chromerz	4,28	18,56	0,10	14,78	0,17	0,61	27,0	0,14	0,14	33,86	-	4,01	3,10	22,0	22,8	260	40	0,023	1	1,2	1,5	1,7	n. b.	
6	Korund	0,65	97,6	<0,1	0,68	<0,1	0,2	0,40	0,28	0,02	-	-	3,96	3,14	20,3	20,6	500	165	0,005	>30	6,0	4,7	3,9	3,6	synthet. Mullit
7	Mullit	23,7	74,6	0,24	0,28	n. b.	0,17	0,07	n. b.	n. b.	-	-	3,14	2,58	17,6	18,0	700	150	0,002	-/10	1,90	1,70	1,65	1,60	
8	Bauxit	7,7	86,5	3,10	1,74	n. b.	0,14	0,06	0,17	0,17	-	-	3,66	2,96	18,5	19,0	1085	100	0,025	>20	1,50	1,40	1,35	1,30	
9	Sillimanit	32,3	65,0	0,3	1,54	n. b.	0,16	0,09	0,20	0,28	-	-	3,10	2,58	15,6	16,9	1010	180	0,001	>50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Tonbindung Winderhitzerst.
10	Silizium- carbid	10	<1	-	<0,5								87	n. b.	2,64	15,9	n. b.	1050	90	0,002	>20	12,0	9,5	8,0	
11	Silika	97,0	0,20	0,20	0,50	<0,1	1,5	<0,1	0,03	0,07	-	-	2,32	1,88	18,6	19,1	440	125	0,003	<2	1,20	1,40	1,75	1,90	

Abb. 7

Thermische Ausdehnung feuerfester Steine ohne Belastung nach Angaben der Herstellerfirmen. Die Zahlen beziehen sich auf die in Tabelle 5 angegebenen Qualitäten

Die Werte der Temperaturwechselbeständigkeit erstrecken sich ebenfalls über weite, vom Rohstoff und von der Technologie der Herstellung abhängige Bereiche.

Silikasteine zeigen in allen Fällen bereits nach einer bis zwei Abschreckungen Risse und Abplatzungen. Forsteritsteine – auch solche mit Zusatz von Chromerz – halten maximal 15 Abschreckungen ohne Schäden aus. Bei Magnesit- und Magnesitchromsteinen werden – abhängig von der Qualität – bis zum Auftreten von Rissen oder Abplatzungen Werte von 3 bis über 30 Abschreckungen ermittelt.

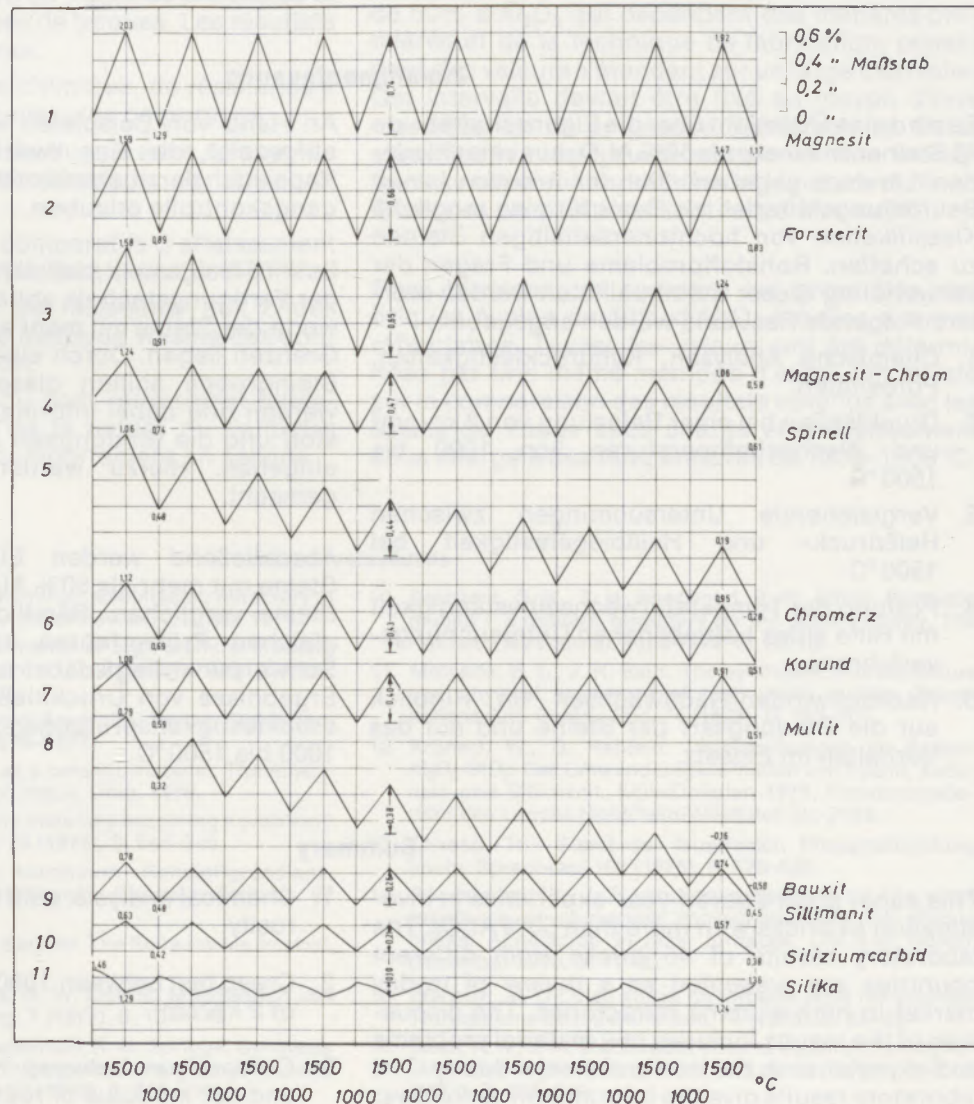
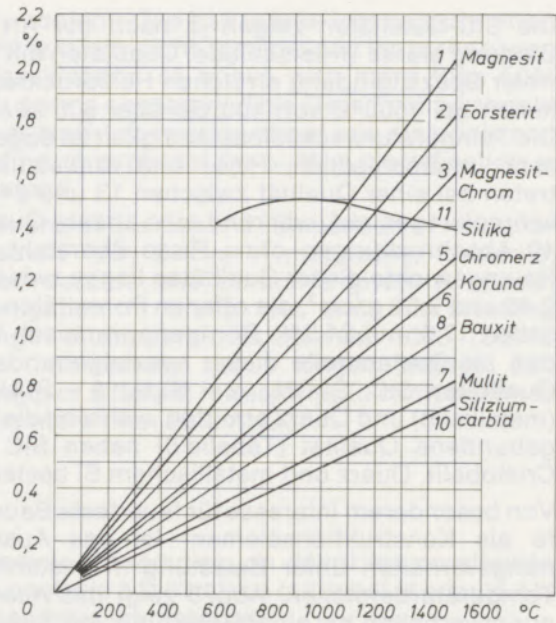


Abb. 8  
Ausdehnungsverhalten feuerfester Steine unter Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> bei wechselnden Temperaturen 1500 – 1000 – 1500 °C. Die Zahlen an der linken Bildseite beziehen sich auf die in Tabelle 5 angegebenen Qualitäten

Die SiC-Qualitäten zeigen je nach der Art der Bindung starke Unterschiede. Qualitäten mit tonfreier Spezialbindung erreichen Heißdruckfestigkeiten bei 1500 °C von 400 bis über 600 kp/cm<sup>2</sup>. Die Temperaturwechselbeständigkeit ist dagegen sehr unterschiedlich. Risse und Abplatzungen treten bei einer Qualität zwischen 13 und 24 Abschreckungen auf, während eine andere Qualität 40 Abschreckungen ohne Risse übersteht. Die Raumgewichte dieser Qualitäten liegen zwischen 2,45 und 2,61 g/cm<sup>3</sup>, die offenen Porositäten zwischen 17,9 und 21,3%. Röntgenographisch wurden als Bestandteile dieser spezialgebundenen Qualitäten SiC, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, α - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si (metallisch) und Quarz ermittelt, während die tongebundene Qualität (Tabelle 5) neben SiC aus Cristobalit, Quarz und metallischem Si besteht.

Von besonderem Interesse für feuerfeste Baustoffe als Konstruktionselement ist das Ausdehnungsverhalten unter Belastung in bestimmten Temperaturbereichen. Abb. 8 zeigt das Ausdehnungsverhalten bei einer Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> zwischen 1500–1000–1500 °C. Der Silikastein hat mit 0,1% den niedrigsten, der Magnesitstein mit

0,74% den höchsten Wert. Der Magnesitstein mit 2,03% hat ebenfalls die höchste absolute Ausdehnung, für den tongebundenen SiC-Stein liegt der entsprechende Wert mit 0,63%/h am niedrigsten. Bei einem Vergleich mit Abb. 7, welche die thermische Ausdehnung ohne Belastung zeigt, treten einige Differenzen auf, deren Ursache die mangelnde Genauigkeit der Prüfverfahren und die fehlende Gleichmäßigkeit des Materials sein dürften. So zeigt z. B. der nicht belastete Mullitstein bei 1500 °C eine Dehnung von 0,81%, der mit 2 kp/cm<sup>2</sup> Belastung dagegen eine Dehnung von 1,00%.

Die gleichmäßige thermische Ausdehnung einer Qualität innerhalb einer Lieferung ist für den Einsatz und die Haltbarkeit der Steine von großer Bedeutung. Bisher liegen noch zu wenig statistisch gesicherte Werte vor, um klare Aussagen über Fehlergrenzen machen zu können. Die der Abb. 8 zu entnehmenden Ergebnisse geben zumindest einen Hinweis auf die mechanische Stabilität der Steine unter Belastungen bei wechselnden Temperaturen.

### Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die Eigenschaften von 45 Steinen mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus verschiedenen Ländern gegeben. Ziel der Arbeiten ist es, Beurteilungskriterien als Basis für eine mögliche Klassifikation von hochtonerdehaltigen Steinen zu schaffen. Rohstoffprobleme und Fragen der Verwendung dieser Steinqualitäten werden erörtert. Folgende Resultate werden angegeben:

1. Chemische Analysen, Kaltdruckfestigkeiten, Porositäten.
2. Druckfließen bei einer Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> und Wechseltemperaturen von 1000 bis 1500 °C.
3. Vergleichende Untersuchungen zwischen Heißdruck- und Heißbiegefestigkeit bei 1500 °C.
4. Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit mit Hilfe eines betriebsnahen Untersuchungsverfahrens.
5. Nachschwinden/Nachwachsen im Hinblick auf die Bindungsart der Steine und auf das Verhalten im Einsatz.

An Hand von Beispielen werden Möglichkeiten aufgezeigt, die eine zweckmäßige und auf die Kapazität der Laboratorien abgestimmte Eingangskontrolle erlauben.

Es wird festgestellt, daß die vom Rohstoff und von der Fertigungstechnik abhängigen Eigenschaftswerte der Steine mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in weiten Grenzen liegen. Durch eine Klassifikation dieser Steingruppe sollten diese Grenzen festgelegt werden und dabei Informationen über den Rohstoff und die Bindungsart in diese Klassifikation eingehen. Hierzu werden einige Vorschläge gemacht.

Abschließend werden Eigenschaftswerte der Steine mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit denen anderer Steine verglichen. Sämtliche Werte sind nach gleichen Prüfverfahren ermittelt worden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Vergleich der Ergebnisse von Druckfließversuchen und Heißdruckfestigkeitsprüfungen bei Temperaturen von 1000 bis 1500 °C.

### Summary

This paper gives a seven-year-experience in investigation of bricks with more than 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The laboratory results of 45 bricks from different countries are presented as a review of to-day market in high alumina refractories. The discussion of the results includes raw material problems and experience in the iron and steel industry. The laboratory results give the information as follows:

1. Chemical analysis, cold crushing strength, porosity.
2. Creep test between 1000–1500 °C and a weight of 2 kp/cm<sup>2</sup>.
3. Comparison between hot crushing strength and hot modulus of rupture at 1500 °C.

4. Temperature shock resistance, measured with a test method in relation to plant experience.
5. Thermal expansion and contraction with a discussion about bonding and behavior of bricks in torpedo ladles.

The test methods are described in detail. The test results give the opportunity for an effective control of incoming material in relation to the size of the laboratory. Some results concerning control of torpedo ladle bricks are given.

The conclusion of all the investigation is as follows: the values and behavior of bricks of more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depend on raw material and producers technology. It does not depend on the

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -content. One has to take into consideration the mineralogy of the material and the technology. A classification of bricks with more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seems necessary. This classification should give at least information about raw materials and bonding. A proposal for such a classification is discussed.

At the end of this paper a comparison of laboratory results with bricks of magnesite, forsterite, silicon carbide and others is given. A special investigation in creep test and hot crushing strength at temperatures between 1000–1500 °C gives information about length change and strength of different refractories in comparison to bricks more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Résumé

On donne un aperçu des propriétés de 45 briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , provenant de divers pays. On se proposait d'établir des critères estimatifs pouvant servir de base à la classification des réfractaires à haute teneur en alumine. On a examiné les problèmes de matières premières et d'utilisation de ces types de briques. Les résultats suivants ont été obtenus:

1. Résultats d'analyse chimique, de résistance à la compression, de mesures de porosité.
2. Résultats d'essais de fluage sous charge de 2 kg/cm<sup>2</sup> à des températures variables de 1000–1500 °C.
3. Résultats d'essais comparatifs d'affaissement sous charge et de flexion à chaud à 1500 °C.
4. Résultats d'essais de résistance aux chocs thermiques par une méthode voisine des conditions d'exploitation.
5. Résultats d'étude du post retrait/post dilatation compte tenu de la nature du liant des briques et de leur comportement en service.

Au moyen d'exemples, on décrit les possibilités d'un contrôle à la livraison rationnel et adapté à la capacité des laboratoires.

On constate que les propriétés des briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui dépendent des matières premières et de la technique de fabrication, possèdent des valeurs s'étendant sur un large intervalle. Cet intervalle devrait être fixé au moyen d'une classification de ce groupe de réfractaire. Cette classification doit aussi comporter des indications sur la matière première et la nature du liant. Quelques propositions sont faites à ce sujet.

Pour terminer, on compare les propriétés des briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à celles d'autres réfractaires. Toutes les valeurs ont été déterminées par une même méthode d'essai. On insiste sur la comparaison des résultats obtenus avec les essais de fluage sous charge et d'affaissement sous charge à des températures de 1000–1500 °C.

### Literaturverzeichnis

1. Houseman, D. H.: High alumina – steelmaking refractory of the future? *Steel Times Annual Review*, October 1971.
2. Houseman, D. H.: Performance of high-alumina in selected steel-making situations. *Transactions Brit. Ceram. Soc.* 74 (1975), S. 91–95.
3. Konopicky, K.: *Feuerfeste Baustoffe*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf. Erscheint 1976–1977.
4. Gitzen, W. H.: Alumina as a ceramic material. *The American Ceramic Society Columbus, Ohio*, 1970.
5. Hicks, J. C.: Are refractory materials becoming a problem? *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 54 (1975), S. 644–646.
6. Winkhaus, G., W. Gruhl: Aluminium – Rohstoffgrundlage, Gewinnung und Verarbeitung. *Chemiker-Zeitung* 97 (1973), S. 311–320.
7. Lindsay, J. G.: Calcined Bauxite. *The Refractories Journal*, January 1971, S. 6–20.
8. Tiesta, R. H., E. Pereira, R. W. Quiroz: Mullitisation des Bauxites. *Mater. Sci. Eng.* 7 (1971), S. 134–140.
9. Ghate, B. B., D. P. H. Hasselman, R. M. Spriggs: Synthesis and Characterization of high purity, fine grained mullite. *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1973), S. 670–672.
10. Sargeant, G. K., T. H. Isherwood, P. W. Atthis: Synthetic mullite – a modern refractory for the glass industry. *The Refractories Journal*, June 1973, S. 12–18.
11. Metcalfe, B. L., J. H. Sant: The synthesis, microstructure and physical properties of high purity mullite. *Transactions Brit. Ceram. Soc.* 74 (1975), S. 193–201.
12. Krönert, W., G. Rehfeld: Untersuchungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Das Umwandlungsverhalten von Kyanit, Andalusit und Sillimanit. Köln/Opladen 1971; Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2133.
13. Chvatal, Th.: Stand der feuerfesten Phosphatbindung heute. *Sprechsaal* 108 (1975), S. 576–589.
14. Doornenbal, W., J. T. van Konijnenburg u. a.: The alkali resistance of phosphate impregnated alumina silicate bricks. Application in blast furnaces. *C.N.R.M. No. 25*, December 1970, S. 11–20.
15. Warman, M. O.: Slag attack on torpedo-ladle refractories. *Transactions Brit. Ceram. Soc.* 74 (1975), S. 35–39.
16. Baab, K. A., J. M. Blackwood: Volume stability of phosphate-bonded high alumina brick. *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 50 (1971), S. 607–610.

17. Markus, K., A. Weber, M. Koltermann: Mineralogische Untersuchungen an neuen und gebrauchten Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Berichte der Hoesch-Hüttenwerke AG; nicht veröffentlicht.
18. Mehlem, P.: Untersuchungen zum Erweichungsverhalten feuerfester Werkstoffe bei hohen Temperaturen unter Biege- und Druckbeanspruchung. Dissertation, Techn. Universität Clausthal, 22. Dezember 1969.
19. Provost, G., H. Le Doussal: Untersuchung des Fließverhaltens feuerfester Werkstoffe bei unterschiedlichen Ofenatmosphären. Tonindustrie-Ztg. 98 (1974), S. 168–172.
20. Konopicky, K., G. Routschka, L. Hagemann: Druckfließverhalten von Schamotte- und hochtonerdehaltigen feuerfesten Steinen. Archiv Eisenhüttenwesen 42 (1971), S. 433–437.
21. Heuer, A., M. Koltermann, W. Heuner: Die thermische und mechanische Beanspruchung feuerfester Baustoffe im Winderhitzer und ihre Beurteilung im Laboratorium. Hoesch-Berichte aus Forschung und Entwicklung 1972, Heft 2, S. 72–80.
22. Heuner, W., B. Oberfeuer, M. Koltermann: Bedeutung der Druckfeuerbeständigkeitsprüfung für die Untersuchung feuerfester Baustoffe im Hüttenwerk. Berichte DKG 48 (1971), S. 151–156.
23. Koltermann, M.: Experience with refractory materials in raw iron mixers and torpedo-ladles. Transactions Brit. Ceram. Soc. 73 (1974), S. 219–226.
24. Miller, E. D., B. Davies: Modulus of rupture of alumina-silica refractories at elevated temperatures. Bull. Amer. Ceram. Soc. 45 (1966), S. 710–713.
25. Palfreyman, M.: Hot strength of high-alumina refractories. Bull. Amer. Ceram. Soc. 49 (1970), S. 638–642.
26. Bericht aus den Laboratorien der Hoesch-Hüttenwerke AG, Dortmund, und der Didier-Werke AG, Wiesbaden, 1974. Nicht veröffentlicht.
27. Ainsworth, J. H., R. H. Herron: Thermal shock damage resistance of refractories. Bull. Amer. Ceram. Soc. 53 (1974), S. 533–538.
28. Larson, D. R., J. A. Coppola, D. P. H. Hasselman: Fracture toughness and spalling behavior of high- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -refractories. Journal Amer. Ceram. Soc. 57 (1974), S. 417–421.
29. Larson, D. R., D. P. H. Hasselman: Comparative spalling behavior of high-alumina refractories subjected to sudden heating and cooling. Transactions Brit. Ceram. Soc. 74 (1975), S. 59–65.
30. Clements, J. F.: The role of temperature cycling in thermal shock testing. The Refractories Journal, July 1972, S. 4–9.
31. Routschka, G.: Feuerfeste Baustoffe für Roheisentransportgefäße und Roheisenmischer im Spiegel der Literatur. Keramische Zeitschrift 27 (1975), S. 521–528.
32. Schäfer, H., M. Koltermann: Stand, Entwicklungsrichtungen und betriebliche Aussagefähigkeit der Prüftechnik feuerfester Baustoffe. Stahl und Eisen 94 (1974), S. 657–662.
33. Coordes, H., W. Klein, G. Wlach: Roheisentransportwagen – Feuerfeste Zustellung des Gefäßes. Didier – Technische Informationen, August 1975.
34. Baab, K. A., R. H. Herron u. a.: Use of high-alumina refractories in the blast furnace bosh. AIME Ironmaking Proc. 31 (1972), S. 370–380.
35. Herron, R. H., K. A. Baab: Refractories for the blast furnace bosh. Bull. Amer. Ceram. Soc. 54 (1975), S. 654–656.
36. Koltermann, M., K. Bosseimann: Blast Furnace Refractories – a review of experience with ceramic materials in blast furnace runners, hot blast stoves and blast furnaces. Vortrag auf der Jahrestagung des „Institute of Refractories Engineers“ in Sheffield am 11. September 1975. „The Refractories Engineer“. Late Spring Edition 1976.
37. Sugawara, T., u. a.: Construction and operation of No. 5 blast furnace, Fukuyama Works, NKK. Nippon Kokan Technical Report-Overseas, July 1975, S. 1–12.
38. Hardy, C. W.: Resisting wear in the blast furnace: ceramic materials for the bosh and lower stack. Journal of the Iron and Steel Institute, May 1973, S. 329–333.
39. Knoche, Chr., M. Koltermann: Untersuchungen an feuerfesten Baustoffen (Korund, SiC) für den Einsatz in Stave Coolers. Hoesch-Bericht 1976, nicht veröffentlicht.
40. Friedrichs, J. R.: Don't buy alumina content. Iron and Steel Engineer, November 1973, S. 40–42.
41. Jackson, B.: It's the chemistry that counts. The Refractories Journal, July/August 1974, S. 11–25.
42. Kirchner, H. P., R. M. Gruver, R. E. Walker: The strengthening of polycrystalline alumina by crystalline surface layers. Transactions Brit. Ceram. Soc. 70 (1971), S. 215–219.
43. Floßdorf, F. J.: Erfahrungen mit der feuerfesten Zustellung von Standmischern in der Bundesrepublik Deutschland. 18. Intern. Feuerfest-Kolloquium Aachen 1975, Manuskriptband S. 272–309.

# Thermochemische Betrachtungen zur Reduktion von Eisenverbindungen

R. Mann, H. Krapp und D. Sternisa, Friedberg, Hessen \*

Einleitung. Rechenmethode zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie. Berechnung der Reduktionsreaktionen von FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Mg, Al, Si, Ca, Ti, V und Mn im Bereich bis 1700 und 2000 K sowie von Eisenhalogeniden mit Na bis 1100 K. Vergleich der Werte mit den Näherungsmethoden nach Ulich.

Introduction. Calculation method for the determination of the free reaction enthalpy. Reduction reaction calculation of FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Mg, Al, Si, Ca, Ti, V and Mn in the region up to 1700 and 2000 K as well of iron halides with Na till 1100 K. Comparison of data with the approximation methods after Ulich.

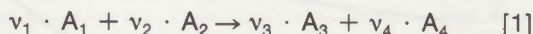
Introduction. Méthode de calcul de l'enthalpie libre de réaction. Calcul des réactions de réduction de FeO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Mg, Al, Si, Ca, Ti, V et Mn dans l'intervalle allant jusqu'à 1700 et 2000 K. Réduction des halogénures de fer par Na jusqu'à 1100 K. Comparaison des résultats avec les méthodes approximatives d'Ulich.

## 1. Einleitung

Vor der Erörterung von metallurgischen, technischen und wirtschaftlichen Problemen steht die Frage, ob eine Reduktion mit einem bestimmten Stoff möglich ist. Antwort auf diese Frage gibt das Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie. Angeregt durch das Buch von Barin/Knacke (1) wurde zwischen einigen Verbindungen des Eisens und einigen Reduktionsmitteln ausgewählt und die freie Reaktionsenthalpie berechnet. Außerdem wurde untersucht, inwieweit die Näherungsverfahren nach Ulich gestatten, die freie Reaktionsenthalpie abzuschätzen.

## 2. Theoretische Grundlagen und Rechenmethode

Um die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R^\circ$  bei 1 atm zu bestimmen, genügt es, die freien molaren Enthalpien der einzelnen Reaktionsteilnehmer  $G_i^\circ$  zu kennen. Für die Reaktion



gilt dann:

$$\Delta G_R^\circ = (v_3 \cdot G_3^\circ + v_4 \cdot G_4^\circ) - (v_1 \cdot G_1^\circ + v_2 \cdot G_2^\circ) \quad [2]$$

Voraussetzung hierfür ist, daß man am Anfang und Ende reine Stoffe annimmt und die Mischungsenthalpie vernachlässigt. Im Werk von Barin/Knacke (1) sind die Reaktionsenthalpien für alle 100 K tabelliert, sodaß man nur noch zu addieren braucht. Oft sind aber auch Zwischenwerte interessant, insbesondere bei den Umwandlungspunkten der einzelnen Reaktionsteilnehmer. Dann muß man die Reaktionsenthalpie  $G_i^\circ$  berechnen:

$$G_i^\circ(T) = H_i^\circ(T) - T \cdot S_i^\circ(T) \quad [3]$$

mit

$$H_i^\circ(T) = H_{i,298} + \int_{298}^T c_{Pi}(T) dT + \sum \Delta H_i^\circ \quad [4]$$

und

$$S_i^\circ(T) = S_{i,298} + \int_{298}^T \frac{c_{Pi}(T)}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_i^\circ}{T_i} \quad [5]$$

Es ist dazu notwendig, die Standardenthalpie  $H_i^{298}$ , die Standardentropie  $S_i^{298}$ , die Umwandlungswärme  $\Delta H_i^\circ$ , die Umwandlungstemperatur  $T_i$  und die spezifischen Wärmen  $c_{Pi}$  zu kennen und in die Rechnung einzugeben. Die spezifischen Wärmen sind von der Temperatur abhängig und in Barin/Knacke (1) durch den Potenzreihenansatz:

$$c_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [6]$$

angegeben. Für die Bereiche zwischen den verschiedenen Umwandlungspunkten gelten dabei verschiedene Koeffizienten. In diesem Fall ergibt sich für die Gleichungen [4] und [5]:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_{Pi} dT = A \cdot [T_2 - T_1] + \frac{1}{2} B \cdot 10^{-3} \cdot [T_2^2 - T_1^2] - C \cdot 10^5 \cdot [T_2^{-1} - T_1^{-1}] + \frac{1}{3} D \cdot 10^{-6} \cdot [T_2^3 - T_1^3] \quad [7]$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{Pi}}{T} dT = A \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + B \cdot 10^{-3} \cdot [T_2 - T_1] - \frac{1}{2} C \cdot 10^5 \cdot [T_2^{-2} - T_1^{-2}] + \frac{1}{2} D \cdot 10^{-6} \cdot [T_2^2 - T_1^2] \quad [8]$$

Es wurde ein allgemeines Rechenprogramm für eine Reaktion mit drei Ausgangs- und drei Endstoffen erstellt, sodaß für die jeweilige Reaktion nur noch die Datenkarte ausgetauscht werden mußte. Gerechnet wurde mit einer IBM 1130, die über eine Kernspeicherkapazität von 4 K verfügt. Wegen der großen Anzahl der Eingabedaten mußte das Hauptprogramm leider in zwei Teile aufgeteilt werden, obwohl vier Unterprogramme zur optimalen Speicherausnutzung verwandt wurden.

\* Fachhochschule Gießen, Bereich Friedberg/Hessen



### 3. Ergebnisse

Das Ergebnis für Reduktionen von FeO mit einigen Metallen ist in Abb. 1 angegeben. Es handelt sich hier um die Reaktionen:

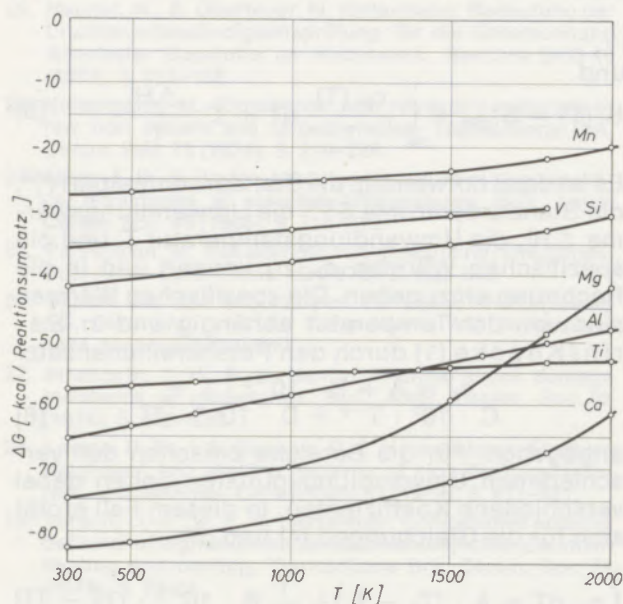
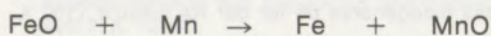
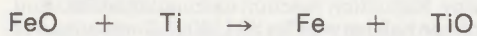
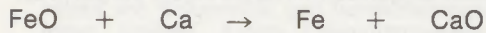
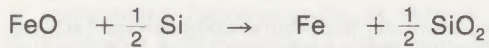
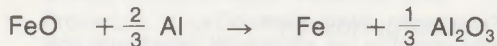
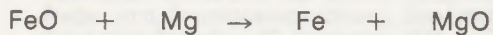


Abb. 1

Freie Enthalpie für die Reduktion von FeO mit Metallen

Um eine einheitliche Grundlage zu erhalten, sind alle Reaktionen so aufgestellt worden, daß 1 Kilogrammatom reduziertes Eisen entsteht. Von den möglichen Metalloxiden eines Metalls, beim Titan zum Beispiel  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , wurde jeweils das Oxid herausgegriffen, bei dem die freie Reaktionsenthalpie am kleinsten ist, hier also  $\text{TiO}$ . Das entspricht damit der Reaktion, die thermodynamisch am günstigsten abläuft.

Im allgemeinen Verlauf läßt sich erkennen, daß die freie Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur zunimmt. Das gilt jedoch nur für eine grobe Übersicht. Bei genauerer Betrachtung der Rechenwerte haben diese Kurven eine feinere Struktur, da bei den Umwandlungspunkten eines jeden einzelnen Reaktionsteilnehmers durch die Umwandlungswärme und damit das Glied  $T \frac{\Delta H_i^\ddagger}{T_t}$

in den Gleichungen [3] und [5] und dem neuen Koeffizientensatz in Gleichung [6] und damit in den Gleichungen [7] und [8] sich die Steigung der freien Reaktionsenthalpie gegen die Temperatur

sprunghaft ändert. Grafisch erkennt man diese Änderungen allerdings erst bei einem genügend großen Maßstab.

In der Abb. 2 sind die freien Reaktionsenthalpien für die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit den gleichen Metallen angegeben wie bei der Reduktion von FeO. Auch hier wird das Metall zu dem Oxid reduziert, für das sich die größte freie Reaktionsenthalpie ergibt. Es handelt sich um folgende Reaktionen:

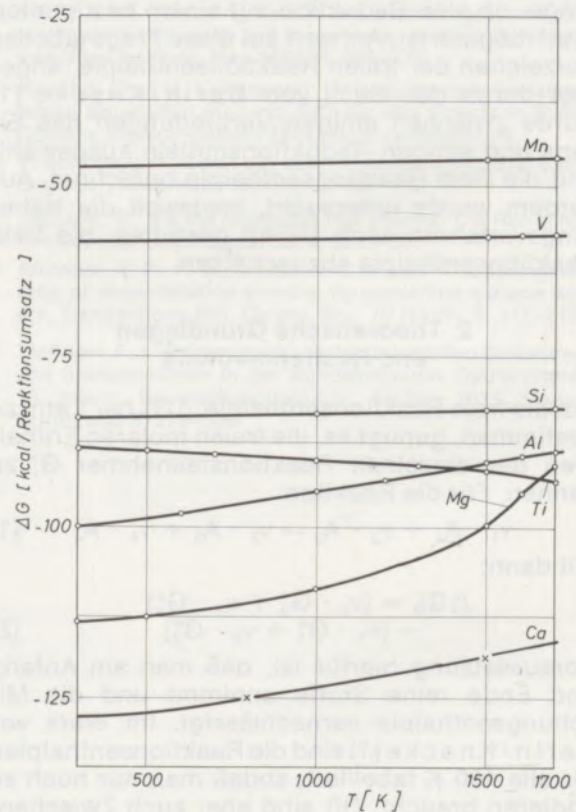
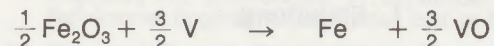
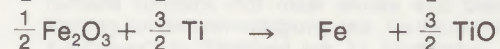
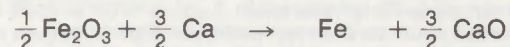
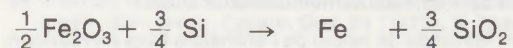
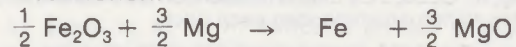


Abb. 2

Freie Enthalpie für die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Metallen

Auch hier ist die freie Reaktionsenthalpie auf 1 Kilogrammatom reduziertes Eisen bezogen. Bei Titan nimmt hier die freie Enthalpie bei höheren Temperaturen deutlich ab und somit die Desoxydationswirkung zu.

Um die verschiedenen Desoxydationsmittel miteinander vergleichen zu können, sind die freien Reaktionsenthalpien für die Reduktion von FeO in Abb. 3 und von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Abb. 4 gegen die Ord-

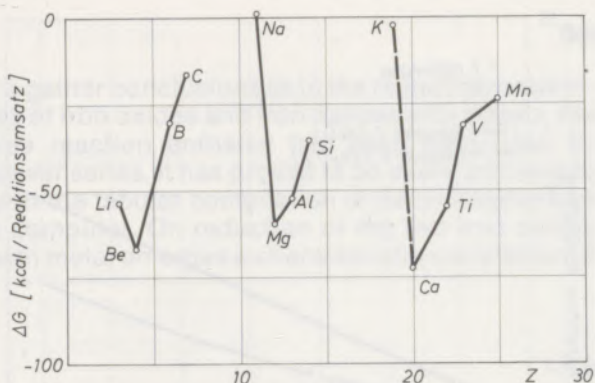


Abb. 3

Freie Reaktionsenthalpie für die Reduktionen von FeO bei 1500 K in Verbindung mit der Ordnungszahl Z

nungszahl der Reduktionsmittel aufgetragen. Es ergeben sich die bekannten Aussagen, die zum Beispiel in Leitner/Plöckinger (2) wiedergegeben sind, daß von den metallischen Reduktionsmitteln Mg, Al, Ca und Ti und von den nichtmetallischen C und Si geeignet sind. Mit K und Na ist bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Reduktion gerade noch möglich, bei FeO nicht mehr. Für K gilt der Wert für die Temperatur von 1100 K für K<sub>2</sub>O als Metalloxid, nicht etwa KO. Auch bei den in Abb. 1 und 2 nicht angegebenen Elementen sind die Reaktionen ausgewählt worden, die die niedrigste freie Reaktionsenthalpie ergeben. Für ihre Oxide ergibt sich damit: K<sub>2</sub>O, BeO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO, Na<sub>2</sub>O.

Für beide Eisenoxide ergibt sich, vergleicht man Abb. 3 und 4, ein ähnliches Bild. Die Abhängigkeit vom Periodensystem ist klar zu erkennen. Die Elemente der ersten Hauptgruppe ergeben eine hohe freie Reaktionsenthalpie. Bei den Erdalkalimetallen erreicht sie ein Minimum, um dann stetig wieder anzusteigen. Innerhalb der Hauptgruppen läßt sich ein Abwärtstrend zu den höheren Ordnungszahlen hin erkennen, der aber nicht streng eingehalten wird (Mg). An diesen Aussagen än-

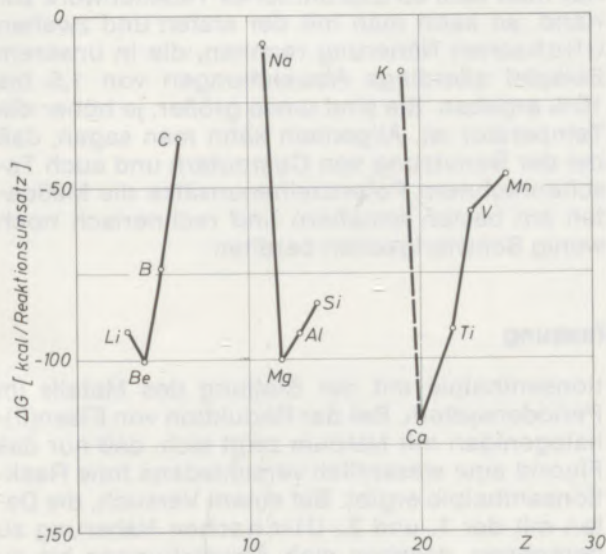
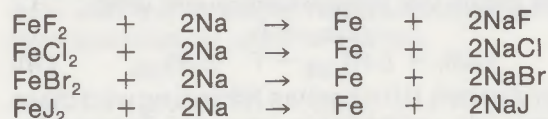


Abb. 4

Freie Reaktionsenthalpie für Reduktionen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1500 K in Verbindung mit der Ordnungszahl Z

dert sich wenig, wenn man eine andere Temperatur wählt, was aus Abb. 1 und 2 zu erkennen ist.

In Abb. 5 ist die freie Reaktionsenthalpie der Reduktion von Eisenhalogeniden mit Natrium in Abhängigkeit von der Ordnungszahl bei drei Temperaturen aufgetragen. Es handelt sich um die Reaktionen:



Allen Reaktionen ist gemeinsam, daß die freie Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur zunimmt. Die Fluoride lassen sich am schlechtesten reduzieren, die Chloride und Bromide besser. Hier ist der Unterschied nicht groß, während zu den Jodiden hin ein leichter Anstieg erfolgt.

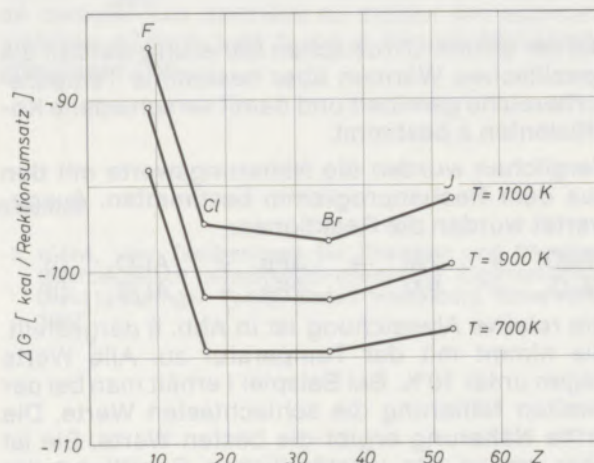


Abb. 5

Fe(II)-Halogenide reduziert mit Natrium in Verbindung mit der Ordnungszahl Z

#### 4. Näherungsverfahren

Sind die entsprechenden Daten nicht vorhanden oder will man näherungsweise Werte schnell erhalten, so bieten sich die Näherungsformeln nach Ulich an. Es sollte im Rahmen dieser Arbeit noch untersucht werden, inwieweit die so berechneten Werte die freie Reaktionsenthalpie wiedergeben.

Aus den Gleichungen [2], [3], [4] und [5] ergibt sich für Reaktionen ohne die Umwandlungspunkte:

$$\begin{aligned} \Delta G_R^\circ &= \Delta H_{R, 298}^\circ + T \cdot \Delta S_{R, 298}^\circ + \int_{298}^T \Delta v c_p dT \\ &+ \int_{298}^T \frac{\Delta v c_p}{T} dT \end{aligned} \quad [9]$$

mit

$$\Delta H_{R, 298}^\circ = (\sum_i H_{i, 298}^\circ)_{\text{Produkte}} - (\sum_i H_{i, 298}^\circ)_{\text{Edukte}}$$

oder  $H_{R, 298}^\circ$ : Reaktionsenthalpie bei 298 K und 1 atm

$$\Delta S_{R, 298}^\circ = (\sum_i S_{i, 298}^\circ)_{\text{Produkte}} - (\sum_i S_{i, 298}^\circ)_{\text{Edukte}}$$

oder  $S_{R, 298}^{\circ}$ : Reaktionsentropie bei 298 K und 1 atm

$$\Delta v C_P = (\sum_i v_i c_{Pi})_{\text{Produkte}} - (\sum_i v_i c_{Pi})_{\text{Edukte}}$$

Bei der ersten Ulich'schen Näherung nimmt man an, daß beim Aufwärmen der Produkte und Edukte gleich viel Wärme verbraucht wird:

$$\Delta v C_P = 0$$

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta H_{R, 298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{R, 298}^{\circ} \quad [10]$$

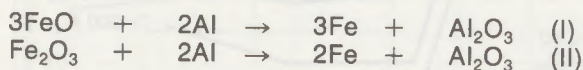
Bei der zweiten Ulich'schen Näherung wird diese Differenz als unabhängig von der Temperatur angenommen und gleich der von 298 K gesetzt.

$$\Delta v C_P = a$$

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta H_{R, 298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{R, 298}^{\circ} + a \cdot (T - 298) + a \cdot \ln \frac{T}{298} \quad [11]$$

Bei der dritten Ulich'schen Näherung werden die spezifischen Wärmen über bestimmte Temperaturbereiche gemittelt und damit verschiedene Koeffizienten  $a$  bestimmt.

Verglichen wurden die Näherungswerte mit den aus dem Rechenprogramm bestimmten. Ausgewertet wurden die Reaktionen:



Die relative Abweichung ist in Abb. 6 dargestellt. Sie nimmt mit der Temperatur zu. Alle Werte liegen unter 10%. Bei Beispiel I erhält man bei der zweiten Näherung die schlechtesten Werte. Die dritte Näherung ergibt die besten Werte. Sie ist aber wegen der umständlichen Ermittlung der mittleren spezifischen Wärmen und dem anschließenden Rechenaufwand nicht so einfach zu erhalten. Benutzt man einen Taschenrechner, so kommt man mit dem Potenzreihenansatz und Gleichung [7] und [8] besser und schneller zu den gesuchten Werten als mit der dritten Näherung. Auch dürfte eine lineare Interpolation der in Barin/Knacke (1) alle 100 K gegebenen Werte genauer und vor allem schneller zu berechnen sein.

Da das Tabellenwerk von d'Ans/Lax (3) weit verbreitet ist, wurde noch untersucht, inwieweit man mit den dort gegebenen Ausgangswerten die freie Reaktionsenthalpie bestimmen kann. Es wurde festgestellt, daß sich für die zweite Ulich'sche Näherung eine Abweichung von 7 bis

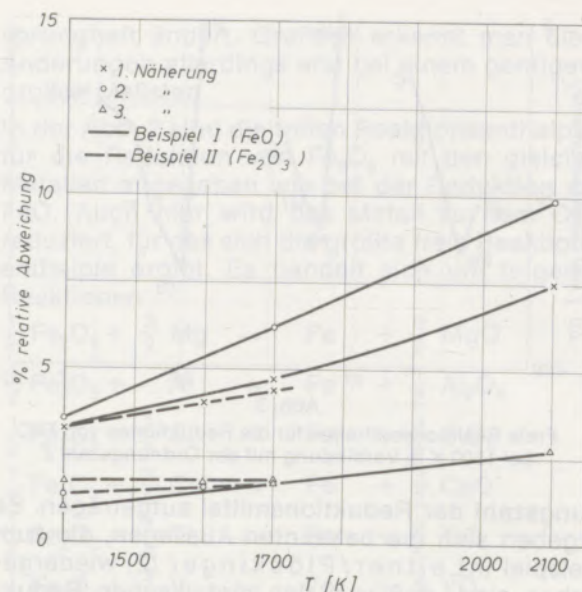


Abb. 6

Relative Abweichung der drei Ulich'schen Näherungsverfahren

14% für das Beispiel I und von 5 bis 7% für das Beispiel II ergab. Für die ersten Näherungen ergeben sich etwas bessere Werte in beiden Fällen.

## 5. Schlußbemerkung

Die in der vorliegenden Arbeit berechneten Reduktionsreaktionen stellen nur einen kleinen Teil dieser Reaktionen dar, die für die Metallurgie von Interesse sind. Mit dem Tabellenwerk von Barin/Knacke (1) und einem Computer kann man sich die gesuchten Daten leicht errechnen. Auch mit einem Taschenrechner erhält man durch lineare Interpolation oder die Potenzreihenentwicklung rasch Ergebnisse.

Hat man kein so ausführliches Tabellenwerk zur Hand, so kann man mit der ersten und zweiten Ulich'schen Näherung rechnen, die in unserem Beispiel allerdings Abweichungen von 1,5 bis 10% ergeben. Sie sind umso größer, je höher die Temperatur ist. Allgemein kann man sagen, daß bei der Benutzung von Computern und auch Taschenrechnern Potenzreihenansätze die Meßdaten am besten annähern und rechnerisch noch wenig Schwierigkeiten bereiten.

## Zusammenfassung

Um Rückschlüsse auf die Möglichkeit der Reduktion von Eisenoxiden und Eisenhalogeniden mit Metallen zu erhalten, wurde die freie Reaktionsenthalpie mit einem Potenzreihenansatz berechnet. Es zeigte sich, daß dies mit dem Tabellenwerk von Barin/Knacke und einer Rechenanlage leicht möglich ist. Bei der Reduktion der beiden Eisenoxide mit den Metallen ergibt sich ein charakteristischer Zusammenhang der freien Reak-

tionsenthalpie mit der Stellung des Metalls im Periodensystem. Bei der Reduktion von Eisen(II)-halogeniden mit Natrium zeigt sich, daß nur das Fluorid eine wesentlich verschiedene freie Reaktionsenthalpie ergibt. Bei einem Versuch, die Daten mit der 1. und 2. Ulich'schen Näherung zu berechnen, ergaben sich Abweichungen bis zu 10%.

### Summary

To gather conclusions as to the reduction possibility of iron oxides and iron halides with metals, the free reaction enthalpy has been calculated by power series. It has proved to be easily achievable with the tabular compilation of Barin-Knacke and a computer. On reduction of the two iron oxides with metal emerges a characteristic correlation of

the free reaction enthalpy with the position of the metal in the periodic system. On reduction of iron(II) halides with sodium it is proved that only fluoride shows a substantially different free reaction enthalpy. At an attempt to calculate these data with the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> approximation of Ulich, discrepancies up to 10% resulted.

### Résumé

Pour trouver des indications sur la possibilité de réduction des oxydes de fer et des halogénures de fer par les métaux, on a calculé l'enthalpie libre de réaction en utilisant une série de puissances. Il s'est avéré qu'on pouvait facilement le faire avec le système de tableaux de Barin/Knacke et un calculateur. Dans le cas de réduction des deux oxydes de fer par des métaux, on obtient une relation caractéristique entre l'enthalpie libre de

réaction et la position du métal dans le tableau périodique. Dans le cas de réduction d'halogénures de fer divalent par le sodium, on a constaté que seul le fluorure possède une enthalpie libre de réaction nettement différente. Dans une tentative de calculer ces données au moyen des approximations d'Ulich 1 et 2, on a trouvé des écarts atteignant 10%.

### Literaturverzeichnis

1. Barin I., Knacke O.: Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Verlag Stahleisen Düsseldorf, 1973.
2. Leitner, Plöckinger: Die Edeltahlerzeugung, Springer Verlag.
3. d'Ans, Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Makroskopisch physikalisch-chemische Eigenschaften, Band I, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1967.

DK 669.187.45

## Technologische Merkmale der ESU-Schlacken

### I. Teil: Chemische Heterogenität der in einem 10-t-Elektroofen erzeugten ESU-Schlacken

B. Koroušić, Ljubljana \*)

Einige technologische Merkmale der Erzeugung von ESU-Schlacken des Typs:  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  im 10-t-Elektroofen. Verhalten der Hauptkomponenten der Schlacken während des Schmelzens. Ansteigen des Gehaltes  $\text{CaF}_2$  in der geschmolzenen Schlacke. Verteilung der Hauptkomponenten der Schlacke im erstarrten 10-t-Block. Bestand von „Blockseigerungen“ und Beständigkeit des Verhältnisses  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  wie auch die Erhöhung von  $\text{CaF}_2$  in der Mitte und im Kopf des Blockes führen zur chemischen Heterogenität, die beim Zerkleinern und Mahlen praktisch vollkommen abgeschafft wird.

Some technologic production characteristics of ESR-slags of the type:  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  and  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  in the 10 ton electric arc furnace. Behaviour of the principal slag components during melting. Increase of the  $\text{CaF}_2$ -content in the molten slag. Distribution of the principal slag components in the solidified 10 ton ingot. Existence of „ingot segregations“ and constancy of the ratio  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  as well as increase of  $\text{CaF}_2$  in the center and top of the ingot lead to chemical heterogeneity, which is practically completely eliminated on crushing and grinding.

Quelques particularités technologiques de la production des laitiers pour refusion de l'acier des types  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  et  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  au four à arc de 10 t. Comportement des principaux constituants des laitiers pendant la fusion. Accroissement de la teneur en  $\text{CaF}_2$  dans les laitiers fondus. Distribution des principaux constituants du laitier dans un bloc solidifié de 10 t. Composition des „ségrégations“ des blocs de laitier. La stabilité du rapport  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  et l'accroissement de la teneur en  $\text{CaF}_2$  au centre et dans la tête du bloc conduisent à une hétérogénéité chimique qui est pratiquement éliminée au cours de la comminution et du broyage.

### 1. Vorwort

Das Hauptmerkmal des Umschmelzverfahrens von Stählen unter Schlacke ist die Verwendung einer speziellen synthetischen Schlacke, in der die Joule'sche Wärme beim Durchlauf des elektrischen Stromes frei wird und die intensive Raffination des Stahles von unerwünschten Beimengungen stattfindet.

Die Hauptkomponenten, aus welchen ESU-Schlacken hergestellt werden, sind:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und in gewissen Fällen  $\text{MgO}$ . Wegen der hohen Anforderungen an die Reinheit der Rohmaterialien und der Defizität von  $\text{CaF}_2$  ist der Preis der eingeführten Schlacken für das ESU-Verfahren außerordentlich hoch, was die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens enorm belastet.

Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren große finanzielle Mittel und Bemühungen für die Entwicklung einer eigenen Technologie der Erzeugung von ESU-Schlacken aufgewendet, um von der Einfuhr unabhängig zu werden.

Im ersten Teil des Artikels sind einige Merkmale der Technologie der Fertigung von ESU-Schlacken im Industrieausmaß nach der sogenannten Blockart und die Ergebnisse der chemischen Heterogenität der ESU-Schlacken im flüssigen und erstarrten Zustand gegeben.

### 2. Technologische Merkmale der Erzeugung von ESU-Schlacken

Die versuchsweise Erzeugung von umgeschmolzenen ESU-Schlacken wurde in einem 10-t-Elektroofen durchgeführt. Als Rohstoffe wurden Kalzium-Fluorid hoher Reinheit, Tonerde, Abfallstaub von gebranntem Kalk und umgeschmolzenes

Magnesiumoxid verwendet. Die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Auswahl der elektrischen Parameter war von der Geometrie der Graphitelektroden im Ofen und der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacke, die für jede Schlackensorte experimentell in einem kleinen Laborofen bestimmt wurde, bedingt.

Nach dem Schmelzen der ersten Schlackenmenge waren praktisch die stabilen elektrischen Parameter erreicht (Stromstärke und Spannung).

Die Geschwindigkeit des Schmelzens der Schlacke bewegte sich zwischen 0,75 bis 0,85 t/h beim Schlackensystem  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ , 0,5 bis 0,6 t/h beim Schlackensystem  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ . Der elektrische Energieverbrauch für das Schmelzen der Schlacke betrug 1050 bis 1250 kWh/t Schlacke und ist in der Regel bei der Erzeugung von Schlacken mit niedrigerem Schmelzpunkt und höherer elektrischer Leitfähigkeit niedriger.

Während der Führung des Schmelzprozesses wurden der flüssigen Schlacke Proben entnommen, was die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung während des Schmelzens ermöglichte.

Nach Abschluß des Schmelzens wurde die flüssige Schlacke einige Tage abgekühlt. Der erstarrte Block wurde sodann zerschlagen und an bestimmten Stellen wurden Proben für die chemische und mineralogische Bestimmung der Schlackenzusammensetzung genommen.

Zum Vergleich analysierte man auch zerkleinerte Schlacke, die tatsächlich die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der umgeschmolzenen Schlacke darstellt.

\*) Metallurgisches Institut, Ljubljana

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der Grundrohstoffe zur Erzeugung von ESU-Schlacken

Rohstoffe	Chemische Zusammensetzung, Gew.-%								Summe
	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Beimengungen				
					Si	Fe	C	S	
Kalzium-Fluorid (CaF <sub>2</sub> ) *)	97,82	0,12	0,55	0,10	0,43	0,28	0,15	—	99,45
Tonerde (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) **)	0	99,09	—	—	0,02	0,03	—	0,02	99,16
Gebrannter Kalk (CaO)	0	—	85,82	1,30	0,81	—	—	0,52	88,45
Umgeschmolzenes MgO	0	0,63	1,12	93,42	1,97	0,24	0,04	—	97,42

\*) Glühverluste ungefähr 0,5%,

\*\*) Glühverluste + CO<sub>2</sub> = 7,7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> = 0,88

### 3. Analyse der Ergebnisse

Die Qualität der ESU-Schlacke wird vornehmlich von der chemischen Zusammensetzung bestimmt, und zwar:

1. Gehalt an CaF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO und SiO<sub>2</sub>,
2. Gehalt an schädlichen Beimengungen, besonders S, C, P, Pb, As,
3. granulometrische Zusammensetzung.

Die in den letzten Jahren gemachten Untersuchungen zeigten, daß unter Industriebedingungen erzeugte ESU-Schlacken eine ziemliche chemische und mineralische Heterogenität aufweisen.

Die chemische Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Schlacke variiert nicht nur von Charge zu Charge, sondern es sind auch in einer einzigen Charge ziemliche Unterschiede zu bemerken.

Systematische Studien, die an einzelnen Chargen durchgeführt wurden, bestätigten die Feststellungen der Praxis.

#### 3.1. Chemische Zusammensetzung der Schlacke während des Schmelzens

Bei der Zusammensetzung eines Gemisches aus Grundrohstoffen geht man von der Endanalyse

der Schlacke und der chemischen Zusammensetzung der Schlackenkomponenten aus. Während des Schmelzens der Schlacke verändert sich teilweise die Zusammensetzung der Hauptkomponenten (CaF<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wogegen die Beimengungen (Fe<sub>ges</sub> und C) praktisch die ganze Zeit unverändert bleiben, wie aus Tabelle 2 für die Schlacke CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersichtlich. Überhaupt ist während des Schmelzens das Wachsen der Konzentration CaF<sub>2</sub>, vornehmlich in den oberen Oberflächenschichten der Schmelze zu beobachten. Das gilt besonders für Schlacken des Systems CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, was die grafische Darstellung in Abb. 1 illustriert. Wie aus dem Bild ersichtlich, bleibt das Verhältnis zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO während der gesamten Schmelzzeit unverändert, was die Meinung aufkommen läßt, daß stabile Ionenkomplexe schon im flüssigen Zustand bestehen. Das Wachsen der Konzentration CaF<sub>2</sub> mit der Höhe des Blockes ist begleitet vom Steigen der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacke, was bei einem unveränderten elektrischen Regime zur Erscheinung des „Schmelzespritzens“ führt.

Bei der Erzeugung von Schlacken des Systems CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO ist die Stabilität der chemischen Zusammensetzung bedeutend größer, wahrscheinlich wegen der Bildung stabiler Ionenkomplexe. Als Beispiel soll die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schlacke M-3

Tabelle 2

Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schlacke CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> während des Schmelzens im 10-t-Elektroofen

Probe Nr.	Schmelzzeit %	Chemische Zusammensetzung der Schlacke, Gew.-%					
		CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>ges</sub>	C
1	31	69,00	26,87	0,98	0,69	0,10	0,027
2	40	70,62	27,00	0,78	—	0,10	0,018
3	48	69,34	25,60	0,70	—	0,10	0,027
4	54	69,80	26,50	0,67	—	0,10	0,040
5	62	71,30	26,18	0,67	0,65	0,10	0,027
6	70	71,40	24,80	0,62	—	0,10	0,040
7	78	72,41	24,00	0,59	—	0,14	0,010
8	87	73,47	22,73	0,50	—	0,14	0,010
9	98	73,47	22,50	0,31	0,66	0,14	0,010



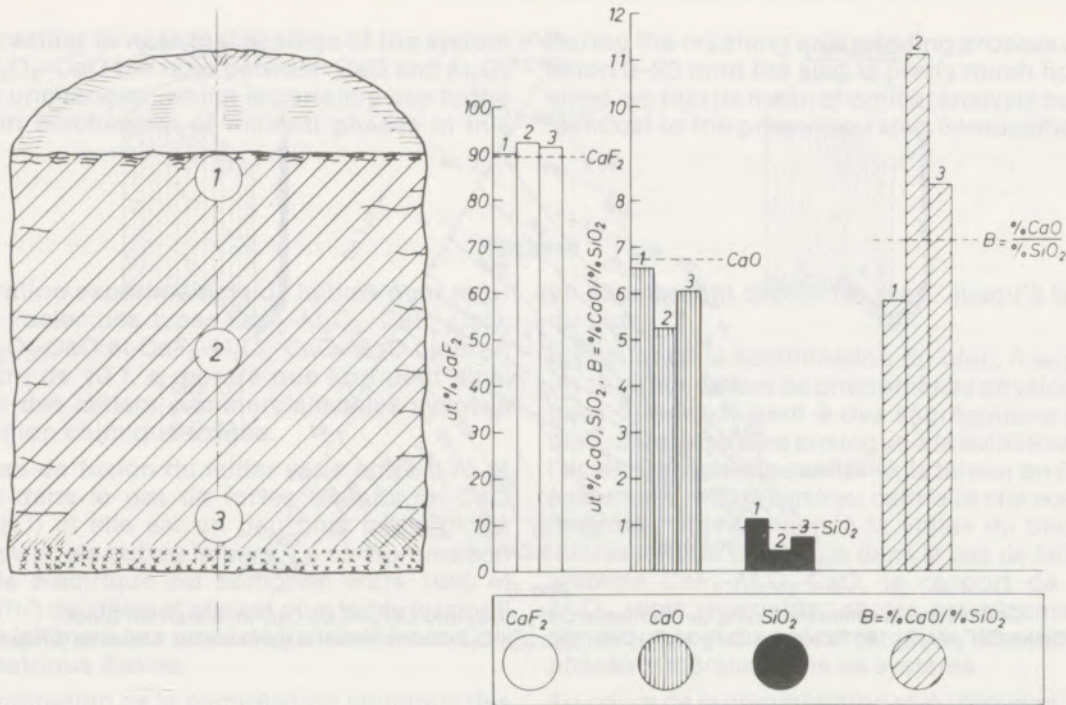


Abb. 3

Chemische Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Schlacke beim „Kopf“ 1, in der Mitte 2 und im „Fuß“ des Blockes 3. (-----) stellt die durchschnittlichen Werte der gemahlene Schlacke (Endanalyse) dar

ansicht des Blockes und das Niveau, von dem die Proben genommen wurden. Desgleichen ist auf dem Bild die Makrostruktur der Blockteile mit sichtlichem Unterschieden besonders im unteren (schichtiges Gefüge) und mittleren Blockteil dargestellt.

Die grafische Darstellung der Verteilung einiger Schlackenkomponenten im Längs- (Abb. 3) sowie im Längs- und Querschnitt eines 10-t-Blockes (Abb. 4) gibt Einsicht in die Stufe der Blockseigerungen in den analysierten Schlacken. Abb. 5 bringt die chemische Zusammensetzung der Schlackenprobe von verschiedenen Stellen des erstarrten Blockes, dargestellt im Diagramm  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .

In allen Diagrammen sind zum Vergleich auch noch die durchschnittlichen Werte für gemahlene Schlacke, die das Endprodukt darstellt, eingezeichnet.

Die Analyse der erhaltenen Ergebnisse der chemischen Analyse der Schlackenproben, die von verschiedenen Stellen des erstarrten 10-t-Blockes entnommen wurden, zeigt, daß ein erheblicher Unterschied in der Zusammensetzung besteht. Bei allen analysierten Schlacken ist das Steigen des  $\text{CaF}_2$ -Gehaltes im „Kopf“ des Blockes bemerkbar, was auf die Folgen der Anreicherung der oberen Schichten der flüssigen Schlacke während des Schmelzens zurückzuführen ist. Auch im erstarrten Block bleibt die Beständigkeit des Verhältnisses  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewahrt, was auch bei den aus flüssigen Schlacken entnommenen Proben zu beobachten war.

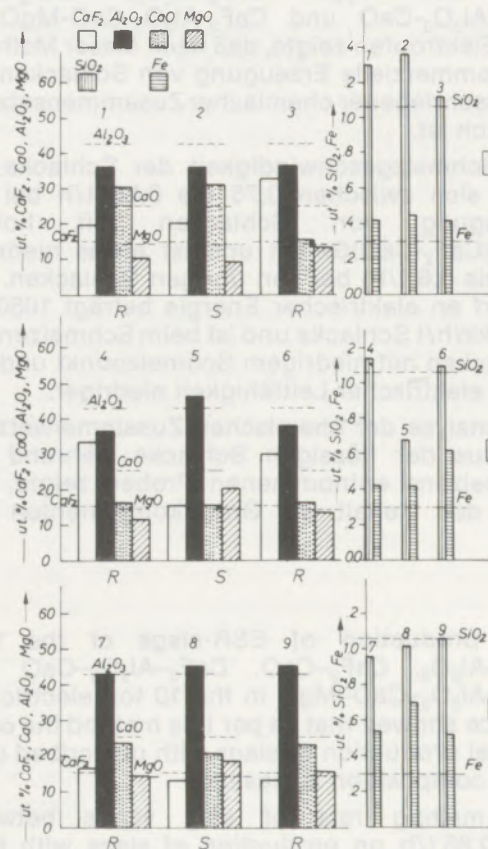


Abb. 4

Chemische Zusammensetzung einiger Komponenten der Schlacke  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  im Längs- (G, S, N) und Querschnitt (R, S, N) eines 10-t-Blockes. (-----) stellt die Durchschnittswerte der gemahlene Schlacke (Endanalyse) dar





It is interesting to note that at slags of the system  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  the ratio between  $\text{CaO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  remains unchanged, which is certainly due to the formation mechanism of mineral phases in this system.

During the crushing and grinding process (granulation 0–20 mm) the slag is pretty much homogenized, so that its mean chemical analysis becomes identical to the prescribed slag composition.

Résumé

L'élaboration expérimentale de laitiers pour refusion de l'acier des types  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  et  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  dans un four à arc de 10 t, a montré que l'on peut ainsi préparer des laitiers commercialisables ayant la composition chimique exigée.

en augmentant depuis le „pied“ jusqu'à la „tête“ du bloc.

La vitesse de fusion du laitier varie entre 0,75 et 0,85 t/h dans le cas de fortes teneurs en  $\text{CaO}$  ( $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ) et elle est un peu plus faible (0,5 à 0,6 t/h) pour les autres laitiers. La consommation d'énergie électrique est comprise entre 1050 et 1250 kWh/t de laitier et elle est plus faible lorsqu'il s'agit de laitiers à bas point de fusion et à conductivité électrique élevée.

Au cours de la solidification du bloc, il se produit un certain nombre de phénomènes physicochimiques qui conduisent à des ségrégations dans le bloc, d'une manière analogue à la solidification de l'acier. Dans un bloc solidifié, la teneur en  $\text{CaF}_2$  est également la plus forte au centre et elle augmente depuis le «pied» jusqu'à la «tête» du bloc. Il est intéressant de noter que dans le cas de laitiers du système  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , le rapport de  $\text{CaO}$  à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reste invariable, ce qui est sûrement une conséquence du mécanisme de formation des phases minérales dans ce système.

La détermination de la composition chimique des échantillons prélevés dans le laitier liquide pendant la fusion, a montré que les teneurs en principaux constituants ne varient que très faiblement. Le  $\text{CaF}_2$  constitue une exception et sa teneur varie

Au cours de la comminution et du broyage (granulométrie 0–20 mm) le laitier subit une assez forte homogénéisation, de sorte que sa composition chimique moyenne est identique à la composition de laitier exigée.

Diagram and text on the left page, including a flowchart and technical descriptions in German. The diagram shows a process flow from 'Ziel der Untersuchung' to 'Ergebnis der Untersuchung'. The text discusses the experimental setup and results for the slag composition.

Diagram and text on the right page, including a flowchart and technical descriptions in German. The diagram shows a process flow from 'Ziel der Untersuchung' to 'Ergebnis der Untersuchung'. The text discusses the experimental setup and results for the slag composition.

DK 691.714 : 620.178.6 : 624.044

## Vergleich der in Zug- und Stauchversuchen ermittelten Kennwerte für die Verfestigung der Stähle Ck 10, Ck 35, Ck 45 und Ck 60

H. J. Köstler u. H. Sidan, Judenburg

(Versuchsanstalt des Werkes Judenburg der Vereinigte Edelstahlwerke AG)

Ermittlung von Fließkurven (Formänderungsfestigkeit – log. Formänderung – Kurven) für die Stähle Ck 10, Ck 35, Ck 45 und Ck 60 (normal- und weichgeglüht) im Zugversuch bis zur Gleichmaßdehnung und im Stauchversuch. Vergleich der Verfahren zur Ermittlung der Gleichmaßdehnung bzw. -formänderung. Berechnung der Fließkurvenkennwerte aus Zugfestigkeit und Gleichmaßformänderung mit einer unter Verwendung des Spannung-Dehnung-Diagrammes abgeleiteten Formel. Gegenüberstellung der experimentell und rechnerisch ermittelten Kennwerte. Berechnung der Formänderungsfestigkeit aus dem Verhältnis Kraft/Probenquerschnitt unter Berücksichtigung der Geometrie des eingeschnürten Teiles von Zugproben (Verfahren nach Siebel und Schwaigerer).

Determination of yield curves (yield stress – log. deformation – curves) for steels Ck 10, Ck 35, Ck 45 and Ck 60 (normalized and spheroidized) by tensile test until tensile elongation before reduction of area and by cold compression test. Comparison of methods to establish the tensile elongation before reduction of area respectively the tensile deformation before reduction of area. Calculation of yield curve data from tensile strength and tensile deformation before reduction of area by means of a formula derived from the stress-strain diagram. Comparison of characteristic data obtained by test and calculation. Calculation of yield stress from the ratio power/cross section of test specimen with regard to the geometry of the necked part of tensile test specimens (method after Siebel and Schwaigerer).

Détermination des courbes de déformation plastique (résistance à la déformation – log. déformation – courbes) des aciers Ck 10, Ck 35, Ck 45 et Ck 60 (après recuit de normalisation et d'adoucissement) par essai de traction jusqu'à allongement avant striction et par essai d'écrasement. Comparaison des méthodes de détermination de l'allongement avant striction ou de la déformation. Calcul des paramètres des courbes de déformation plastique à partir de la résistance à la traction et de l'allongement avant striction, au moyen d'une formule établie à partir du diagramme effort-déformation. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. Calcul de la résistance à la déformation à partir du rapport force/section de l'éprouvette, compte tenu de la géométrie de la partie amincie des éprouvettes de traction (procédé d'après Siebel et Schwaigerer).

### Fließspannung, Formänderungsfestigkeit und Fließkurve

Zur Beurteilung des Festigkeitsverhaltens von Stahl dient der in DIN 50125 und DIN 50143 bis 50146 genormte Zugversuch, der auch Aussagen über die Kaltverformbarkeit zuläßt. Dabei wird aus Zugfestigkeit, Bruchdehnung und -einschnürung auf das plastische Versagen des Werkstoffes geschlossen.

Außer diesen im Zugversuch gewonnenen Werten und der visuellen Kontrolle der Oberfläche einer gestauchten Probe zur Kennzeichnung der Verformbarkeit haben in den letzten Jahren Fließspannung und Fließkurve Eingang in die Werkstoffprüfung gefunden. Dazu hat die stets an Bedeutung zunehmende Kaltformgebung, die auf vielen Gebieten die spanende Formgebung ablöste, wesentlich beigetragen.

Plastisches Fließen setzt ein, wenn gemäß der Gestaltänderungsenergiehypothese von R. v. Mises und H. Hencky die Bedingung

$$k_f = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad [1]$$

erfüllt ist. Dabei bedeuten  $k_f$  die Fließspannung und  $\sigma_1, \sigma_2$  sowie  $\sigma_3$  die Hauptspannungen ( $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ ).

Nach der Schubspannungshypothese von H. Tresca tritt Fließen ein, wenn die Differenz zwischen der größten und der kleinsten Hauptspannung die Fließspannung erreicht.

$$k_f = \sigma_1 - \sigma_3 \quad [2]$$

Diese Fließbedingungen – die Grundlage der Plastizitätsmechanik – nehmen für  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$  die einfache Form

$$k_f = \sigma_1 = \frac{P}{F_t} \quad [3]$$

an, da nun die Fließspannung gleich der Längsspannung ist, wobei die für das Fließen notwendige Kraft  $P$  auf den tatsächlichen Probenquerschnitt  $F_t$  bezogen wird.

Die Fließspannung steigt im allgemeinen mit zunehmendem Kaltverformungsgrad an; man bezeichnet den funktionellen Zusammenhang zwischen diesen Größen als Fließkurve.

In der Werkstoffprüfung hat sich für den Begriff Fließspannung die Bezeichnung Formänderungsfestigkeit (1) eingeführt, die auch im folgenden beibehalten werden soll.

### Ziel der Untersuchung

Aus Gl. [3], von der die Auswertung der Zug- und Stauchversuche ausgeht, leitet sich das erste Ziel der Untersuchung ab. Bei den genannten Versuchen, die jeweils bei einer gewissen Verformung abgebrochen wurden, sollen die Fließkurven und ihre Kennwerte für normal- und weichgeglühte Kohlenstoffstähle einander kritisch gegenübergestellt werden.

Einige im üblichen Zugversuch ermittelte mechanische Werte stehen mit der Fließkurve in einem noch darzulegenden mathematischen Zusammenhang. Es bietet sich somit die Möglichkeit an, die im Stauchversuch bei starker Verformung

bestimmte Fließkurve auch mit dem Zugversuch zu finden. Deshalb ist das zweite Ziel der Versuche eine Aussage über die Verwendbarkeit dieses Umrechnungsverfahrens und einer weiteren Rechenvorschrift, die die Einschnürung der Zugprobe berücksichtigt.

### Werkstoffe und Versuchsdurchführung

Die untersuchten Stähle aus der laufenden Erzeugung hatten die in Tabelle 1 angegebene chemische Zusammensetzung. Über Wärmebehandlung, Art und Anzahl der Proben sowie über ihre Auswertung geben der Versuchsplan (Abb. 1) und Tabelle 2 Aufschluß.

Außer den üblichen Zugversuchen zur Feststellung der mechanischen Werte (Tabelle 3) wurden Zugproben A 8×40 auf verschiedene Längen gereckt, jedoch nur so weit, daß keine Einschnürung zu beobachten war. Die Berechnung von Formänderung und Formänderungsfestigkeit erfolgte über die Auswertung des Kraft-Weg-Schaubildes und über die Messung von Durchmesser und Meßlänge der gereckten Probe nach Entlastung.

Weiters wurden kurze Zugproben in das Gebiet zwischen Einschnürungsbeginn und Bruch gedehnt. Nach Aufzeichnung der zur Dehnung erforderlichen Kraft wurden an der entlasteten Probe der kleinste Durchmesser und der Krümmungs-

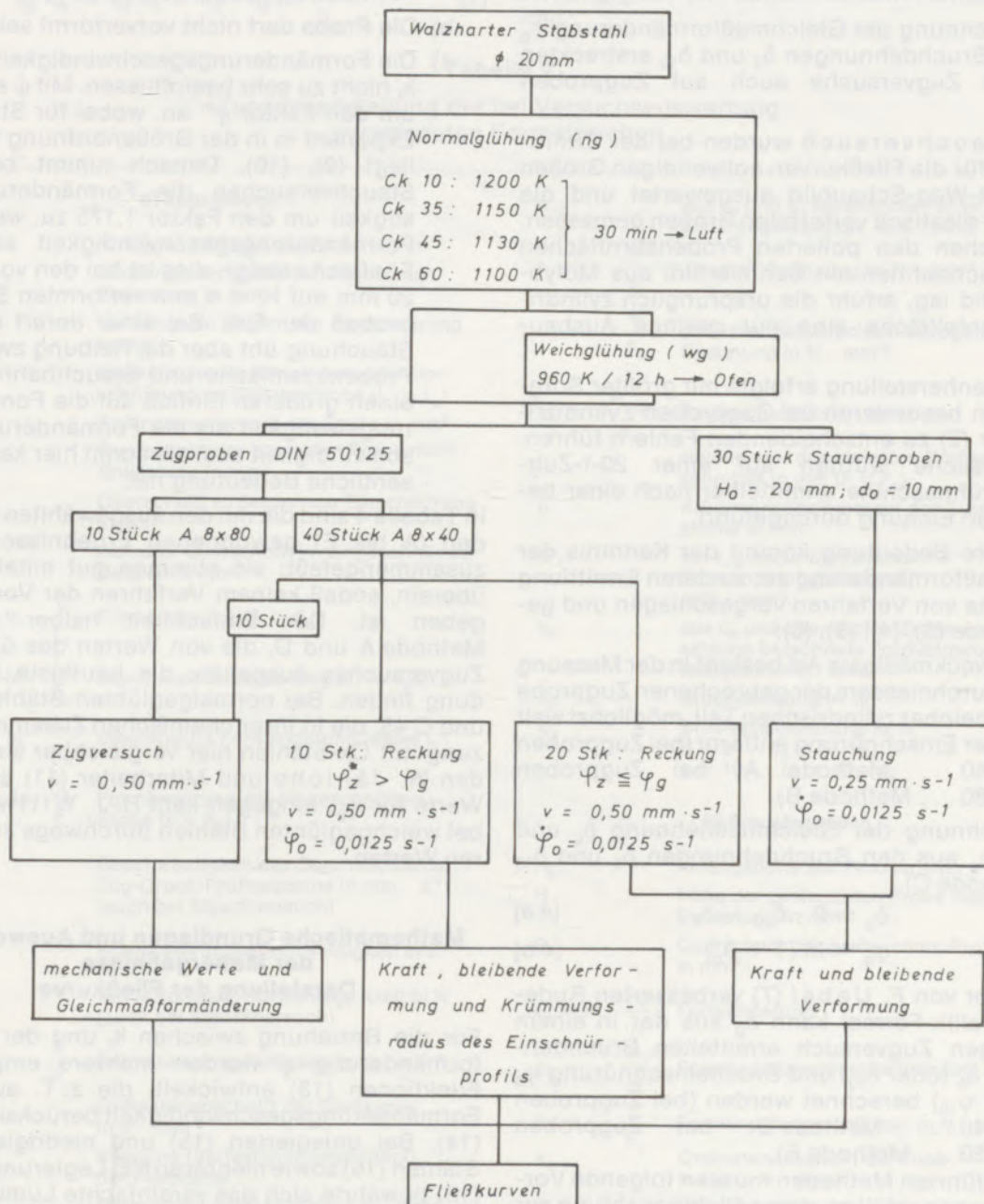


Abb. 1  
Versuchsplan

**Tabelle 1**  
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle

Kurzname	Wst.-Nr.	Chemische Zusammensetzung in %						
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Ck 10	1.1121	0,12	0,21	0,51	0,029	0,021	0,03	0,04
Ck 35	1.1181	0,33	0,24	0,60	0,021	0,018	0,04	0,03
Ck 45	1.1191	0,43	0,24	0,61	0,020	0,020	0,06	0,02
Ck 60	1.1221	0,61	0,19	0,67	0,028	0,023	0,03	0,04

halbmesser des Einschnürprofils an dieser Stelle gemessen.

Zur Berechnung der Gleichmaßformänderung  $\varphi_g$  aus den Bruchdehnungen  $\delta_5$  und  $\delta_{10}$  erstreckten sich die Zugversuche auch auf Zugproben A 8x80.

Beim Stauchversuch wurden bei der Ermittlung der für die Fließkurven notwendigen Größen das Kraft-Weg-Schaubild ausgewertet und die Höhe der plastisch verformten Proben gemessen. Da zwischen den polierten Probenstirnflächen und Stauchbahnen ein Schmierfilm aus Molybdändisulfid lag, erfuhr die ursprünglich zylindrische Mantelfläche eine nur geringe Ausbauchung.

Die Probenherstellung erfolgte mit größter Sorgfalt, da im besonderen bei Zugproben Zylindrizitätsfehler (2) zu entscheidenden Fehlern führen. Die Versuche wurden auf einer 20-t-Zug-Druck-Prüfmaschine unmittelbar nach einer behördlichen Eichung durchgeführt.

Besondere Bedeutung kommt der Kenntnis der Gleichmaßformänderung zu, zu deren Ermittlung eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen und geprüft wurde (3), (4), (5), (6):

1. Die zweckmäßigste Art besteht in der Messung des Durchmessers der gebrochenen Zugprobe im scheinbar zylindrischen Teil, möglichst weit von der Einschnürung entfernt (bei Zugproben A 8x40... Methode A; bei Zugproben A 8x80... Methode B).
2. Berechnung der Gleichmaßdehnung  $\delta_g$  und von  $\varphi_g$  aus den Bruchdehnungen  $\delta_5$  und  $\delta_{10}$  (Methode C).

$$\delta_g = 2 \cdot \delta_{10} - \delta_5 \quad [4a]$$

$$\varphi_g = \ln(1 + \delta_g) \quad [4b]$$

3. Mit der von F. Uebel (7) verbesserten Rudeloff-Gallik-Formel kann  $\delta_g$  aus der in einem einzigen Zugversuch ermittelten Bruchdehnung  $\delta_5$  (oder  $\delta_{10}$ ) und Brucheinschnürung  $\psi_5$  (oder  $\psi_{10}$ ) berechnet werden (bei Zugproben A 8x40... Methode D; bei Zugproben A 8x80... Methode E).

Die angeführten Methoden müssen folgende Voraussetzungen erfüllen, deren Nichtbeachtung zur erheblichen Ungenauigkeit von  $\delta_g$  bzw.  $\varphi_g$  führt (8).

- a) Die Probe darf vor dem Versuch keine Formabweichungen aufweisen.
- b) Die Probe darf nicht vorverformt sein.
- c) Die Formänderungsgeschwindigkeit  $\dot{\varphi}$  darf  $k_f$  nicht zu sehr beeinflussen. Mit  $\dot{\varphi}$  steigt  $k_f$  um den Faktor  $\dot{\varphi}^m$  an, wobei für Stahl der Exponent  $m$  in der Größenordnung von 0,1 liegt (9), (10). Danach nimmt bei den Stauchversuchen die Formänderungsfestigkeit um den Faktor 1,175 zu, wenn die Formänderungsgeschwindigkeit auf das Fünffache steigt; dies ist bei den von  $H_0 = 20$  mm auf  $H = 4$  mm verformten Stauchproben der Fall. Bei einer derart starken Stauchung übt aber die Reibung zwischen Probenstirnfläche und Stauchbahn schon einen größeren Einfluß auf die Formänderungsfestigkeit als die Formänderungsgeschwindigkeit aus, die somit hier keine wesentliche Bedeutung hat.

In Tabelle 4 sind die mit den ausgewählten Methoden (A bis E) gewonnenen Ergebnisse für  $\varphi_g$  zusammengefaßt; sie stimmen gut miteinander überein, sodaß keinem Verfahren der Vorzug zu geben ist. Der Einfachheit halber werden Methode A und D, die von Werten des üblichen Zugversuches ausgehen, die häufigste Anwendung finden. Bei normalgeglühten Stählen C 35 und C 45, die in ihrer chemischen Zusammensetzung mit Ck-Stählen hier vergleichbar sind, fanden W. Jäniche und Mitarbeiter (11) ähnliche Werte für  $\varphi_g$ ; hingegen kam H. J. Wittwer (12) bei weichgeglühten Stählen durchwegs zu höheren Werten.

### Mathematische Grundlagen und Auswertung der Meßergebnisse Darstellung der Fließkurve

Für die Beziehung zwischen  $k_f$  und der Hauptformänderung  $\varphi$  wurden mehrere empirische Funktionen (13) entwickelt, die z. T. auch die Formänderungsgeschwindigkeit berücksichtigen (14). Bei unlegierten (15) und niedriglegierten Stählen (16) sowie mehreren NE-Legierungen (17) (18) bewährte sich das vereinfachte Ludwik'sche Potenzgesetz (19).

$$k_f = k \cdot \varphi^n \quad [5]$$

Die Festwerte  $k$  und  $n$  (Verfestigungsexponent) hängen vom Werkstoff und von den Prüfbedingungen (Temperatur, Verformungsgeschwindigkeit) ab.

**Fließkurve aus dem Zugversuch**

Für die Auswertung der bei einer bestimmten Verformung abgebrochenen Zugversuche wird Gl. [4] zu

$$k_{tz} = k_z \cdot \varphi_z^{n_z} \quad [6]$$

bzw. zu der im doppeltlogarithmischen Koordinatensystem als Gerade darstellbaren Gl. [7] umgeformt.

$$\lg k_{tz} = \lg k_z + n_z \cdot \lg \ln \frac{L}{L_0} \quad [7]$$

Ihre Lage- und Richtungsparameter  $k_z$  und  $n_z$ , deren Unabhängigkeit vom Verformungsgrad zunächst vorausgesetzt wird, sind durch Ausgleichsrechnung zu finden.

Mit Erreichen von  $\varphi_g$  erschöpft sich aber der mit Gl. [7] auswertbare Bereich der Verformung ( $\varphi_z \leq \varphi_g$ ) bzw. Belastung ( $P \leq P_{max}$ ).

Die in den Abb. 2 a und 2 b eingetragenen Werte für  $\varphi_z$  und  $k_{tz}$  zeigen, daß die genannten Veränderungen einer linearen Fließkurve nicht zuzuordnen sind, wie auch G. Lange (20) feststellte. Die Steigung von Tangenten an eine durch die Meßpunkte gedachte Kurve und somit auch der Verfestigungsexponent nehmen mit stärker werdender Verformung ab. Allerdings vermindert sich diese Abhängigkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt.

**Tabelle 2**

Zusammenstellung der bei Versuchsauswertung verwendeten Formelzeichen

a) Zugversuch			
$L_0$	Anfangsmeßlänge der Probe in mm	$k'_{tz}$	aus $\sigma_B$ und $\varphi_g$ berechnete Formänderungsfestigkeit in $N \cdot mm^{-2}$ ( $F < F_g$ )
$L$	Meßlänge der gereckten Probe nach Entlastung in mm	$\sigma = \frac{P}{F}$	„wahre“ Spannung in $N \cdot mm^{-2}$ ( $F < F_g$ )
$L_g$	Meßlänge zu Beginn der Einschnürung in mm	$\sigma_0 = \frac{P}{F_0}$	auf Anfangsquerschnitt bezogene Spannung in $N \cdot mm^{-2}$
$L'$	theoretische Meßlänge der ohne Einschnürung gedachten Probe ( $L' > L_g$ )	$\sigma_B = \frac{P_{max}}{F_0}$	Zugfestigkeit in $N \cdot mm^{-2}$
$F_0$	Anfangsquerschnitt der Probe in $mm^2$	$r$	Halbmesser des kleinsten Probenquerschnittes in mm ( $F < F_g$ )
$F_r$	Querschnitt der gereckten Probe nach Entlastung in $mm^2$	$\rho$	Krümmungshalbmesser des Einschnürprofils in mm
$F_g$	Querschnitt zu Beginn der Einschnürung in $mm^2$	$k^*_f$	mit $r, \rho$ und $\sigma$ berechnete Formänderungsfestigkeit in $N \cdot mm^{-2}$
$F$	kleinster Querschnitt im eingeschnürten Bereich in $mm^2$	$k_{fc}$	aus $\sigma_B$ und chemischer Zusammensetzung berechnete Formänderungsfestigkeit in $N \cdot mm^{-2}$
$\varphi_z = \ln \frac{L}{L_0}$	Formänderung ( $F_r > F_g$ )	$\delta_x$	Bruchdehnung in %
$\varphi_g = \ln \frac{L_g}{L_0}$	Gleichmaßformänderung ( $F_r = F_g$ )	$\psi_x$	Brucheinschnürung in % $x = 5 \dots L_0 = 5 \cdot d_0$ ; $x = 10 \dots L_0 = 10 \cdot d_0$
$\varphi'_z = \ln \frac{L'}{L_0}$	theoretische Formänderung (siehe $L'$ )		
$\varphi^*_z = \ln \frac{F_0}{F}$	Formänderung der eingeschnürten Probe ( $F < F_g$ )		
$v$	Geschwindigkeit des Querhauptes der Zug-Druck-Prüfmaschine in $mm \cdot s^{-1}$ (auch bei Stauchversuch)	<b>b) Stauchversuch</b>	
$\dot{\varphi}_z = \frac{v}{L}$	Formänderungsgeschwindigkeit in $s^{-1}$	$H_0$	Anfangshöhe der Probe in mm
$P$	für Verformung notwendige Kraft in N (auch bei Stauchversuch)	$H$	Höhe der gestauchten Probe nach Entlastung in mm
$k_{tz} = \frac{P}{F_r}$	Formänderungsfestigkeit in $N \cdot mm^{-2}$	$F_s$	Querschnitt der gestauchten Probe in $mm^2$
$k_z$	Ordinatenabschnitt der Fließkurve in $N \cdot mm^{-2}$	$\varphi_s = \ln \frac{H_0}{H}$	Formänderung
$n_z$	Steigung (Verfestigungsexponent) der Fließkurve	$\dot{\varphi}_s = \frac{v}{H}$	Formänderungsgeschwindigkeit in $s^{-1}$
$k_{fg}$	Formänderungsfestigkeit in $N \cdot mm^{-2}$ bei $F_r = F_g$	$k_{fs} = \frac{P}{F_s}$	Formänderungsfestigkeit in $N \cdot mm^{-2}$
		$k_s$	Ordinatenabschnitt der Fließkurve in $N \cdot mm^{-2}$
		$n_s$	Steigung (Verfestigungsexponent) der Fließkurve

Führt man trotz Nichterfüllung des Ludwik'schen Potenzgesetzes die Ausgleichsrechnung durch, so darf das Ergebnis lediglich als „mittlere“ Fließkurve (Kennwerte in Tabelle 3) für den Bereich  $\sim 0,01 \leq \varphi_z \leq \varphi_0$  betrachtet und nur als Hinweis auf Einfluß von Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung gedeutet werden. Die Fließkurve verläuft umso flacher, je höher der Kohlenstoffgehalt des Stahles ist; die Weichglühung bewirkt bei gleichem Kohlenstoffgehalt eine Verminderung von  $k_{fz}$ ; jedoch eine Zunahme von  $n_z$ .

### Fließkurve aus dem Stauchversuch

Die für den Stauchversuch gültige Fließkurve lautet

$$\lg k_{fs} = \lg k_s + \lg \ln \frac{H_0}{H} \quad [8]$$

Diese ebenfalls in den Abb. 2 a und 2 b dargestellten Fließkurven (Kennwerte in Tabelle 3) beschreiben das Verfestigungsverhalten bis in technisch wichtige Verformungsbereiche. Die Meßpunkte liegen ab  $\varphi_s \sim 0,1$  ohne Tendenz im Abweichen um

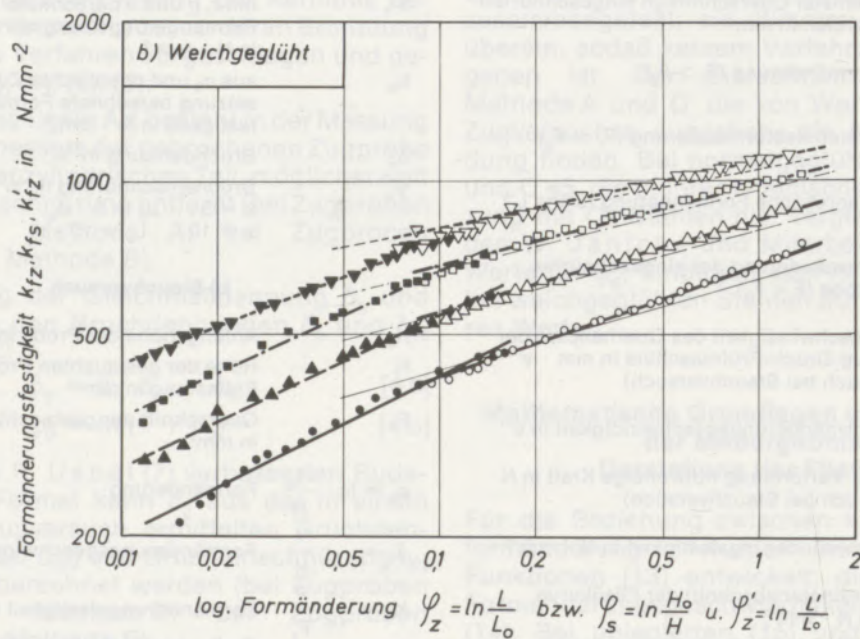
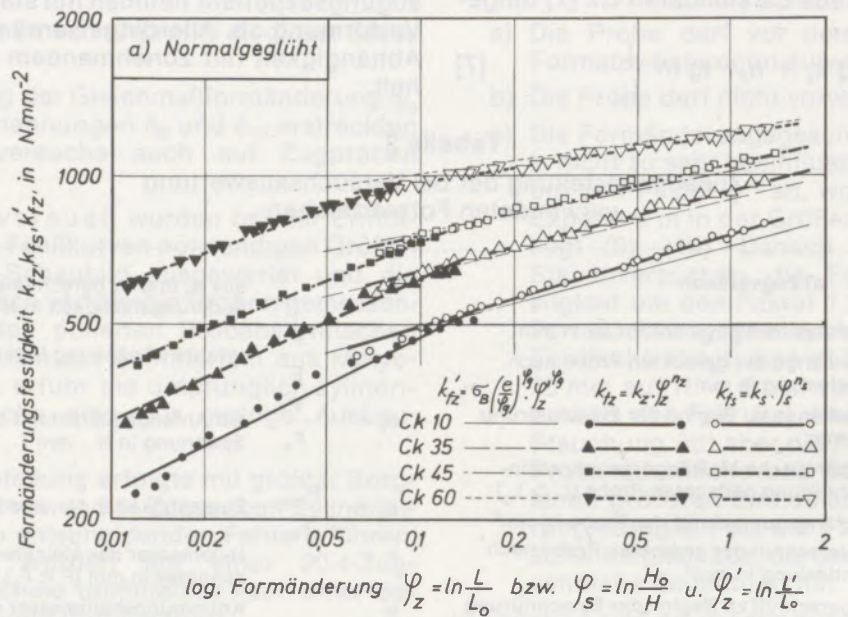


Abb. 2

In Zug- und Stauchversuchen ermittelte sowie aus Gleichmaßformänderung und Zugfestigkeit berechnete Fließkurven für Ck 10, Ck 35, Ck 45 und Ck 60; a) normalgeglüht, b) weichgeglüht

Tabelle 3

Mechanische Werte und Kennwerte der Fließkurven aus Zug- und Stauchversuch

Werkstoff- kurzname	Wärme- behandlung	Mechanische Werte (Mittelwerte aus 10 Proben)						Kennwerte der Fließkurven			
		A 8 × 40 DIN 50125			A 8 × 80 DIN 50125			aus Zugversuch Gl. [8]		aus Stauchversuch Gl. [9]	
		$\sigma_B$ N · mm <sup>-2</sup>	$\delta_5$ %	$\psi_5$ %	$\sigma_B$ N · mm <sup>-2</sup>	$\delta_{10}$ %	$\psi_{10}$ %	$k_z$ N · mm <sup>-2</sup>	$n_z$	$k_s$ N · mm <sup>-2</sup>	$n_s$
Ck 10	ng	455	34,3	73,2	456	26,1	74,2	870	0,291	749	0,170
	wg	390	36,8	79,4	393	27,9	78,4	880	0,327	685	0,212
Ck 35	ng	580	29,1	61,2	577	22,0	62,0	1120	0,274	915	0,146
	wg	508	32,1	66,2	513	23,8	67,3	1122	0,305	840	0,165
Ck 45	ng	699	22,4	56,6	710	18,6	56,7	1320	0,254	1048	0,137
	wg	612	25,8	59,6	618	20,8	59,9	1290	0,290	1005	0,163
Ck 60	ng	917	17,3	38,8	908	13,1	39,1	1691	0,230	1196	0,089
	wg	739	23,1	54,0	738	16,8	53,6	1311	0,239	1060	0,122

die Ausgleichsgeraden, die wieder mit höherem Kohlenstoffgehalt flacher verlaufen. Die Fließkurven der Stähle Ck 10 und Ck 45 decken sich gut mit den Angaben im Schrifttum (15), (16), (21) über die Verfestigung dieser Werkstoffe.

#### Vergleich der Fließkurven aus Zug- und Stauchversuch

Die versuchsmäßige Weiterführung der Fließkurve aus dem Zugversuch über  $\varphi_g$  hinaus ist wegen des mehrachsigen Spannungs- und Verformungszustandes im eingeschnürten Probenteil ohne Berichtigung nicht möglich. Die einfache Extrapolation auf starke Verformungen täuscht, wie die Abb. 2 a und 2 b zeigen, ein viel zu hohes Verfestigungsvermögen vor. Die deshalb durchgeführten Stauchversuche ergeben Werte, die sich jenen des Zugversuches ohne Unstetigkeit anschließen; die Ergebnisse der Zug- und Stauchversuche erweisen sich somit als zwei Teile derselben Fließkurve.

Die im Stauchversuch gewonnene Fließkurve gehorcht dem parabolischen Verlauf nach Gl. [5] bzw. dem linearen Verlauf nach Gl. [8], wenn man kleine Stauchgrade außer Betracht läßt. Die hier ermittelte Formänderungsfestigkeit weicht nämlich merkbar von der Geraden zu kleineren Werten ab und läßt sich gut dem Zugversuch zuordnen.

#### Fließkurve aus mechanischen Werten des Zugversuches

Die bisher gefundenen Zusammenhänge werfen die Frage nach einem Verfahren auf, das die Berechnung der Werte  $n_s$  und  $k_s$  aus den mechanischen Werten des üblichen Zugversuches zuläßt. Wie die folgende Ableitung nachweist, reichen  $\sigma_B$  und  $\varphi_g$  tatsächlich aus, um aus – zumindest theoretisch – einem einzigen Zugversuch die Fließkurve zu errechnen (3), (17), (18), (22), (23), (24).

Unter Verwendung von Gl. [6] und [9] findet man zu Gl. [10], da  $k_r$  die auf den Querschnitt  $F_r$  bezogene Kraft darstellt.

$$\varphi_z = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \frac{F_0}{F_r} \rightarrow \frac{F_r}{F_0} = e^{-\varphi_z} \quad [9]$$

$$\sigma_0 = \frac{P}{F_0} = \frac{P}{F_r} \frac{F_r}{F_0} = k_{tz} \cdot e^{-\varphi_z} = k_z \cdot \varphi_z^{n_z} \cdot e^{-\varphi_z} \quad [10]$$

Die Höchstlast  $P_{\max}$  und  $\varphi_g$  sind dann erreicht, wenn die Tangente an die  $\sigma_0$ - $\varphi_z$ - bzw.  $\sigma_0$ - $\varphi_z$ -Kurve waagrecht verläuft, nämlich im Scheitelpunkt bei

$$\sigma_0(P_{\max}) = \sigma_B = \frac{P_{\max}}{F_0} \quad [11]$$

woraus Gl. [12] folgt.

$$\frac{d\sigma_0}{d\varphi_z} = k_z \cdot e^{-\varphi_z} \cdot n_z \cdot \varphi_z^{n_z-1} - k_z \cdot \varphi_z \cdot e^{-\varphi_z} = 0 \quad [12]$$

Ersetzt man  $\varphi_z$  durch  $\varphi_g$ , so führt Gl. [12] zu Gl. [13], die mit Gl. [10] und [11] für den Höchstlastpunkt Gl. [14] ergibt.

$$n_z = \varphi_g \quad [13]$$

$$\sigma_B = k_z \left( \frac{\varphi_g}{e} \right)^{\varphi_g} \quad [14]$$

Gl. [14] nimmt mit

$$k'_{tz} = k_z \cdot \varphi_z^{-\varphi_g} \quad [15]$$

und nach Umstellung die Form

$$k'_{tz} = \sigma_B \left( \frac{e}{\varphi_g} \right)^{\varphi_g} \cdot \varphi_z^{\varphi_g} \quad [16]$$

an. Mit  $k'_{tz}$  wird auf die Berechnung von  $k_{tz}$  hingewiesen. Wie noch gezeigt werden wird, gilt Gl. [16] nur für größere Formänderungen als  $\varphi_g$ . Diese im



Zugversuch nicht erzielbaren Formänderungen werden durch  $\varphi'_z$  nach Gl. [17] beschrieben, sodaß die Berechnung von  $k'_{tz}$  mit Gl. [18] bzw. [17] erfolgt.

$$\varphi'_z = \ln \frac{L'}{L_0} \quad [17]$$

$$k'_{tz} = \sigma_B \left( \frac{e}{\varphi_g} \right)^{\varphi_g} \cdot \varphi'_z{}^{\varphi_g} \quad [18]$$

$$\lg k'_{tz} = \lg \left[ \sigma_B \cdot \left( \frac{e}{\varphi_g} \right)^{\varphi_g} \right] + \varphi_g \cdot \lg \varphi'_z \quad [19]$$

Nach Gl. [13] müßten der Verfestigungsexponent  $n_z$  und  $\varphi_g$  gleich groß sein; dies entspricht jedoch, wie die Gegenüberstellung von Tabelle 3 und 4 lehrt, keineswegs der Wirklichkeit.  $\varphi_g$  stimmt nämlich wesentlich besser mit dem Verfestigungsexponenten  $n_s$  überein. Der Grund hierfür liegt in der Verwendung des Ludwik'schen Potenzgesetzes, das die Unabhängigkeit des Verfestigungsexponenten von der Formänderung vor-

aussetzt, in Gl. [10] bei der Entwicklung von Gl. [18] bzw. [19].

Demnach bedarf Gl. [13] insoweit einer Berichtigung, als  $\varphi_g$  und Verfestigungsexponent nur dann gleich sind, wenn dieser von der Formänderung unbeeinflusst bleibt, wie dies eben für den Bereich stärkerer Stauchung zutrifft.

Die in den Abb. 2 a und 2 b eingetragenen Fließkurven nach Gl. [19] beschränken sich auf  $\varphi_g$  nach Methode A (Tabelle 4). Mit Ausnahme des Bereiches um  $\varphi \sim 0,1$  liegen diese Fließkurven deutlich oberhalb der im abgebrochenen Zugversuch ermittelten, wofür der zu große Verfestigungsexponent  $n_z$  verantwortlich ist.

Eine deshalb notwendige Berichtigung, die großen Rechenaufwand erfordert, wurde von A. Kriech (25) angegeben. Er stellt dabei die Bedingung, daß die neue Kurve nicht nur durch den Höchstlastpunkt, sondern auch durch einen Punkt, der z. B. durch die 0,2- oder 0,02-Grenze festliegt, verläuft.

Die schon begründete Übereinstimmung von  $\varphi_g$  und  $n_s$  trägt auch dazu bei, daß die Geraden nach

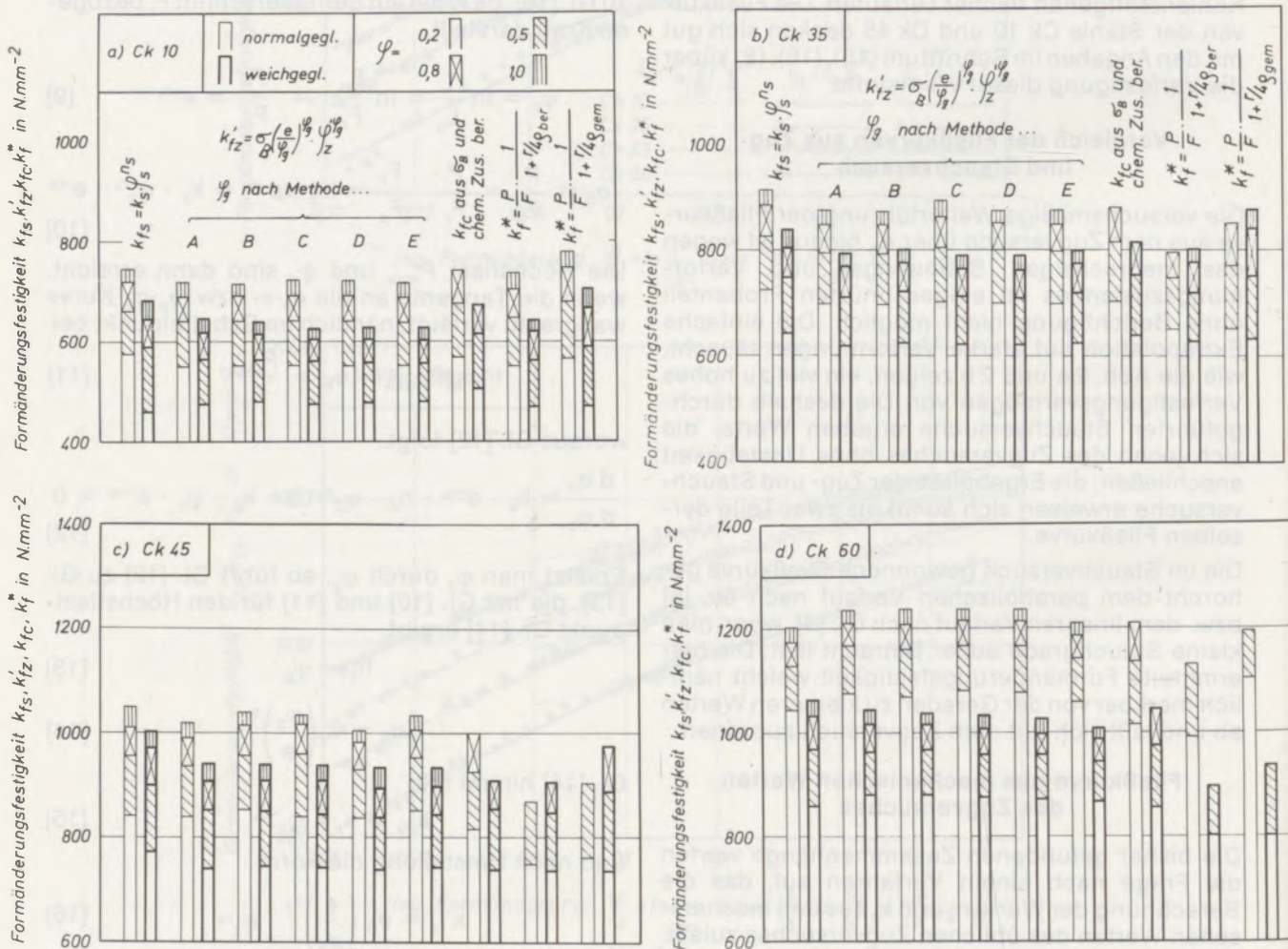


Abb. 3

Vergleich der nach verschiedenen Verfahren ermittelten Formänderungsfestigkeit der normal- und weichgeglühten Stähle Ck 10 (a), Ck 35 (b), Ck 45 (c) und Ck 60 (d)

Tabelle 4

Nach verschiedenen Methoden ermittelte Gleichmaßformänderung  $\varphi_g$  und Wertefür  $\sigma_B \left( \frac{e}{\varphi_g} \right)^{\varphi_g}$  in Gl. [19]

Werkstoff- kurzname	Wärme- behandlung	Gleichmaßformänderung $\varphi_g$ nach Methode					Ordinatenabschnitt $\sigma_B \left( \frac{e}{\varphi_g} \right)^{\varphi_g}$ in Gl. [17 c] mit $\varphi_g$ nach Methode				
		A $L_o=5d_o$	B $L_o=10d_o$	C $\delta_g=2\delta_{10}-\delta_5$	D (Rud.-Gall.) $L_o=5d_o$	E (Rud.-Gall.) $L_o=10d_o$	A	B	C	D	E
Ck 10	ng	0,163	0,159	0,165	0,165	0,160	719	716	722	722	717
	wg	0,188	0,181	0,174	0,175	0,170	644	641	629	630	629
Ck 35	ng	0,138	0,140	0,149	0,140	0,140	875	874	894	879	879
	wg	0,159	0,158	0,155	0,155	0,160	798	803	792	792	799
Ck 45	ng	0,120	0,123	0,128	0,115	0,120	1017	1039	1034	1006	1033
	wg	0,148	0,141	0,147	0,140	0,135	941	938	939	927	927
Ck 60	ng	0,085	0,089	0,085	0,085	0,080	1232	1230	1232	1232	1203
	wg	0,105	0,103	0,099	0,095	0,090	1041	1034	1026	1017	1003

Gl. [8] und [19] im Gebiet stärkerer Verformung weitgehend gleich verlaufen; hier erübrigt sich somit eine Berichtigung. Die für  $\varphi'_z = 0,2, 0,5, 0,8$  und  $1,0$  berechnete  $k'_{tz}$  unterscheidet sich von jener aus der Fließkurve des Stauchversuches nur unerheblich (Abb. 3 a bis 3 d), wobei der Methode für die Bestimmung von  $\varphi_g$  kaum Bedeutung zukommt.

Die Fließkurven stützen sich bei Gl. [8] auf 30 Stauchproben und bei Gl. [19] auf 10 Zugproben je Werkstoff. Die damit ausreichende statistische Sicherheit geht bei Verwendung einer einzigen Zugprobe für die Feststellung der Fließkurve nach G. [19] verloren. Dies kann zu nicht vertretbarer Abweichung von der als richtig vorausgesetzten Fließkurve aus dem Stauchversuch führen. Die mitunter geäußerte Behauptung, für die Festlegung der Fließkurve genüge ein Zugversuch, gilt nicht in vollem Umfang, wie Tabelle 5 für Ck 10 ng nachweist.

#### Berechnung der Formänderungsfestigkeit aus Zugfestigkeit und chemischer Zusammensetzung

R. Jonck (26) und Mitarbeiter (27) gingen der Frage nach der Auswirkung von Legierungselementen auf das Umformverhalten von Kaltfließpreßstählen nach. Sie fanden mit Hilfe der Einflußgrößenrechnung folgende Beziehungen zwischen der Formänderungsfestigkeit einerseits und der Zugfestigkeit und dem Gehalt an gewissen Legierungselementen andererseits.

$$\varphi = 0,2 \dots k_{fc} = 0,87\sigma_B + 12 \text{ Mo} + 5 \text{ Mn} + 3 \text{ Ni} + 8 \sqrt{C} + 6 \text{ Si} + 1,3 \text{ Cr} + 11 \quad [20a]$$

$$\varphi = 0,5 \dots k_{fc} = 0,88\sigma_B + 4 \text{ Mn} + 3 \text{ Ni} + 8 \text{ Si} + 10 \sqrt{C} + 6 \text{ Mo} - 0,8 \text{ Cr} + 21 \quad [20b]$$

$$\varphi = 0,8 \dots k_{fc} = 0,88\sigma_B + 3 \text{ Ni} + 13 \sqrt{C} + 4 \text{ Mn} - 2 \text{ Cr} + 8 \text{ Si} + 2 \text{ Mo} + 26 \quad [20c]$$

Mit diesen Formeln läßt sich, wie aus den Abb. 3 a bis 3 d hervorgeht,  $k_{fc}$  für  $\varphi = 0,2, 0,5$  und  $0,8$  gut bestimmen. Deshalb erübrigen sich Versuche zur Beurteilung des Verfestigungsverhaltens unlegierter und niedriglegierter Stähle oftmals, da Zugfestigkeit und chemische Zusammensetzung meist bekannt sind.

#### Fließkurve nach Beginn der Einschnürung

Mit Überschreiten von  $\varphi_g$  beginnt die Einschnürung, sodaß das übersichtliche Spannungs- und Verformungsverhalten der ursprünglich kreiszylindrischen Probe verlorengeht (22), (28). Trotzdem besteht zwischen der „wahren“ Spannung  $\sigma$  und dem kleinsten Querschnitt  $F$  im eingeschnürten Bereich der einfache Zusammenhang

$$\frac{P}{F} = \sigma = - \frac{\sigma_g}{F_g} \cdot F + 2 \cdot \sigma_g = - \frac{k_{fg}}{F_g} + 2 \cdot k_{fg} \quad [21]$$

Gl. [21] wurde zuerst von F. Körber (29) angegeben, der auf Arbeiten von W. v. Moellendorff und J. Czochralski (30) zurückgriff. L. Gillemot (31) konnte die Gültigkeit von Gl. [21] für die Stähle C 10, C 22 und C 60 (ohne Angabe der Wärmebehandlung) sowie für den vergüteten Stahl C 35 nachweisen.

Nachdem schon A. Krisch und A. Ko-

chendörfer (32) auf die Notwendigkeit eines Vergleiches von Gl. [21] mit Gl. [5] bzw. [9] hingewiesen hatten, wurden unter Verwendung der von Werkstoff und Wärmebehandlung abhängigen Werte für  $F_g$ , Gl. [22 a], und für  $k_{fg}$ , Gl. [22 b], die in Tabelle 6 wiedergegebenen Parameter für die Körber'sche Gleichung [21] berechnet.

$$F_g = F_o \cdot e^{-\varphi_0} \quad [22 a]$$

$$k_{fg} = k_z \cdot \varphi_g^{n_z} \quad [22 b]$$

Wie man den als Beispielen ausgewählten Abb. 4 a bis 4 d entnimmt, streuen die Meßwerte für  $\frac{P}{F}$  nur wenig um die Körber'sche Gerade,

deren Verlauf lediglich aus Gleichmaßformänderung und Gleichmaßformänderungsfestigkeit vorausgesagt wurde.

Da es sich bei der „wahren“ Spannung wegen des mehrachsigen Spannungszustandes nicht um eine mit Gl. [3] zu definierende Formänderungsfestigkeit (33) handelt, treten zwischen  $\sigma$  und  $k_{fs}$  beachtliche Unterschiede auf, die mit abnehmendem Probenquerschnitt größer werden (Abb. 4 a bis 4 d). Auf Grund einer Spannungs- und Verformungsanalyse kommen E. Siebel und S. Schwaigerer (34) zur Beziehung

$$k_f^* = \sigma \frac{1}{1 + \frac{r}{4 \cdot \varrho}} \quad [23]$$

zwischen  $k_f^*$  und  $\sigma$ . Die Anwendbarkeit von Gl. [23] ist an die hinreichend genaue Messung oder Berechnung des Krümmungsradius  $\varrho$  des Einschnürungsprofils im kleinsten Probenquerschnitt gebunden.

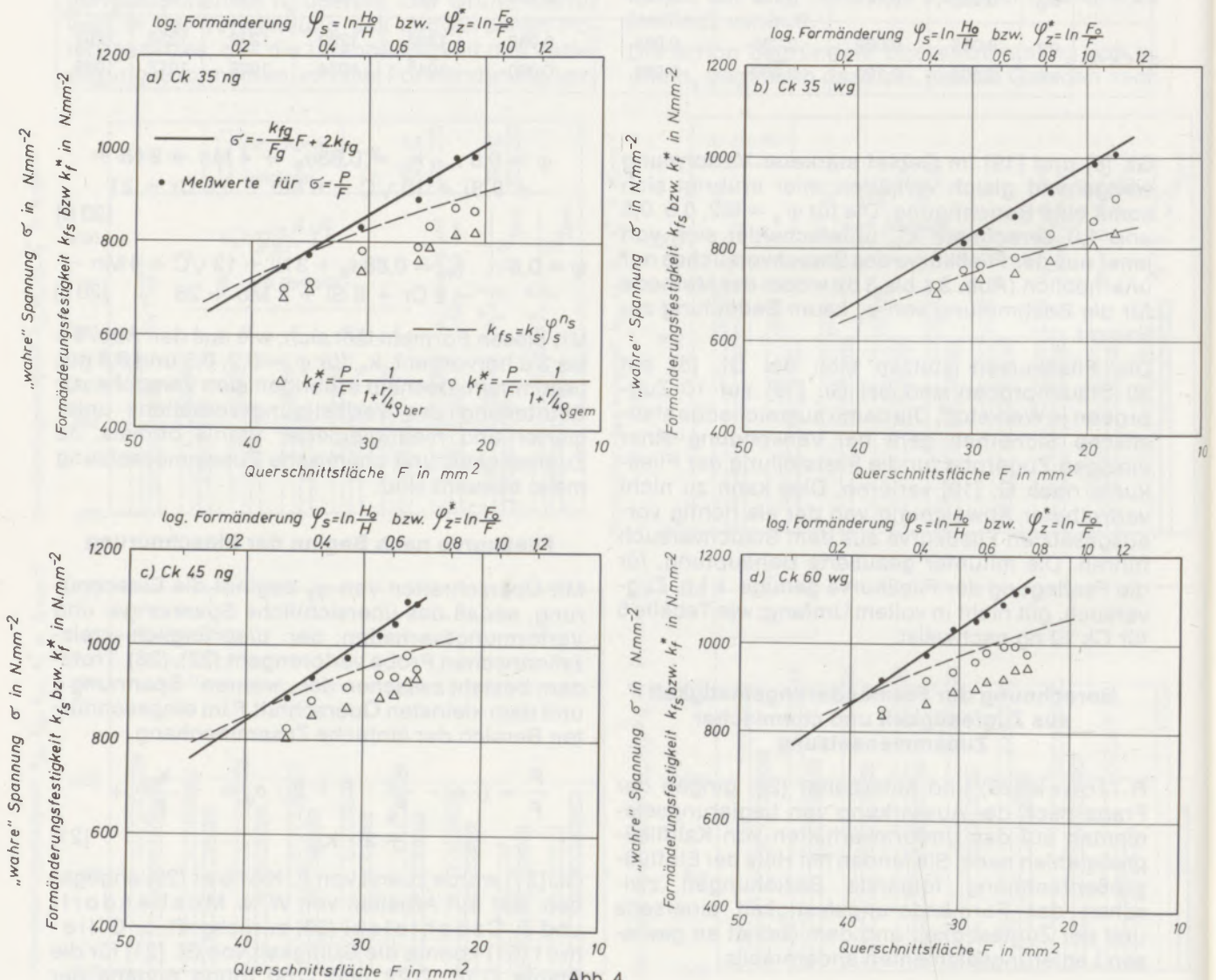


Abb. 4

„Wahre“ Spannung und daraus berechnete Formänderungsfestigkeit für eingeschnürte Zugproben in Vergleich mit der Fließkurve aus dem Stauchversuch;

a) Ck 35 ng, b) Ck 35 wg, c) Ck 45 ng und d) Ck 60 wg

**Tabelle 5**

Zugfestigkeit und Gleichmaßformänderung für 10 Zugproben A 8 × 40 DIN 50125 aus Stahl Ck 10 ng sowie nach Gl. [19] berechnete Formänderungsfestigkeit

Lfd. Nummer der Probe (i)	$\sigma_{Bl}$ N · mm <sup>-2</sup>	$\varphi_{gi}$	$\sigma_{Bl} \left( \frac{e}{\varphi_{gi}} \right)^{\varphi_{gi}}$	$\varphi = 0,2$			$\varphi = 0,5$		
				$(k'_{tz})_i$ N · mm <sup>-2</sup>	Abweichung in % von		$(k'_{tz})_i$ N · mm <sup>-2</sup>	Abweichung in % von	
					$k'_{tz}$	$k'_{ts}$		$k'_{tz}$	$k'_{ts}$
1	450	0,168	721	550	- 0,54	- 3,51	642	± 0	- 3,60
2	456	0,163	721	554	+ 0,18	- 2,81	644	+ 0,31	- 3,30
3	460	0,163	728	560	+ 1,26	- 1,75	650	+ 1,25	- 2,40
4	466	0,159	732	567	+ 2,53	- 0,53	656	+ 2,18	- 1,50
5	459	0,160	722	558	+ 0,90	- 2,11	646	+ 0,62	- 3,00
6	455	0,162	718	553	± 0	- 2,98	642	± 0	- 3,60
7	449	0,163	710	546	- 1,27	- 4,21	634	- 1,25	- 4,80
8	449	0,164	712	547	- 1,08	- 4,04	635	- 1,09	- 4,66
9	445	0,170	709	539	- 2,53	- 5,44	630	- 1,87	- 5,41
10	450	0,164	713	547	- 1,08	- 4,04	636	- 0,93	- 4,50

Die Messung von  $\varrho$  bei den verschieden stark eingeschnürten Proben erfolgte mit einer Radiuslehre und kann daher keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben ( $\varrho_{gem}$ ).

Nach E. El-Magd (20) bzw. P. W. Bridgman (35) ändert sich der Krümmungsradius mit dem Radius r des kleinsten Probenquerschnittes und mit der Formänderung gemäß Gl. [24].

$$\varrho_{ber} = \frac{r}{\sqrt{\varphi_z^* - \varphi_g}} \quad [24]$$

Die Messung liefert durchweg größere Krümmungsradien als die empirische Gl. [24] (Tabelle 6), sodaß sich mit den berechneten Werten  $\varrho_{ber}$  aus Gl. [23] eine jeweils kleinere Formänderungsfestigkeit ergibt.

Die Abb. 4 a bis 4 d, die in ihrer Tendenz für alle untersuchten Stähle gelten, zeigen, daß die Fließ-

kurve aus dem Stauchversuch und die mit Gl. [23] errechnete  $k_f$  in verhältnismäßig gutem Einklang stehen, wenn sich der Vergleich auf die gemessenen Radien beschränkt.

G. Lange (20) wertete bei der Untersuchung von Zugproben aus R St 37-2 und St 60-2 photographische Bilder des Einschnürvorganges. Unter Verwendung der dabei ermittelten Krümmungsradien in Gl. [23] zeigt sich zwischen  $\lg \varphi_z^*$  und  $\lg k_f^*$  eine lineare Abhängigkeit mit sehr kleiner Streuung. Dies geht mit Sicherheit auf die genaue, jedoch aufwendige Bestimmung der Krümmungsradien zurück.

**Schlußfolgerungen**

Für die untersuchten Stähle Ck 10, Ck 35, Ck 45 und Ck 60 zeigt die im Zugversuch ermittelte Fließkurve unterhalb von  $\varphi_g$  einen von der Verfor-

**Tabelle 6**

Werte für  $\frac{k_{fg}}{F_g}$  und  $2 \cdot k_{fg}$  in der Körberschen Gleichung [21] sowie berechnete und gemessene Krümmungsradien (Auswahl)

Werkstoff-kurzname	Wärme-behandlung	$\frac{k_{fg}}{F_g}$ N · mm <sup>-4</sup>	$2 \cdot k_{fg}$ N · mm <sup>-2</sup>	$\varphi_z^* = \ln \frac{F_o}{F}$	Krümmungsradius in mm	
					$\varrho_{ber}$	$\varrho_{gem}$
Ck 10	ng	13,40	1145	0,251	11,93	15
	wg	12,24	1019	0,356	9,25	10
Ck 35	ng	14,87	1203	0,233	11,55	13
	wg	14,93	1281	0,297	10,04	10
Ck 45	ng	17,15	1528	0,226	10,97	12
	wg	17,10	1483	0,254	10,82	13
Ck 60	ng	20,49	1919	0,226	9,52	12
	wg	16,91	1530	0,306	7,66	10

mung abhängigen Verfestigungsexponenten. Die unter Nichtberücksichtigung dieser Abhängigkeit berechnete Ausgleichsgerade stellt daher eine mittlere Fließkurve dar, die nicht über  $\varphi_g$  hinaus extrapoliert werden darf. Bei stärkerer Verformung – hier im Stauchversuch verwirklicht – ist das Ludwik'sche Potenzgesetz erfüllt.

Die auf Grund von Spannung und Verformung sowie unter Verwendung des Ludwik'schen Potenzgesetzes abzuleitende Übereinstimmung von  $\varphi_g$  und  $n_z$  gilt erst dann, wenn der Verfestigungsexponent über weite Verformungsbereiche konstant bleibt. In diesem Falle läßt sich die Fließkurve für technisch wichtige Verformungsgrade aus Zugfestigkeit und Gleichmaßformänderung – also aus dem Zugversuch – in verhältnismäßig guter Näherung berechnen; liegen mehrere Zugproben zugrunde, nimmt die statistische Sicherheit der Verfestigungskennwerte naturgemäß zu. Die Versuche haben bewiesen, daß die Methoden zur

Bestimmung der Gleichmaßformänderung keine entscheidende Rolle spielt. Der übliche Zugversuch stellt somit ein brauchbares Verfahren für die Bestimmung der Fließkurve weit über  $\varphi_g$  hinaus dar.

Für die Ermittlung der Fließkurve mit eingeschnürten Zugproben muß außer Kraft und Fläche im kleinsten Querschnitt noch der Krümmungsradius des Einschnürprofils bekannt sein. Der dafür notwendige Aufwand und die teilweise starke Streuung der Formänderungsfestigkeit rechtfertigen aber kaum die Anwendung dieser Art von Zugversuchen statt der Stauchversuche.

Herrn Professor Dr. rer. nat. H.-P. Stüwe, Direktor des Erich-Schmid-Institutes für Festkörperphysik der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Leoben, sei für die Erörterung der Versuchsergebnisse bestens gedankt.

### Zusammenfassung

Mittels verschieden stark verformter Zug- und Stauchproben aus normal- und weichgeglühten Stählen Ck 10, Ck 35, Ck 45 und Ck 60 wurden Fließkurven ( $k_{tz} = k_z \cdot \varphi_z^{n_z}$  bzw.  $k_{fs} = k_s \cdot \varphi_s^{n_s}$ ) berechnet. Die dafür notwendige Unabhängigkeit des Verfestigungsexponenten von der Verformung konnte erst für Formänderungen ab der Gleichmaßformänderung nachgewiesen werden.

Im Bereich kleiner Formänderungen verläuft die Fließkurve steiler als bei starker Verformung, die nur im Stauchversuch zu verwirklichen war. Der Verfestigungsexponent ist umso größer, je geringer der Kohlenstoffgehalt ist.

Ausgehend von der Spannung-Dehnungs-Kurve wurde die Beziehung  $n_z = \varphi_g$  abgeleitet, die jedoch nur gilt, wenn  $n_z$  nicht von der Verformung abhängt. Deshalb wurde die Gleichung  $n_s = \varphi_g$ , die versuchsmäßig gut belegt werden konnte, bei der Berechnung der Formänderungsfestigkeit aus Zugfestigkeit und Gleichmaßdehnung verwendet; die so gefundene Fließkurve stimmt mit jener aus dem Stauchversuch gut überein. Die Ermittlung der Gleichmaßformänderung erfolgte

durch Messung des zylindrischen Teils der gebrochenen Zugproben, mit der Gleichung  $\delta_g = 2 \cdot \delta_{10} - \delta_5$  und mit der verbesserten Rudeloff-Gallik-Formel.

Außerdem wurden Zugproben in das Gebiet der Einschnürung gedehnt und hierauf die dabei aufgetretene „wahre“ Spannung unter Berücksichtigung von Krümmungs- und Probenhalbmesser im kleinsten Querschnitt auf die Formänderungsfestigkeit umgerechnet. Die so gewonnenen Werte weisen eine befriedigende Übereinstimmung mit aus der Fließkurve des Stauchversuches berechneten Formänderungsfestigkeiten auf.

Die Gegenüberstellung der auf den Stauchversuch zurückgehenden und der aus Werten des wesentlich einfacheren Zugversuches errechneten Formänderungsfestigkeit zeigte, daß der Zugversuch den Stauchversuch für die Festlegung der Fließkurve in technisch wichtigen Verformungsbereichen bei den hier untersuchten Stählen ersetzen kann.

### Summary

By means of dissimilar heavy deformed tensile and compression test specimens of normalized and spheroidized steels Ck10, Ck35, Ck45 and Ck60 yield curves ( $k_{tz} = k_z \cdot \varphi_z^{n_z}$  respectively  $k_{fs} = k_s \cdot \varphi_s^{n_s}$ ) have been calculated. The hereto necessary independence of the hardening exponent from the deformation could be only proved for deformations starting with tensile deformation before reduction of area.

In the range of minor deformations the yield curve runs steeper than at heavy deformation which could be only realized in the cold compression

test. The work hardening is the more pronounced the lower the carbon content.

Starting from the stress-strain curve the relation  $n_z = \varphi_g$  has been derived which however is only valid, if  $n_z$  is independent of deformation. Therefore the equation  $n_s = \varphi_g$ , which could be well verified by trial, has been used for yield stress calculation from tensile strength and tensile elongation before reduction of area. The hereby found yield curve corresponds well with the one from the cold compression test. The determination of tensile deformation before reduction of area has

been effected by measuring of the cylindrical part of fractured tensile test specimens using the equation  $\delta_g = 2 \cdot \delta_{10} - \delta_5$  and with the improved formula of Rudeloff-Gallik.

Moreover tensile test specimens have been elongated up to the area of reduction and afterwards the occurring "true" stress with regard to curvature radius and test specimen radius of minimum cross section converted to yield stress. Data obtained in such a way show a satisfying correlation

with yield stresses calculated from the yield curve of the cold compression test.

The comparison of the yield stress either obtained by cold compression test or from data determined by the substantially more simple tensile test shows, that the tensile test can replace the cold compression test for the establishment of the yield curve in technically important deformation areas at the above examined steels.

### Résumé

Au moyen d'éprouvettes fortement déformées par essais de traction et d'écrasement, en aciers Ck 10, Ck 35, Ck 45 et Ck 60, ayant subi des recuits de normalisation et d'adoucissement, on a calculé des courbes de déformation plastique ( $k_{rz} = k_z \cdot \varphi_z^{n_z}$  ou  $k_{rs} = k_s \cdot \varphi_s^{n_s}$ ). L'indépendance entre l'exposant de renforcement et la déformation, nécessaire à cet effet, a pu être démontrée pour les déformations à partir de la déformation avant striction.

Dans le domaine des petites déformations, la courbe de déformation plastique est plus raide que dans le cas d'une forte déformation, qui n'a pu être réalisée qu'avec l'essai d'écrasement. La consolidation est d'autant plus forte que la teneur en carbone est faible.

On a calculé, à partir du diagramme effort-déformation, la relation  $n_z = \varphi_g$ , qui n'est cependant valable que si  $n_z$  est indépendant de la déformation. On a donc utilisé l'expression  $n_s = \varphi_g$ , qui a pu être convenablement confirmée par les essais, pour le calcul de la résistance à la déformation à partir de la résistance à la traction et de l'allongement avant striction; la courbe de déformation

plastique ainsi déterminée est en bonne corrélation avec celle résultant de l'essai d'écrasement. La détermination de la déformation avant striction a été effectuée en mesurant la partie cylindrique des éprouvettes rompues de l'essai de traction, au moyen de l'expression  $\delta_g = 2 \cdot \delta_{10} - \delta_5$  et de la formule de Rudeloff-Gallik rectifiée.

De plus, les essais de traction ont été étendus au domaine de la striction, et la tension „vraie“ ainsi obtenue a été recalculée en résistance à la déformation, compte tenu de la courbure et du rayon de l'éprouvette dans sa section la plus faible. Les résultats sont en bonne corrélation avec la résistance à la déformation calculée à partir de la courbe de déformation plastique résultant de l'essai d'écrasement.

La comparaison de la résistance à la déformation obtenue à partir de l'essai d'écrasement et de l'essai de traction, qui est beaucoup plus simple, a montré que l'essai de traction peut remplacer l'essai d'écrasement pour la détermination de la courbe de déformation plastique, dans l'intervalle de déformation des aciers étudiés important pour les applications techniques.

### Literaturverzeichnis

- Heil, H.-P., u. A. Lienhart: Draht-Welt 56 (1970), S. 205-213.
- El-Magd, E.: Materialprüf. 15 (1973), S. 90-95.
- Reihle, M.: Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961), S. 331-336.
- Kubik, F., u. H. Lackner: Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 117 (1972), S. 258-265.
- Malmberg, G.: Jernkont. Ann. 138 (1954), S. 39-52.
- Rimrott, F.: Materialprüf. 9 (1967), S. 85-89.
- Kuntze, W., F. Uebel u. F. Gentner: Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1936), S. 509-523.
- El-Magd, E.: Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974), S. 83-89.
- Stüwe, H.-P.: Z. Metallkunde 61 (1970), S. 180.
- Stüwe, H.-P., u. H.-O. Asbeck: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 125-130.
- Jäniche, W., E. Stolte u. J. Kügler: Techn. Mitt. Krupp Forsch.-Ber. 23 (1965), S. 117-144.
- Wittwer, H. J.: Materialprüf. 15 (1973), S. 1-10.
- Swift, H. W.: J. Mech. Phys. Solids 1 (1952/53), S. 1-18.
- Troost, A., u. E. El-Magd: Metall 27 (1973), S. 335-339.
- Müller, H. G., u. W. Huber: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 1005-1009.
- Straßburger, C., u. G. Robiller: Stahl u. Eisen 93 (1973), S. 1164-1170.
- Panknin, W., u. G. S. A. Shawki: Z. Metallkunde 52 (1961), S. 455-460.
- Pysz, G., Neue Hütte 13 (1968), S. 240-247.
- Ludwik, P.: Elemente der technologischen Mechanik, Berlin, 1909.
- Lange, G.: Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974), S. 809-812.
- Heil, H.-P., u. A. Lienhart: Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974), S. 91-98.
- Heye, W., u. H. P. Sattler: Materialprüf. 13 (1971), S. 273-275.
- Hollomon, J. H.: Trans. AIME, Iron Steel Div. 162 (1945), S. 268-290.
- Fusfeld, H. J.: J. appl. Phys. 20 (1949), S. 1052-1055.
- Krisch, A.: Arch. Eisenhüttenwes. 24 (1953), S. 401-405.
- Jonck, R.: Z. wirtsch. Fertg. 69 (1974), S. 525-532.
- Jonck, R., E. Just u. D. Wicke: Z. wirtsch. Fertg. 69 (1974), S. 419-424.
- Stüwe, H.-P.: Z. Metallkunde 56 (1965), S. 633-642.
- Körber, F.: Stahl u. Eisen 42 (1922), S. 365-370.
- Moellendorff, W. v., u. J. Czochralski: VDI-Z. 57 (1913), S. 1017-1020.
- Gillemot, L.: Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 591-598.
- Krisch, A., u. A. Kochendörfer: Erörterung zu 14.
- Stüwe, H.-P.: In: Grundlagen des Festigkeits- und Bruchverhaltens. Hrg. v. W. Dahl: Düsseldorf (1974), S. 34-39.
- Siebel, E., u. S. Schwaigerer: Arch. Eisenhüttenwes. 19 (1948), S. 145-152.
- Bridgman, P. W.: Trans. ASM 32 (1944), S. 553-574.

DK 666.78 : 620.193.93 : 666.762.4.018

# Erweiterter Tiegelverschlackungstest unter Einbeziehung von Trennfugen und Vergleich mit Ergebnissen eines Rotorverschlackungsversuches

A. Starzacher, Radenthein

Beschreibung einer modifizierten Verschlackungsmethode nach DIN 51069 unter Einbeziehung von Fugen. Verwendung zusammengesetzter Tiegel, dadurch auch Normalsteine verwendbar. Universelle Anwendbarkeit auch auf nichtbasische Produkte. Trennfugen beeinflussen das Verschlackungsverhalten kaum. Der Temperaturgradient steuert im wesentlichen die Infiltration. Beschreibung eines Rotorverschlackungsversuches. Vergleichende Versuche ergaben im Rotor keine wesentlich über das modifizierte Tiegelverfahren hinausgehende Aussagen. Fugenverschleiß aus der Praxis ist für basische Steine im Versuch praktisch nicht reproduzierbar.

Description of a modified slag test according to DIN 51069 under inclusion of joints. Use of assembled crucibles, thus also standard bricks are suitable. Universal applicability for non-basic products as well. Separation joints hardly influence the slagging behaviour. Essentially the temperature gradient controls infiltration. Description of a rotary slag furnace. Comparative tests in the rotary furnace showed no results which would substantially exceed the ones from the modified crucible test. Actual wear of joints under operating conditions can practically not be reproduced for basic bricks under testing conditions.

Description d'une méthode de scorification modifiée, basée sur la norme DIN 51069 et tenant compte des joints. Utilisation de creusets assemblés, ce qui permet d'employer également des briques normales. Validité universelle de la méthode, s'étendant également aux réfractaires non basiques. Les joints agissent à peine sur la scorification. L'infiltration est principalement déterminée par le gradient thermique. Description de la scorification dans un four Rotor. Des essais comparatifs n'ont pas donné de résultats présentant des écarts sensibles entre le four Rotor et la méthode du creuset modifiée. La corrosion des joints observée dans la pratique, n'est pratiquement pas reproductible dans un essai, dans le cas de réfractaires basiques.

## 1. Einleitung

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift ein Verschlackungsverfahren beschrieben, das sich an DIN 51069 anlehnt, jedoch einige der Hauptnachteile dieser Methode zu vermeiden versucht, ohne daß die leichte Durchführbarkeit darunter wesentlich beeinträchtigt wird (1). Die problemlose und leichte Durchführbarkeit ist nach wie vor der Grund für die große Verbreitung des DIN-Verfahrens, obwohl von vielen Seiten größte Bedenken gegen diese Art der Durchführung bestehen. Auch im deutschen Normenausschuß trägt man dieser Problematik insofern Rechnung, als in der überarbeiteten DIN 1069, jetzt mit DIN 51069 bezeichnet, in der Erläuterung ausführlich Stellung bezogen wird, und zwar derart, daß die überarbeitete Norm nur als Übergangslösung bis zur Entwicklung eines mehr entsprechenden neuen Verfahrens zu betrachten ist.

Es besteht aber kein Zweifel, daß diese Übergangslösung noch sehr lang bestehen bleiben wird, da sich derzeit kein einziges Verfahren anbietet, welches einigermaßen unbestritten erscheint. Über derzeit laufende Vergleichsversuche im Rahmen des Unterausschusses für feuerfeste Stoffe des VDEh, die letztlich zur Auffindung eines normungswürdigen Verfahrens dienen sollen, wird sicher zu gegebener Zeit berichtet werden. Im folgenden wird über die in dieser Zeitschrift schon vorgestellte Methode berichtet. Wie zahlreiche inzwischen durchgeführte Versuche zeigten, hat sie sich durchaus bewährt und erscheint über das bisher beschriebene Ausmaß hinaus noch erweiterungsfähig. Die Erweiterung

ist durch Einbeziehung der Möglichkeit auch normalformatige Steine prüfen zu können gegeben, was im Sinne einer Versuchsvereinfachung sehr wichtig erscheint, denn Normalsteine stehen praktisch immer zur Verfügung, andere Formate werden von Forschungslabors, die mit keiner Steinproduktion in Verbindung stehen, schwieriger zu beschaffen sein. Daß mit der Verwendung von Tiegeln, die aus Normalsteinen bzw. Teilen davon zusammengesetzt sind, praktisch keine Nachteile verbunden sind, soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sowie um den Zusammenhang der zu vergleichenden Steine zu betonen und um Irrtümer bei der Bildzuordnung zu vermeiden, sind die einzelnen Steine durchlaufend mit A-S (basisch) bezeichnet bzw. mit I-VIII (nichtbasisch) durchnummeriert. Dabei war es nicht zu vermeiden, daß teilweise gleiche Steintypen mit verschiedenen Buchstaben bezeichnet werden. Ein Irrtum ist dabei insofern auszuschließen, als in den jeweiligen Kapiteln die Steinart sowohl im Text als auch in der Bildunterschrift angeführt ist. Um Platz zu sparen, sind von den verschiedenen Steinen jeweils nur die wichtigen oberen Tiegelhälften abgebildet, die wesentliche Details zeigen. Die Tiegelhöhe betrug in fast allen Fällen 230 mm, nur wenn mit einem normalen Stein das Auslangen gefunden werden mußte (siehe Abb. 23), betrug die Tiegelhöhe 110 mm.

## 2. Erweiterter Verschlackungs-Spallingtest

Da die Verschlackungsmethode durchgeführt an großen Tiegeln im Temperaturgefälle bereits aus-

fürhlich beschrieben wurde, genügt es, einen kurzen Abriß über die gesamte Entwicklung des Verfahrens zu geben. Begonnen wurde mit einem Tiegel, der im Prinzip die Form eines normalen Verschlackungstiegels aufweist, jedoch anstelle der Höhe von 65 mm eine solche von 230 mm aufwies (1). Anstatt diesen Tiegel homogen zu erhitzen, wie dies in DIN 51069 vorgeschrieben wird, erfolgt der Einbau in einem entsprechend tiefen Ofenboden, woraus das für die Praxis außerordentlich wichtige Temperaturgefälle im Tiegel resultiert. Die Tiegel werden bereits mit Schlacke gefüllt in den kalten Ofen eingebaut und die Schlacke hat schon während des Aufheizens Gelegenheit, mit dem Stein zu reagieren. Das Nachfüllen der Schlacke erfolgt individuell je nach Aufnahmefähigkeit der Tiegel. Erreicht man durch das Nachfüllen keinen quasi stationären Zustand, so muß allerdings getrachtet werden, die nachzufüllenden Mengen in den Tiegeln ungefähr gleichzuhalten.

Als nachteilig erwies sich dabei die Tatsache, daß der Bodenrand der zylinderförmigen Ausnehmung für die Schlacke häufig den Ausgangspunkt von Rissen darstellt, die lediglich durch die Tiegellochform bedingt sind und die bei der Beurteilung des Verschlackungsverhaltens insbesondere dann stören, wenn die Verschlackung mit einem Temperaturwechsel gekoppelt wird. Deshalb wurde die Form des Tiegelloches geändert. Zur Vermeidung einer bevorzugten Rißbildung an den Kanten wurde die Tiegelausnehmung in Form einer Kugelkalotte ausgebildet. Dies ist mit einem Diamantsägeblatt geeigneten Durchmessers leicht zu bewerkstelligen. Der Einbau der Tiegel erfolgt im Ofenboden, wodurch ein Temperaturgefälle gewährleistet ist. Falls gewünscht, können die Tiegel auch einem Temperaturwechsel ausgesetzt werden, hervorgerufen durch Anblasen mittels kalter Preßluft. Durch diese Versuchsmethodik ist eine weitgehende Annäherung der Verhältnisse an die Praxis gegeben. Als Versuchsaggregat wird ein ölbeheizter Ofen herangezogen, der Ofenraumtemperaturen bis zu 1900°C erlaubt, wodurch fast jede in der Praxis übliche Temperatur erreicht und auch überschritten werden kann.

Die Ofentype ist aber für den Versuch selbst nicht relevant, es besteht kein Grund, nicht auch einen elektrisch oder einen gasbeheizten Ofen für die Versuche zu verwenden, sofern dieser nur einen entsprechend dicken Boden mit einer geeigneten Ausnehmung für den Tiegel aufweist. Die Zeitdauer wurde in Übereinstimmung mit dem DIN-Verfahren mit vier Stunden festgelegt. In den allermeisten Fällen genügt diese Zeit für die Ausbildung der charakteristischen Verschleißmerkmale. Es ist insbesondere für Prüflabors, die nicht einer Firma angehören, welche feuerfeste Produkte erzeugt, schwierig, die für die Prüfung notwendigen Steinproben mit den Abmessungen 115 × 115 × 230 mm zu beschaffen.

Dies war vorerst das Argument, versuchsweise anstelle ganzer Tiegel solche zu nehmen, die aus

zwei oder drei Teilen bestehen und mittels Blechbänder zusammengehalten als Prüfkörper in den Ofen eingebaut werden. Damit die Einzelteile der Tiegel beim Versuch genügend fest aneinander gepreßt bleiben und auch während der verschiedenen Manipulationen nicht verrutschen, empfiehlt es sich, zum Binden der Teile eine kleine Spannvorrichtung zu verwenden, wie sie auch zum Binden von Kisten und Paketen Verwendung findet. Während des Versuches kann es wohl zum Verzndern des feuerseitig gespannten Bandes kommen, jedoch hält dann das kaltseitig gespannte Band die Teile noch genügend fest zusammen bzw. es kommt überhaupt am heißen Ende zu einem Verfritten der Tiegelteile, zu einem quasi monolithischen Block. Zwei Möglichkeiten des Zusammenfügens wurden studiert und diese werden anhand von Beispielen demonstriert. Vor allem erschien es wichtig zu wissen, welchen Einfluß die Fugen auf das Verschlackungsverhalten ausüben.

### 3. Einfluß von Fugen auf das Verschlackungsverhalten

In systematischer Verfolgung des Einflusses von Fugen auf die Verschlackung wurden mehrere Versuche durchgeführt, um einerseits zu klären, wie sich Tiegel mit Fugen im Vergleich zu solchen ohne Fugen verhalten, und andererseits um festzustellen, welche Anordnung von Fugen vorzuziehen ist.

Im wesentlichen bieten sich hierfür zwei Möglichkeiten an:

Erstens eine Trennfuge in der Mitte, wobei der Tiegel aus zwei Teilen zusammengesetzt wird. Dies hat den Vorteil von nur einer den Verschlackungsverlauf eventuell störenden Fuge, die sich dann allerdings an der tiefsten Stelle des Tiegelloches befindet. Die zweite Möglichkeit besteht darin, den Tiegel aus drei Teilen zusammensetzen, und zwar in der Art, daß in der Mitte ein Normalstein mit zwei seitlichen Plättchen entsprechender Dicke verwendet wird. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, im Verschlackungszentrum einen verhältnismäßig großen von Fugen ungestörten Bereich zu haben, in dem weitgehend ähnliche Verhältnisse herrschen wie in einem ganzen Tiegel. In diesem Fall sind jedoch statt einer Fuge deren zwei vorhanden.

#### 3.1. Verhalten von Tiegeln mit einer Mittelfuge

Im folgenden wird das Verschlackungsverhalten von ganzen Tiegeln demjenigen von Tiegeln mit einer Trennfuge in der Mitte anhand eines Beispiels gegenübergestellt. Es handelt sich um eine Simultansinterqualität mit 22% Chromoxidgehalt, geprüft mit SM-Ofenschlacke bei 1650°C. Dabei ist unschwer zu erkennen, daß die Trennfugen die Infiltration praktisch nicht beeinflussen (Abb. 1). Es ist nur ein ganz minimal bevorzugtes Vordringen der Schlacke längs der Trennfuge zu beob-



achten. Die Infiltration wird weder durch die Trennfugen noch durch die Krümmung des Tiegelbodens merklich beeinflusst. Der wesentlichste Faktor ist das Temperaturgefälle im Stein.

Dabei ergeben sich in den Tiegeln Ebenen gleicher Temperatur, die annähernd parallel zur Tiegeloberfläche verlaufen. Offensichtlich sind die Kapillarwirkungen der Steinmatrix wesentlich größer als etwaige Einflüsse der Fugen. Bei Vorliegen einer hinreichend niedrigviskosen Schlacke wird diese von den noch relativ porösen Steinen wie von einem Schwamm ohne Rücksicht auf etwaig vorhandene Fugen abgesaugt.

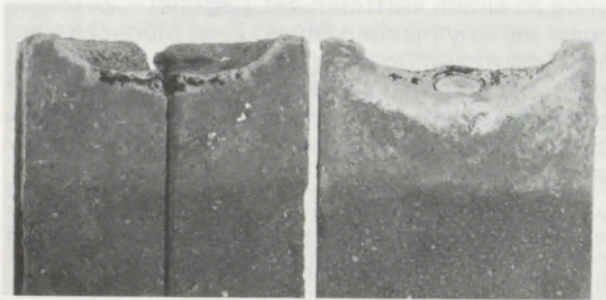


Abb. 1

Tiegel aus Simultansinter, verschlackt mit SM-Ofenschlacke 4 h 1650°C. Vergleich ganzer Tiegel – geteilter Tiegel

### 3.2. Verhalten von Tiegeln mit zwei Fugen

Für die Vorversuche unter Verwendung von Tiegeln mit zwei Trennfugen wurde wiederum dieselbe Schlacke herangezogen. Zwei Beispiele von verschlackten Tiegeln sind in den Abb. 2 und 3 gezeigt. In Abb. 2 sind Simultansintersteintiegel aus silikatarmem Material ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  22%) mit und ohne Fugen gegenübergestellt, die unter den üblichen Bedingungen, das heißt Verwendung von SM-Ofenschlacke, 1650°C und vier Stunden Einwirkdauer geprüft wurden. Einen konventionellen Chrommagnetstein mit 23%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zeigt die Abb. 3. Die in diesem Fall im geschnittenen Tiegel auf der einen Seite erkennbare verstärkte Infiltration steht mit den Trennfugen nicht im Zusam-

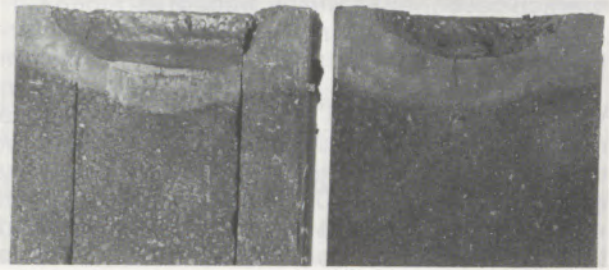


Abb. 2

Tiegel aus Spezialsimultansinter, verschlackt mit SM-Ofenschlacke 4 h 1650°C. Vergleich ganzer Tiegel – zweifach geteilter Tiegel

menhang, sondern war durch ein teilweises seitliches Überfließen der Schlacke bedingt. Ganz deutlich ist die intensive Wechselwirkung zwischen der Schlacke und dem konventionellen Chrommagnetstein zu entnehmen, die wesentlich stärker ist als im Falle des Simultansintersteines. Im Tiegelloch ist die stark korrodierende Wirkung der Schlacke ersichtlich, des weiteren das burstingartige Treiben der Tiegeloberseite. Diese Kennzeichen sind ausnahmslos in beiden Tiegeln erkennbar. Durch die starken Wechselwirkungen zwischen den Tiegeln und der Schlacke erfolgte im oberen Bereich praktisch eine Texturauslöschung, wodurch auch der zusammengesetzte Tiegel einen nahezu monolithischen Charakter annimmt und die ursprünglich vorhandenen Fugen im oberen Teil vollkommen verschwinden. Ähnliches gilt auch für einen Chromitstein, wo die Oberteile des Tiegels vollkommen zusammengewachsen sind (Abb. 4). Im nächsten Bild (Abb. 5) ist das Verhalten von zusammengesetzten Tiegeln bei geringen Eindringtiefen demonstriert. Auf einen Fe-armen reinen Magnetstein wirkte Mischerschlacke ein (vier Stunden 1400°C), woraus nur ein ganz geringfügiges Eindringen der Schlacke resultierte. Die Infiltrationstiefe betrug nur ca. 5 bis 8 mm. In unmittelbarer Umgebung der Trennfugen ist eine verstärkte 8 bis 12 mm tiefe Infiltration zu erkennen. Ca. 5 mm seitlich der Trennfuge ist das Verhalten des zu-

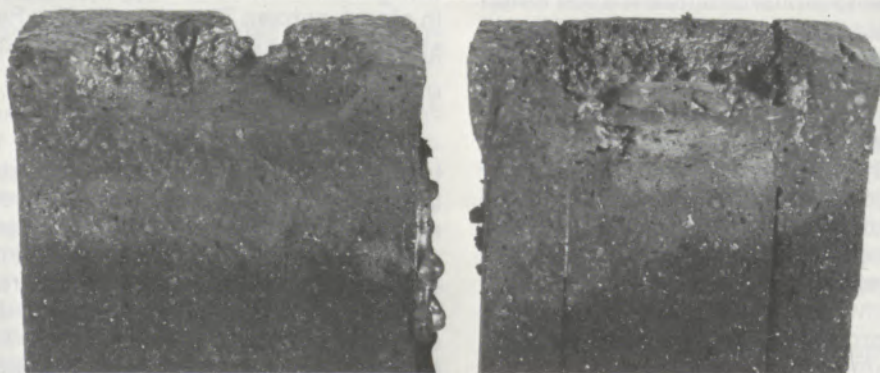


Abb. 3

Wie Abb. 2, jedoch konventioneller Chrommagnet

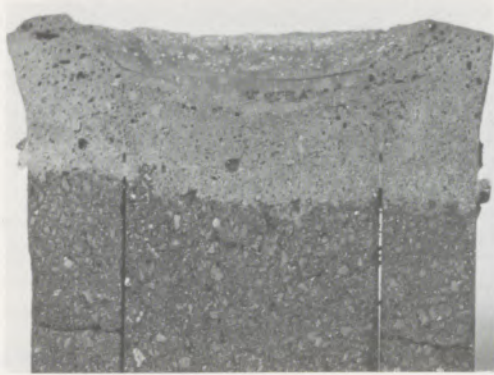


Abb. 4  
Chromitstiegel, Schlacke aus Flash Smelter  
( $\text{SiO}_2$  28%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  68%,  $\text{SO}_3$  4%), 4 h 1450 °C

sammengesetzten Tiegels wieder vollkommen dem des ganzen Tiegels entsprechend. Im ganzen Tiegel ist zusätzlich noch ein Vordringen der Schlacke längs zweier seitlicher offensichtlich aufgrund von Temperaturwechselbeanspruchung entstandener Risse zu beobachten.

Im Prinzip wäre es bei der gewählten Anordnung mit zwei Trennfugen möglich, die Tiegel nicht normal, sondern den mittleren Stein parallel zu den Trennfugen durchzuschneiden, sodaß man von vornherein an der Querschnittfläche gar nicht erkennen könnte, ob es sich um einen ganzen oder einen zusammengesetzten Tiegel handelt. In den folgenden Abb. 6 und 7 sind drei Querschnitte von drei unter identischen Bedingungen verschlackten Tiegeln gezeigt. Zwei davon sind aus drei Teilen zusammengesetzt. Der dritte Tiegel besteht aus einem Stück. Die Infiltrationen stimmen in allen drei Fällen überein, auch wenn Schlacken unterschiedlicher Viskosität Verwendung finden. Die Schnittrichtungen sind in einer Skizze (zu Abb. 6) angedeutet. Im Falle des Parallelschnittes, gezeigt im Bild rechts, ist kein Unterschied gegenüber dem ganzen Tiegel zu erkennen. Falls durch Hinzufügen von 10% Flußspat zur Schlacke die Infiltrationswirkung erhöht wird, resultieren an allen drei Tiegelarten erhöhte Eindringtiefen, die jedoch wiederum absolut ver-

gleichbar sind und mit der Anordnung der Fugen oder der Art, wie die Tiegel auseinandergeschnitten werden, nicht zusammenhängen.

Im Zusammenhang mit dem gebotenen Bildmaterial bedarf es keiner Betonung, daß es sich nur um einige ausgewählte Beispiele handelt, die das Wesentliche zeigen sollen. Die getroffenen Aussagen gelten selbstverständlich auch noch für die zahlreichen anderen Tiegel, die in weiteren Versuchsreihen geprüft wurden. Aus Gründen der Platzersparnis wird jeweils nur ein Ausschnitt mit der oberen Tiegelhälfte gezeigt.

Prinzipiell wäre es gleichgültig, ob nun Tiegel mit einer oder mit zwei Trennfugen eingesetzt werden. Im Verlaufe der Versuche erwies es sich doch als zweckmäßiger, in der Mitte den Normalstein zu verwenden. Dadurch ergibt sich ein relativ großer Bereich, in dem die Verschlackung ohne Beeinflussung durch Fugen erfolgt. Die seitlichen Trennfugen geben dann eine zusätzliche Aussage. Wie bereits gezeigt und wie es auch noch im folgenden demonstriert wird, sind die Fugen in sehr vielen Fällen zu vernachlässigen. Im nächsten Kapitel soll auf die Auswirkungen der Fugenbreite näher eingegangen werden.

### 3.3. Fugenbreite und Verschlackungsverhalten

Die Frage, ob und welche Rolle die Breite der Fugen spielt, wurde in einer eigenen kleinen Versuchsreihe geprüft. Hierzu wurden Tiegel so zusammengesetzt, daß 1-mm- und 2-mm-Fugen entstanden. Beim Zusammensetzen der Einzelteile wurden entsprechende Bleche am kalten Steinende mit 1 mm und 2 mm Stärke beigelegt. Geprüft wurden vier in ihrer Zusammensetzung sehr verschiedene Steinqualitäten. Es waren dies ein Fe-armer reiner Magnesitstein A, ein Simultansinterstein mit 22%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  B, ein Fe-reicher Magnesitstein C sowie ein Chromitstein mit 48%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  D. Das Aussehen der unter identischen Versuchsbedingungen bei 1650 °C verschlackten Tiegel ist in den Abb. 8 und 9 gezeigt. In Abb. 8 mit den 1-mm-Fugen ergibt sich das schon beschriebene Verhalten mit dem Fehlen der Bevorzugung

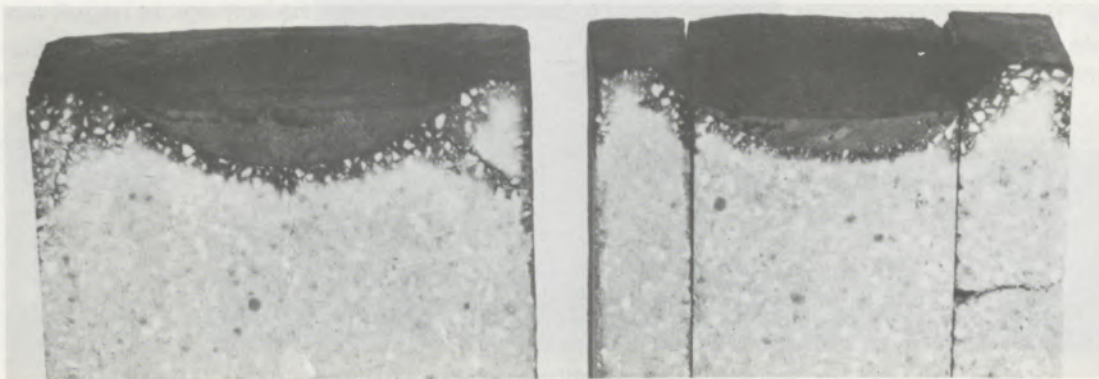


Abb. 5

Vergleich ganzer Tiegel – zusammengesetzter Tiegel. Fe-armer Magnesit, Mischerschlacke ( $\text{SiO}_2$  35%,  $\text{CaO}$  32%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25%)

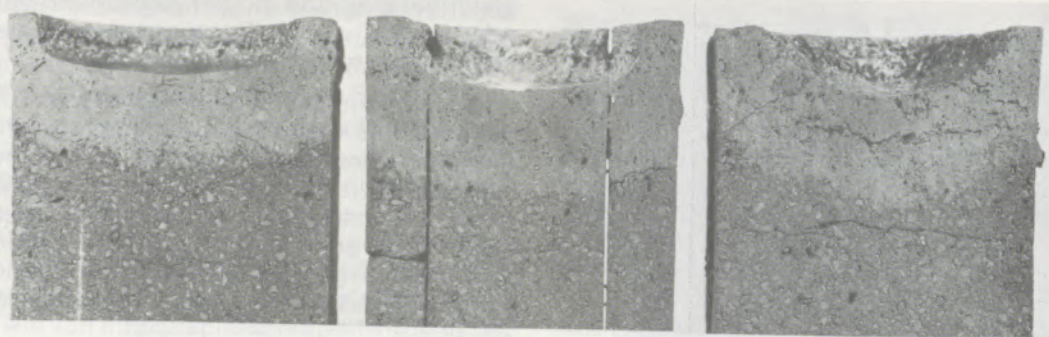


Abb. 6  
Chromitsteintiegel, 4 h 1650 °C, mit SM-Ofenschlacke

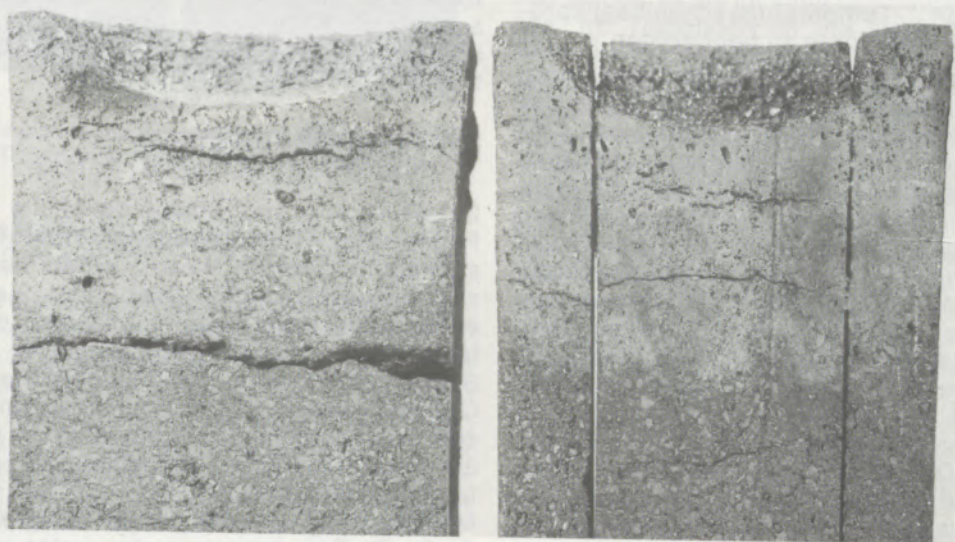


Abb. 7  
Wie Abb. 5, jedoch SM-Ofenschlacke + 10% CaF<sub>2</sub>  
Links oben ganzer Tiegel,  
unten zusammengesetzter Tiegel, Parallelschnitt

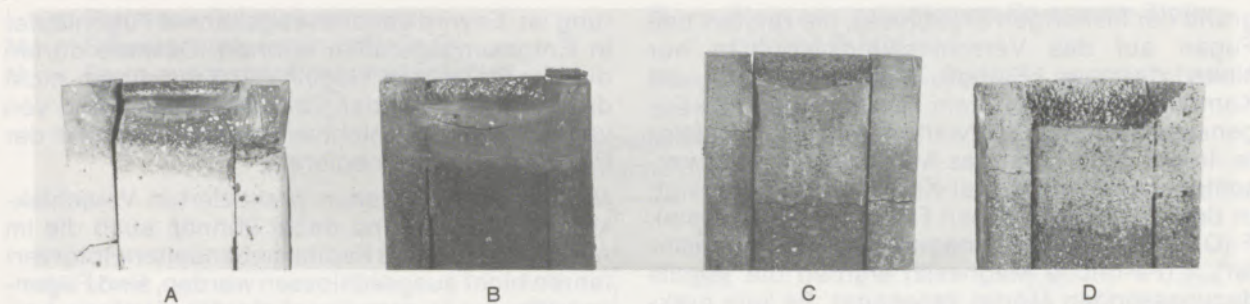


Abb. 8

Zusammengesetzte Tiegel aus verschiedenen magnesischen Qualitäten mit 1-mm-Fugen während der Verschlackung. LD-Schlacke 4 h 1650°C

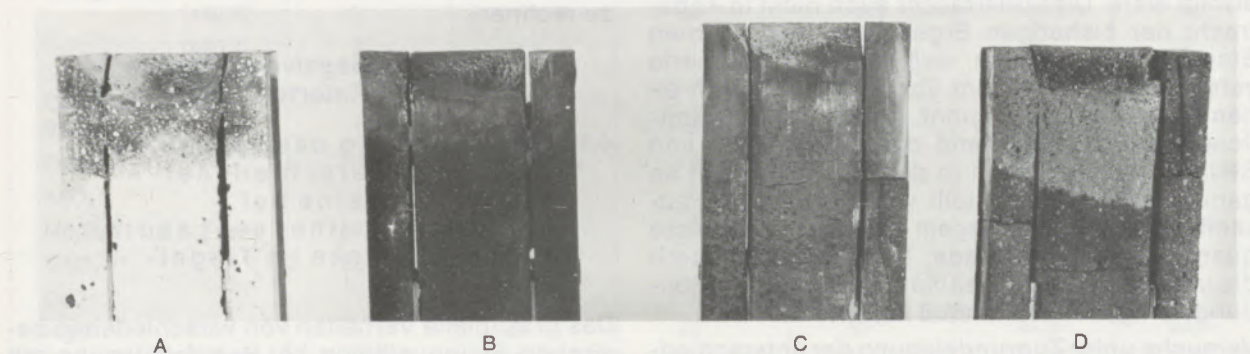


Abb. 9

Wie Abb. 7, jedoch 2 mm breite Fugen

der Trängung im Fugenbereich. Die Steine C und D sind durch relativ tiefe Infiltrationen gekennzeichnet. Bei 2 mm Fugenbreite ergeben sich vergleichsweise zu den 1-mm-Fugen folgende Änderungen: Stein A zeigt eine um ca. 25% tiefere Infiltration, jedoch nach wie vor keine Bevorzugung des Fugenbereiches. Das Trängungsverhalten der übrigen Steine blieb nahezu unverändert. Lediglich beim Stein D fehlt beim rechten Seitenteil und teilweise auch links die Infiltration, was einfach darauf zurückzuführen ist, daß die Schlacke bevorzugt in der Tiegelmittle beaufschlagt wird und von dort im Falle rascher Absaugung zu wenig oder gar keine Schlacke in die Seitenteile vordringt, da sie die 2-mm-Kluft nicht überwinden kann. Für die Praxis erscheint dies jedoch nicht relevant, da man ja immer trachten wird, die Fugen einigermaßen dicht zu gestalten. Als erstaunlich ist zu vermerken, daß bei Magnesitsteinen und den bisher untersuchten gängigen

Schlacken diese nicht seitlich längs der doch relativ breiten Fugen ausfließen, sondern bereits vorher von der Steinmatrix aufgesaugt werden. Im Falle von Schamotte- oder Silikasteinen kommt es aber, wie noch später gezeigt wird, schon zu einem bevorzugten Eindringen im Bereich der Fugen, da diese Steinarten selten zur Infiltration neigen, sondern meist nur reine Lösungserscheinungen zeigen. Dem Problem der Breite von Fugen ist demnach bei Silika- und Schamottesteinen größeres Augenmerk zu widmen.

### 3.4. Untersuchung von Steinen mit vermörtelten Fugen

Der Tiegelversuch bietet prinzipiell auch die Möglichkeit, die Kombination Stein-Mörtel zu erproben. Zu diesem Zweck wurden in die beiden Trennfugen im Verschlackungstiegel entsprechende Mörtel eingebracht, und zwar in eine Fuge mit 1,5 mm Dicke, in die andere mit 3 mm. Auf-

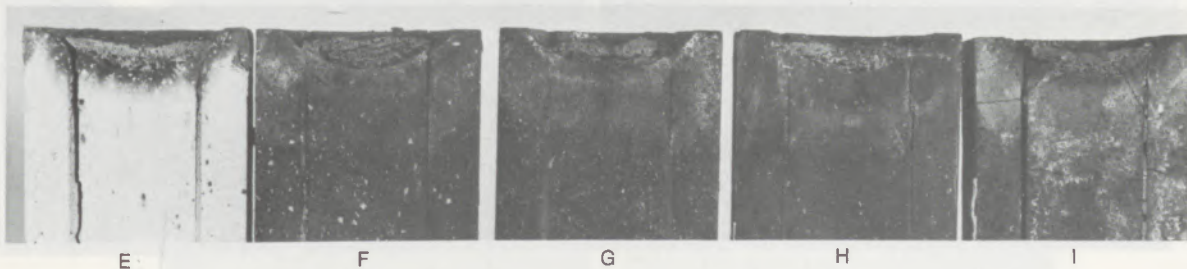


Abb. 10

Zusammengesetzte Tiegel mit vermörtelten 3-mm- (links) und 1,5-mm- (rechts) Fugen. 4 h 1650°C. E-Ofenschlacke

grund der bisherigen Ergebnisse, die zeigten, daß Fugen auf das Verschlackungsverhalten nur einen geringen Einfluß haben, war für die Kombination Mörtel-Stein keine gravierende Fugenauswaschung zu erwarten, was sich bestätigte. In der Abb. 10 ist das Aussehen von fünf verschiedenen Stein-Mörtel-Kombinationen gezeigt. In den geprüften Steinen E (Fe-arme Magnesia), F (Dibond), G (Chrommagnesit), H (Simultansinter), I (Fe-reiche Magnesia) wurden die jeweils dazupassenden Mörtel verwendet. Es kam praktisch zu keinerlei merkbarer Wechselwirkung, die mit der Vermörtelung in Zusammenhang gebracht werden konnte. Im wesentlichen verhielten sich die Steine so, als ob keine Vermörtelung erfolgt wäre. Dies überrascht auch nicht in Anbetracht der bisherigen Ergebnisse. Im Fe-armen Stein ist zu erkennen, daß sich der infiltrierte verspeckte Bereich vom übrigen Stein durch einen Riß abzulösen beginnt. Demnach sind sämtliche Studien, betreffend das Rißverhalten von Steinen, welche schon in der früheren Arbeit an ganzen Tiegeln angestellt wurden, auch an zusammengesetzten Tiegeln möglich. Gewisse quantitative Unterschiede, hervorgerufen durch die unterschiedliche Geometrie, die für die Rißbildung von größerem Einfluß ist, sind denkbar.

Versuche unter Zugrundelegung der unterschiedlichsten basischen Steine und Schlackenmuster verschiedener Viskosität zeigten, daß im Verschlackungsversuch kein großes Augenmerk auf möglichst dichte Fugen gelegt werden muß. Normales Zusammenfügen der einzelnen Teile ohne spezielle Flächenbearbeitung reicht in allen Fällen aus. Durch relativ breite Fugen könnte es bei bestimmten Steintypen u. U. zu einer generell erhöhten Infiltration kommen. Dieser Umstand müßte bei qualitativer Auswertung von Ergebnissen, erhalten bei großer Fugenbreite, berücksichtigt werden.

Man weiß jedoch aus der Praxis, daß es Fugenverschleiß in verschiedenen Ofenaggregaten gibt. In diesem Zusammenhang sei auf die katzenkopfförmige Ausbildung von Steinköpfen in Mischern und auch in anderen Ofenaggregaten hingewiesen. Dichte Fugen sind auch für Entgasungsgefäße von großer Bedeutung. Vermutlich ist es wohl so, daß in der Praxis teilweise die Kombination Schlacke-Metall für den Fugenangriff von Bedeu-

tung ist. Es wird dabei an sogenannte Fugenläufer in Entgasungsgefäßen erinnert. Deshalb dürfen die Ergebnisse an Tiegeln mit Trennfugen nicht dazu benutzt werden, um die Bedeutung von vermörtelten bzw. nichtvermörtelten Fugen in der Praxis generell zu negieren.

Mit den verschiedenen praktizierten Verschlackungsverfahren, und dabei können auch die im Anschluß an dieses Kapitel behandelten Rotorverfahren nicht ausgeschlossen werden, sind Fugenangriffe nur in sehr beschränktem Umfang hervorgerufen. Deshalb ist bei den Versuchen bereits auf geringste Spuren eines Fugenangriffes besonders zu achten, denn in der Praxis ist dann meist mit einem wesentlichen Verstärkungseffekt zu rechnen.

#### 4. Vergleich Tiegelverschlackung – Rotortest

##### 4.1. Untersuchung des Verschleißverhaltens verschiedener basischer Steine bei Verwendung einer sehr sauren E-Ofenschlacke im Tiegelversuch

Das prinzipielle Verhalten von verschiedenen basischen Steinqualitäten bei Beaufschlagung mit einer sehr sauren E-Ofenschlacke folgender Zusammensetzung wurde in zusammengesetzten Tiegeln unter üblichen Bedingungen, d. h. 1650 °C und mehrfaches Nachfüllen der Schlacke je nach Aufnahmefähigkeit, studiert.

Zusammensetzung der Schlacke:

SiO <sub>2</sub>	37,0%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,0%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8%
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11,3%
CaO	16,1%
MgO	11,0%
Na <sub>2</sub> O	7,3%
K <sub>2</sub> O	0,6%
SO <sub>3</sub>	2,0%

Untersucht wurden mehrere in ihrem Aufbau bzw. in der Herstellungsweise unterschiedliche im folgenden charakterisierte Steinsorten.

J = Simultansinterstein, silikatarm  
K = Magnesitchromstein, konventionell

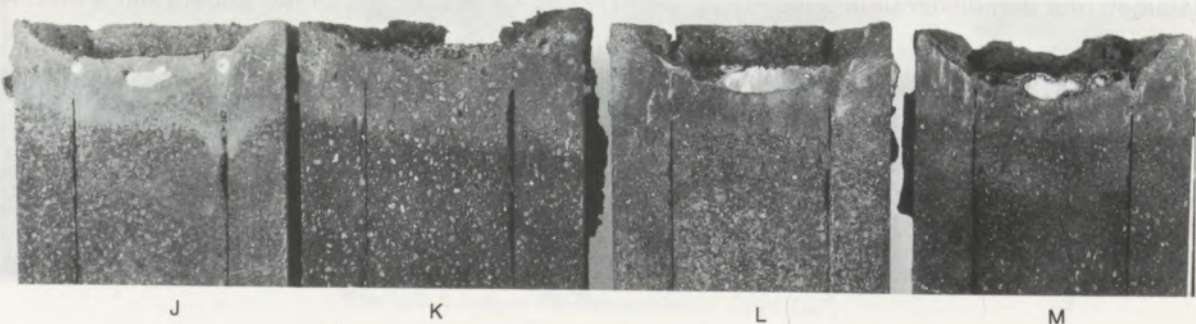


Abb. 11

Zusammengesetzte Tiegel, saure E-Ofenschlacke, 4 h 1650 °C

L = Stein aus Schmelzmagnesia  
 M = Simultansinterstein 22% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 N = Stein aus synthetisch hergestellter  
 Sintermagnesia MgO ~ 99%

O = Stein aus natürlichem Fe-armem Sinter  
 mit 94,5% MgO

Einige typische Prüfwerte sind in der Tabelle 1  
 zusammengefaßt.

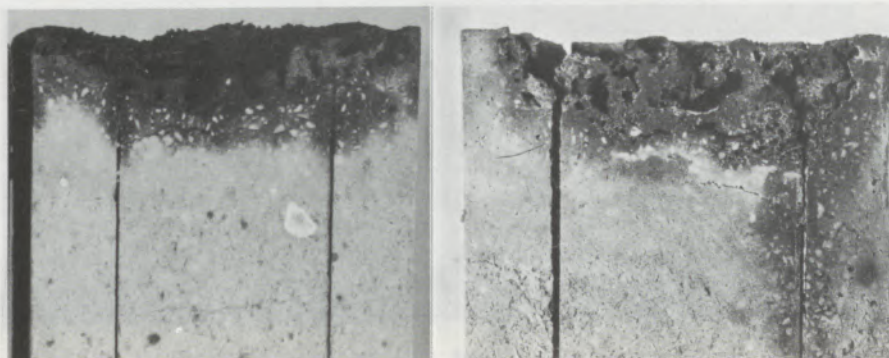
**Tabelle 1**  
 Charakteristische Steindaten

	J	K	L	M	N	O	
RG, g/cm <sup>3</sup>	3,13	3,05	3,20	3,11	2,93	2,94	
scheinb. Ps, %	19,0	20,0	16,5	19,0	16,0		
W, %	6,1	6,6	5,2	6,1	5,6	5,6	
KDF, N/mm <sup>2</sup>	70	40	55	70	50	60	
HBF, N/mm <sup>2</sup>	1260 °C	16	8	13	13	10	9
	1480 °C	3	1	2	2,5	8	9
	1600 °C	2	—	1,5	2	6	8
	1750 °C	2	—	1,5	1,5	4	5
Chemische Analyse:							
SiO <sub>2</sub>	1,4	3,0	2,0	2,2	0,15	1,5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,8	9,5	8,6	9,5	0,20	0,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	6,5	5,3	5,8	0,07	0,1	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,3	0,3	0,2	0,3	0,01	0,0	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	23	21,0	23	0,15	0,2	
CaO	1,0	1,0	1,1	1,1	0,63	3,1	
MgO	57	57	62	58	99,0	94,5	

Das Aussehen der verschlackten Tiegel nach dem Auseinanderschneiden wird in Abb. 11 und 12 gezeigt. Das günstige Verhalten des Simultansintersteines und des Steines aus Schmelzmagnesia ist aus den Abbildungen unschwer abzulesen. Nicht besonders günstig verhielten sich die beiden Fe-armen Qualitäten. Dabei zeigte sich, daß bei dieser relativ aggressiven Schlacke auch unter den vorgegebenen eher statischen Bedingungen Korrosions- und Lösungserscheinungen erhalten werden können. Bei genauer Betrachtung der durchschnittlichen Tiegel erkennt man, daß bei den Fe-armen Qualitäten der Angriff der Schlacke bevorzugt über den ursprünglichen Feinanteil des Steines erfolgt. Es finden sich in der Schlacke selbst noch nicht aufgelöste Grobkornanteile, diese sind leicht an ihrem zonaren Aufbau mit den noch hellen Zentren erkennbar. Dieser Versuch ist auch eine Bestätigung der alten Erfahrung, daß die Feinanteile der Steine meist eine Schwachstelle darstellen, was sich auch bei der Untersu-

chung gebrauchter Steine aus verschiedenen Ofenaggregaten immer wieder bestätigt.

Besonders hervorzuheben ist bei dieser Testreihe das wesentlich günstigere Verhalten des Steines mit 99% MgO, wo die Verschleißerscheinungen merklich geringer sind. Da die Steine mit Ausnahme ihres Reinheitsgrades in den sonstigen Prüfwerten, wie Raumgewicht, Porosität, KDF, und auch in ihren Heißeigenschaften weitgehend übereinstimmen, kann der Vorteil des Steines N gegenüber dem Stein O nur in seiner größeren Reinheit liegen. Es war nun von Interesse festzustellen, inwieweit sich die hier gewonnenen Erfahrungen durch Versuche im Rotor, der für Untersuchungen von Korrosions- und Erosionsverhalten zufolge seiner Konzeption besonders geeignet erscheint, bestätigen lassen. Bevor auf diese Ergebnisse näher eingegangen wird, erfolgt eine kurze Beschreibung der für die Untersuchung verwendeten Rotoranlage.



N

Abb. 12

Wie Abb. 10

O

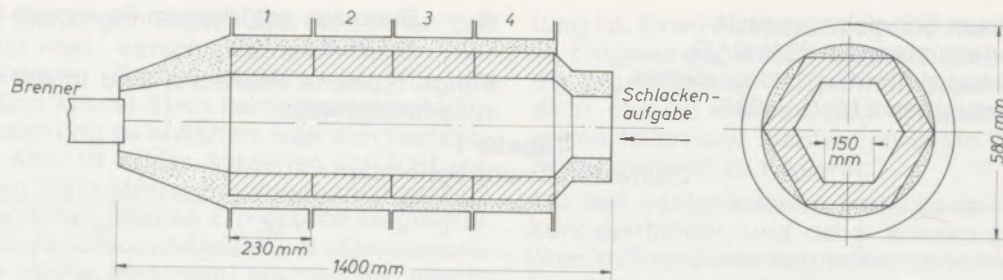


Abb. 13

Schematische Skizze eines Rotorverschlackungsofens

#### 4.2. Rotoranlage zur Durchführung von Verschlackungstests

Die Verschlackungsprüfung mit dem Rotor hat in der letzten Zeit eine relativ weite Verbreitung gefunden. Die einzelnen Anlagen, welche nach diesem Prinzip arbeiten, unterscheiden sich meist nur in Details, wie etwa Abmessungen des Rotors und in der Form der zur Prüfung herangezogenen Steine (2 bis 6). In einer Skizze ist das Aussehen des bei den Versuchen verwendeten Rotors gezeigt (Abb. 13). Der Querschnitt desselben ist sechseckig, sodaß insgesamt sechs verschiedene Steinsorten gleichzeitig geprüft werden können. Die Beheizung erfolgt mittels Propangas und für höhere Temperaturen wird  $O_2$  zugesetzt. Die maximal mögliche Temperatur beträgt etwa  $1750^\circ C$ , der durchschnittliche Schlackenverbrauch bei einem zehnstündigen Versuch liegt bei ca. 50 kg. Die Umdrehungsgeschwindigkeit sowie die Neigung des Ofens können variiert werden, wobei das Maximum jeweils 20 Umdrehungen pro Minute bzw.  $13^\circ$  beträgt.

Die Nachteile dieser Rotoranlagen liegen darin, und dies gilt wohl praktisch für alle einschlägigen Aggregate, sofern sie nicht einen überaus großen Durchmesser aufweisen, daß die Steintiefen relativ gering sind und daher der Temperaturgradient im Stein sehr steil verläuft. Es lassen sich nach einem Versuch wohl Infiltrationszonen ablesen,

die Unterschiede zwischen den einzelnen Qualitäten sind aber z. T. nur gering und auch schwer erkennbar. Deshalb wird bei der Steinbegutachtung nach dem Rotortest das Hauptaugenmerk auf die Erosionserscheinungen gelegt.

#### 4.3. Rotorversuchsfahrt mit E-Ofenschlacke

Um die Ergebnisse der in 4.1. beschriebenen Tiegelverschlackungsversuche mit denen eines Rotorverschlackungstests vergleichen zu können, wurde mit der für die Tiegelversuche verwendeten sauren E-Ofenschlacke ein Rotortest gefahren. Die Brenntemperatur betrug  $1650^\circ C$ , die Versuchsdauer zehn Stunden. Während dieser Fahrt wurden ca. 45 kg Schlacke verbraucht. Die nach dem Versuch ausgebauten verschlackten Steine wurden insbesondere bezüglich der auftretenden Korrosionserscheinungen ausgewertet, da Infiltrationsphänomene im Tiegelversuch besser studiert werden können. Für die Auswertung wurde der zweite Ring herangezogen, wo erfahrungsgemäß der größte Verschleiß auftritt. Den weitaus stärksten Steinabbau mit einer zu beobachtenden Abnahme um 30 mm an der tiefsten Stelle bei einer Ausgangsstärke von ursprünglich 65 mm zeigte die Fe-arme Qualität aus natürlichem Sinter. Der aus synthetisch hochreiner Magnesia aufgebaute Stein hingegen zeigt nur einen Verschleiß von 6 mm (Abb. 14, 15).

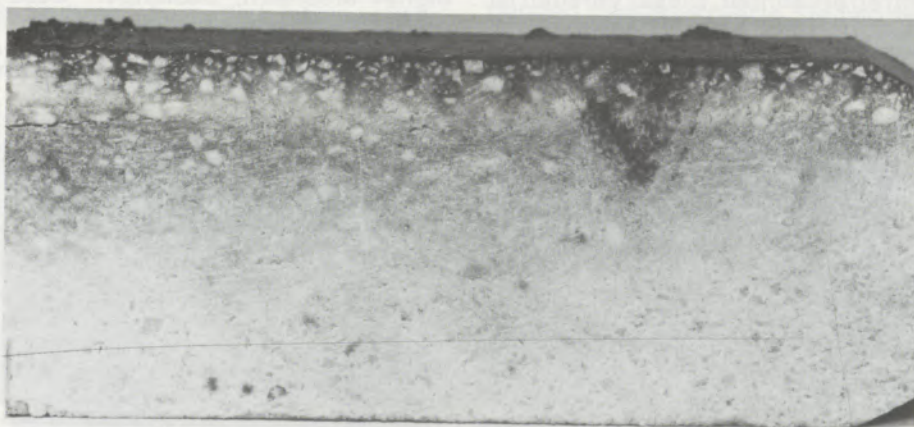


Abb. 14

Stein N (hochrein  $>99\%$  MgO) aus Rotortest, 10 h  $1650^\circ C$



Abb. 15

Stein O (natürlicher Magnesit) aus Rotortest, 10 h 1650 °C

Chromerzhaltige Steine zeigen eine geringfügige Korrosion (ca. 3 mm), jedoch eine tiefe Infiltration. Fugenverschleiß ist nicht zu beobachten (Abb. 16).

Warum dieser überaus große Unterschied an beiden Fe-armen Qualitäten auftritt, erscheint nicht ganz geklärt. Die sehr positive Rolle eines niedrigen Absolutgehaltes an Silikaten in Fe-armen reinen Magnesitsteinen erscheint unbestritten, jedoch überrascht in diesem Fall der große Unterschied in der Abtragung. Da die beiden Steine während des Versuches nebeneinander eingebaut waren, waren sie vollkommen identischen Bedingungen ausgesetzt, sodaß die Ergebnisse streng vergleichbar sind. Vergleicht man die Analysenwerte sowie die übrigen physikalischen Kenndaten der Steine in der Tabelle 1, so erkennt man, daß mit Ausnahme des niedrigeren  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Gehaltes im Stein N keine weiteren signifikanten Unterschiede zu Stein O vorhanden sind. Die Wichtigkeit eines sehr niedrigen  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Gehaltes für das Verschleißverhalten von Konvertersteinen wird von verschiedenen Autoren betont (7 und 8). Die Praxis bestätigt auch diese im Versuch gemachte Erfahrung. Hochreine Fe-arme Magnesitsteine (99%  $\text{MgO}$ ) zeigten sich in bestimmten Anwendungsfällen solchen mit normaler Reinheit mit ca. 94 bis 97%  $\text{MgO}$  überlegen. Daß diese Überlegenheit nicht immer sehr deutlich herauskommt, hängt wohl damit zusam-

men, daß in der Praxis viele Parameter zu berücksichtigen sind und kaum zwei Ofenfahrten exakt miteinander verglichen werden können.

Die chromerzenthaltenden Steine lassen sich in bezug auf das Erosionsverhalten wie folgt reihen: Konventioneller Chrommagnesitstein K 3 mm. Die Qualitäten J, L und M lassen überhaupt keinen meßbaren Steinverbrauch erkennen. Man kann diesen Werten entnehmen, daß sich aufgrund des Verhaltens der Steine im Rotor eine sehr ähnliche Beurteilung ergibt wie beim Tiegelfest. Beim letzteren ist bemerkenswert, daß er, obwohl dafür nicht prädestiniert, auch Lösungserscheinungen erkennen läßt, wenn auch zur Beurteilung derselben eine gewisse Erfahrung nötig ist. Andeutungsweise Lösungserscheinungen im Tiegelfest bedeuten für die Praxis bereits einen sehr deutlichen Hinweis für korrosive Wirkungen der Schlacke. Festzuhalten ist aber, daß weder beim Tiegelfest noch bei der Rotorfahrt ein deutlicher Fugenverschleiß zu beobachten war. Im Rotor verbraucht sich der Stein im wesentlichen nur in der Steinmitte, besonders deutlich erkennbar an der Steinqualität O. Die Versuchsanordnung im Rotor erscheint zufolge des sechseckigen Querschnittes auch nicht sehr geeignet, einen Fugenverschleiß hervorzurufen, da der Angriff der Schlacke primär so verlaufen wird, daß aus dem sechseckigen Querschnitt ein runder entsteht, und dies ist am leichtesten durch einen



Abb. 16

Stein K (Chrommagnesit) aus Rotortest, 10 h 1650 °C



Schlackenangriff in der Mitte der Steine zu bewerkstelligen. Da aber aus konstruktiven Gründen die meisten Rotorverschlackungsöfen einen eckigen und nicht einen runden Querschnitt aufweisen und die zu prüfenden Steine auch an den Ecken aufeinanderstoßen, ist dieser eben erwähnte prinzipielle Nachteil, nämlich, daß aufgrund der Systematik des Prozesses und aus Gründen der Erzielung eines Oberflächenminimums bei sämtlichen eckigen Öfen die Tendenz gegeben sein wird, solche Steinbereiche bei der Korrosion zu bevorzugen, die zu einem runden Querschnitt führen. Dadurch wird auch zwangsläufig ein etwaiger Fugenverschleiß maskiert.

Es muß aufgrund der Resultate hervorgehoben werden, daß der Rotor in diesem speziellen Fall keineswegs eine gegenüber dem Tiegelversuch erweiterte Aussage ermöglichte. Aussagen über das Infiltrationsvermögen der Schlacke in den Steinen sind an 230 mm hohen Tiegeln sicher besser möglich, da hierbei nicht das ganze Temperaturgefälle (ein Teil wird durch die Hinterstampfung aufgenommen) auf eine Tiefe von 65 oder 75 mm beschränkt bleibt, wie dies bei der Rotoranordnung der Fall ist. Demnach scheinen Rotorversuche hauptsächlich zum Studium grundlegender Probleme geeignet. Sowohl in bezug auf den erforderlichen Arbeitsaufwand bei der Zustellung als auch bezüglich der benötigten Schlacken-, Stein- und Brennstoffmengen ergibt sich bei Rotorversuchen eine Größenordnung, die laufende routinemäßige Verschlackungsprüfungen als zu aufwendig erscheinen lassen. Der zum Auf- und Abbau erforderliche Zeitaufwand läßt zusätzlich nur eine geringe Frequenz solcher Versuche zu. Wie bereits weiter oben erwähnt, konnte kein

Fugenverschleiß erhalten werden. Diese Aussage ist noch dadurch zu ergänzen, daß bei den verschiedensten bisher durchgeführten Versuchen an basischen Steinen noch niemals auch nur andeutungsweise ein Fugenverschleiß zustande kam, was, wie oben erwähnt, mit dem sechseckigen Querschnitt zusammenhängt. Für nichtbasische Qualitäten liegen noch zu wenig Erfahrungen vor. Bisher konnte auch an diesen Steintypen im Rotortest noch kein Fugenverschleiß produziert werden.

## 5. Anwendungsbeispiele

### 5.1. Versuch mit Silico-Mangan-Schlacke bzw. Silico-Mangan-Metall

Verschlackungsversuche in Zusammenhang mit dem Problem der Zustellung eines E-Ofens, in dem Silico-Mangan-Metall erzeugt wird, erscheinen von größerem Interesse, da es hier abweichend von dem für magnesitische Produkte typischen Verhalten, nämlich Überwiegen der Infiltration, zu starken Lösungserscheinungen kam. In der Abb. 17 sind sehr deutliche Lösungserscheinungen nach Beaufschlagung der Tiegel mit Silico-Mangan zu erkennen. Dabei ist zusätzlich im Falle des Schmelzmagnesitsteines ein sehr deutlicher Fugenangriff auszunehmen.

Die Zusammensetzung des Metalles war dabei wie folgt:

Si	15,6%
Fe	12,0%
Mn	66,6%

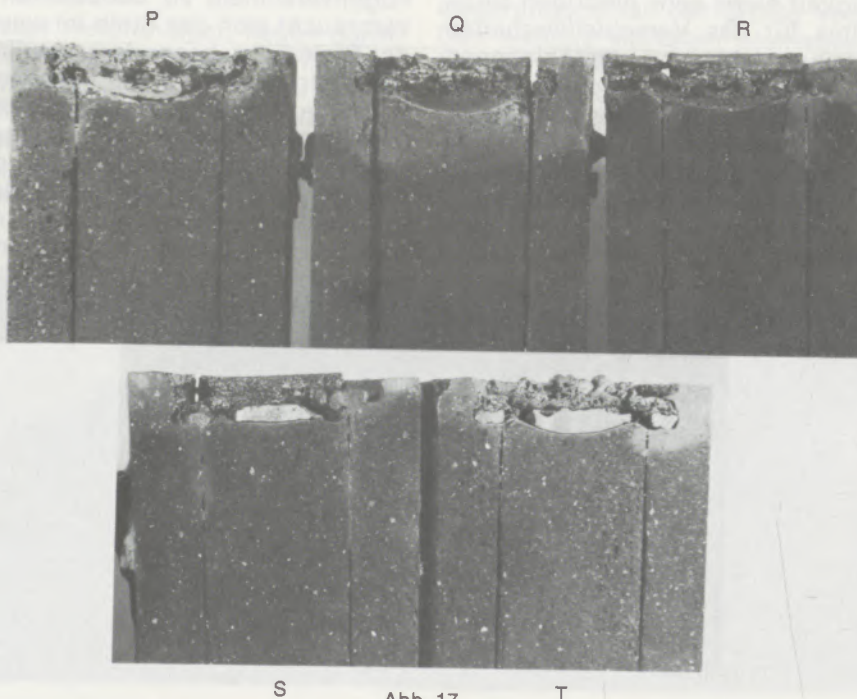


Abb. 17  
Silicomangan (Si 15%, Fe 12%, Mn 66%), 4 h 1500 °C  
(Steinbezeichnung siehe Abb. 18)

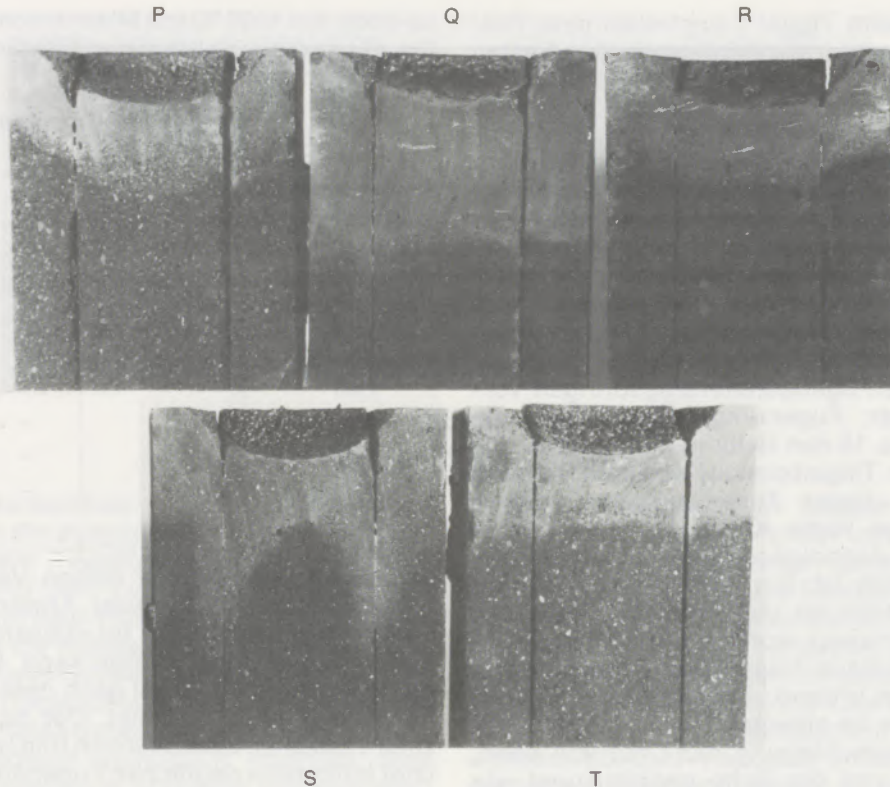


Abb. 18

Silicomanganschlacke ( $\text{SiO}_2$  35%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,5%,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  25%,  $\text{CaO}$  = 1%), 4 h 1500 °C

P = Magnesitchrom; Q = Simultansinterstein (60% MgO); R = Dibondstein (60% MgO);  
S = Schmelzmagnesit (22%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); T = Schmelzmagnesit (30%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

Bei Prüfung der Steine P–T mit der Silico-Mangan-Schlacke folgender Zusammensetzung ergab sich das in Abb. 18 gezeigte Aussehen.

$\text{SiO}_2$	35,5%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,5%
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	24,0%
$\text{CaO}$	31,5%
GlV	2,0%

Die korrosive Wirkung der Schlacke ist gegenüber derjenigen des Metalls merklich geringer bei deutlichem Überwiegen der Infiltration. Der Feinanteil ist jedoch bei den meisten Tiegeln oberflächlich aus der Tiegelausnehmung herausgelöst. Zusätzlich zeigt der Schmelzmagnesitstein ein bevorzugtes Vordringen der Schlacke längs der Fugen. Aufgrund des Verschlackungsbildes der Tiegel war mit starken korrosiven Wirkungen auf die basische Zustellung bei bevorzugtem Fugenverschleiß zu rechnen. Dies hat die Praxis auch bestätigt.

## 5.2. Versuche an Steinen mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten > 45%

Zur Vervollständigung der Erkenntnisse mit dem beschriebenen Verschlackungsverfahren wurden auch an nichtbasischen Steinen mit unterschiedlichen Tonerdegehalten Versuche mit zusammengesetzten Tiegeln durchgeführt, um zu zeigen,

daß dieses Verfahren nicht auf basische Steine beschränkt bleiben muß, sondern universell angewendet werden kann. Für diese Versuche wurde eine Mischerschlacke eingesetzt, um relativ starke Wechselwirkungen zu erzielen. Die Versuchstemperatur betrug 1500 °C, die Versuchsdauer vier Stunden. Die Zusammensetzung der Schlacke lautete wie folgt:

$\text{SiO}_2$	25%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9%
$\text{CaO}$	40%
MgO	8%
$\text{P}_2\text{O}_5$	4%

Die untersuchten Steine wiesen dabei folgende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Gehalte auf:

	I	II	III	IV	V	VI
$\text{Al}_2\text{O}_3$	45	60	96	84	98	70
$\text{SiO}_2$	47	36	2	13	0,6	27

Das Aussehen der nach den Versuchen auseinandergeschnittenen Tiegel ist in den Abb. 19 und 20 gezeigt.

Am schlechtesten verhielt sich erwartungsgemäß der Stein I. In der Tiegelumgebung ist der Stein vollkommen aufgelöst, zeigt aber im übrigen keinerlei Infiltration, auch nicht im Fugenbereich. Es sind jedoch aus der Abbildung nicht ersichtliche geringfügige Auswaschungen im Bereich einer Fuge seitlich der Tiegelausnehmung zu erkennen.

Demnach ist beim Tiegel I zumindest eine Tendenz zum Fugenangriff zu erkennen. Das Fehlen jeglicher Infiltration erscheint für diese Steinart spezifisch. Ähnlich im Verhalten erweist sich auch der Stein VI, der ebenfalls stärkste Lösungerscheinungen erkennen läßt. Im Gegensatz zu Stein I verblieben aber im Tiegelloch bevorzugt Grobkornanteile erhalten, was auf eine im Vergleich zum Stein I größere Verschlackungsbeständigkeit hinweist. Auch die Menge des gelösten Anteils ist geringer. Im Falle des Steines III treten Lösungerscheinungen nur mehr untergeordnet auf, jedoch ist eine eindeutige Tendenz der Schlacke, in den Fugenbereich einzudringen, vorhanden. In der Fugenumgebung dringt die Schlacke um ca. 15 mm tiefer in den Stein ein als in den übrigen Tiegelbereich, wodurch sich die Infiltration in dieser Zone verdoppelt. Beim Tiegel V gibt es keine Korrosion, jedoch eine Infiltration, die derjenigen von Fe-armen Magnetsteinen ähnlich ist. Ein Einfluß der Fugen ist vorhanden, jedoch ist dieser Effekt durch das Phänomen überlagert, wonach geschnittene aber auch ungeschnittene Tiegel häufig eine Tendenz erkennen lassen, in den Außenbereichen verstärkt zu verschlacken. Im obersten Tiegelbereich ist die Temperaturbeaufschlagung nicht nur von oben, sondern auch von der Seite gegeben und wie bereits erwähnt, ist die Temperatur der die Infiltration und auch die Lösung steuernde Mechanismus.

### 5.3. Versuche an Silika- und Schamottesteinen

Zur Erzielung deutlicher Verschlackungswirkungen wurde ein Schamottestein sowie ein Sili-

ka-Stein bei 1500 °C mit Mischerschlacke geprüft. Die Kenndaten der Steine und der Schlacke lauten wie folgt:

**Tabelle 2**  
Stein- und Schlackenanalyse

	Schamotte-stein	Silika-stein	Hochofen-schlacke
SiO <sub>2</sub>	54%	95 %	25%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%	0,3%	8%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43%	0,7%	9%
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—	2%
CaO	—	2 %	30%
MgO	—	—	8%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	4%
Alkalien	—	—	4%
SO <sub>3</sub>	—	—	2%

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen muß betont werden, daß dieser Anwendungsfall als Demonstrationsbeispiel für stärkste Wechselwirkungen angesehen werden kann. Das Aussehen der verschlackten Tiegel nach dem Versuch ist in der Abbildung 21 gezeigt. Der Schamottetiegel zeigt zusätzlich zum üblichen Bild bei fehlen jeglicher Infiltration deutlichen Fugenangriff in beiden Fugen, der voreilende Verschleiß beträgt 5 bis 10 mm.

Außerdem zeigt sich an den Tiegelrändern das für Lösungerscheinungen typische Bild mit Auswaschungen. Ein noch viel ausgeprägteres Verschleißverhalten zeigt der Silikastein. Neben dem Aufschmelzen von Steinbereichen in der Tiegellochumgebung kam es auch zu tieferen örtlichen

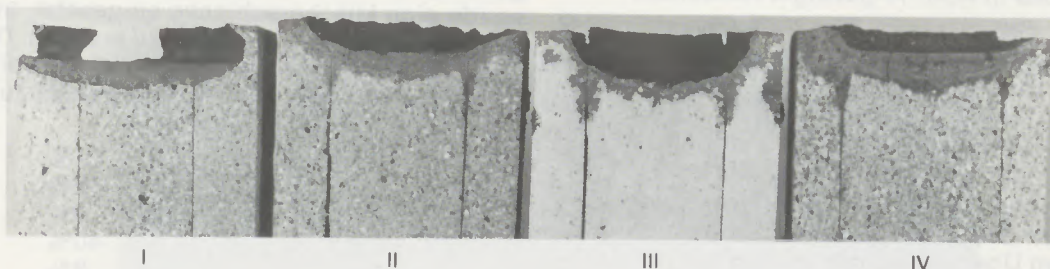


Abb. 19

Verschlackungsverhalten von tonerdereichen Steintypen, Mischerschlacke, 4 h 1500 °C

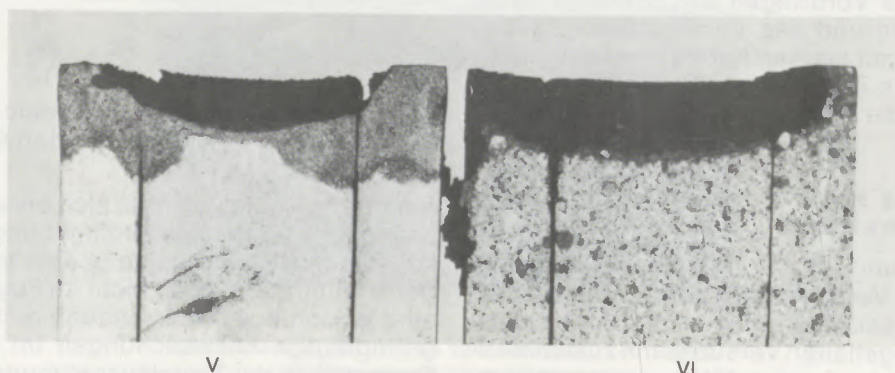


Abb. 20 Wie Abb. 19

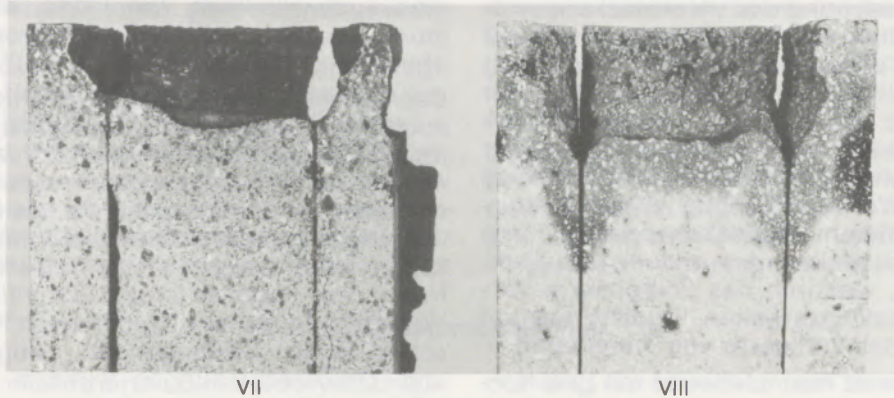


Abb. 21

Silika und Schamotte, Hochofenschlacke, 4 h 1500°C

kavernösem Herauslösen der Steinmatrix. Daneben ergibt sich ein ausgeprägter Fugenverschleiß sowohl auf dem Tiegelboden als auch an den Tiegelseiten. Auf dem Tiegelboden bildeten sich dabei ca. 15 mm tiefe V-förmige Auswaschungen. Seitlich waren die Auswaschungen ebenso weitreichend wie beim Schamottestein, daß sich Löcher bis zur Tiegelaußenseite bildeten, die ein weiteres Nachfüllen der Schlacke nach zwei Stunden Versuchsdauer unmöglich machten. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten von Magnesitsteinen, bei denen es trotz klaffender Fugen selten zum Ausfließen der Schlacke kommt, sondern diese wird vorher in die Tiegelmatrix infiltriert und erst ein Schlackenüberangebot führt zu einem Ausfließen.

Das angeführte Beispiel sollte nur zeigen, daß es bei für eine Verschlackung besonders günstigen Bedingungen an zusammengesetzten Tiegeln zur Ausbildung aller für Lösungserscheinungen typischen Verschleißmerkmale kommen kann, obwohl schon weiter vorn betont wurde, daß die beschriebenen Verschlackungsversuche im wesentlichen als statisch angesehen werden müssen.

#### 5.4. Versuche an MagDol-, Dolomit- und MA-Spinellsteinen

In diesem Abschnitt soll aufgezeigt werden, daß auch Versuche mit Dolomit MagDol (Magnesit-Dolomit-Simultansinter mit 45% MgO) sowie

auch an verschiedenen Massen durchgeführt wurden. Bei Betrachtung der verschlackten Tiegel aus den eben erwähnten Materialien ergaben sich bezüglich des bereits Gesagten keine neuen Gesichtspunkte. Ein wesentlicher Einfluß der Fugen war praktisch nicht gegeben, sodaß auch bei diesen Materialien zusammengesetzte Tiegel verwendet werden können. Zur Demonstration sind lediglich zwei MA-Spinelliegel mit einer Schlacke unterschiedlicher Viskosität in der Abbildung 22 dargestellt. Die Tiegel zeigen deutliche Lösungserscheinungen, Fugenauswaschungen an den Tiegelseiten sowie eine von der Viskosität abhängige relativ tiefe Infiltration.

Bei Massen stellt sich das Problem von Trennfugen überhaupt nicht, denn hiebei bereitet es keinerlei Schwierigkeiten, die gewünschten Abmessungen bei Vorhandensein einer geeigneten Form durch Einstampfen oder Eingießen herzustellen. Tiegel aus gestampftem Material verhalten sich im wesentlichen wie verpreßte Steine, sofern eine ähnliche Zusammensetzung gegeben ist und eine entsprechende Verdichtung erzielt wird.

#### 6. Schlußbetrachtung

Das in dieser Arbeit beschriebene Verschlackungsverfahren, welches sich an DIN 51069 anlehnt, im Laufe der Zeit jedoch weitreichende Adaptierungen erfahren hat, erlaubt in rationeller

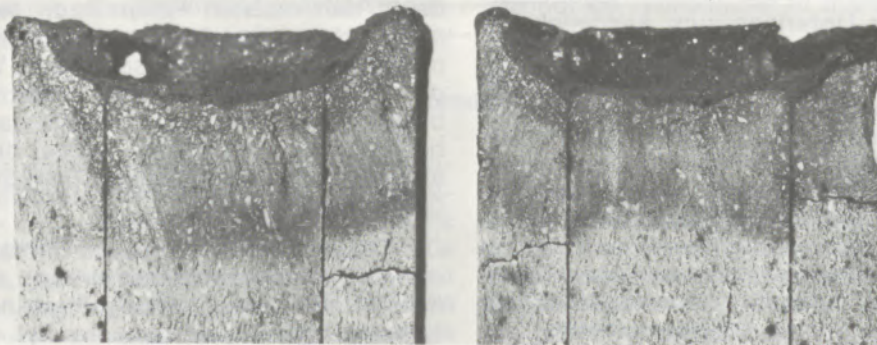


Abb. 22

Magnesium-Aluminium-Spinellstein, 4 h 1650°C (T);  
SM-Ofenschlacke + 10% CaF<sub>2</sub>

SM-Ofenschlacke

Weise die Untersuchung des Verschlackungsverhaltens von Steinen, auch dann, wenn einerseits wenig Schlacke und andererseits auch nur wenig Steinmaterial zur Verfügung stehen. Sowohl der Materialaufwand als auch der Zeitaufwand erscheinen dabei relativ bescheiden. Gegenüber dem alten Verfahren nach DIN 51069 bieten sich dabei folgende Vorteile: Prüfung im Temperaturgefälle bei größerem Schlackenangebot durch mehrmaliges Nachfüllen; Anwendung von Temperaturwechsel, wodurch das kombinierte Verschlackungs-Spallingverhalten studiert werden kann; Studium des Einflusses von Trennfugen.

Pro Prüfkörper wird normalerweise mit zwei Normalsteinen das Auslangen gefunden. Bei nicht sehr großer Infiltrationsneigung reicht u. U. auch ein Normalstein, was in der Abb. 23 demonstriert wird. Von dem in der Abb. 23 gezeigten Fe-armen

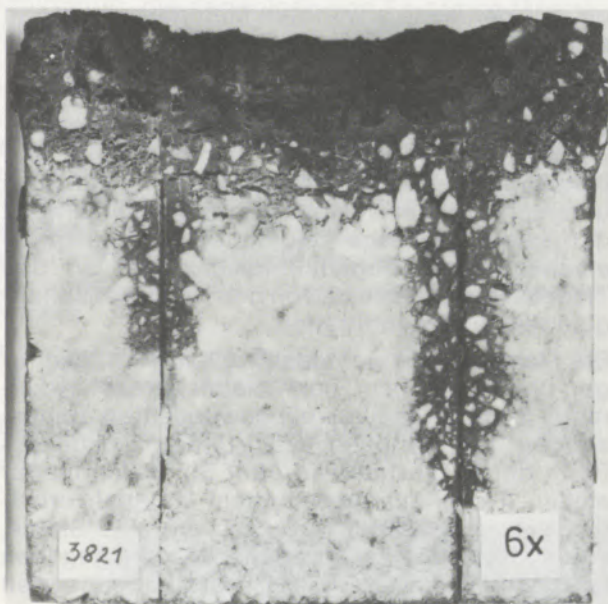


Abb. 23

Fe-arter Magnesitgrobkornstein, verschlackt mit synthetischer E-Ofenschlacke ( $\text{SiO}_2$  37%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  16%,  $\text{CaO}$  16%,  $\text{Na}_2\text{O}$  7%), 4 h 1650 °C

Stein stand nur ein einziger Normalstein zur Verfügung, der zu dem 110 mm hohen Tiegel verarbeitet wurde. Als Unterlage zum Ausgleich der restlichen 120 mm Tiegelhöhe diente ein Fe-arter Stein mit ähnlicher Wärmeleitfähigkeit. Die Verschlackung erfolgte mit einer synthetischen Elektro-Ofenschlacke. Obwohl der Tiegel nur die halbe Standardhöhe aufwies, konnten daran sämtliche Verschleißmerkmale erhalten werden. Die Tiegelausnehmung ist oberflächlich stark korrodiert. Der Schlackenangriff führte zu einer ca. 15 mm tiefen Texturauslöschung. Der Angriff erfolgte über den Feinanteil, erkennbar an den noch vorhandenen hellen Grobkornteilchen. Des weiteren ist ein bevorzugtes Vordringen längs der Fugen bis in ca. 90 mm gegeben, was auf die Gefahr eines Fugenangriffs hinweist. Weiterhin

sind auch Hinweise vorhanden, daß sich eine ca. 15 bis 20 mm dicke Schicht von der Tiegeloberfläche abzulösen beginnt.

Das Verfahren eignet sich sowohl für basische als auch für nichtbasische Produkte. Je nach Zusammensetzung der verwendeten Schlacke und der Art der zu untersuchenden Steine können alle typischen Verschleißmerkmale, die bei Wechselwirkungen zwischen Stein und Schlacke möglich sind, erzeugt werden. Obwohl das Verfahren der Natur nach statisch ist und die Infiltrationen im Vordergrund stehen, können auch Korrosionserscheinungen, Ribbildungen, Fugenverschleiß und Treiberscheinungen wirksam werden. Bei stärkeren Korrosionserscheinungen entlang der Fugen besteht die Gefahr, daß nach einem stärkeren Verschleiß der Tiegeloberseite die Schlacke seitlich ausfließt und nach dem Erkalten des Ofens einfriert, wodurch das Herausnehmen des Tiegels aus der entsprechenden Ausnehmung im Ofenboden wesentlich erschwert wird. Eine gewisse Beobachtung des Verschlackungsverhaltens während des Versuchs ist demnach notwendig, um zeitgerecht mit dem Nachfüllen aufhören zu können.

Neigen die Tiegel unter Schlackeneinwirkung zu Treiberscheinungen, sind diese an den zusammengesetzten Tiegeln sehr gut zu beobachten, wobei aus den Tiegelteilen quasi monolithische Blöcke entstehen können.

Die Beobachtung von Ribbildungen nach einer kombinierten Verschlackungs-Spalling-Bearbeitung sowie das Studium des Ausbrennverhaltens von Fugenbaustoffen erscheint möglich. Das Verfahren bewährt sich bereits seit einigen Jahren. Aus Kontroll- und Vergleichsgründen liefen in der ersten Zeit Versuche an großen und an kleinen Tiegeln entsprechend DIN 51069 parallel, wobei sich meist die Überlegenheit des neuen Verfahrens herausstellte und nur in einigen Fällen sich die Aussagen als gleichwertig erwiesen. Nie jedoch konnten nach dem alten Verfahren Aussagen gewonnen werden, die über diejenigen des neuen Verfahrens hinausgingen. Die gewählte Zeitdauer für die Verschlackungsversuche wurde mit vier Stunden nach Erreichung der vorgesehenen Temperatur festgelegt. Diese vom DIN-Verfahren übernommene Zeitdauer hat sich bewährt, da in den meisten Fällen nach dieser Zeit die erwünschten charakteristischen Verschleißmerkmale beobachtbar sind, sodaß eine Verlängerung der Versuchsdauer nichts Wesentliches mehr bringt. Es spricht jedoch nichts dagegen, diese bei Bedarf zu verlängern, wobei dem Zeitraum, abgesehen von praktischen Erwägungen, keine Grenzen gesetzt sind.

Die Tiegel werden schon mit Schlacke gefüllt in den Ofen eingebracht und es kann, falls erforderlich, bereits während des Aufheizens im Bedarfsfalle nachgefüllt werden. So hat die Schlacke schon bei niedrigen Temperaturen die Gelegenheit, mit dem Stein zu reagieren und in diesen einzudringen. Die angebotene Schlackenmenge

soll tunlichst in allen Fällen gleich sein. Nur wenn bei Prüfung unterschiedlicher Qualitäten der eine oder andere Stein die Schlacke begierig absaugt, wodurch ein Nachfüllen notwendig wird, die übrigen Tiegel jedoch ein stationäres Schlackeniveau halten, wodurch kein Nachfüllen notwendig ist, können in bezug auf das Schlackenangebot Unterschiede toleriert werden. Nach den Versuchen werden die Tiegel auseinandergeschnitten, wobei, falls erforderlich, ein Planimetrieren

der verschlackten Querschnitte erfolgen kann. Das Belegen der Ergebnisse durch Fotografieren der Tiegelquerschnitte ist zweckmäßig und erlaubt später den Vergleich mit ähnlich gelagerten Problemen.

Diese Methode soll einen Beitrag zum Problem der einfachen und praxisnahen Verschlackungsprüfung liefern. Die praxisnahe Verschlackungsprüfung ist ein Anliegen, welches schon sehr lange Zeit einer entsprechenden Lösung harret.

### Zusammenfassung

Eine neue modifizierte DIN-51069-Verschlackungsmethode wird beschrieben. Die  $115 \times 115 \times 250$  mm großen Tiegel müssen hierbei nicht, wie in einer bereits vorhergehenden Arbeit erläutert, aus einem Stück bestehen, sondern können aus mehreren Teilen zusammengesetzt sein, wobei Normalsteine die Basis bilden. Neben dem Vorteil der leichten Beschaffbarkeit von Normalsteinen ergeben sich durch die Prüf-anordnung unter Verwendung von jeweils zwei Trennfugen im Tiegel keine Nachteile bezüglich der Aussage. Die meisten untersuchten Produkte lassen kein bevorzugtes Vordringen längs der Trennfugen erkennen. Fast immer ist der Temperaturgradient im Tiegel der die Infiltration steuernde Mechanismus, sodaß die oft wesentliche Frage des Fugenverschleißes auch mit dieser An-

ordnung nur unvollkommen beantwortet werden kann. Das Verfahren ist nicht auf basische Produkte beschränkt, sondern kann auch auf die Gruppe der sauren Steine angewendet werden. Durch diese Art der Prüfung können in einem Teil der untersuchten Fälle zusätzliche Informationen bezüglich der Trennfugen, die ja auch in der Praxis immer vorhanden sind, gewonnen werden. Parallelversuche mit dem normalen Tiegelverfahren nach DIN 51069 ließen in den überwiegenden Fällen die Überlegenheit der modifizierten Prüfung erkennen. Ein weiterer Vergleich ergab, daß die Ergebnisse in einem rotierenden Verschlackungssofen kaum aussagekräftiger sind als diejenigen eines Tiegeltests, zumal insbesondere für magnesitische Produkte ein etwaiger Fugenverschleiß auch im Rotorversuch nicht zu reproduzieren ist.

### Summary

A new modified DIN 51069 slagging method has been described. The  $115 \times 115 \times 250$  mm sized crucibles do not need to consist hereby of one piece, as already explained in previous papers, but can be assembled from various components at which standard brick form the basis. Besides the advantage that standard bricks are easily available there are no drawbacks regarding the result on account of the testing arrangement under inclusion of 2 separation joints each. The majority of products tested showed no preferential slag penetration along separation joints. Practically always is the temperature gradient in the crucible the controlling mechanism for the infiltration, so that the often important question regarding the wear of the joints can only be imperfectly

replied to also with this testing arrangement. This method is not limited to basic products but can be used for the acid brick group as well. Additional information can be gained by this test in some instances of the examined cases with regard to separation joints which are always present under actual operating conditions. Parallel run tests with the conventional crucible method according to DIN 51069 proved for the majority of cases the superiority of the modified test. A further comparison showed that results obtained from the rotary slag test are hardly more expressive than the ones from the crucible test, since especially for magnesite products a possible wear of joints cannot be reproduced in the rotary slag test as well.

### Résumé

On décrit une nouvelle méthode modifiée de scorification, suivant la norme DIN 51069. Les creusets de  $115 \times 115 + 250$  mm utilisés à cet effet, ne doivent pas être d'une seule pièce, comme on l'a exposé dans un précédent travail, ils peuvent comporter plusieurs parties, la base étant formée par des briques normales. En plus de l'avantage de la facilité d'approvisionnement de briques normales, cette méthode qui comporte l'emploi de deux joints par creuset, ne présente pas d'incon-

véniants pour l'interprétation des résultats. La plupart des réfractaires étudiés n'ont pas présenté de pénétration préférentielle le long des joints. Le gradient thermique est presque toujours le mécanisme régissant l'infiltration, de sorte que le problème souvent important de la corrosion par les joints, ne peut être entièrement résolu, même au moyen de cette méthode. Cette méthode n'est pas limitée aux réfractaires basiques, elle peut aussi être appliquée aux réfractaires acides. Avec

ce genre de méthode ont peut, dans certains cas, recueillir des informations complémentaires sur les joints qui sont toujours rencontrés dans la pratique. Des essais parallèles selon la méthode DIN 51069 normale, ont montré, pour la majorité des cas, la supériorité de l'essai modifié. Une autre comparaison a montré que les résultats

obtenus dans un four Rotor ont une valeur significative à peine supérieure à celle d'un essai au creuset, car surtout lorsqu'il s'agit de réfractaires magnésiens, une corrosion éventuelle par les joints n'est pas reproductible, même dans un essai au four Rotor.

#### Literaturverzeichnis

1. Starzacher, A.: Radex-Rdsch. **1970**, H 2, S. 140–157.
2. Eichler, B., u. J. E. Owen: Trans. Brit. Ceram. Soc. **59**, **1960**, S. 149–177.
3. Cash, P.: Ceramic Age **1966**, S. 2024.
4. Kriek, H. J. S., u. B. B. Segal: Tonind.-Ztg. **92**, **1968**, S. 161–173 u. 207–211.
5. Kosmider, H., H. J. Langhammer u. H. G. Geck: Stahl und Eisen **89**, **1969**, Nr. 13, S. 724–735.
6. Weidemüller, C., G. König u. J. Willems: Stahl und Eisen **90**, **1970**, Nr. 1, S. 13–20.
7. Webster, R., u. B. Jackson: Trans. Brit. Ceram. Soc. **74**, **1975**, Nr. 7, S. 233–241.
8. v. Dreser: Amer. Ceram. Bull. **46**, **1967**, Nr. 2.





# RADDEX

## R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1976

### INHALT

	Seite
Technologische Merkmale der ESU-Schlacken II. Teil: Mineralogische Analyse von ESU-Schlacken <i>B. Koroušić und V. Osterc, Ljubljana</i> . . . . .	803
Die Herstellung von Gärbstahl in den ehemaligen Innerberger Hammerwerken <i>H. J. Köstler, Judenburg</i> . . . . .	814
Auftreten einer „Quasizwischenstufe“ in Mn-Si-legierten Stählen <i>P. Pointner und A. Jöller, Leoben</i> . . . . .	828
Beitrag zur Frage der Wirkung von Bor auf die Härtebarkeit untereutektoider niedriglegierter Stähle <i>W. Polanschütz, Leoben</i> . . . . .	843
Warum wird durch Verwendung von Simultansinter in chromerzhaltigen Magnesitsteinen der Verschleißablauf häufig günstig beeinflusst? What factors are favorably influencing the wear pattern of chrome-ore containing magnesia brick made of simultan sinter? <i>W. Zednicek, Radenthein</i> . . . . .	850



# 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 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.

Assoziierte Gesellschaften der Europäischen Gruppe der GREFCO auf dem Feuerfestgebiet:

Brohltal-Deumag  
AG für feuerfeste Erzeugnisse, Urmitz, BRD.

Magnomin-General Mining Company, S. A.,  
Saloniki-Athen.

Ceramicas Guisasola S. A., Fabrica de Refractorio,  
Lugones (Oviedo), España.

Refractories Consulting Engineering (RCE)  
Wien-Radenthein

# Technologische Merkmale der ESU-Schlacken

## II. Teil: Mineralogische Analyse von ESU-Schlacken

B. Koroušić und V. Osterc, Ljubljana \*)

Mineralogische Analyse umgeschmolzener, in einem Graphitstabofen (Einsatzgewicht 2 bis 5 kg) und unter Industriebedingungen (10-t-Blöcke) gefertigter ESU-Schlacken. Feststellung des Mineralbestandes und Verteilung einzelner Mineralphasen über die Blocklänge. Erscheinungen von „Blockseigerungen“, insbesondere von  $\text{CaF}_2$ , und Folgen dieser Erscheinung auf die chemische Heterogenität der Schlacken. Ermittlung der Minerale in ESU-Schlacken des Systems:  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  vor und nach dem Umschmelzen des Stahles im Labor-ESU-Ofen (Kristallisator  $\varnothing$  100 mm) und im Industrie-ESU-Ofen (quadratischer Kristallisator 400 mm). Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit der Schlacke auf die Bildung von Mineralphasen. „Geschichtete Kristallisation“ der Schlacke, Verteilung der Schlackenkomponenten und Verbundenheit mit ihrer Heterogenität.

Mineralogical analysis of remelted ESR-slags produced in a graphite rod furnace (charging weight 2 to 5 kilos) and under industrial conditions (10 ton ingots). Determination of mineral composition and distribution of single mineral phases across the ingot length. Appearances of "ingot segregations" especially of  $\text{CaF}_2$  and the consequence of this phenomena on the chemical heterogeneity of slags. Determination of minerals in ESR-slags of the system:  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  and  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  before and after remelting of the steel in the ESR-furnace of the laboratory (crystalliser  $\varnothing$  100 mm) and in the industrial ESR-furnace (square crystalliser 400 mm). Influence of the crystallisation speed of the slag on the formation of mineral phases. "Layered crystallisation" of the slag, distribution of the slag components and correlation with their heterogeneity.

Analyse minéralogique de laitiers électroconducteurs pour refusion de l'acier, obtenus par refusion au four à électrodes en graphite (capacité 2-5 kg) et à l'échelle industrielle (blocs de 10 t). Détermination de la composition minéralogique et de la distribution des différentes phases sur la longueur du bloc. Phénomènes de «ségrégation» dans les blocs, surtout de  $\text{CaF}_2$ , et conséquences de ces phénomènes pour l'hétérogénéité chimique des laitiers. Identification des minéraux dans les laitiers des systèmes  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  et  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ , avant et après refusion de l'acier dans un four de laboratoire (lingotière de 100 mm de diamètre) et dans un four industriel (lingotière à base carrée de 400 mm de côté). Influence de la vitesse de cristallisation du laitier sur la formation des phases minérales. «Cristallisation par couches» du laitier, distribution des constituants du laitier et relation avec l'homogénéité.

### 1. Vorwort

Im I. Teil dieser Arbeit (1) wurde darauf hingewiesen, daß die nach der sogenannten „Blockart“ gefertigten ESU-Schlacken, als Folge physikalisch-chemischer Prozesse, die während der Schlackenerstarrung verlaufen, eine ziemliche chemische Heterogenität aufweisen. Eine bedeutende Rolle bei diesen Prozessen spielt die Bildung von Mineralphasen, die infolge der ungleichgewichtigen Bedingungen nicht vollkommen mit den erwarteten Phasen aus dem Zustandsdiagramm übereinstimmen.

Ähnliche Erscheinungen sind auch bei der Bildung der Schlackenhaut zwischen der Kokillwand und dem Block beim Unterschlacke-Umschmelzverfahren des Stahles zu beobachten.

Wegen des ziemlich großen Einflusses der Schlackenhaut auf die Oberflächenqualität des Blockes und auf die gesamten Wärmeverhältnisse im Kristallisator (besonders bei Verwendung von Hebekristallisatoren) und wegen der engen Verbundenheit mit ihren physikalischen Eigenschaften (vor allem Wärme- und elektrische Leitfähigkeit) wurde die Analyse der mineralogischen Zusammensetzung der ESU-Schlacken in Angriff genommen.

In die Analyse wurden typische Vertreter der unter Labor- und Industriebedingungen hergestellten ESU-Schlacken einbezogen, die sich untereinander vornehmlich in der Kristallisationsgeschwindigkeit und Genese der Mineralphasen unterscheiden.

\*) B. Koroušić, Metallurgisches Institut Ljubljana  
V. Osterc, Institut für Geologie, Universität Ljubljana

### 2. Probenaufbereitung und Versuchsmethode

Die Herstellung mikroskopischer Präparate aus ESU-Schlacken erfordert besondere Aufmerksamkeit, da der Großteil der ESU-Schlacken spröde und gegen Feuchtigkeit empfindlich ist. Dies trifft besonders auf Schlacken mit hohem  $\text{CaF}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Gehalt zu. Der erhöhte Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  in  $\text{CaF}_2$ -Schlacken verursacht eine bedeutende Erhöhung der Festigkeit, die Vorbereitung der Schlicke ist daher viel leichter. Die ESU-Schlacken haben nach dem Umschmelzen des Stahles eine bedeutend höhere Festigkeit, weshalb sich die Technik der Vorbereitung der Schlicke von den üblichen Stahlschlacken nicht unterscheidet.

Die mineralogische Analyse wurde im Auf- und Durchlicht durchgeführt. Im Durchlicht wurden einige optische Eigenschaften der Minerale geprüft; die hauptsächlichste Aufmerksamkeit galt jedoch der Verteilung der Mineralphasen und der Veränderung der mineralogischen Zusammensetzung in verschiedenen Kristallisationsrichtungen (Rand-Mitte des Blockes).

### 3. Untersuchungsergebnisse

Die Analyse der Mineralphasen der ESU-Schlacken sind an Schlacken aus drei Grundsystemen:  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  durchgeführt worden. Die erzielten Ergebnisse wurden in zwei Gruppen eingeteilt:

1. **Schlacken vor dem Stahlschmelzen** (Ausgangsschlacken), und zwar:

a) geschmolzen und sehr schnell abgekühlt und

b) geschmolzen und langsam abgekühlt (große Blöcke).

**2. Schlacken nach dem Stahlschmelzen unter Schlacke** in einem wassergekühlten Kupferkristallisator in zwei verschiedenen Dimensionen:

- a) rund 100 und
- b) quadratisch 400 mm.

### 3.1. Schlackenanalyse vor dem Stahlschmelzen

Die Verwendung umgeschmolzener Schlacken hat beim ESU-Verfahren, wie bekannt, eine Reihe von Vorteilen im Vergleich zu nicht umgeschmolzenen Mischungen derselben chemischen Zusammensetzung (2). Wegen der ziemlich groben Körnung der Schlacken (0–20 mm) ist die Frage der chemischen Makro- und Mikroheterogenität sowie der Widerstandsfähigkeit gegen Luftfeuchtigkeit, die mit der Mineralzusammensetzung der Ausgangsschlacken eng verbunden ist, von besonderer Bedeutung.

Wie bereits im I. Teil dieser Arbeit (1) betont wurde, verläuft während der Schlackenerstarrung eine Reihe von Prozessen, die in Gleichgewichtsbedingungen mit einem entsprechenden Zustandsdiagramm definiert sind. Wie jedoch die bisherigen Untersuchungen zeigten, hat außer der chemischen Zusammensetzung die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schlacke überwiegenden Einfluß auf die Kinetik der Bildung verschiedener Mineralphasen.

#### a) Schnell abgekühlte Schlackenproben

Im Laboratorium geschmolzene Schlacken wurden nach einer bestimmten Raffinationsdauer in eine trockene Stahlkokille gegossen. Die Dicke des „Schlackenkuchens“ betrug ungefähr 15 mm. Abb. 1 zeigt die Lage der analysierten Schlackenproben im System  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Zur besseren Übersicht ist gleichzeitig mit dem Mikrogefüge der Proben auch deren durchschnittliche chemische Zusammensetzung und die ungefähre Lage im System  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  gegeben. Der im Schmelzmikroskop (3) bestimmte Schmelzpunkt der analysierten Schlacken Nr. 1 und 3 beträgt ungefähr  $1450^\circ\text{C}$  bzw.  $1430^\circ\text{C}$ . Die eutektische Temperatur im System  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  beträgt ungefähr  $1360^\circ\text{C}$ , was besagt, daß die Erstarrung der analysierten Schlacken im Temperaturintervall:  $T_m = 100^\circ\text{C}$  bzw.  $80^\circ\text{C}$  verläuft.

Bei Gleichgewichtsbedingungen der Erstarrung müßte man (wie aus dem Zustandsdiagramm  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ersichtlich ist) in den analysierten Schlacken vor allem Korundkristalle ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und das Eutektikum mit ungefähr 90%  $\text{CaF}_2$  und 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorfinden. Wegen des Gehaltes an kleineren Mengen  $\text{CaO}$  (ungefähr 1%) kann außer mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen auch noch mit Kalziumaluminaten:  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_6$ ) und  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ) gerechnet werden, was auch die mineralogische Analyse der Proben Nr. 1 und 3 in Abb. 1 bestätigt.

Es ist interessant, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaO}$ -Aluminate in Schichten vorkommen, was bedeutet, daß während der Kristallisation der Schmelze eine Differenzierung der chemischen Komponenten, besonders  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ , vor sich geht. Daher überwiegen in den Randschichten der erstarrten Schlacke Minerale, die reich an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  sind, während in der „Kuchenmitte“ vor allem  $\text{CaF}_2$  vorhanden ist.

Durch Erhöhung des Gehaltes an  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  in der Grundschlacke  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  tritt keine wesentliche Veränderung im Verhältnis ein. Es steigt nur der Gehalt von  $\text{CaO}$ -Aluminaten, die reich an  $\text{CaO}$  sind, wie:  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ) und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}$ ). In Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  ist der Gehalt an Spinell bemerkbar:  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  mit den charakteristischen idiomorphen Kristallen bis zu 40 Mikronen (siehe Abb. 2).

#### b) Langsam abgekühlte Schlackenproben

Bei der Herstellung großer Blöcke verläuft die Schlackenerstarrung sehr langsam, man könnte sagen, fast unter Gleichgewichtsbedingungen. Die Folge davon ist die Bildung von Mineralphasen, die von einem entsprechenden Zustandsdiagramm mit überaus geordnetem Gefüge diktiert werden.

Abb. 3 zeigt die Mineralzusammensetzung von drei Schlackenproben des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  zusammen mit der bezeichneten Stelle der Lage der entnommenen Proben aus einem 10-t-Schlackenblock und die ungefähre Lage im Dreistoffsystem  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, ist die Probe Nr. 16 aus dem Randteil des Blockes entnommen worden und besteht praktisch aus reinem  $\text{CaF}_2$ , das sich als erstes aus der Schmelze herauskristallisierte ( $T_m = 1418^\circ\text{C}$ ) und hat ein ausgeprägtes kubisches Gefüge.

Probe Nr. 17, die ebenso aus dem Randbereich, jedoch aus der halben Blockhöhe stammt, unterscheidet sich nach ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung nicht viel von der Blockmitte (Probe Nr. 18). Das Aluminat  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}$ ) hat eine eigene Kristallform und schied als erstes aus der Schmelze aus.

Wie bekannt, bestehen im Dreistoffsystem  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  mehrere ternäre Verbindungen:

$3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ : hexagonal,  $a = b = 17,29$ ,  $c = 7,01 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,96 \text{ g/cm}^3$ ,  $n_c = 1.618$ ,  $n_o = 1.628$ ,  $T_m = 1507 \pm 2^\circ\text{C}$ , und  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ : kubisch,  $a = 11.9118 \text{ \AA}$ ,  $n = 1.608$ .

Schätzungsweise überwiegt in den Proben Nr. 17 und Nr. 18 (Abb. 3) vor allem das Mineral  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ , was zuverlässig zu beweisen aber nicht gelungen ist.

Ziemlich analoge Verhältnisse wurden auch bei Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  festgestellt. Die Schlacke hat eine sehr hohe chemische Heterogenität und reiche mineralische Zusammensetzung. Die Hauptkomponente der

Schlacke ist kubisch Mineral  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$  (in Abb. 4 mit „X“ bezeichnet), was durchaus im Einklang mit dem Gleichgewichtszustandsdiagramm  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-40\% Al}_2\text{O}_3$  steht (5).

Außer diesem Mineral scheiden auch noch Spinell:  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (S) und Aluminat:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) aus. In kleineren Mengen ist auch Periklas:  $\text{MgO}$  (M) und  $\text{CaF}_2$  vorhanden. Eine derartige

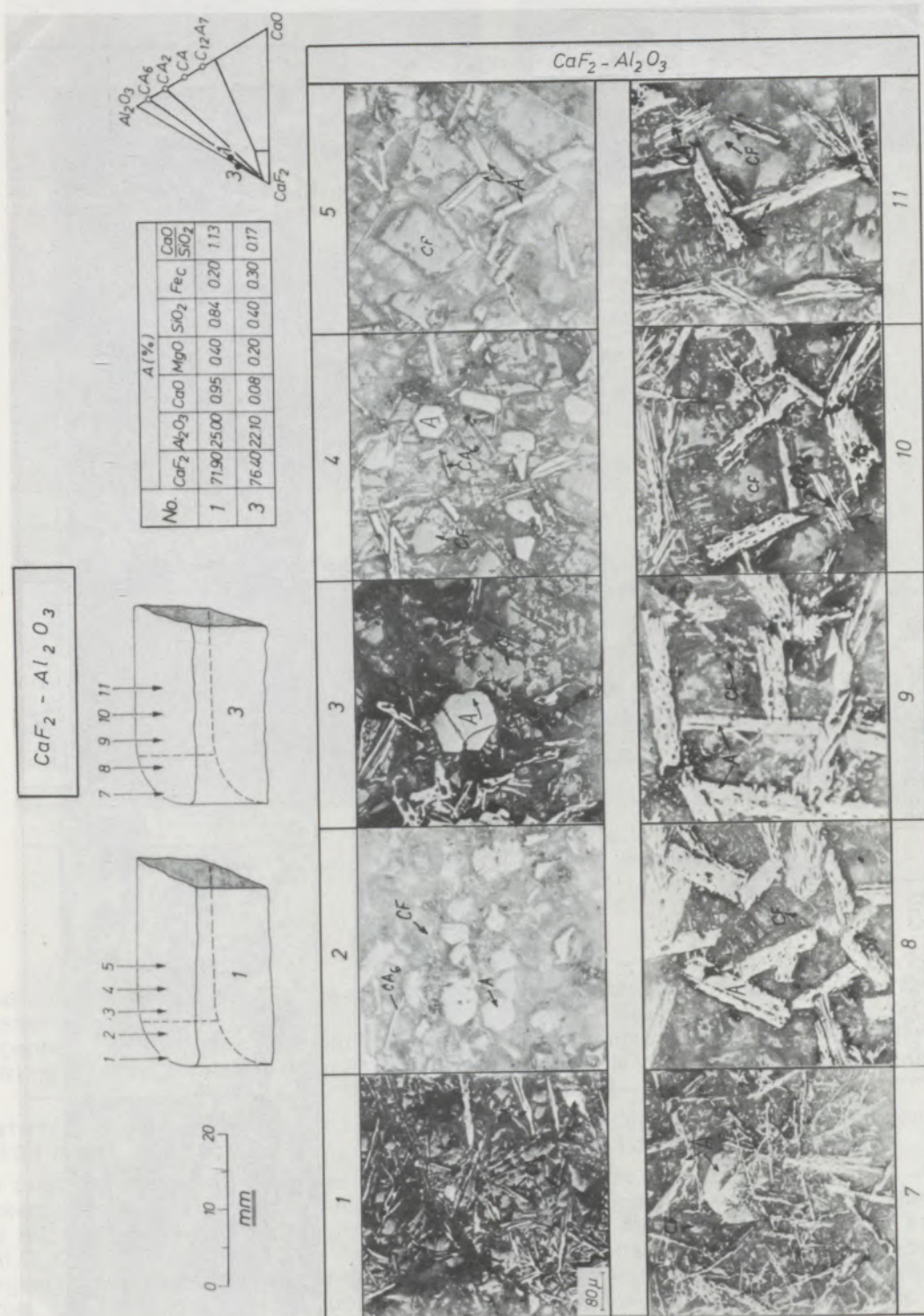


Abb. 1  
 Mikrogefüge schnell abgekühlter Schlackenproben des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , hergestellt unter Laboriumsbedingungen (CF =  $\text{CaF}_2$ , A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CA}_6$  =  $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ , CA =  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ )

Mineralzusammensetzung bestätigt die Vermutung vom Verlauf der Schlackenerstarrung in großen Schlackenblöcken bei fast Gleichgewichtsbedingungen.

### 3.2. Schlackenanalyse nach dem Stahlschmelzen

Infolge hoher Temperaturen während der Stahlschmelzung und intensiverer Schlackenzirkulation ist die flüssige Schlacke vollkommen homo-

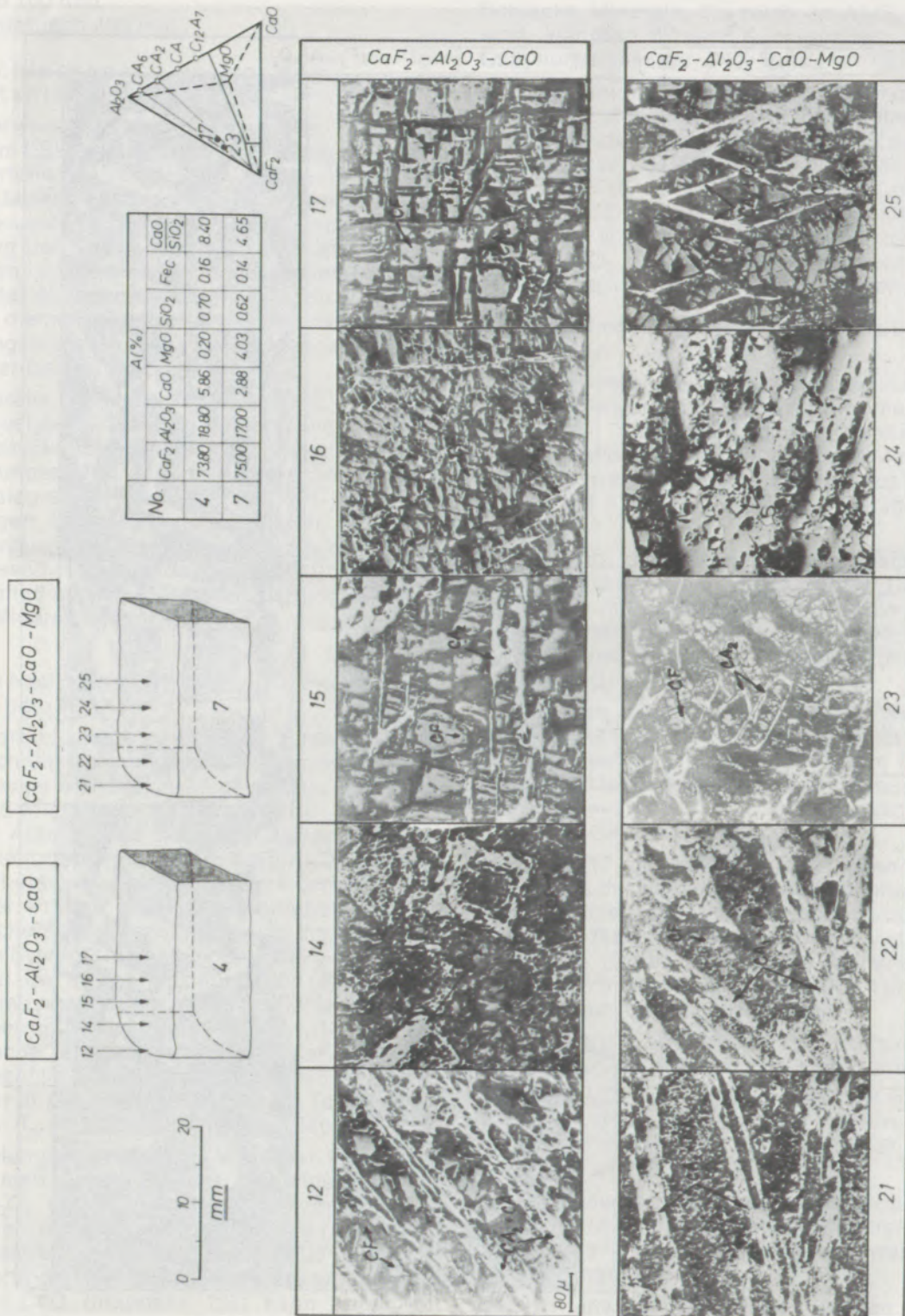


Abb. 2  
 Mikrogefüge schnell abgekühlter Schlackenproben des Systems CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO (Probe Nr. 4) und CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO (Probe Nr. 7), hergestellt unter Laboratoriumsbedingungen (Bezeichnungen wie in Abb. 1, S = MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

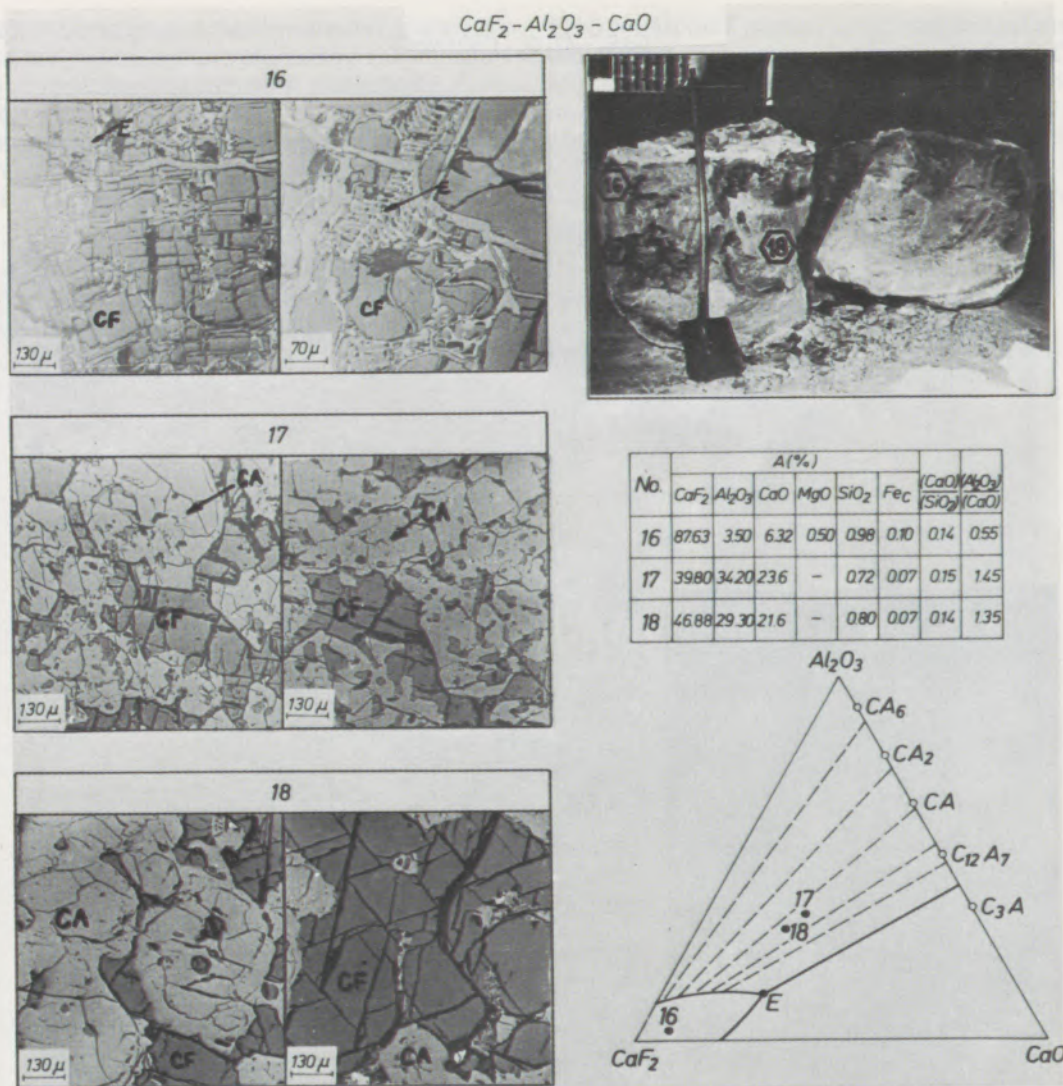


Abb. 3

Außenansicht eines 10-t-Schlackenblockes  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und Mikrogefüge der Proben (Bezeichnungen wie in Abb. 1)

gen, was auch in der Natur und Größe der ausgeschiedenen Mineralphasen zutage tritt. Eine weitere Eigenheit der Schlacken nach der Stahlschmelzung ist der erhöhte Gehalt an  $\text{SiO}_2$ .

#### a) Erstarrung in Kristallisator Ø 100 mm

Abb. 5 zeigt das Mikrogefüge einiger typischen Schlackenproben des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Nr. 9, 13 und 14),  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (Nr. 10 und 11) und  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  (Nr. 12 und 15), die in einem wassergekühlten Kupferkristallisator Ø 100 mm erstarrten. Die Bezeichnungen „R“ und „S“ bedeuten den Randteil und die Mitte des „Schlackenkuchens“.

Eine typische Eigenheit bei allen analysierten Schlacken ist das außerordentlich feine eutektische Gefüge, in welchem je nach chemischer

Zusammensetzung das  $\text{CaF}_2$  vorherrscht. In den Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  kommen charakteristische leisten- und nadelförmige Korundkristalle vor, die meistens strahlenförmig geordnet sind.

Die Größe der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle steigt vom äußeren Rand gegen die Mitte des „Kuchens“.

In den Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  kommen wegen des größeren Gehaltes an  $\text{CaO}$  noch  $\text{CaO}$ -Aluminate und ternäres Eutektikum vor. Der Gehalt an 4 bis 5%  $\text{MgO}$  in diesen Schlacken erscheint nur in feinen Spinellkristallen der Größe von ein bis drei Mikronen, eine Folge der großen Erstarrungsgeschwindigkeit.

Eine weitere Eigenheit des Großteils der analysierten Schlackenproben ist die außerordentlich hohe Porosität, die umso größer ist, je schneller die Schlackenkristallisation stattfindet.

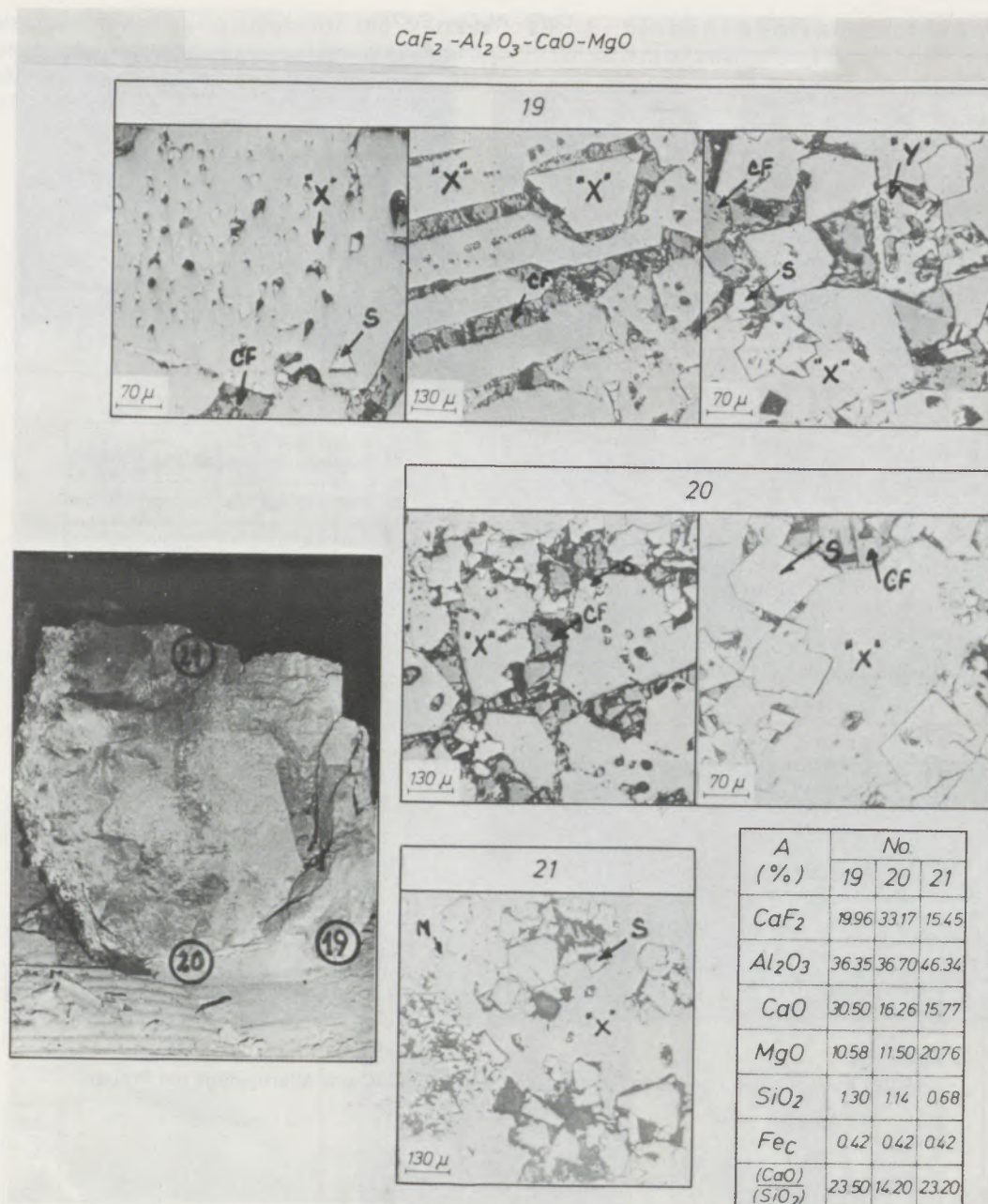


Abb. 4

Außenansicht eines 10-t-Schlackenblockes  
 $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CO} - \text{MgO}$  und Mikrogefüge der Schlacke  
 (Bezeichnungen wie in Abb. 1)  
 „X“ –  $11 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$

b) Erstarrung im quadratischen  
 Kristallisator 400 mm

Mit der steigenden Größe des „Schlackenkuchens“ nimmt die Erstarrungsgeschwindigkeit ab, die sich in der Erstarrungskinetik und in der Reihenfolge der Ausscheidung einzelner Mineralphasen manifestiert.

Zur Analyse wurden zwei typische Vertreter der Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$  herangezogen.

Abb. 6 zeigt das Mikrogefüge  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  und seine chemische Zusammensetzung, und zwar

bei Proben aus dem Randgebiet (Bezeichnung K.R.) und aus dem mittleren Teil des „Kuchens“ (Bezeichnung K.S.).

Wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, verändert sich die Mineralzusammensetzung in Richtung des Temperaturgradienten. In der ca. 1 mm dicken Schlackenhaut (siehe Probe K.R.-22 in Abb. 6), die zufolge schneller Abkühlung sehr feinkörnig ist, befinden sich  $\text{CaF}_2$  und sehr feine Korundkristalle mit ausgeprägter Porosität. Die scharfe Phasengrenze bei 1 mm Dicke spricht dafür, daß sich die Schlackenhaut schon vor Beginn der Kristallisation des „Schlackenkuchens“ bildet.



Die Verschiebung gegen das Innere der erstarrten Schlacke zeigt sich im Auftreten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen, des Eutektikums (das eine bestimmte Konzentration von  $\text{SiO}_2$  enthält) und von  $\text{CaF}_2$ . Die  $\text{CaF}_2$ -Menge steigt vom Rand zur Mitte an, was aus dem Mikrogefüge der Probe K.S.-22 in 25 mm Tiefe (Abb. 6) ersichtlich ist.

Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man auch bei Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ , was die Ergebnisse in Abb. 7 illustrieren. In der Außenschicht der Schlackenhaut sind zahlreiche runde Metalltropfen bemerkbar, deren Durchmesser sich zwischen 1 und 3 Mikron bewegt.  $\text{CaF}_2$ -Körner wachsen langsam, und gleichzeitig

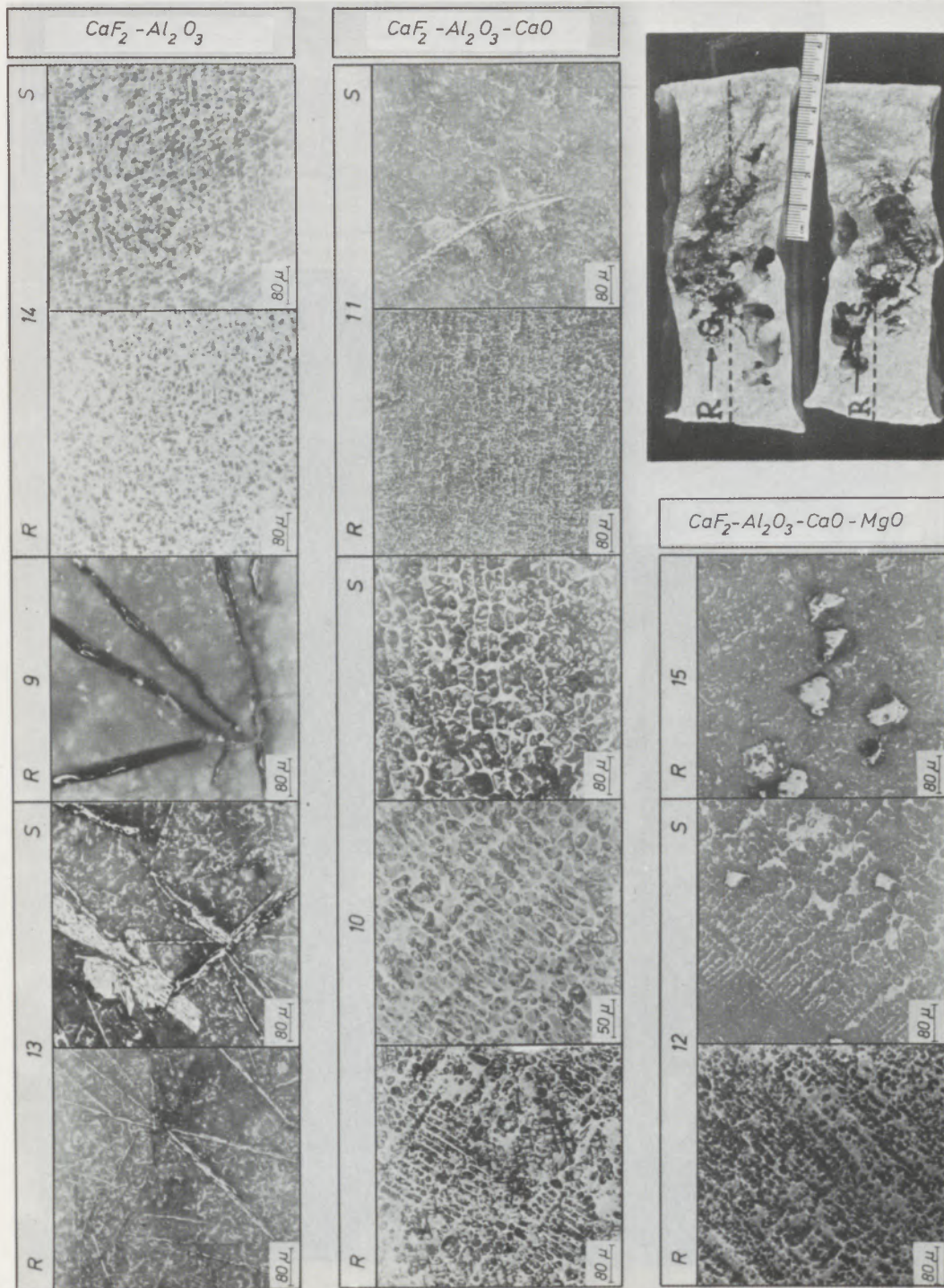


Abb. 5

Mikrogefüge des „Schlackenkuchens“ des Systems  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Nr. 13, 9, 14),  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  (Nr. 10, 11) und des Systems  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  (Nr. 12 und 15); (Bezeichnung: R = Rand, S = Mitte)

wird auch die Eutektikumsmasse sichtbar. Die  $\text{CaF}_2$ -Körner bilden Reihen, die rechtwinklig auf den „Kuchenrand“ verlaufen.

Eine Eigenheit analysierter Schlackenproben ist das Auftreten eines „schichtigen Gefüges“, eine

Folge des Phänomens „fraktionierter Kristallisation“, was auch die von Kamensky und seinen Mitarbeitern (6) gemachten Untersuchungen bestätigen.

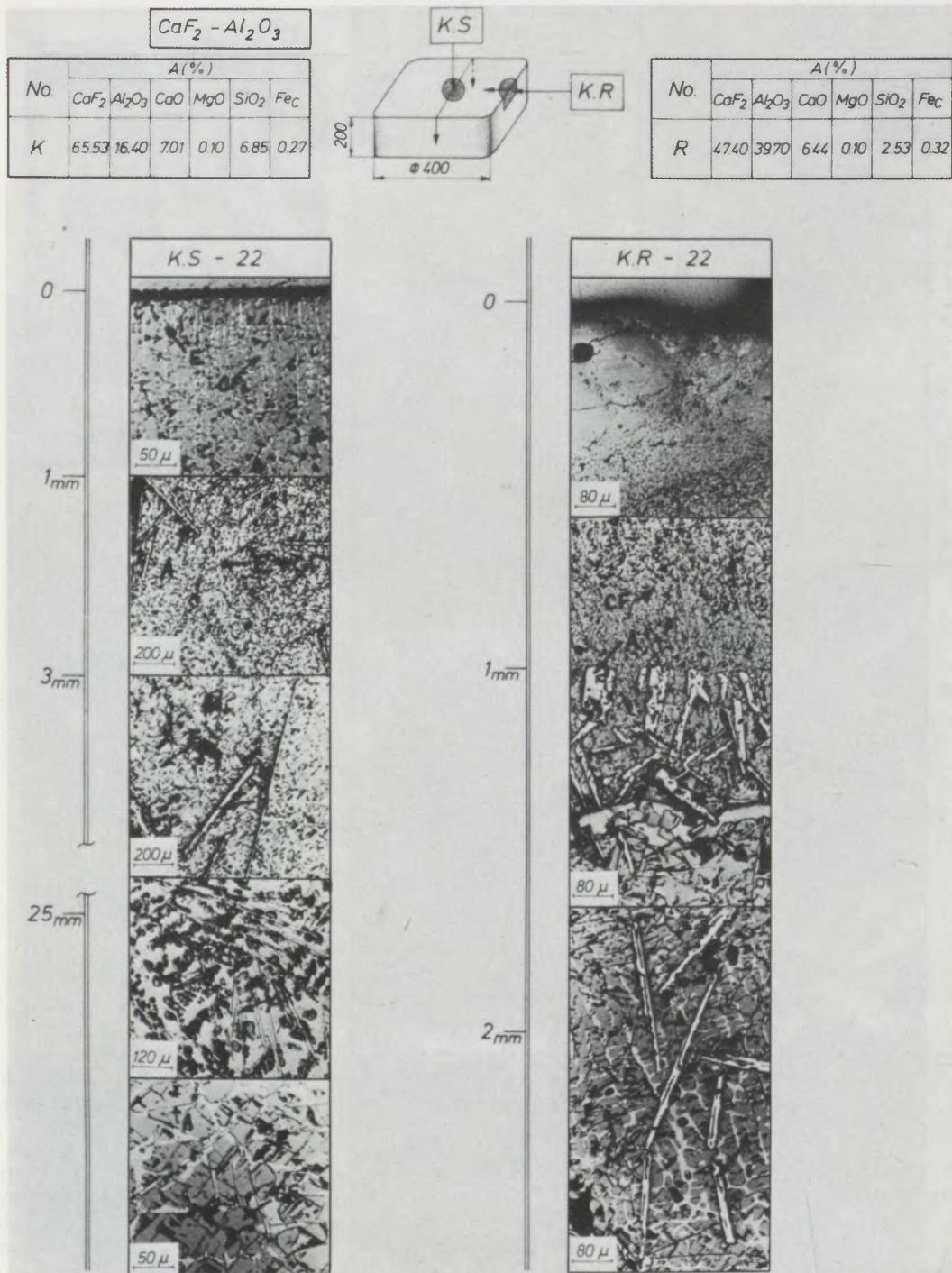


Abb. 6

Veränderung des Mikrogefüges des „Schlackenkuchens“ des Systems  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem Stahlschmelzen im quadratischen Kristallisator 400 mm  
(Bezeichnung K.R. = Randgebiet der Schlacke, K.S. = Mitte des „Schlackenkuchens“)

Die Bildung einer bestimmten Mineralphase aus gesättigter flüssiger Schlacke verursacht eine einschneidende Verarmung der Schmelze an Komponenten der entstandenen Phase. Mit der Verschiebung der Kristallisationsfront verläuft

der Rückanreicherungsprozeß der Schmelze mit fehlenden Komponenten, der so lang vor sich geht, bis der Zustand der gesättigten Schmelze wieder erreicht ist. Dieser Prozeß wiederholt sich periodisch.

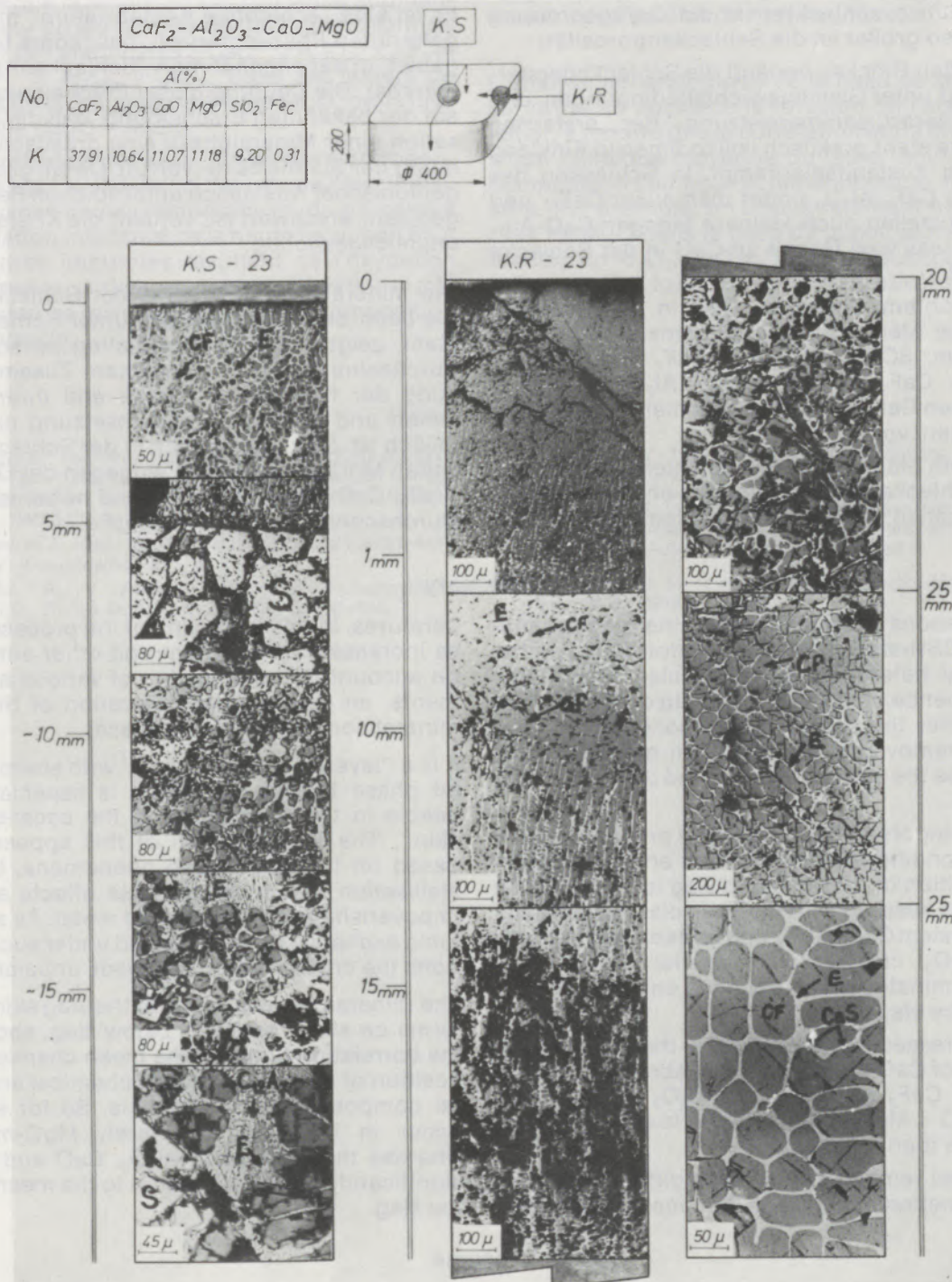


Abb. 7

Veränderung des Mikrogefüges des „Schlackenkuchens“ des Systems  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$  nach dem Stahlumschmelzen im quadratischen Kristallisator 400 mm (Bezeichnung K.R. = Randgebiet der Schlacke, K.S. = Mitte des „Schlackenkuchens“)

### Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigten, daß die mineralogische Analyse der ESU-Schlacke verwendbare Informationen über die chemische Heterogenität der Schlacke gibt, die eine Folge der fraktionellen Schlackenkristallisation ist. Je höher die Geschwindigkeit der Schlackenerstarrung ist, umso größer ist die Entfernung vom Gleichgewichtszustand, umso schlechter ist die Gefügeordnung und umso größer ist die Schlackenporosität.

Bei großen Blöcken verläuft die Schlackenerstarrung fast unter Gleichgewichtsbedingungen, und die Mineralzusammensetzung der erstarrten Schlacke steht praktisch vollkommen in Einklang mit dem Zustandsdiagramm. In Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  findet man außer  $\text{CaF}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen auch kleinere Mengen  $\text{CaO}$ -Aluminate, was vom Gehalt an  $\text{CaO}$  in der Schlacke abhängt.

Mit erhöhtem Gehalt an  $\text{CaO}$  in der Schlacke steigt die Menge an  $\text{CaO}$ -Aluminaten, und zwar vor allem:  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$  und  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ . Spinell ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) kommt in Schlacken  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , die mehr als 1%  $\text{MgO}$  beinhalten, vor.

Nach dem Stahlschmelzen unterscheiden sich ESU-Schlacken vollkommen von den umgeschmolzenen Ausgangsschlacken. Wegen der

hohen Temperaturen des Prozesses intensiver Zirkulation sowie des erhöhten Gehaltes an  $\text{SiO}_2$  und anderer Beimengungen zufolge Oxydation sonstiger Legierungselemente finden außerordentliche Änderungen ihrer Mineralzusammensetzung statt.

Es ist eine „schichtige Kristallisation“ mit scharf getrennten Phasengrenzen, besonders im Randgebiet, in der sogenannten „Schlackenhaut“, bemerkbar. Die Deutung dieser Erscheinung beruht auf der bekannten Erscheinung, daß die Kristallisation einer Mineralphase eine drastische Verarmung der Schmelze hervorruft. Da ein gegenseitiger ionischer Austausch unter solchen Bedingungen sehr erschwert ist, verläuft die Kristallisation ungleichgewichtig.

Die mineralogische Analyse der Schlackenhaut, die beim Stahlschmelzen unter Schlacke entsteht, zeigte, daß die Korrelation zwischen der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung der flüssigen Schlacke und ihrer chemischen und Mineralzusammensetzung nicht verläßlich ist. So z. B. kommen in der Schlackenhaut selten  $\text{MgO}$ -Minerale vor, wogegen der Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  bedeutend höher ist als die Durchschnittswerte der Schlacke.

### Summary

Examinations showed that the mineralogical analysis of ESR-slugs gives useful information on the chemical heterogeneity of the slag, which is a consequence of the fractional slag crystallisation. The higher the speed of slag solidification, the further removed is the condition of equilibrium, the worse the structural order and the higher slag porosity.

At large ingots slag solidification proceeds nearly under conditions of equilibrium and the mineral composition of the solidified slag is practically in complete keeping with the state diagram. In slags of the system  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  one finds except for  $\text{CaF}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals also smaller amounts of  $\text{CaO}$ -aluminates which depends on the  $\text{CaO}$ -content of the slag.

With increased content of  $\text{CaO}$  in the slag rises the amount of  $\text{CaO}$ -aluminates, i. e. above all:  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$  and  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ . Spinell ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) can be found in slags containing more than 1%  $\text{MgO}$ .

After steel remelting ESR-slugs differ completely from remelted initial slags. Because of high tem-

peratures, intensive cycling of the process as well as increased  $\text{SiO}_2$ -content and other admixtures on account of the oxidation of various alloy elements, an extraordinary alteration of the slag's mineral composition takes place.

It is a "layered crystallisation" with sharply defined phase boundaries which is especially noticeable in the fringe area in the so-called "slag skin". The interpretation of this appearance is based on the well-known phenomena, that crystallisation of a mineral phase effects a drastic impoverishment of the melted metal. As a mutual ionic exchange is very impeded under such conditions the crystallisation proceeds unbalanced.

The mineralogical analysis of the slag skin, which forms on steel remelting below slag, shows that the correlation between the mean chemical composition of liquid slag and its chemical and mineral composition is not reliable. So for example occur in the slag skin rarely  $\text{MgO}$ -minerals, whereas the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  is significantly higher compared to the mean data of the slag.

### Résumé

Les examens ont montré que l'analyse minéralogique de laitiers électroconducteurs pour refusion de l'acier donne des informations utilisables sur l'hétérogénéité chimique du laitier qui est une conséquence d'une cristallisation fractionnée de

celui-ci. Plus la vitesse de solidification du laitier est grande, plus l'écartement par rapport à l'état d'équilibre est grand, plus l'ordre de structure est mauvais et plus la porosité du laitier est forte.

Dans les gros blocs, la solidification du laitier évolue presque dans des conditions d'équilibre et la composition minéralogique du laitier solidifié est presque conforme au diagramme d'états. Dans les laitiers du système  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , on trouve en plus de cristaux de  $\text{CaF}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , des quantités plus faibles d'aluminates de  $\text{CaO}$ , ce qui dépend de la teneur en  $\text{CaO}$  du laitier.

A mesure que la teneur en  $\text{CaO}$  du laitier augmente, la teneur en aluminates de  $\text{CaO}$  s'élève, principalement des aluminates  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$  et  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ . Dans les laitiers de  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  à plus de 1% de  $\text{MgO}$ , on trouve du spinelle ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Après la refusion de l'acier, les laitiers électroconducteurs sont tout-à-fait différents de l'état initial. En raison des hautes températures, du processus de circulation intense et de la haute teneur en  $\text{SiO}_2$  et en autres impuretés résultant de l'oxydation des éléments d'alliage, des modifications très importantes se produisent dans la composition minéralogique.

On observe une cristallisation par «couches» avec des limites de phases fortement marquées, surtout aux bords, dans ce que l'on appelle la «peau du laitier». L'interprétation de ce phénomène est basée sur le fait connu que la cristallisation d'une phase minérale entraîne un appauvrissement spectaculaire de la matière fondue. Etant donné que dans ces conditions un échange ionique réciproque devient très difficile, la cristallisation évolue dans un état de non équilibre.

L'analyse minéralogique de la peau du laitier qui se forme au cours de la refusion de l'acier sous laitier, a montré que la corrélation entre la composition chimique moyenne du laitier liquide et sa composition chimique et minéralogique, n'est pas sûre. Par exemple, on trouve rarement des minéraux de  $\text{MgO}$  dans la peau du laitier, alors que les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$  sont beaucoup plus fortes que les teneurs moyenne trouvées dans le laitier.

#### Literaturverzeichnis

1. Koroušić, B.: Technologische Merkmale der ESU-Schlacken (I. Teil: Chemische Heterogenität der in einem 10-t-Elektroofen erzeugten ESU-Schlacken, Radex-Rdsch., Heft 3/76, S. 764).
2. Jakovlev, N. F. et al.: In „Problems in Special Electro-Metallurgy“ Kiev-Moskva 1971, S. 51-53.
3. Koroušić, B., V. Prešern: Über das Phasensystem  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Radex-Rdsch., H. 2 (1973), S. 450-454.
4. Čatterdži, A. K., T. Ja. Mališeva, G. I. Žmodin: Izv. AN SSSR, Metall, No. 6 (1970), S. 58-64.
5. Nafziger, R. H.: Liquidus Phase Relations in Partions of the System  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  in an Inert Atmosphere, Temperature Science 7 (1975), S. 179-188.
6. Kamensky, Ju, M. et al.: In „Special Electro-Metallurgy“, Part 1, Kiev, 1972, S. 33-46.

## Die Herstellung von Gärbstahl in den ehemaligen Innerberger Hammerwerken

H. J. Köstler, Judenburg

Geographische Lage und Entwicklung des Innerberger Hammerbezirkes. Definition des Begriffes „Gärbstahl“. Gärbstahlherstellung aus Frischherdstahl nach den Beschreibungen von G. Jars (um 1758), J. J. Ferber (um 1780) und F. R. v. Ferro (um 1845) sowie nach einem Bericht von 1889. Hinweise auf die Beschreibung der Gärbstahlherstellung bei anderen Autoren. Genaues Sortieren der Vor- und Zwischenprodukte nach ihrer Bruchflächenausbildung sowie sorgfältiges Zusammensetzen und Ausschmieden der Garbe als entscheidende Einflußfaktoren auf die Qualität des Gärbstahles. Homogenisierung des Stahles durch (wiederholtes) Verschweißen und Ausschmieden (Gärben). Verwendung des Frischfeuerabgases zum Beheizen des Gärbstahlfuers. Gärben im Sensenhammer.

Geographical location and development of the Innerberg forging district. Definition of the term "refined steel" obtained by piling and forging of bloomery steel (refining). Refined steel production from carbon bloomery steel according to descriptions by G. Jars (about 1758), by J. J. Ferber (about 1780), by F. R. v. Ferro (about 1845) and as per a report from 1889. References to descriptions of the refined steel production by other authors. Exact assortment of starting and intermediate products with regard to the surface of fracture as well as careful piling and forging of the "sheaf" (consisting of steel bars) as decisive factors of influence on the quality of refined steel. Homogenizing of the "sheaves" by (repeated) piling, welding and forging. Use of the waste gas from the bloomery hearth to heat the furnace for refining. Piling and forging of scythe steel.

Situation géographique et développement de la région des forges d'Innerberg. Définition de l'expression «acier corroyé». Obtention de cet acier à partir d'acier affiné sur sole, selon les descriptions de G. Jars (environ 1758), J. J. Ferber (environ 1780) et F. R. v. Ferro (environ 1845) et d'après un rapport datant de 1889. Références à la description de la production d'acier corroyé par d'autres auteurs. Classement précis des produits intermédiaires et initiaux selon la structure de leur surface de fracture et le soin apporté à la constitution et au forgeage des gerbes, en tant que facteurs décisifs pour la qualité de l'acier corroyé. Homogénéisation de l'acier par soudage (répété) et forgeage (corroyage). Emploi des fumées d'affinage pour le chauffage du foyer de corroyage. Corroyage dans la forge à faux.

### 1. Der Innerberger Hammerbezirk

Mit der Stilllegung der letzten Frischherd- und Gärbstahlhütten (1) in Reichraming (1889) und in Kleinreifling (1901) endete die Stahlerzeugung im Innerberger Hammerbezirk (2), (Abb. 1). Beschränkte sich ursprünglich der Name Innerberg auf die heutige Stadt Eisenerz mit ihrer engeren Umgebung, so hatte sich die Bezeichnung Innerberg bereits im 16. Jahrhundert auf das Gebiet zwischen Eisenerz und Steyr entlang dem Ennstal ausgedehnt.

Das Eisenwesen des Innerberges und im besonderen die Hammerwerke befanden sich zu Beginn des 17. Jahrhunderts in einem wirtschaftlichen Tiefstand. Erst durch die im Jahre 1625 gegründete Innerberger Hauptgewerkschaft lebte die Eisenindustrie des Ennstales wieder auf, da sie das gesamte Eisenwesen vom steirischen Erzberg bis zum Eisenhandel mit seinem Zentrum in Steyr unter eine einheitliche Führung stellte (3), (4).

1881 wurde die Hauptgewerkschaft, die nördlich des Erzberges nur mehr die beiden schon erwähnten Hämmer unter Feuer hatte, nach mehrfacher Änderung ihrer Rechtsform in die im selben Jahre gebildete Österreichisch-Alpine Montangesellschaft eingebracht. Für die neue Gesellschaft, die den Großteil der alpenländischen Eisenindustrie zusammenfaßte, bedeuteten die technisch veralteten und standortmäßig benachteiligten Hammerwerke lediglich Ballast. Deshalb wurden sämtliche unrentablen Betriebsstätten entweder aufgelassen oder abgestoßen. Diese Maßnahme betraf somit nicht nur die Innerberger Hämmer, sondern auch zahlreiche andere steirische und

kärntnerische Hütten (5), obwohl sie größtenteils die Verarbeitung von Roheisen zu Frischherdstahl schon längst aufgegeben hatten oder in verhältnismäßig modernen Hochöfen Roheisen erschmolzen. Um diese Zeit hatten auch die Erzeugung von Frischherdstahl und die Weiterverarbeitung zu Gärbstahl bereits jede Bedeutung verloren; seither geht die Kenntnis der einstigen Gärbstahlbereitung immer mehr verloren. Diese Tatsache war Veranlassung, das Gärbstahlverfahren und seine Entwicklung in den Innerberger Hämmern in historischer und metallurgischer Sicht zu beschreiben.

### 2. Der Werkstoff Gärbstahl

Man versteht unter Gärbstahl einen unlegierten und meist hochgekohlten Frischherdstahl (oder Zementstahl (6)), der zur Erzielung von Gleichmäßigkeit im Gefüge ausgeschmiedet und mindestens einmal paketierte und wieder ausgeschmiedet, d. h. gegärbt, wurde. Die nach strengen Vorschriften aussortierten Rohstahlstäbe wurden dabei zu einem Paket, der Garbe, aufgeschlichtet (garbsetzen) und nach Erreichen der Schmiedetemperatur bei gleichzeitiger Verschweißung auf (einmal) gegärbte Stäbe geschmiedet.

Wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, bedurften sowohl die Auswahl des geeigneten Vormaterials als auch das Garbsetzen größter Sorgfalt, um „eisenschüssige“ oder nichtverschweißbare Stellen im fertigen Gärbstahl (chemische Zusammensetzung siehe Punkt 4 und Tabelle 3) zu vermeiden.

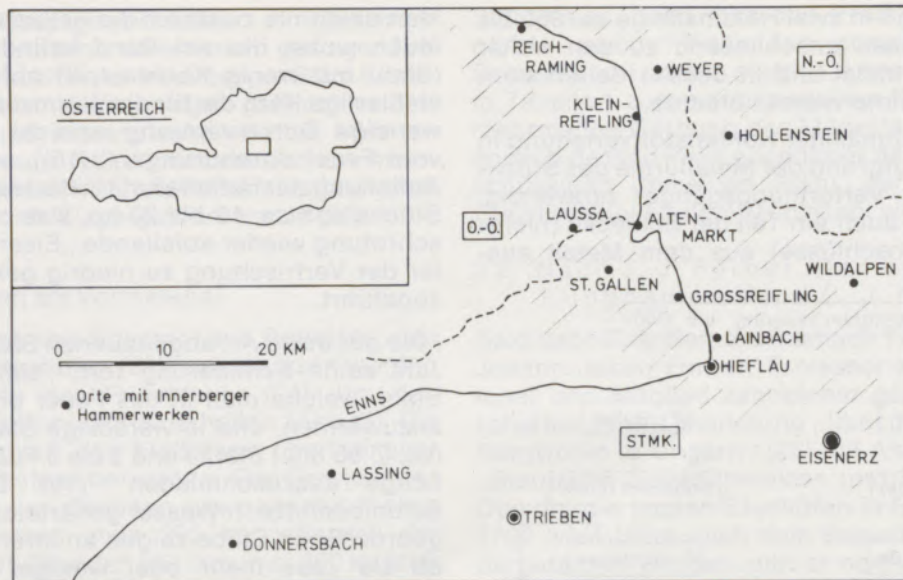


Abb. 1

Orientierungskarte zum Innerberger Hammerbezirk (schraffiert), der einen Teil der österreichischen Bundesländer Steiermark (Stmk.), Oberösterreich (OÖ.) und Niederösterreich (NÖ.) umfaßte

Nach der für die heutige Werkstoffkunde hinfalligen Einteilung (7) der Eisenwerkstoffe in Schweißstahl (8) und Flußstahl zählen Frischherd- und daher auch Gärbstahl zum Schweißstahl. Im Gegensatz zum Flußstahl entsteht Schweißstahl durch Vereinigung kleiner Stahlteilchen (hier im Frischherd und unter dem Hammer), die aus Roheisen durch Oxidation des überwiegenden Anteils seiner Begleitelemente stammen. Bei dem noch zu erörternden Stuckofenverfahren spielte sich der Schweißprozeß teilweise schon im Stuckofen ab.

### 3. Gärbstahlherstellung

Trotz wirtschaftlicher und technischer Schwierigkeiten entwickelten die Hammerwerke der Hauptgewerkschaft Frisch- und Raffinierverfahren, die unter ständiger Verbesserung die Erzeugung hervorragenden Herdfrisch- und Gärbstahls erlaubten. Die Innerberger Hämmer und nicht zuletzt das Gärbstahlverfahren fanden mehrfach das Interesse in- und ausländischer Hüttenmänner. Ihre Berichte erlauben heute, ein ziemlich vollständiges Bild von der Arbeit der Frisch- und Gärbfeuer zu entwerfen, die um die Jahrhundertwende ausnahmslos und endgültig den Flußstahlverfahren weichen mußten.

#### 3.1. Nach G. Jars (um 1758)

In den Jahren von 1757 bis 1769 besuchte der Franzose Gabriel Jars, Mitglied der Königlichen Akademien zu London, Paris und Lyon, in staatlichem Auftrag zahlreiche europäische Berg- und Hüttenwerke. Anlaß dazu war die Erkenntnis, daß „die Metallurgie in Frankreich nicht den glückli-

chen Fortgang fand, dessen sich andere Nationen in dieser Kunst rühmen konnten“ (9).

Der Bericht über diese Reisen lag erst im Manuskript vor, als G. Jars unerwartet verstarb. Sein Bruder, der die Fahrten mitgemacht hatte, bearbeitete die Unterlagen und gab sie im Jahre 1774 heraus (10).

Eine vom preußischen Oberberggrat Carl Abraham Gerhard besorgte deutsche Übersetzung (11), in der die zweite Abhandlung eine Beschreibung der „Eisengruben, Eisenhütten und der Stahlwerke in Steyermark“ enthält, folgte im Jahre 1777. G. Jars betont darin „die Wichtigkeit, die Natur der verschiedenen Erdarten zu untersuchen, welche die Steyermark liefert, die Beschaffenheit seiner Eisenhämmer und das Verfahren in denselben kennenzulernen“ (12), und hebt hervor, daß „das Eisen und der Stahl dieser Provinz in ganz Europa so sehr geschätzt wird“ (13).

Die von G. Jars beschriebene Methode der Gärbstahlherstellung fällt in die Zeit, als sich in Eisenerz die Floßöfen gegen die Stucköfen durchzusetzen vermochten (14). Das Vormaterial für den Gärbstahl, nämlich der Rohstahl, entstammt demnach entweder der „Maß“ (Luppe) oder dem „Floß“ (Roheisen), wie das Stoffflußdiagramm in Abb. 2 zeigt.

##### 3.1.1. Die „Maß“ als Vormaterial

Beim Stuckofen wurden nach Niedergehen der Beschickung (geröstetes Eisenerz und Holzkohle) die Blasbälge entfernt, die Ofenbrust aufgebrochen und nach Abräumen der noch vorhandenen Holzkohle die Maß als Schmelzprodukt aus dem Ofen gezogen. Noch beim Stuckofen erfolgte die

Teilung der Maß in zwei Halbmaße (je ca. 350 bis 400 kp), die man anschließend zu den weiter nördlich im Ennstal und in dessen Seitentälern gelegenen Hammerwerken brachte.

Wegen ungleichmäßiger Kohlenstoffverteilung in der Halbmaß aufgrund der Metallurgie des Stuckofens waren Verformungsgänge notwendig, durch die sich auch ein Teil der Schlacke (nicht-metallische Einschlüsse) aus dem Metall ausschied.

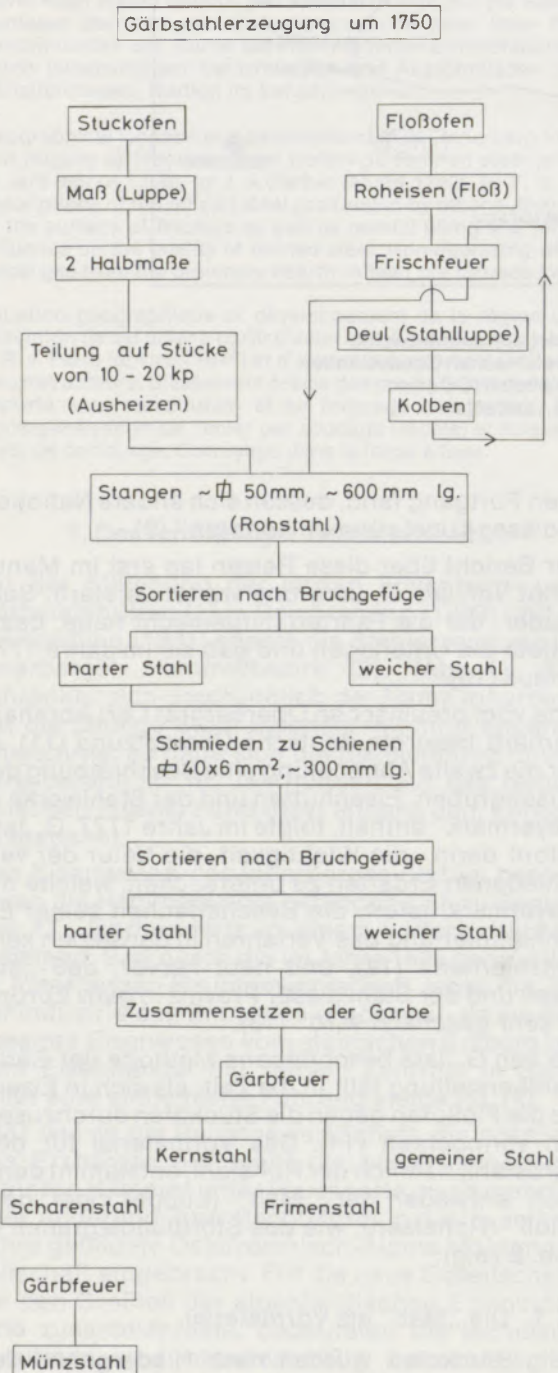


Abb. 2

Stofffluß bei der Herstellung von Gärbstahl aus der „Maß“ (Stuckofen) und aus dem „Floß“ (Hochofen) in Innerberg um 1758  
Nach G. Jars (11)

Man erwärmte zunächst die Halbmaß im Ausheizfeuer, wobei das am Rand befindliche „Eisen“ (Stahl mit wenig Kohlenstoff) abfiel. Hatte der stahlartige Kern die für die Warmverformung notwendige Durchwärmung erreicht („hinlänglich vom Feuer durchdrungen“ (15)), so erfolgte die Aufteilung der Halbmaß mit Hilfe des Setzeisens in Stücke von ca. 10 bis 20 kp. Das bei dieser Zerschrotung wieder abfallende „Eisen“ wurde später der Verfrischung zu niedrig gekohltem Stahl zugeführt.

„Die auf diese Art abgehauenen Stücke“, setzt G. Jars seine Schilderung fort, „sind fast bloßer Stahl, welche man in das Feuer bringet, um sie anzuwärmen, und in viereckige Stäbe von 2 Zoll (ca.  $\square$  50 mm) Stärke und 2 bis 3 Fuß (ca. 600 mm) Länge auszuschmieden“ (16). Die aus der Schmiedehitze in Wasser gehärteten und sodann gebrochenen Stäbe zeigen an ihrer Bruchfläche, ob sie „aus mehr oder weniger gutem Stahl bestehen . . . Die besten Stücke erhalten nach der Härtung ein feines Korn, ohne Flecke (aus „Eisen“) oder Risse; indes ist dieser Stahl doch noch nicht vollkommen und deshalb heißt er Rauch- oder Rohstahl“ (17). An die Sortierung in „harten“ und „weichen“ Rohstahl schloß sich das Ausschmieden zu Schienen als weitere Warmverformung, die wiederum zur Homogenisierung beitrug. Nach neuerlichem Sortieren der Schienen gemäß ihrem Bruchgefüge in hartes und weiches Material „macht man alsdann aus diesem Stahl Packe, welche aus zwey großen Stücken weichen Stahls bestehen, und zwischen welchen in der Mitte kleine und große Stücke von hartem Stahl gelegt werden (Zusammensetzen der Garbe). Ein solches Pack klempf man an einem Ende in eine besonders dazu gemachte Zange, . . . und bringt sie in den Herd. Wenn die Masse glühend ist, so wirft man etwas Schlacken darauf; diese, indem sie schmelzen, fallen auf das Pack und beschützen besonders seine Oberfläche vor der großen Hitze, welche einen Theil des Stahls calcinieren, und den Abgang vermehren würde“ (18). Man schmiedete hierauf die Garbe in fünf bis sechs Hitzen zu Stäben von ca.  $\square$  12 mm, die als Scharenstahl (richtiger Scharsachstahl (19)) in den Handel kamen.

Setzte man in die Garbe in zunehmendem Maße weichen Stahl, so erhielt man Kernstahl, Frimenstahl oder gemeinen Stahl. In dieser Reihenfolge nimmt der Kohlenstoffgehalt der genannten Stahlarten ab. Neuerliches Gärben des Scharenstahls ergab schließlich den noch homogenen Münzstahl, der gegebenenfalls „je nach der Feine, die er haben soll, nochmals der Gärbung unterworfen wird“ (20).

Jede in einem Innerberger Hammer gefertigte Stange Gärbstahl trug das Zeichen des Hammerwerkes, damit „der Hammermeister bestraft werden könne, im Falle über Fehler geklagt würde, welche er bey dessen (des Gärbstahls) Ausschmieden verursachte“ (21). Das Einschlagen der Hammermarke schützte darüber hinaus die



Innerberger Hauptgewerkschaft in gewissem Grade vor Konkurrenz, da ein nicht geringer Teil der Stahlverbraucher nur Innerberger Stahl beziehen wollte. Durch Nachschlagen gefälschter Zeichen bei in- und ausländischen Hütten litt jedoch Ansehen und Absatz des steirischen, ober- und niederösterreichischen Gärbstahls bisweilen stark, worüber oft Klage geführt wurde (22).

3.1.2. Roheisen als Vormaterial

Die Herstellung von Rohstahl aus Roheisen, das im Floßofen (Hochofen (23)) erschmolzen worden war, erforderte das Frischfeuer (24), um den schmiedbaren Rohstahl zu erhalten (Abb. 2). Die Leistungsfähigkeit des Floßofens übertraf aber jene des Stuckofens bei weitem. Das Gewicht des alle zwei bis drei Stunden gewonnenen Floßes (Roheisen) betrug etwa 200 kp, während der Stuckofen in 15 Stunden nur maximal 800 kp Maß und ca. 300 kp flüssiges Roheisen (sog. Graglach) bei viel höherem Kohlenverbrauch erzeugte.

Für Rohstahl, der weiter zu Gärbstahl verarbeitet werden sollte, setzte man „harten Floß“, also Roheisen mit verhältnismäßig hohen Gehalten an Kohlenstoff und Mangan, in das Frischfeuer ein, in dem sich die Stahlluppe (auch Deul genannt) bildete.

Die Stahlluppe wurde nach Entnahme aus dem Frischherd unter dem Hammer in einige Kolben zerschrotet. Gleichzeitig brachte man in demselben Feuer die Kolben aus dem vorangegangenen Deul auf Verformungstemperatur für das Ausschmieden auf ca. 600 mm lange Stangen mit einem Querschnitt von etwa  $\square$  50 mm. Die weitere Verarbeitung der Stangen (Rohstahl) zu Gärbstahl deckt sich mit den Arbeitsgängen bei den Stangen aus der Maß.

Am Schluß seiner Ausführungen gibt G. Jars nach dem Hinweis auf den im allgemeinen hohen spezifischen Kohlenverbrauch eine Aufstellung der

Stahlpreise. Setzt man den Preis für das ungegärte „spröde“ Eisen, den „gemeinen“ und den Scharenstahl jeweils gleich 1, so ergeben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Relationen. Die mehrmalige Gärbung des Münzstahls verdoppelt sonach dessen Preis gegenüber dem leicht eisen-schüssigen gemeinen Stahl, der auch in der Gleichmäßigkeit dem Münzstahl weit nachstand.

3.2. Nach J. J. Ferber, Rambourg, Klinghammer und C. J. B. Karsten

Bald nach C. A. Gerhard, nämlich 1780, publizierte Johann Jakob Ferber, Professor zu Mitau (Lettland) und Mitglied zahlreicher gelehrter Gesellschaften, eine Abhandlung „über die Gebirge und Bergwerke in Ungarn“ (25) mit Anhang über das „Steirische Eisenschmelzen und Stahlmachen“. Obwohl die letzten Stucköfen in Eisenerz schon 1762 (vier Jahre nach dem Besuch G. Jars') niedergefahren wurden, gibt er nochmals eine Darstellung ihres Betriebes. Der Bericht endet nach ausführlicher Besprechung des Floßofens, des Weich- und Hartzerrennens sowie verschiedener Hammerwerke mit dem Stahlhammer (Raffinierhammer), in dem folgende Arbeiten vor sich gingen:

- a) Stahlklauen (Sortieren)
- b) Stahlheizen
- c) Schünnen (Abschienen)
- d) Gärben

„Da der im Hartzerrennhammer erzeugte und zu den (Gärb-)Stahlhämmern abgeführte rohe Stahl (Rohstahl) nicht von einer und eben derselben Güthe, dem Bruch nach, befunden wird, so ist es eine von den ersten und vornehmsten Arbeiten des Stahlschmiedes, daß er die Stahltrümmer . . . in Sorten geschickt eintheile, und zwar:

- 1. in den Scharsach Stahl,
- 2. in den äußeren Stahl,
- 3. in die Wutzelbrocken,

Tabelle 1

Absolute und relative Preise für einige Innerberger Stahlsorten (um 1758)  
Nach G. Jars (11)

Stahlsorte	Preis			
	absolut (je Ctr.)	relativ		
weiches „Eisen“ ungegärbt	5 fl. 41 kr.	1,05	0,87	0,68
sprödes „Eisen“ ungegärbt	5 fl. 26 kr.	<b>1,00</b>	0,84	0,65
gemeiner Stahl	6 fl. 29 kr.	1,19	<b>1,00</b>	0,78
Frimenstahl	6 fl. 34 kr.	1,21	1,01	0,79
Kernstahl	7 fl. 34 kr.	1,39	1,17	0,91
Scharenstahl *)	8 fl. 26 kr.	1,54	1,29	<b>1,00</b>
Münzstahl	12 fl. —	2,21	1,84	1,43

\*) richtiger Scharsachstahl

4. in den weicheren Stahl und
5. in den weichsten Stahl" (26).

Aus „äußerem“ Stahl fertigte man Schienen für den Rand der Garbe. Unter „Wutzelbrocken“ versteht man kleine Stahlstücke, die beim Schmieden des Deuls (hier Dächel genannt) von diesem abfallen und nach dem Sortieren wegen ihres (etwa eutektoidischen) Kohlenstoffgehaltes zu Scharsachstahl mitverarbeitet werden konnten.

Bei der Herstellung der Schienen aus den unter 1. und 2. angeführten Gattungen bediente man sich bei der Beurteilung des „stahlartigen Charakters“ nachstehender Methode (27): „Diejenigen Stahltrümmer, die nur an der einen Seite einen Bruch haben, . . . bekommen an der anderen Seite einen Kopf. Mit diesem . . . Kopf wird die Schiene in Wasser gelegt und gehärtet; springen sodann die Köpfe hinweg, so wird diese Schiene ohne Bedenken unter den Scharsachstahl genommen.“ Bleibt jedoch ein Kopf an der Schiene hängen, fand diese nur als äußere Schiene in der Garbe Verwendung.

Auch J. J. Ferber weist auf das sorgfältige Zusammensetzen der Garbe hin, „bey der sich der Stahlschmied die Mühe keineswegs sauer werden lassen, und jede unterkommende Schiene neuerdings untersuchen muß“ (28). Grundsätzlich kamen feinbrüchige Schienen (ohne jeden „Eisenschuß“) in die Mitte der Garbe, an deren Ober- und Unterseite die weicheren Schienen lagen.

Die mit größter Aufmerksamkeit erwärmte und unter gleichzeitiger Verschweißung ausgeschmiedete Garbe ergab schließlich den Innerbergischen Scharsachstahl.

Die Herstellung von Gärbstahl in der Steiermark war auch u. a. Gegenstand einer Reise des Chursächsischen Oberhüttenvorstehers Klinghammer aus Freiberg. Klinghammer verbrachte das Jahr 1764 teils zu Eisenerz und Vordernberg, teils auf den Innerbergischen Hammerwerken. Seine Schilderungen (29) des steirischen Eisenhüttenwesens decken sich im wesentlichen mit den Angaben J. J. Ferbers, bilden aber trotzdem eine weitere wertvolle Quelle für die Geschichte der Eisenhüttenkunde.

Nach G. Jars besuchte nochmals ein Franzose, nämlich der Hüttenmeister Rambourg, die Steiermark, um sich dort mit dem Eisenwesen vertraut zu machen. Er schilderte seine Erfahrungen und Eindrücke im ersten Band des „Journal des mines“ (30) (1804), wobei er ausführlich über die „fabrication de l'acier raffiné par le moyen du corroyage“ (31) (Herstellung von raffiniertem Stahl mittels Gärbens) berichtet.

Eine weitere schätzenswerte Abhandlung über Gärbstahl findet sich in der „Metallurgischen Reise“ (32) von C. J. B. Karsten (1821), der die aufwendige Arbeit des wiederholten Sortierens während der Gärbstahlfertigung wie folgt rechtfertigt:

„Der Steierische Stahl hat sich mit Recht den Ruf von vorzüglicher Güte in der ganzen Welt erworben, wenn er gleich denselben mehr der Güte des Materials, aus welchem er bereitet wird, als der Darstellungsmethode zu verdanken haben mögte. Man darf jedoch auch nicht vergessen, der rühmlichen Sorgfalt zu erwähnen, welche man bei der Auswahl der verschiedenen Stahlsorten anwendet, um das Vertrauen der Käufer nicht zu mißbrauchen. Solange man mit den hüttentechnischen Processen noch nicht dahin gekommen ist – und dieser Zeitpunkt dürfte noch sehr fern seyn – aus demselben Material auch jederzeit ein Produkt von gleicher und stets gleich bleibender Güte darzustellen: so lange kann man nur durch sorgsames Sortieren des Besseren von dem Schlechteren den guten Ruf des Produkts aufrecht erhalten“ (33). In seinem „Handbuch der Eisenhüttenkunde“ (34) von 1841 kommt C. J. B. Karsten auf den steirischen Stahl zurück und gibt eine gute Darstellung des Gärbens. Er unterstreicht darin die Bedeutung des richtigen Garbsetzens und der vorsichtigen Windführung bei der Erwärmung der Garbe, um die Entkohlung zu unterdrücken.

J. G. L. Blumhof mißt in der „Encyklopädie der Eisenhüttenkunde“ (35) dem Sortieren des zu gärbenden Stahles entscheidende Bedeutung bei, wenn er mit Bezug auf das steirische Verfahren sagt: „Die vornehmste Wissenschaft des Gärbstahlschmiedes besteht in der sicheren Kenntniß der inneren Beschaffenheit des Stahles aus dem Bruche, wonach er sich beym Zusammenlegen (der Garbe) richtet“ (36).

### 3.3. Nach F. R. v. Ferro (um 1845)

Die wohl verlässlichste und ausführlichste Darstellung der Gärbstahlbereitung stammt von Franz R. v. Ferro, dem Direktor der k. k. hauptgewerkschaftlichen Eisenwerke. In seiner Arbeit über die geschichtliche und technische Entwicklung der Innerberger Hauptgewerkschaft (37) beginnt F. Ferro den Abschnitt „Hammerbetrieb“ (38) mit der Beschreibung des Weichzerrens, setzt mit dem Hartzzerren der Roheisenflossen zu verschiedenen Stahlsorten fort und endet mit dem Gärbens. Das Hartzzerren und die Arbeit im Gärbstahlhammer sollen anhand der auf die Angaben F. Ferros zurückgehenden Stoffflußdiagramme (Abb. 3 und 4) kurz erörtert werden.

Im Gegensatz zum Weichzerren (Roheisen → niedriggekohlter Stahl) besteht der Herdboden des Hartzzerrenfeuers (Roheisen → hochgekohlter Stahl) nicht aus Schwall (Schlacke), sondern aus gestampfter Holzkohlenlösch. Nach Zustellung des Herdes und Aufschütten der Holzkohle werden zunächst 3 der insgesamt 6 bis 10 Massel und die Hälfte des zum Zerrennen vorgesehenen Roheisens (Flossengarbe) in das Feuer eingelegt. Sobald die Massel „Rotgluthitze“ erreicht haben, werden sie auf der einen Seite zu Stangen (Querschnitt ca. 25 × 30 mm<sup>2</sup>) und auf der anderen Seite zu Kolben (Querschnitt ca.  $\square$  80 mm) ausge-

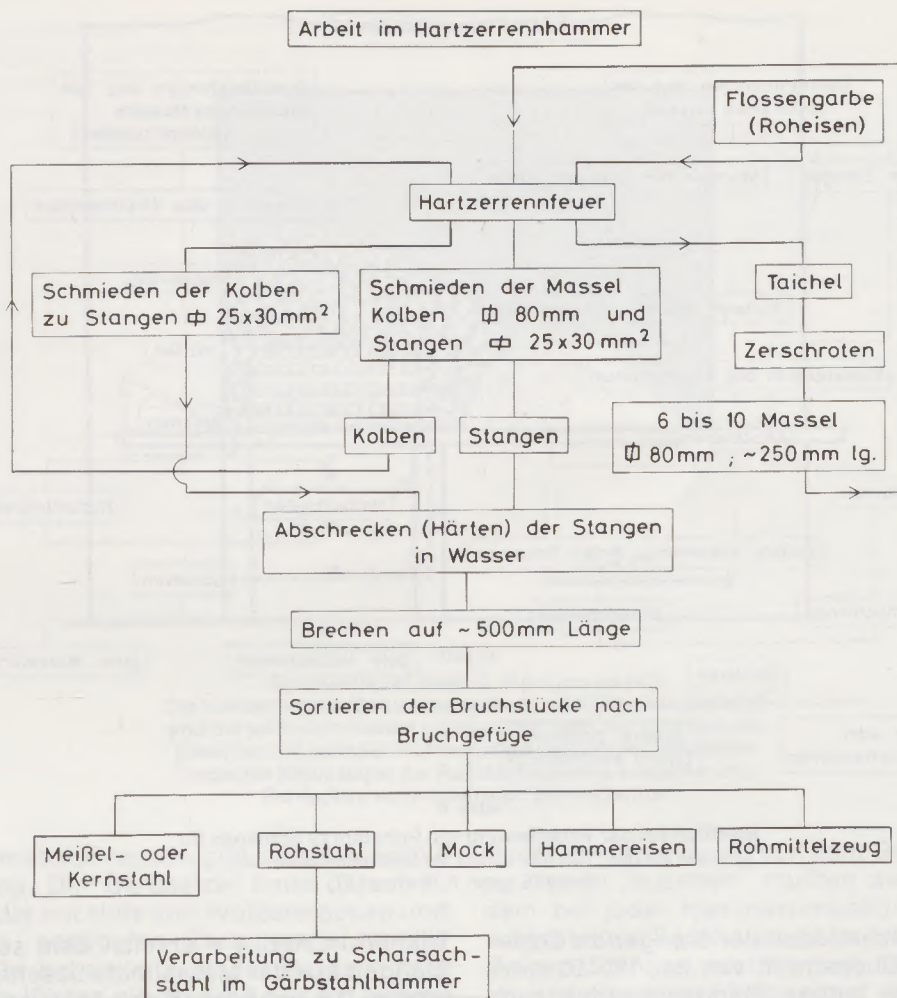


Abb. 3

Stofffluß bei der Verarbeitung von Roheisen zu Rohstahl für die Gärbstahlerzeugung (Arbeit im Hartzerrennhammer) Um 1845 nach F. Ferro (37)

schmiedet. Die Stangen werden von den Kolben, deren Ausschmiedung ebenfalls zu Stangen nach neuerlicher Erwärmung im Hartzerrennfeuer abläuft, abgetrennt und in Wasser gehärtet. Sobald sämtliche Massel „abgeheizt“ sind, d. h. als Stangen vorliegen, wird die zweite Hälfte des Roheisens eingesetzt und mit dem bereits im Feuer befindlichen Roheisen zum Taichel (Deul oder Dächel) niedergeschmolzen (eingerennt), dessen Zerschroten die schon erwähnten Massel liefert.

Aufgrund der Bruchflächen der gehärteten Stangen ergibt sich eine Sortenaufteilung nach Tabelle 2, die auch Angaben über Ausbringen und Weiterverarbeitung enthält. Die folgenden Erläuterungen beschränken sich auf die Herstellung von Gärbstahl aus Rohstahl; die Verarbeitung der anderen Qualitäten geht im großen und ganzen ähnlich vor sich.

„So wie die letzte Arbeit im Hartzerrennhammer im Sortieren seiner Erzeugung bestand“, schreibt F. Ferro, „so besteht auch wieder die erste Arbeit

des Gärbstahlschmiedes im Sortieren des erhaltenen Rohstahls, welche Arbeit, da sie ein geübtes Auge erfordert, der Meister selbst verrichtet, der auch berechtigt ist, allen sich unqualitätsmäßig zeigenden Rohstahl dem (Hart-)Zerrennhammer zurückzustoßen“ (39).

Nach dem in Abb. 4 dargestellten Stofffluß im Gärbstahlhammer unterschieden man Rohstahlstangen aus den Enden und aus der Mitte eines Massels.

Letztere wurden – wie das linke Teilbild zeigt – nochmals in zu lange und richtig abgelängte (ca. 500 mm) Stangen eingeteilt, die man ihrerseits in „äußeren“ (mit geringfügig weichfleckiger Bruchfläche) und in „guten“ Stahl aufteilte. (Beide Qualitäten eignen sich jedoch für den Scharsachstahl als Endprodukt). Diesem Sortieren folgte das Einsetzen in das Abschießenfeuer (40) (Abb. 5), das die im Kreuzstapel geschichteten Rohstahlstangen auf die für das Abschießen notwendige Temperatur brachte. Das Abschießen

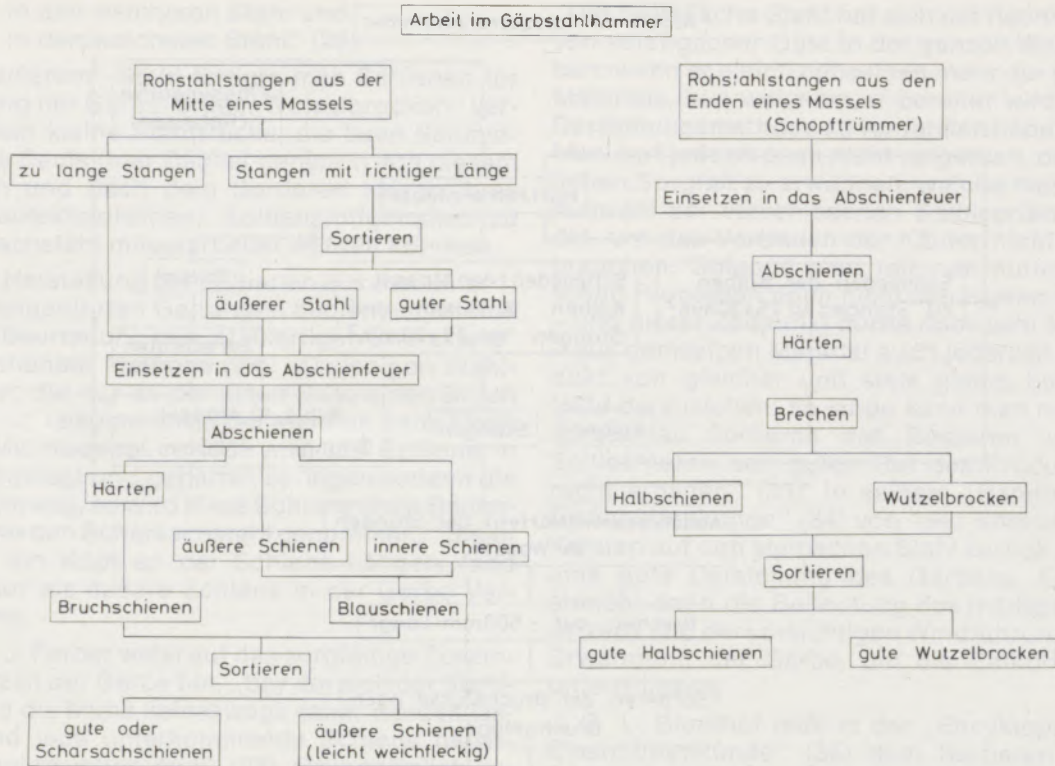


Abb. 4

Stofffluß bei der Verarbeitung von Rohstahl zu Schienen für die Garbe (Teil der Arbeit im Gärbstahlhammer). Um 1845 nach F. Ferro (37)

bestand im Ausschmieden der Stangen zu Schienen mit einem Querschnitt von ca.  $12 \times 50 \text{ mm}^2$ . Schienen aus zu langen Stangen wurden nach Härtung im Wasser gebrochen, während die anderen Schienen an Luft abkühlten. Diese Maßnahme führte zu „Bruchschienen“ und „Blauschienen“, die der erfahrene Hammerschmied nun endgültig in „gute“ oder „Scharsachschiene“ und „äußere“ Schienen trennte.

Die Abschmiedung der „Schopftrümmer“ (Stangen aus den Masselenden) verlief – siehe rechtes

Teilbild in Abb. 4 – ähnlich dem schon bei den Stangen aus der Masselmittle beschriebenen Verfahren. Die gehärtete Schiene wurde in zwei ungleich lange Teile gebrochen; das längere Stück hieß Halbschiene, das kürzere Wutzelbrocken. Das abschließende Sortieren schied das wegen Weichfleckigkeit und Rissen unbrauchbare Material aus, sodaß für die Gärbung nur „gute“ Halbschienen und Wutzelbrocken verblieben.

Ebenso wie das mehrfache Sortieren des Stahles erforderte das Setzen der Garbe, deren Aufbau

Tabelle 2

Im Hartzerrennhammer erzeugte Stahlsorten (um 1845)  
Nach F. Ferro (37)

Stahlsorte	Bruchfläche	ungefähres Ausbringen <sup>a)</sup> (Roheisen = 100%)	Weiterverarbeitung
Meißel- oder Kernstahl	vollkommen fehlerfrei und ohne „Eisen“	<1	ohne Gärbung in den Handel
Rohstahl	ohne „Eisen“	60	Gärbung zu Scharsachstahl
Mock	geringer Anteil an „Eisen“	20	ohne Gärbung in den Handel <sup>b)</sup>
Hammereisen	stahlartiges „Eisen“	6	
Rohmittelzeug	Gemisch aus Mock und Hammereisen	4	Gärbung

<sup>a)</sup> Kalo ~ 10%

<sup>b)</sup> für die Sensenfabrikation wurde Mock im Sensenhammer gegärbt

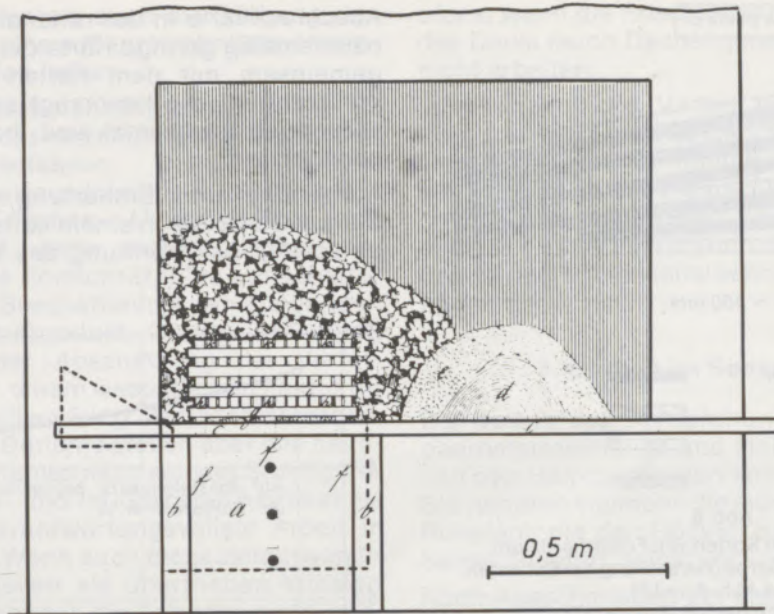


Abb. 5

Abschneifeuer. Nach C. Hartmann (40)  
Die Vorderplatte a (Schlackenzacken) mit Schlackenlöchern f und die seitlichen Platten b bilden den Herd, vor dem sich die Essenbank c befindet. Auf dem Herd liegt der mit Holzkohle bedeckte Kreuzstapel der Rohstahlmassel g. Lösche e und Schlacke d vermindern den Wärmeverlust

Abb. 6 schematisch wiedergibt, Sachkenntnis und Erfahrung. Der Garbsetzer hatte darauf zu achten, daß die mit Hilfe von Wutzelbrocken und Halbschienen gebildeten Zwischenräume die richtige Größe hatten und in der Garbe richtig verteilt waren. Fielen sie zu groß aus, so konnte die aufgegebenen Schlacke, die die Entkohlung bei Erwärmung im Gärbfeuer verhindern sollte, zwischen die Schienen geraten und zu Heterogenitäten im Gärbstahl führen. Hingegen verhinderten zu kleine Zwischenräume die gleichmäßige Durchwärmung der Garbe, wodurch es zu inhomogener Verformung kommen konnte.

Im allgemeinen brauchte man für die Erzeugung einer Stange einmal gegärbten Scharsachstahls 11 Hitzen (Garbheften, Anspitzen, Schmieden von Greifen usw.); eine solche dem Handel übergebene Stange hatte einen Querschnitt von  $18 \times 20 \text{ mm}^2$  und eine Länge von ca. 2,5 m. Deshalb blieb auch die Stundenleistung eines Gärbstahlhammers in bescheidenem Rahmen: in einer sechzehnständigen Schicht wurden beiläufig 300 bis 400 kp Rohstahlstangen verarbeitet.

Die schon erwähnte Kennzeichnung des Scharsachstahles hatte sich gegenüber früheren Jahren erweitert, sodaß in jede Stange nun insgesamt folgende fünf Markierungen eingeschlagen wurden:

1. Kaiserlicher Adler mit Krone
2. „Innerberg“
3. Tannenbaum
4. Anfangsbuchstabe des Hammerreviers (z. B. „W“ für Weyer) und
5. Nummer des Hammerwerkes.

Noch vor Vereinigung von acht Gärbstahlstangen zu einem „Buschen“ mußten die Stangen „von dem bei jeder Hammerverwaltung eigens dazu aufgestellten Beschauer genau visitiert sein. Diejenigen Stangen, welche sich bei der Visitation unganzz oder eisenhändig zeigen, werden an diesen Stellen . . . abgesetzt, und dann neuerdings wieder zusammenschweißt“ (41). Der Stahlverbraucher lief somit kaum Gefahr, fehlerhaften Scharsachstahl geliefert zu bekommen, da die strengen Prüfvorschriften in den Innerberger Hammerwerken die Abgabe von Gärbstahl mit erkennbaren Mängeln ausschlossen.

#### 3.4. Nach einem Bericht von 1889

Eine Notiz (42) aus einer Zeit, als sich das Ende des Schweißstahles schon abzeichnete, beschreibt die Erzeugung des steirischen Herdfrischstahles in einem Kleinreiflinger Hammerwerk. Nach Erörterung von Hochofen- und Frischherdprozeß sowie der Einrichtung des Hammergebäudes folgt eine kurze Darstellung der Stahlgärbung, deren Betriebsergebnisse ebenfalls mitgeteilt werden (Abb. 7). Die nahezu nur in Handarbeit ablaufende Gärbstahlbereitung (Schmieden, Garbsetzen, Sortieren usw.) erreicht Stundenleistungen von ca. 12 kp bei einmaliger und ca. 3 kp bei viermaliger Gärbung. Diese Zahlen unterstreichen deutlich die Unwirtschaftlichkeit des Gärbens. Sie erklären auch – abgesehen vom Fortschritt auf metallurgischer Seite – die Ausbreitung der Flußstahlverfahren seit dem letzten Drittel des 19. Jahrhunderts.

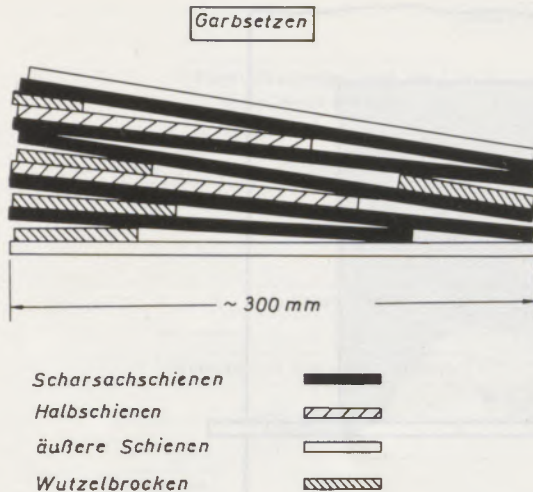


Abb. 6

Aus verschiedenen Sorten von Frischherd Stahl zusammengesetzte Garbe (Herstellung der Schienen siehe Abb. 4 und 5)  
Schematisch nach F. Ferro (37)

#### 4. Schlußbetrachtung über Gärbstahl

Tabelle 3 gibt die chemische Zusammensetzung steirischen Roheisens und daraus erzeugter Stähle sowie die Analysengrenzen für unlegierte Werkzeugstähle der Gegenwart wieder. Zunächst fällt der niedrige Gehalt des Roheisens an Phosphor und Schwefel auf. Diese Tatsache ist wichtig, da das Frischherdverfahren eine Senkung des Gehaltes der genannten Elemente nicht erlaubt.

Läßt man Mangan und Silizium außer Betracht, so entspricht der steirische Gärbstahl einem unlegierten Werkzeugstahl, der heute etwa die Bezeichnung C 80 W 1 oder C 105 W 1 tragen würde. Der annähernd eutektoidische Kohlenstoffgehalt verleiht dem Gärbstahl trotz geringster Konzentration an Mangan und Silizium eine brauchbare

Abschreckhärte in der randnahen Zone. Die verhältnismäßig geringe Härte der Kernzone bewirkt gemeinsam mit dem harten Randbereich bei Werkzeugen, die bevorzugt schlagender Beanspruchung ausgesetzt sind, beste Gebrauchseigenschaften.

Aufhärtung und Einhärtung stehen bei jeder Stange Gärbstahl in einem konstanten Verhältnis, da sowohl die Trennung des Vormaterials nach

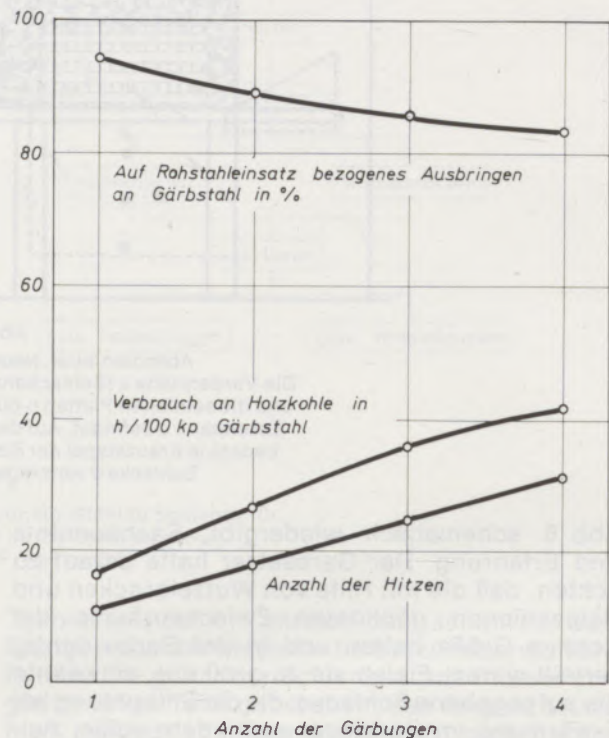


Abb. 7

Ausbringen, Verbrauch an Holzkohle und notwendige Hitzen in Abhängigkeit von der Anzahl der Gärungen  
Nach (42)

Tabelle 3

Chemische Zusammensetzung von Innerberger Roheisen und Stahl sowie von unlegierten Werkzeugstählen

Bezeichnung des Werkstoffes	Chemische Zusammensetzung in %				
	C	Mn	Si	P	S
Weißes Roheisen aus Eisenerz (42)	3,43	1,01	0,11	0,070	0,020
Frischherd-Rohstahl aus Kleinreifling (42)	0,90	0,04	0,02	0,019	0,005
Innerberger Gärbstahl Nach E. H. Schulz (8)	0,92	0,11	n.b.	0,02	n.b.
Innerberger Scharsachstahl Nach C. Böhne (19)	0,82	0,01	0,00	0,014	0,005
C 80 W 1 *) (Wst. Nr. 1.1525)	0,75/ 0,85	0,10/ 0,25	0,10/ 0,25	je max. 0,020	
C 105 W 1 *) (Wst. Nr. 1.1545)	1,00/ 1,10	0,10/ 0,25	0,10/ 0,25	je max. 0,020	

\*) Kurzname nach DIN 17006

seinem Bruchgefüge als auch die Gärbung den Begleitelementen eine außergewöhnliche Homogenität zuteil werden ließen.

Frischherd- und Gärbstahlherstellung gelten als typische Vertreter der rein empirisch entwickelten Stahlgewinnungsverfahren. Dem Gärbstahlschmied war die wissenschaftliche Deutung der Vorgänge bei Frischen, Verschweißen und Schmieden fremd. Jeder metallurgische oder werkstoffkundliche Fortschritt fußte auf scharfer Beobachtung der Beschaffenheit von Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukt. Größte Bedeutung kam außerdem der Abschätzung der Verformungstemperatur, einem wesentlichen Faktor für die richtige Verschweißung der Stahlschienen, zu. Alle erörterten Berichte stellen aber das häufige Sortieren des Stahles nach seinem Bruchgefüge im Hartzerrenn- und im Gärbstahlhammer als wichtigste und verantwortungsvollste Arbeit in den Vordergrund. Wenn auch diese zeitaufwendige Tätigkeit bisweilen als übertrieben kritisiert wurde, läßt sich dennoch die Tatsache nicht leugnen, daß die stets gleichbleibende Güte des Gärbstahles auf die mehrmalige Sortierung zurückgeht.

### 5. Verwertung der Abgase zum Gärben

Wegen des hohen spezifischen Brennstoffverbrauches älterer Schmelz- und Wärmeverfahren (beim Gärben siehe Abb. 7) versuchte man, brennbare Anteile (z. B. CO und H<sub>2</sub>) des Abgases bei weiterer Luftzufuhr vollständig zu verbrennen. Die dadurch entstehende Wärme („Überhitze“) diente beispielsweise zum Beheizen von Puddelöfen und Schweißböfen zur Erwärmung der Garben.

Ein Entwurf zu einem mit Frischherdabgasen betriebenen Schweißofen stammt von A. v. Wintersberg, einem hauptgewerkschaftlichen Hammerverwalter in Donnersbach und wurde 1865 von A. Brunner (43) publiziert.

Die wärmetechnisch ausgereifte Anlage (Abb. 8) arbeitete wie folgt:

Aus den beiden Frischherden (A) mit den Arbeitsöffnungen (a) und den Blasformen (b), die über den Winderhitzer (L) in der Esse gespeist werden, gelangen die Abgase zur Windbatterie (f) und verbrennen nach dieser nahezu vollkommen. Die dabei entwickelte Wärme bringt die Garben im Schweißraum (C) auf Schweiß- bzw. Schmiedetemperatur. In einem (nicht abgebildeten) Gasgenerator erzeugtes Gas kommt über die Wind-Gas-Batterie (n) in den Raum über dem Herd (D). In diesem Herd werden mittels des Zusatzgases aus dem Generator und des aus (C) abziehenden Rauchgases Stahlabfälle eingeschmolzen und so einer nutzbringenden Verwendung zugeführt. Die Abgase strömen über den Fuchs (F) in den Herd (G) zwecks Vorwärmens von Stahl für den Schmiedebetrieb und am Winderhitzer (L) vorbei ins Freie. Der schon erwähnte Gasgenerator erlaubt auch den Betrieb des Schweiß-

ofens, wenn die Frischfeuer (A) wegen Entnahme des Deuls (auch Dachel genannt) oder Reparatur nicht arbeiten.

„Der wesentliche Vorteil bei dieser Manipulation“, schließt A. Brunner seinen Bericht, „besteht darin, daß sämtliche Kohle zur Gärbung des Stahles erspart wird“ (44). Bei kontinuierlichem Garbenschiessen und -schmieden ist jedoch der Kohlenverbrauch des Gasgenerators in der Wirtschaftlichkeitsrechnung zu berücksichtigen.

### 6. Gärben im Sensenhammer

Bis weit in das 19. Jahrhundert hinein bezogen oberösterreichische und steirische Sensenwerke von den Hammerwerken kein gegärbtes Material. Sie nahmen vielmehr die Gärbung von Mock und Rohstahl, die den Rücken bzw. die Schneide der Sense bildeten, selbst vor.

Nach Ausschmieden der angelieferten Kolben zu dünnen Flachstäben wurden die „Rückengarbe“

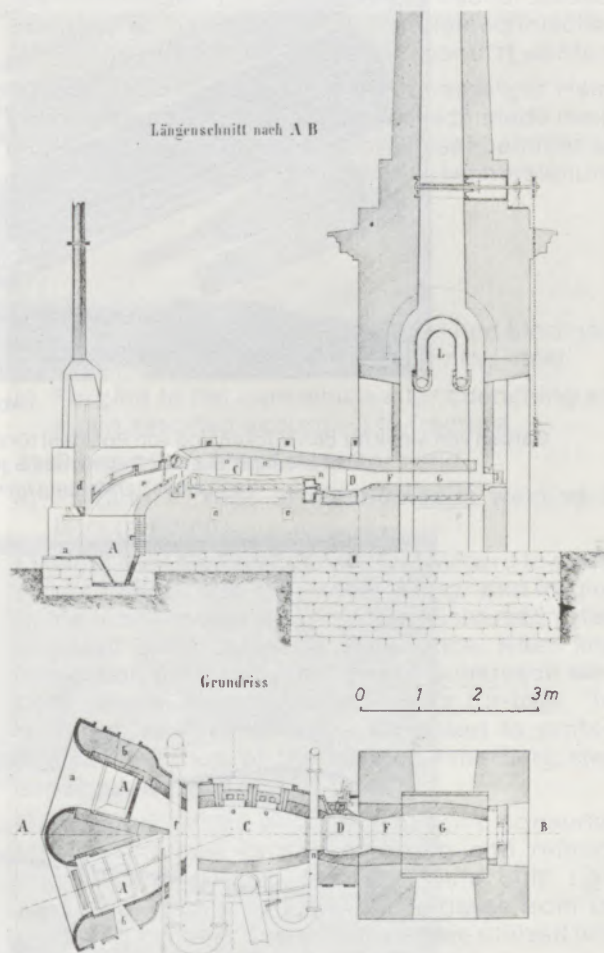


Abb. 8

Schweißofen (C) für die Gärbstahlerzeugung mit der „Überhitze“ zweier Frischherdfeuer (A) im Hammerwerk Donnersbach (Steiermark) der Innerberger Hauptgewerkschaft um 1865.  
Nach A. Brunner (43) (Erläuterungen im Text)

(Mock) und die „Schneidgarbe“ (Rohstahl) zusammengesetzt und nach dem in Abb. 9 dargestellten Verfahren zu Stangen ausgeschmiedet. Sodann erfolgte die Aufteilung der aus den beiden Garben stammenden Stangen so, daß die abgeschlagenen „Bröckel“ (Abb. 9 rechts oben) gemeinsam das für die fertige Sense erforderliche Gewicht hatten. An das Verschweißen von Rücken- und Schneidenbröckel schlossen sich die zahlreichen und teilweise schwierigen Arbeitsgänge des Sensenschmiedens (45), (46).

Auch im Sensenhammer achtete man auf das Sortieren des angelieferten Vormaterials und der ausgeschmiedeten Stäbe nach dem Gefüge der

Bruchflächen bzw. nach dem Kohlenstoffgehalt. Neben der geeigneten Formgebung und Wärmebehandlung war der jeweils richtige Kohlenstoffgehalt Voraussetzung für Festigkeit und Schneidhaltbarkeit der Sense.

Welchen Wert ein Sensenschmiedmeister dem von ihm gegärbten Stahl beimaß, zeigen eindrucksvoll zwei Grabsteine (47) in der Pfarrkirche zu Obdach (Steiermark). Das für den Sensengewerken J. N. Reitterer († 1845) errichtete Grabmal (Abb. 10) und jenes für den Hammergewerken E. Sabathy († 1886) tragen die Darstellung einer Sense und einer Stahlgarbe, aus der schließlich die Sense hervorgeht.

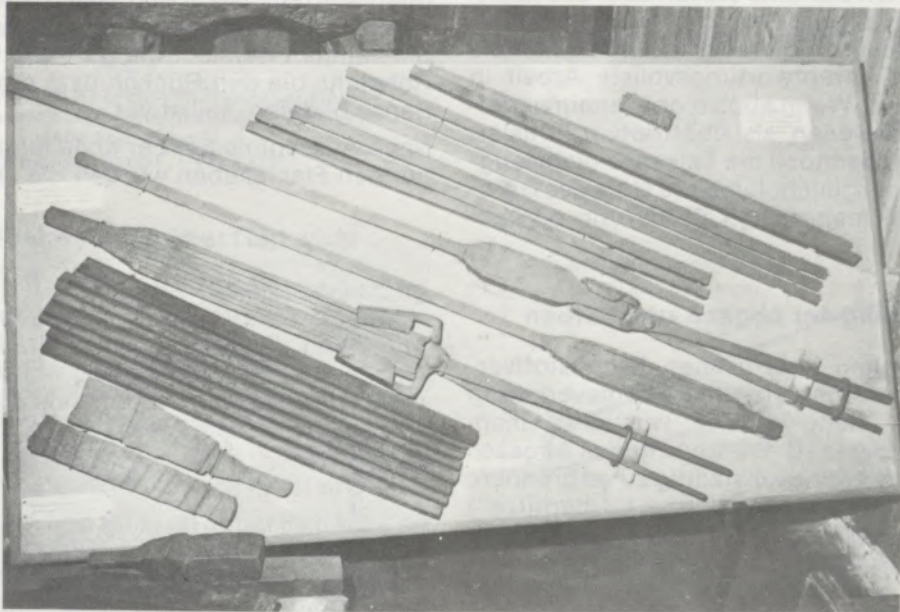


Abb. 9

Gärben von Mock für den Rücken und von Rohstahl für die Schneide einer Sense um 1780. Rechts oben Rücken- und Schneidenbröckel vor Beginn des eigentlichen Schmiedens der Sense (45)  
Nach einer Darstellung im Heimathaus der Stadt Steyr

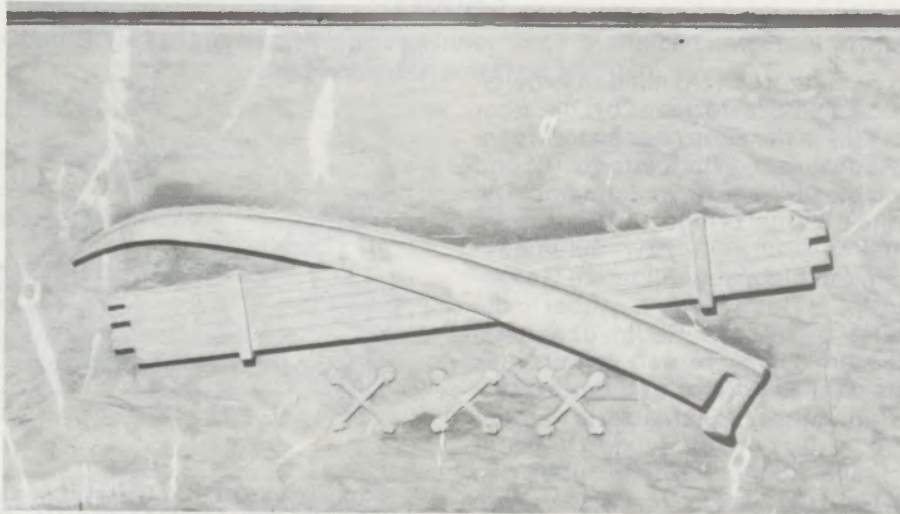


Abb. 10

Stahlgarbe und Sense auf dem Grabmal für den Sensengewerken J. N. Reitterer (1780–1845) in der Pfarrkirche zu Obdach (Steiermark)



### Zusammenfassung

Die im Jahre 1625 gegründete Innerberger Hauptgewerkschaft umfaßte das gesamte Eisenwesen vom steirischen Erzberg bis zum Eisenhandel in Steyr. Die Hauptgewerkschaft ging 1881 in die Österreichisch-Alpine Montangesellschaft über, die bald darauf viele Werke aus wirtschaftlichen Überlegungen einstellte. Damit endete um die Jahrhundertwende die ohnehin schon bedeutungslose Erzeugung von Gärbstahl, den die Flußstahlverfahren überholt hatten. Gärbstahl ist unlegierter Frischherdstahl (oder Zementstahl) – heute etwa dem Werkzeugstahl C 80 W 1 entsprechend –, der sich aufgrund mehrmaligen Aussortierens der Ausgangs- und Zwischenprodukte sowie Ausschmiedens durch Gleichmäßigkeit und geringen Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen auszeichnete.

Die Herstellung von Gärbstahl wurde von G. Jars (1758), J. J. Ferber, Rambourg, Klinghammer, J. C. B. Karsten und F. R. v. Ferro (1845) eingehend beschrieben. Die wesentlichsten Punkte dabei sind

- a) das Sortieren des Frischherdstahles nach der Bruchfläche bzw. dem Kohlenstoffgehalt im Rohstahlhammer,
- b) das neuerliche Sortieren des Rohstahles im Gärbstahlhammer,

- c) das Ausschmieden zu flachen Schienen, die nach Härtung gemäß dem Bruchgefüge nochmals sortiert werden,
- d) das Zusammensetzen der Garbe aus Schienen und
- e) das Ausschmieden zu Stangen unter gleichzeitiger Verschweißung der Schienen (Gärben).

Wie das mehrfache Trennen nach der Bruchflächenausbildung erforderten auch das „Garbsetzen“ und die Ausschmiedung zum Endprodukt, dem Innerberger Scharsachstahl, größte Sorgfalt und Sachkenntnis. Jede nach der Endkontrolle ausgelieferte Stange Scharsachstahl trug mehrere eingeschlagene Zeichen (Tannenbaum, „Innerberg“ usw.), die den begehrten Innerberger Stahl besonders im Ausland vor Nachahmung schützen sollten.

Wegen enormen spezifischen Verbrauches an Holzkohle beim Frischen und beim Gärben baute man mitunter die Gärbstahlfeuer unmittelbar an die Frischfeuer. Die Abgase des Frischprozesses konnten so bei einem guten wärmetechnischen Wirkungsgrad für das Gärben ausgenützt werden.

Bis ca. 1850 bezogen die den Innerberger Hammerwerken benachbarten Sensenschmiede meist nur Rohstahl, den man erst im Sensenhammer als ersten Arbeitsgang bei der Sensenherstellung gärbte.

### Summary

The Innerberg Company founded in 1625 comprised the entire iron & steel industry (mining and smelting of iron ore and production of steel) from the Styrian Erzberg to the iron & steel trade in Steyr. The above company was succeeded in 1881 by the Oesterreichisch-Alpine Montangesellschaft (Austrian Alpine Mining Company) which soon thereafter closed many works for economic considerations. Herewith ended around the turn of the century the anyway by this time insignificant production of refined steel which had been superseded by ingot cast steel processes. Refined steel is unalloyed carbon bloomery steel (blister steel or cemented steel) – today appr. corresponding to tool steel C 80 W 1 – which distinguished itself on account of repeated assortment of starting and intermediate products as well as forging by homogeneity and low content of non-metallic inclusions.

Production of refined steel has been described in detail by G. Jars (1758), J. J. Ferber, Rambourg, Klinghammer, J. C. B. Karsten and F. R. v. Ferro (1845). The essential stages hereby are:

- a) Assortment of carbon bloomery steel with regard to surface of fracture respectively carbon content in the bloomery hammer mill.

- b) Renewed assortment of non-refined bloomery steel in the hammer mill for refining steel.
- c) Forging to flat bars which after quenching are again assorted according to fracture.
- d) Piling of the sheaf from bars and
- e) Forging to rods at simultaneous welding of bars (refining).

Like the repeated assortment with regard to surface of fracture, also the "sheaf piling" and forging to the final product the Innerberg Scharsach steel required great care and experience. After final inspection each delivered rod of Scharsach steel bore several stamped trade-marks (fir-tree, "Innerberg" etc.) which were supposed to protect against imitation of the coveted Innerberg steel especially abroad.

On account of the enormous specific consumption of charcoal during oxidizing and refining occasionally refining furnaces were built right next to bloomery hearths. Waste gases from the oxidizing process could be therefore utilized with good thermal efficiency for refining.

Up to appr. 1850 scythe forges in the neighbourhood of the Innerberg Company bought mostly non-refined bloomery steel which was refined then by piling and forging in the scythe forge as a first step towards the manufacture of scythes.

### Résumé

L'entreprise générale d'Innerberg fondée en 1625, embrassait l'ensemble de l'activité sidérurgique des massifs métallifères de Steyr, y compris le commerce des produits ferreux. En 1881, elle se transforma en Österreichisch-Alpine Montangesellschaft, qui créa bientôt de nombreuses usines fondées sur des considérations économiques. C'est ainsi que prit fin, vers le début du siècle, la production déjà peu importante de l'acier corroyé qui avait été dépassée par le procédé d'élaboration de l'acier à l'état liquide. L'acier corroyé est un acier non allié affiné sur sole (ou acier de cémentation) correspondant à peu près à l'acier à outils actuel C 80 W 1, caractérisé par une homogénéité et une faible teneur en inclusions non métalliques obtenues grâce à plusieurs classements des produits initiaux et intermédiaires et à plusieurs forgeages.

La production d'acier corroyé a été décrite en détail par G. Jars (1758), J. J. Ferber, Rambourg, Klinghammer, J.C.B. Karsten et P.R. v. Ferro (1845). Les principaux points à considérer sont:

- a) le classement de l'acier affiné sur sole d'après sa surface de fracture ou la teneur en carbone de l'acier brut présenté au forgeage,
- b) le nouveau classement de l'acier brut présenté au marteau de corroyage,

- c) le forgeage en rails minces qui sont classés encore une fois après trempe, d'après leur surface de fracture,
- d) la constitution de gerbes à partir des rails et
- e) le forgeage de barres avec soudage simultané des rails (corroyage).

De même que le triage répété d'après la structure de la surface de rupture, la formation de «gerbes» et le forgeage jusqu'à l'état de produit fini ou d'acier d'Innerberg, exigeaient un grand soin et une grande compétence. Chaque barre livrée après contrôle final portait plusieurs marques embouties (sapin, «Innerberg» etc.), qui devaient protéger contre les contrefaçons l'acier d'Innerberg particulièrement apprécié à l'étranger.

En raison de l'énorme consommation spécifique de charbon de bois au cours de l'affinage et du corroyage, on construisait souvent les foyers de corroyage au voisinage direct des foyers d'affinage. Les fumées d'affinage pouvaient ainsi être utilisées pour le corroyage si leur pouvoir calorifique était suffisant.

Jusqu'à environ 1850, les forges à faux voisines des forges d'Innerberg n'utilisaient surtout que de l'acier brut, car le corroyage ne s'effectuait qu'en tant que première opération au marteau à faux.

### Literaturverzeichnis

1. Die Österreichisch-Alpine Montangesellschaft 1881–1931. Wien 1931; Bes. II. Teil, S. 73–78 und S. 246–247.
2. Müllner, A.: Die Stahl- und Eisenhämmer des Innerberges. Berg- und Hüttenmänn. Jahrb. der Montan. Hochschule Leoben 60 (1912), S. 81–96 und S. 174–224.
3. Tautscher, A.: Die Capitulation der Innerberger Hauptgewerkschaft und die erste Fusion der alpinen Eisenwirtschaft 1625. Graz 1973.
4. Pantz, A.: Die Innerberger Hauptgewerkschaft 1625–1783. Forsch. Verfassungs- u. Verwaltungsgesch. Stmk. VI. Bd. 2. Heft. Graz 1906.
5. Z. B. die Hochöfen in Hieflau und Vorderberg in der Steiermark sowie in Kärnten das Bessemerstahlwerk in Heft und das Schienenwalzwerk in Buchscheiden.
6. Nach Osann, B.: Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. 2. Bd., Leipzig 1921, S. 555: „Wenn man Stäbe aus weichem Eisen in Holzkohlenklein innerhalb eines geschlossenen Gefäßes, der Zementierkiste, einbettet und bei heller Rotglut lange genug glüht, so wandert der Kohlenstoff ein, und es entsteht Zementstahl.“
7. Jüptner, J.: Compendium der Eisenhüttenkunde. Wien (ca. 1896). Bes. S. 1–5.
8. Schulz, E. H.: Über den Werkstoff des Schweißisenzeitalters. Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955), Nr. 7, S. 365–371.
9. Siehe 11., Vorrede des Herausgebers.
10. Jars, G.: Voyages métallurgiques, ou recherches et observations sur les mines et forges de fer, de la fabrication de l'acier . . . Lyon 1774.
11. Jars, G.: Metallurgische Reisen zur Untersuchung und Beobachtung der vornehmsten Eisen-, Stahl-, Blech- und Steinkohlenwerke in Deutschland, Schweden, Norwegen, England und Schottland vom Jahr 1757 bis 1769. Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen begleitet von C. A. Gerhard. 1. Band, Berlin 1777.
12. Siehe 11., Vorrede des Herausgebers.
13. Siehe 11., Vorrede des Herausgebers.
14. Pantz, J., u. A. J. Atzl: Versuch einer Beschreibung der vorzüglichsten Berg- und Hüttenwerke des Herzogthums Steyermark. Wien 1814.
15. Siehe 11., S. 71.
16. Siehe 11., S. 72.
17. Siehe 11., S. 73.
18. Siehe 11., S. 76.
19. Böhne, C.: Vom Damaststahl zum Scharsachstahl. Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), Nr. 8, S. 661–665. Die von C. Böhne beschriebene „Faltung“ der Stahlstäbe wird in keiner älteren Darstellung erwähnt. Die Biegung eines eutektoidischen Stahles um 180° bei kleinstem Biegeradius ist wohl unwahrscheinlich.
20. Siehe 11., S. 77.
21. Siehe 11., S. 78.
22. Stursberg, E. E.: Geschichte des Hütten- und Hammerwesens im ehemaligen Herzogtum Berg. Beiträge zur Gesch. Remscheids, Heft 8, Remscheid 1964, S. 87–88, zitiert ein Edikt des Kölner Magistrates von 1675: „... und deroselben Innenbergischen hauptgewerkschaften der Stahl- und Eisenhandlung damahls (1669) anbrachtes beschwehr: Obsolten nemblich etliche Hammerwerkstätt dieser ortonen im Fürstenthum Berg den Stangenstahl dem Österreichisch- und Steyrischen Scharsachstahl nit allein in form, gestalt und gewicht gemeß zu zurichten, sondern so gar auch darauff ihr der gewerckschaft eigene und beste Zeichen . . . zu schlagen.“ Bedauerlicherweise verwechselt E. E. Stursberg mehrmals das Bergische Land (Nordrhein-Westfalen) mit Innerberg. Auch der österreichische Sensenexport hatte mit Markenfälschungen zu kämpfen, vgl. Brachmann, G., Die oberösterreichischen Sensenschmieden im Kampfe um ihre Marken und Märkte. Schriftenreihe des ob.-öst. Musealvereines Linz, Wien 1964.

23. Teppner, W.: Das Modell eines steirischen Floßofens im Landesmuseum Joanneum. Abt. für Bergbau u. Geologie, Heft 6, Graz 1941.
24. Über die Frischherdverfahren vgl. Tunner, P., Die Stabeisen- und Stahlbereitung in Frischherden oder Der wohlunterrichtete Hammermeister. 2., verb. u. verm. Aufl., Freiberg 1858; und Osann, B., a. a. O., S. 28–35.
25. Ferber, J. J., Physikalisch-Metallurgische Abhandlungen über die Gebirge und Bergwerke in Ungarn. Nebst einer Beschreibung des Steirischen Eisenschmelzens und Stahlmachens von einem Ungenannten. Berlin und Stettin 1780. Mit Sicherheit handelt es sich bei diesem „Ungenannten“ um Oberbergamtsdirektor und Bergrichter Franz Anton Marcher; vgl. dazu Marcher, F. A., Beiträge zur Eisenhüttenkunde. Klagenfurt 1812, 2. Teil, 3. Bd., S. 154.  
Zur Vermeidung von Unklarheiten wird aber die „Beschreibung des Steirischen Eisenschmelzens . . .“ weiterhin unter „Ferber, J. J.“ zitiert.
26. Ferber, J. J., a. a. O., S. 322.
27. Ferber, J. J., a. a. O., S. 324.
28. Ferber, J. J., a. a. O., S. 325.
29. Klinghammer, Von Eisenwerken und Stahlfabriken in Steyermark. Bergmännisches Journal (Freiberg) 1 (1788). 2. Stk. S. 156–167; 3. Stk. S. 193–234; 4. Stk. S. 303–327; Marcher, F. A., a. a. O., S. 154–170, „Stahlerzeugung beihilflich des Gärbens in Steyermark“, wertete dafür die Arbeiten von Klinghammer, a. a. O., und die bei Ferber, J. J., a. a. O. S. 273–328, anonym gedruckte (von F. A. Marcher verfaßte) Abhandlung aus; die Erörterung des Berichtes von F. A. Marcher kann also unterbleiben. Ebenso bietet Rinman, S., Geschichte des Eisens mit Anwendung für Künstler und Handwerker. Aus dem Schwedischen übersetzt von C. J. B. Karsten, 2. Bd., S. 547–555, Liegnitz 1815, keine neuen Gesichtspunkte hinsichtlich der Gärbstahlerzeugung.
30. Rambourg, Sur la fabrication du fer et de l'acier dans les forges de la Styrie. Journal des mines 1 (1804), Nr. 88, S. 271–285; Nr. 89, S. 380–396; Nr. 90, S. 436–446.
31. Rambourg, a. a. O., Nr. 89, S. 393–396.
32. Karsten, C. J. B., Metallurgische Reise durch einen Theil von Baiern und durch die süddeutschen Provinzen Österreichs. Halle 1821. Bes. S. 407–411.
33. Siehe 32., S. 334.
34. Karsten, C. J. B.: Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4. Teil: Die Bereitung und Verfeinerung des Stabeisens und die Stahlfabrikation. 3., ganz umgearb. Ausgabe, Berlin 1841. Bes. S. 476–479.
35. Blumhof, J. G. L.: Versuch einer Encyclopädie der Eisenhüttenkunde. Gießen 1816. 2. Bd., S. 342–347.
36. Blumhof, J. G. L.: a. a. O., S. 342.
37. Ferro, F.: Die k. k. Innerberger Hauptgewerkschaft und ihr Eisenwerks-Betrieb in der Steiermark und Österreich bis zum Jahre 1845. Jahrbuch der st.-st. montan. Lehranstalt zu Vordernberg, 3 (1843–1846), S. 197–368. Wien 1847.
38. Ferro, F.: a. a. O., S. 298–337.
39. Ferro, F.: a. a. O., S. 318.
40. Hartmann, C., Practische Eisenhüttenkunde. Weimar 1846. 4. Teil, Beschreibung, S. 65–66, und Atlas, Tafel 73.
41. Ferro, F.: a. a. O., S. 327.
42. Erzeugung des Steirischen Herdfrischstahles. Stahl u. Eisen 9 (1889), Nr. 6, S. 485–489.  
Statt der Bezeichnung „Herdfrischstahl“ sollte richtigerweise der Ausdruck „Frischherdstahl“ verwendet werden.
43. Brunner, A.: Schweißofen zur Gärbstahlerzeugung, betrieben durch die Überhitze zweier Hartzzerrenfeuer. Ausgeführt von A. v. Wintersberg. Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. der k. k. Bergakademien Schemnitz und Leoben und der k. k. Montanlehranstalt Příbram. 14 bzw. 17 (1865), S. 173–178.  
Die Hämmer in Donnersbach und Lassing gehörten nicht zum eigentlichen Innerberger Hammerbezirk (vgl. Bild 1), jedoch zur Innerberger Hauptgewerkschaft.
44. Brunner, A.: a. a. O., S. 178.
45. Zeitlinger, J.: Der Sensenhammer im Steyrer Eisenmuseum. Steyr o. J. (ca. 1960).
46. Zeitlinger, J.: Sensen, Sensenschmiede und ihre Technik. Jahrb. des Ver. f. Landeskd. u. Heimatpflege im Gau Oberdonau (Linz) 91 (1944), S. 66–111.
47. Köstler, H. J.: Die Grabmale der Sensen- und Hammergewerken in der Pfarrkirche zu Obdach. Der Anschnitt 24 (1972), Nr. 1, S. 9–13.  
Eine weitere künstlerische Darstellung der Garbe befindet sich auf den Grabsteinen für T. Thinn, Hammerherr zu Kalwang, und für seine Frau in der Pfarrkirche von Kalwang (Steiermark).

DK 669.15/74/782 - 194 : 669.017.11 : 621.186/.187

## Auftreten einer „Quasizwischenstufe“ in Mn-Si-legierten Stählen

P. Pointner und A. Jöller, Leoben \*)

Ausbildungsformen und Entstehungsmechanismus der Zwischenstufe. Zwischenstufenähnliche Anordnung von Ferrit und Martensit in Mn-Si-legierten Stählen. ZTU-Schaubilder der untersuchten Stähle unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse.

Modifications and forming mechanism of the intermediary phase. Intermediary phase type array of ferrite and martensite in Mn-Si-alloyed steels. Graphs of the steels investigated considering the knowledge gained.

Structure et mécanisme de formation du stade intermédiaire. Arrangement de stade intermédiaire de la ferrite et de la martensite dans les aciers alliés au Mn-Si. Diagrammes de transformation des aciers étudiés, tenant compte des résultats obtenus.

### 1. Die Ausbildungsformen der Zwischenstufe

Sucht man im einschlägigen Schrifttum nach einer Definition des Begriffes Zwischenstufengefüge – im englischen Sprachgebrauch Bainit –, so wird damit ein Ferrit-Karbid-Gemenge bestimmter Anordnung bezeichnet.

Zwischenstufengefüge bilden sich im Temperaturgebiet zwischen Perlitstufe und Martensitstufe, wobei man zwischen einer oberen und einer unteren Zwischenstufe unterscheidet. Die Temperatur, bei der der Übergang von der oberen in die untere Zwischenstufe erfolgt, ist in der Literatur (1) bis (3) mit 350 °C angegeben. Diese Temperatur gilt für Kohlenstoffstähle ab 0,7% C. Im Bereich unter 0,7% C ist die Übergangstemperatur umstritten (4). F. B. Pickering (5) gibt eine Abhängigkeit, wie sie in Abb. 1 wiedergegeben ist, als Ergebnis aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen an isotherm umgewandelten Proben an. Andere Autoren (1) bis (4) bezweifeln hingegen eine Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom C-Gehalt und weisen darauf hin, daß in Stählen mit C-Gehalten unter 0,7% die Orientierungsbeziehungen Karbid-Ferrit, die den Unterschied

zwischen oberer und unterer Zwischenstufe bestimmen, nur schwer aufzufinden sind und somit eine klare Abgrenzung des Überganges nicht möglich ist.

Für die Gestalt und die kristallographischen Merkmale haben D. N. Shackleton (6) und andere (7), (8) auf Grund elektronenmikroskopischer Untersuchungen für die beiden Zwischenstufengefügearten die in Abb. 2 wiedergegebene schematische Darstellung gewählt.

Die Ferritplatten sind sowohl in der unteren als auch in der oberen Zwischenstufe nach der Kurdjumov-Sachs-Beziehung (9) zum Austenit orientiert. Diese Beziehung gilt mit geringen Abweichungen auch für martensitische Umwandlungen und für die Ausscheidung von Widmanstätten-Ferrit aus dem Austenit (6), (10). Die Morphologie der beiden Zwischenstufenarten wird durch die Anordnung der ausgeschiedenen Karbide bestimmt. Die Karbide der unteren Zwischenstufe gehorchen der Orientierungsbeziehung nach Y. A. Bagaryatski (11), die besagt, daß sich die Karbide unter einem Winkel von ca. 60° zur Wachstumsrichtung der Ferritplatten ausscheiden und damit eine Kristallorientierung haben, die jener der Karbide des angelassenen Martensits entspricht. Bei den Karbiden der oberen Zwischenstufe läßt sich ein solcher Zusammenhang im vollen Umfang nicht angeben. Mehr als ein Drittel der Karbide gehorcht nämlich nicht der Bagaryatski-Beziehung. Aus einer Analyse der Orientierung der Karbide wird gefolgert, daß sich in der oberen Zwischenstufe die Karbide wie die Ferritplatten nach dem Austenit orientieren. Damit wäre auch die Morphologie der oberen Zwischenstufe festgelegt.

L. Habraken (12) bis (14) fand bei der Untersuchung des Umwandlungsverhaltens von niedriggekohlten Stählen Gefügeanordnungen, die im Lichtmikroskop und in Abdruckaufnahmen im Elektronenmikroskop das Aussehen einer Zwischenstufe haben, jedoch entweder völlig frei von Karbiden sind oder nur örtlich Karbidansammlungen aufweisen.

Solche Gefügeanordnungen faßte L. Habraken in einer Übersicht zusammen, die insgesamt fünf Zwischenstufenarten enthält (Abb. 3). Er unter-

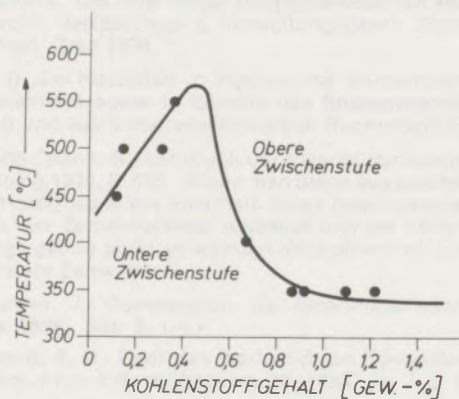
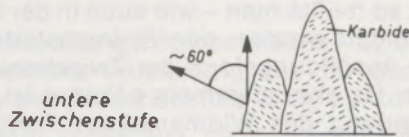
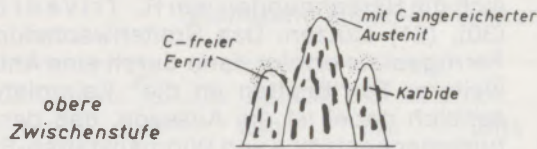


Abb. 1

Temperaturabhängigkeit des Überganges obere – untere Zwischenstufe bei isotherm umgewandelten Proben als Funktion des C-Gehaltes (nach F. B. Pickering)

\* Dipl.-Ing. Peter Pointner  
Dipl.-Ing. Dr. mont. Albin Jöller  
beide VÖEST-ALPINE AG, Forschung Leoben  
Peter-Tunner-Straße 15, 8700 Leoben



Morphologie

Ferrit - Austenit	Ferrit - Karbide
Kurdjumov - Sachs $(111)_\gamma \parallel (101)_\alpha$	Ferrit und Karbide zum Austenit orientiert
Kurdjumov - Sachs $(111)_\gamma \parallel (101)_\alpha$	Bagaryatski $(001)_{Fe_3C} \parallel (211)_\alpha$

Orientierungsbeziehungen

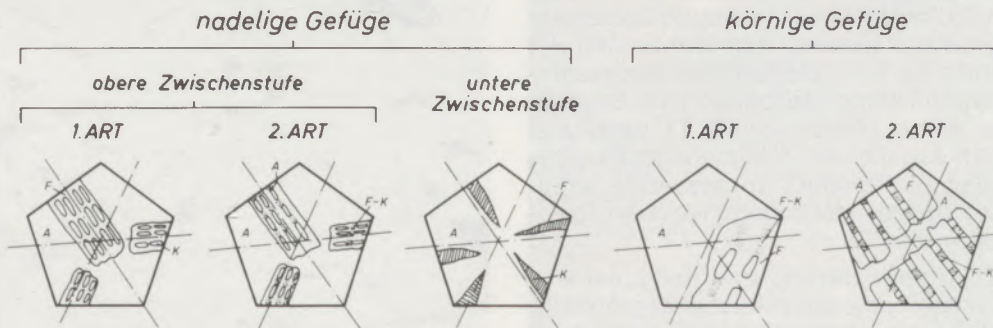
Abb. 2

Morphologie und Orientierungsbeziehungen von oberer und unterer Zwischenstufe

scheidet dabei zwei Hauptgruppen, die nadelige und die körnige Zwischenstufenausbildung. In dieser Übersicht sind auch die beiden klassischen Formen der Zwischenstufe unter den Bezeichnungen obere Zwischenstufe 1. Art und untere Zwischenstufe enthalten. Eine obere Zwischenstufe 2. Art, die gleichfalls angeführt ist, weicht bereits von der klassischen Auffassung ab, die besagt, daß das Zwischenstufengefüge im Temperaturgebiet zwischen Perlitstufe und Martensitstufe entsteht. Diese obere Zwischenstufe 2. Art und auch die beiden weiteren körnigen Formen bestehen nämlich nach abgeschlossener Umwandlung bzw. bei Raumtemperatur aus Ferrit mit eingelagerten Martensitplatten und Ferrit-Karbid-Agglomeraten. Diese Ferrit-Karbid-Agglomerate können jedoch völlig fehlen, sodaß das Gefüge dann nur aus Ferrit und Martensit besteht. Eine solche Gefügeausbildung wird in der Literatur (14), (15) als „karbidfreies Zwischenstufengefüge“ bezeichnet. Für die Ausbildung dieses Gefüges ist es aber notwendig, bei der Abkühlung mindestens zwei Temperaturgebiete zu durchlau-

fen, nämlich das der klassischen Zwischenstufe und das der Martensitstufe. Das nach diesem Umwandlungsablauf entstehende Gefüge läßt sich mit der Definition der klassischen Zwischenstufe nicht mehr im vollen Umfang beschreiben und erklären. Die Bezeichnung Zwischenstufe bzw. Bainit beschränkt sich also heute nicht mehr ausschließlich auf die klassischen Formen der Zwischenstufe, sondern bezieht auch zwischenstufenähnliche Gefüge mit ein. Dazu ist die geschichtliche Entwicklung dieser Bezeichnung zu berücksichtigen und dabei zu beachten, daß der Ausdruck Bainit ursprünglich eben nur für die beiden klassischen Formen der Karbid-Ferrit-Anordnung vorgesehen war (16). Die Erweiterung dieses Begriffes auf andere Gefügearten erfolgte entweder wegen ihres ähnlichen Aussehens im Lichtmikroskop (12) bis (14) oder auf Grund einer mit der Ausbildung der Zwischenstufe verbundenen Vorstellung eines Umwandlungsmechanismus (17), (18) erst viel später.

Es muß also in diesem Zusammenhang auch auf den derzeitigen Stand der Erkenntnisse über den



LEGENDE: A: Austenit K: Karbide  
F: Ferrit F-K: Ferrit - Karbid - Agglomerat

Abb. 3

Systematik von Bainitarten (nach L. Habraken)

Entstehungsmechanismus der Zwischenstufe eingegangen werden.

## 2. Der Entstehungsmechanismus der Zwischenstufe

Besonders seit den Untersuchungen von T. Ko und S. A. Cottrell (19), (20) und anderen Autoren (z. B. (21) bis (24)) versteht man unter einer bainitischen Umwandlung eine solche, die in ihrem Charakter zumindest teilweise martensitischer Natur ist. T. Ko und S. A. Cottrell fanden bei Untersuchungen im Heitzschmikroskop, daß die Bainitplatten und die Widmanstätten-Ferrit-Platten ein charakteristisches Oberflächenrelief erzeugen. Da die Ausbildung einer Martensitplatte ebenfalls mit der Bildung eines solchen Oberflächenreliefs verbunden ist, lag der Schluß nahe, daß auch das Wachstum der Bainitplatten mit einem schrittweisen Umklappvorgang zusammenhänge. Man nahm an, daß der Keim für die Zwischenstufenbildung ein mit Kohlenstoff übersättigter Ferritbereich sei, aus dem im Gebiet der oberen Zwischenstufe der Kohlenstoff sofort an die Phasengrenze Ferrit-Austenit diffundiert, während sich der Kohlenstoff in der unteren Zwischenstufe durch Selbstanlaßwirkung im Ferrit als Karbid ausscheidet. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang wäre somit die Kohlenstoffdiffusion und die darauffolgende Karbidausscheidung, da erst dann durch den damit verbundenen Abbau des Kohlenstoffs an der Phasengrenze ein Weiterwachsen der Ferritplatten möglich wäre.

Heute hingegen wird die Ansicht vertreten, daß sich dieser Mechanismus nicht voll bestätigen läßt (25). Theoretische Überlegungen (26) und experimentelle Ergebnisse (27) bis (29) lassen einen Umwandlungsmechanismus als gesichert erscheinen, der auf einem kontinuierlichen diffusionsgesteuerten Wachstum der Ferritplatten beruht. Voraussetzung für diese Erkenntnis war das Ergebnis einer Untersuchung von M. Hillert (27) über das Längenwachstum von Ferritplatten bei isothermer Temperaturführung im Temperaturgebiet von 700 ° bis 330 °C, d. h. also im Gebiet der Bildung von Widmanstätten-Ferrit und Zwischenstufe. Das Ergebnis wies auf eine Kontinuität der Wachstumsrate der Ferritplatten über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hin. Berechnungen nach einem Modell von R. Trivedi u. a. (28), (30), (31), das ein rein diffusionsgesteuertes Wachstum der Ferritplatten voraussetzte, ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Nach diesem Modell wächst eine Ferritplatte in den Austenit hinein, die als seitliche Begrenzung eine semikohärente Grenzfläche zum Austenit aufweist. Diese seitliche Grenzfläche hat auf Grund ihrer Kohärenz nur eine sehr eingeschränkte Bewegungsmöglichkeit in der Richtung der Flächennormalen. Die Ausbreitung dieser Ferritplatte kann daher praktisch nur in Längsrichtung erfolgen. Dort läuft auf Grund der Inkohärenz der Grenzfläche Ferrit-Austenit das

Wachstum rein diffusionsgesteuert ab, worauf sich die Berechnungen von R. Trivedi u. a. (28), (30), (31) stützen. Das Breitenwachstum dieser Ferritgebiete erfolgt dann durch eine Anlagerung weiterer Ferritplatten an die „Keimplatte“. Wesentlich dabei ist die Aussage, daß der Wachstumsmechanismus von Widmanstätten-Ferrit und Zwischenstufenferrit der gleiche sei (26). Verbindet man mit dem Begriff Zwischenstufengefüge einen bestimmten Umwandlungsmechanismus, so müßte man – wie auch in der Literatur (26) gefolgert wurde – den Widmanstätten-Ferrit als eine Ausbildungsform der Zwischenstufe betrachten. Da aber allgemein bekannt ist, daß die Ausscheidung des Widmanstätten-Ferrits oberhalb der Perlitumwandlung beginnen kann, braucht man nicht besonders darauf hinzuweisen, daß dann in einem ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung die Bildung der Zwischenstufe vor der Perlitstufe einsetzen müßte – eine sicherlich ungewöhnliche Vorstellung.

Erkennt man andererseits, wie im Schrifttum (10) bis (12), auch einer Gefügeanordnung aus Ferrit und Martensit die Bezeichnung Zwischenstufengefüge zu, so müßte man folgerichtig das Gebiet der Zwischenstufenbildung in einem ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung bis zur Raumtemperatur ausdehnen und das Gebiet der Mar-



Abb. 4

12MnSi7; 1000 °C/5°; 2,4 °C/sec; Kurve d (Abb. 14)  
Ätzmittel: Nital

**Tabelle 1**  
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	V	Ni
12MnSi7	0,10	0,90	1,54	0,015	0,021	0,02	0,043	—	0
12Mn6Al	0,13	0,13	1,50	0,017	0,016	0	0,006	0,02	0,03
37MnSi5	0,36	1,39	1,30	0,023	0,015	0,06	0,008	—	0,04

tensitumwandlung miteinschließen – eine ebenso ungewöhnliche Vorstellung, die der Bedeutung des Begriffes Zwischenstufe völlig zuwiderliefe.

Es ist daher notwendig, bei Vorliegen solcher im Lichtmikroskop schwer deutbarer Gefügeanordnungen diese mit den höher auflösenden Elektronenmikroskopen zu untersuchen, um erkennen zu können, aus welchen Phasen solche Gefüge zusammengesetzt sind und bei welchen Temperaturen sie sich gebildet haben könnten. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungsergebnisse sollen daher zeigen, wie solche zwischenstufenähnlichen Gefüge, nachdem man ihre Phasen erkannt und deren Bildungstemperaturen festgestellt hat, das Aussehen eines ZTU-Schaubildes für kontinuierliche Abkühlung verändern würden.

### 3. Versuchswerkstoffe und Versuchsdurchführung

Für unsere Untersuchungen wurden drei Stähle ausgewählt, deren chemische Zusammensetzung aus Tabelle 1 zu ersehen ist.

Der Umwandlungsbeginn und das Umwandlungsende bei der kontinuierlichen Temperaturführung wurden dilatometrisch bestimmt. Zur Verfügung stand dafür das japanische Dilatometer Formastor-F, über dessen Eigenschaften und Leistungsfähigkeit schon berichtet wurde (32).

Zur genaueren Abgrenzung der einzelnen Umwandlungsbereiche wurden zusätzliche Abschreckversuche durchgeführt, d. h. die kontinuierliche Abkühlung der einzelnen Proben wurde bei verschiedenen Temperaturen durch Ab-



Abb. 5

12MnSi7; 1000 °C/5'; 13 °C/sec; Kurve c (Abb. 14)  
Ätzmittel: Nital

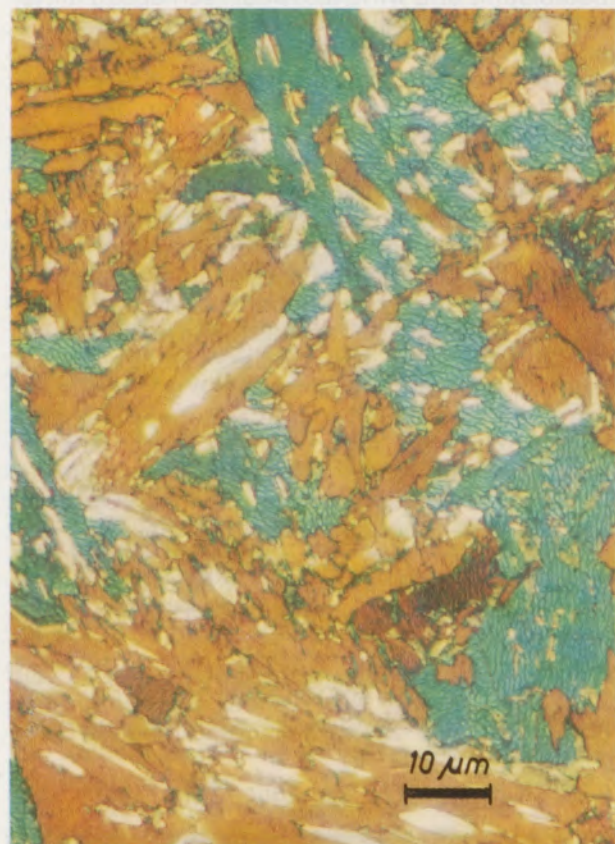


Abb. 6

12MnSi7; 1000 °C/5'; 13 °C/sec; Kurve c (Abb. 14)  
Ätzmittel: Klemm. Dieselbe Gefügestelle wie Abb. 5

schrecken im Wasserstoffgasstrom mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von mindestens  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  unterbrochen. Anschließend wurden die Proben metallographisch untersucht. Die Bestimmung der Prozentsätze an umgewandelten Gefügebestandteilen erfolgte, soweit möglich, im Fernsehmikroskop Quantimet 720; die für eine Differenzierung im Quantimet nicht kontrastierbaren Phasen wurden an photographischen Aufnahmen bei 1000facher Vergrößerung nach dem Linienschnittverfahren (33) ausgewertet. Die Identifizierung der Phasen erfolgte an Dünnschichten im Durchstrahlungselektronenmikroskop.

#### 4. Versuchsergebnisse

##### 4.1. Das Umwandlungsverhalten des Stahles 12MnSi7

Bei der relativ geringen Abkühlgeschwindigkeit von  $2,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  liegt auf den ersten Blick nach einer Nital-Ätzung ein ferritisch-perlitisches Gefüge vor (Abb. 4), wobei der Ferrit teils Widmanstättenische Anordnung zeigt. Der Pfeil in Abb. 4 weist auf ein körniges Gefüge hin, das mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit (Abb. 5) ausgeprägter wird und anteilmäßig zunimmt.

Wesentlich deutlicher läßt sich dieses Gefüge mit dem Ätzmittel nach H. Klemm (34) differenzieren. Dieses Ätzmittel besteht aus mit Natriumthiosulfat kaltgesättigtem Wasser und etwas Kaliummetabisulfid und wirkt als Niederschlagsätzmittel. Abb. 6 zeigt dieselbe Gefügestelle wie Abb. 5, jedoch nach Klemm geätzt. Man erkennt, daß durch diese Ätzung die körnigen Strukturen nicht abgedeckt werden und sich daher von der ferritischen Grundmasse deutlich unterscheiden; Interferenzwirkungen lassen die Ferritbereiche, die auf Grund unterschiedlicher Kristallorientierung verschieden stark belegt wurden, unterschiedlich gefärbt erscheinen. Eingehende Untersuchungen an Dünnschichten mit dem Elektronenmikroskop ergaben, daß die nicht anätzbaren Gefügebestandteile aus höher gekohltem Martensit bestehen, der in die ferritische Grundmasse eingebettet ist (Abb. 7). Man erkennt in der Mitte der Abbildung den Martensitbereich, dessen ausgeprägte Zwillingsstruktur auf einen erhöhten Kohlenstoffgehalt hinweist. Mikrohärtmessungen an diesem Martensit ergaben einen Wert von ca. 700. Es ist auch zu erkennen, daß dieser Martensit in Ferrit eingebettet ist. Aus der geringen Versetzungsdichte und den Subkorn Grenzen kann man schließen, daß es sich um voreutektoiden Ferrit handeln muß.\*

Wird die Abkühlungsgeschwindigkeit auf  $52\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  erhöht, so kommt es beim Stahl 12MnSi7 zu einer zwischenstufenähnlichen Gefügeausbildung (Abb. 8).

Auch in diesem Fall ermöglicht die Klemm'sche

\* Dem Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung an der Montanuniversität in Leoben und besonders Herrn Dipl.-Ing. H. Schäffer sei für die Durchführung der umfangreichen Arbeiten am Elektronenmikroskop und für die wertvolle Diskussion gedankt.

Ätzung (Abb. 9) gegenüber der Nitalätzung eine bessere Differenzierung. Die Martensitplatten bilden sich bevorzugt zwischen den orientierten nadeligen Ferritplatten aus. Eine Untersuchung dieses Gefüges mit dem Elektronenmikroskop zeigte, daß sich bei dieser Abkühlungsgeschwindigkeit nur mehr Ferrit und Martensit gebildet haben. Es waren keinerlei Karbidanteile festzustellen. Erhöht man die Abkühlungsgeschwindigkeit weiter auf  $70\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ , so erhält man ein Gefüge, wie es in Abb. 10 wiedergegeben ist. Nach einer Beurteilung im Lichtmikroskop müßte man dieses Gefüge der Zwischenstufe zuordnen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen ließen jedoch keinerlei Karbid-Ferrit-Anordnungen erkennen, die man der Morphologie nach einer oberen Zwischenstufe hätte zuordnen können. Vielmehr wurde ein Gemenge aus Ferrit und Martensit festgestellt. Der Martensit lag sowohl in seiner niedriggekohten als auch in seiner höhergekohten Modifikation, erkennbar an der Zwillingsstruktur, vor.

Zur Klärung des zeitlichen Ablaufes der Ausbildung dieser Gefügebestandteile sollen Gefügebilder aus Proben dienen, die mit ein und derselben Abkühlungsgeschwindigkeit abgekühlt und von verschiedenen Temperaturen abgeschreckt wurden. Bei der Abschrecktemperatur von  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  z. B. hat die Bildung von Perlit gerade begonnen, der umgewandelte Mengenanteil liegt aber noch unter einem Prozent und findet deshalb in

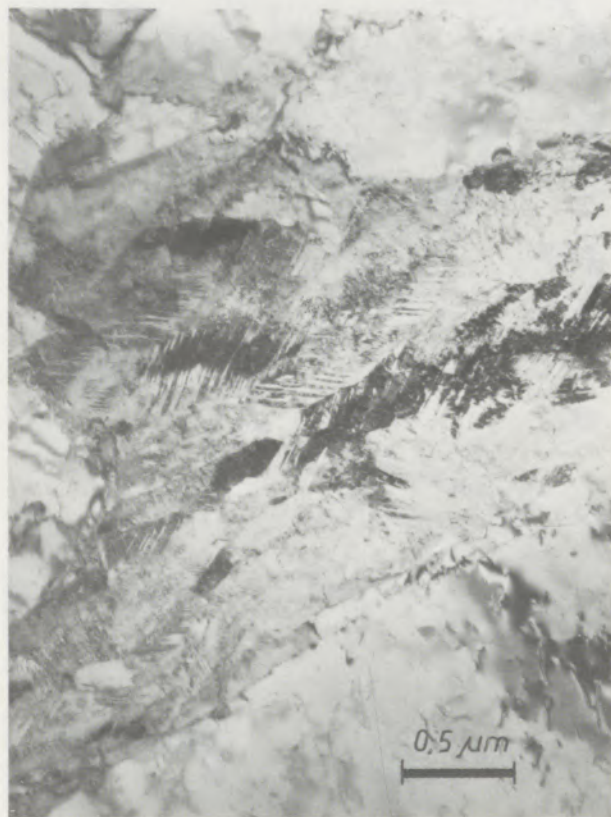


Abb. 7

12MnSi7;  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/5'$ ;  $13\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ; Kurve c (Abb. 14)  
elektronenmikroskopische Durchstrahlung





Abb. 8

12MnSi7; 1000 °C/5'; 52 °C/sec; Kurve b (Abb. 14)  
Ätzmittel: Nital

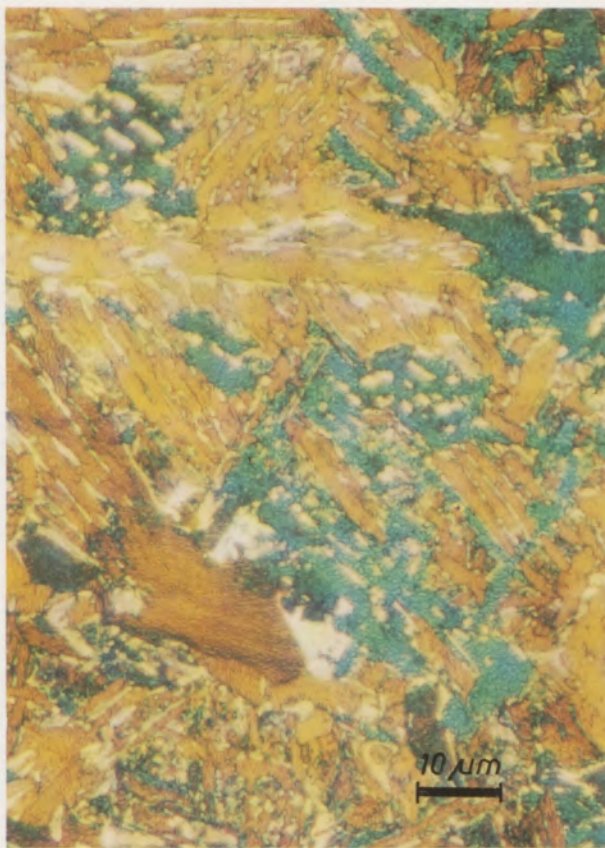


Abb. 9

12MnSi7; 1000 °C/5'; 52 °C/sec; Kurve b (Abb. 14)  
Ätzmittel: Klemm. Dieselbe Gefügestelle wie Abb. 8

ZTU-Schaubildern noch keine Berücksichtigung (Abb. 11). Weit fortgeschritten ist hingegen die Bildung von polygonalem Ferrit und Widmanstättenchem Ferrit. Die folgende Abschrecktemperatur (550 °C) wurde so gewählt, daß die Perlitbildung gerade abgeschlossen war. Wie Abb. 12 zeigt, liegen zwischen den Ferrit-Perlit-Bereichen große Gebiete von Widmanstätten-Ferrit-Platten, in denen mit dem Elektronenmikroskop keinerlei Karbidausscheidungen nachgewiesen werden konnten. Diese Gebiete sind es aber, die bei Raumtemperatur die zur Diskussion stehenden Ferrit-Martensit-Anordnungen ergeben.

Die Ferrit-Perlit-Bereiche der kontinuierlich bis zur Raumtemperatur abgekühlten Probe (Abb. 13) sind gegenüber den bei 550 °C abgeschreckten Proben in Menge und Anordnung unverändert geblieben. Die Widmanstätten-Ferrit-Platten haben sich im Verlauf der Abkühlung weiter ausgedehnt, der Austenit hat sich mit Kohlenstoff angereichert, bei der entsprechenden Temperatur in Martensit umgewandelt und keine Karbide ausgeschieden, die auf eine Zwischenstufe hinweisen würden. Solche Gefüge werden im Schrifttum (14), (15) als „karbidfreie Zwischenstufe“ bezeichnet. Da die Bildung dieser Gefüge oberhalb der Perlitstufe beginnt und bei Raumtemperatur oder mit dem  $M_F$ -Punkt endet, kann man sie nicht mehr als „Zwischenstufe im klassi-

schen Sinn“ gelten lassen. Es ist daher versucht worden, in der Darstellung des Umwandlungsvorganges diese Verhältnisse zu berücksichtigen (Abb. 14). Da sich beim Stahl 12MnSi7 eine Zwischenstufe im Sinne der klassischen Definition als Ferrit-Karbid-Gemenge nicht ausbildete, kann sie auch in dem ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung nicht als solche eingezeichnet werden. Der wesentliche Unterschied gegenüber bisher veröffentlichten (35) ZTU-Schaubildern für kontinuierliche Abkühlung ist der, daß die Ferritbildung naturgemäß vor der Perlitstufe beginnt, sich aber bis zur  $M_s$ -Temperatur weiter fortsetzt. Deshalb ist das Perlitgebiet als Zweiphasengebiet Ferrit-Perlit eingezeichnet, da die Ausscheidung und das Wachstum der Ferritplatten während der Perlitbildung nicht unterbrochen werden und zu dieser parallel verlaufen. Für die Eingrenzung dieses Zweiphasengebietes wurde zur Unterscheidung von üblichen Darstellungen eine strichpunktierte Linie gewählt.

Der schraffierte Bereich kennzeichnet den Beginn der Widmanstätten-Ferrit-Ausscheidung; vom stark schraffierten Bereich ausgehend, nimmt sowohl nach links als auch nach rechts, d. h. in Richtung hoher und niedriger Abkühlungsgeschwindigkeiten, die Menge an Widmanstätten-Ferrit ab. Den Zahlen, welche die Prozentanteile Martensit angeben, ist in Klammer auch jener



Abb. 10.  
12MnSi7; 1000 °C/5'; 71 °C/sec; Kurve a (Abb. 14)  
Ätzmittel: Nital

Anteil an höhergekohtem Martensit beigefügt, der durch das Klemm'sche Ätzmittel nicht abgedeckt wurde und daher in den Abb. 6 und 9 weiß erscheint.

#### 4.2. Das Umwandlungsverhalten des Stahles 12Mn6Al

Das Umwandlungsverhalten des Stahles 12Mn6Al, der gegenüber dem Stahl 12MnSi7 einen geringeren Siliziumgehalt hat, zeigt bei langsamer Abkühlung nach einer Nitalätzung ein ferritisch-perlitisches Gefüge (Abb. 15). Wie die Abb. 16 nach einer Klemm-Ätzung der Probe zeigt – es handelt sich um dieselbe Stelle wie in Abb. 15 –, enthält auch dieses Gefüge Anteile an höhergekohtem Martensit. Der höhergekohte Martensit ist deutlich in Form weißer Bereiche zu erkennen. Bei höherer Abkühlungsgeschwindigkeit (Abb. 17) ist der Ferrit nicht mehr polygonal ausgebildet, sondern in Widmanstätten-Anordnung mit den eingelagerten Martensitplatten. Zusätzlich liegen hier noch leicht angeätzte Bereiche mit Ferrit-Karbid-Agglomeraten vor, die im Temperaturgebiet der Zwischenstufe entstanden sind, wie durch Abschreckversuche festgestellt werden konnte. In der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung (Abb. 18) erweisen sich diese Bereiche als Ferrit, der spärlich mit Karbiden besetzt ist. Rechts oben liegt voreutektoider Ferrit vor und



Abb. 11  
12MnSi7; 1000 °C/5'; 11 °C/sec; von 600 °C abgeschreckt  
Kurve e, (Abb. 14); Ätzmittel: Nital

im Übergangsbereich wieder höhergekohter Martensit. Diese als Zwischenstufe erkannten Gebiete werden durch die Klemm'sche Ätzung gefärbt, während in den Ferrit-Martensit-Bereichen der höhergekohte Martensit eindeutig weiß bleibt (Abb. 19).

Bei noch höherer Abkühlungsgeschwindigkeit (75 °C/sec) besteht die Probe aus Martensit mit Zwischenstufe und Ferrit (Abb. 20). Die Darstellung derselben Gefügestelle nach einer Behandlung mit dem Klemm'schen Ätzmittel (Abb. 21) läßt deutlich erkennen, daß in den nadeligen Ferritbereichen (braun) Martensitflecke (weiß) eingelagert sind. Die Identifizierung dieser Martensitflecken erfolgte mit dem Elektronenmikroskop. Es werden hier im Gegensatz zu den im Stahl 12MnSi7 gefundenen Gefügen in der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung zusätzlich Ferrit-Karbid-Anordnungen festgestellt, die nach der Bildungstemperatur der Zwischenstufe zuzuordnen sind. Entsprechend der früher getroffenen Vereinbarung (Kap. 4.1.) würde sich das ZTU-Schaubild für den Stahl 12Mn6Al so darstellen wie in Abb. 22 wiedergegeben. Außer dem Zweiphasengebiet Ferrit + Perlit käme hier noch das Zweiphasengebiet Ferrit + Zwischenstufe dazu, weil im Temperaturbereich der Zwischenstufe neben dem Weiterwachsen der im oberen Temperaturgebiet gebildeten Widmanstätten-Ferrit-Platten auch der Zerfall von austenitischen Bereichen

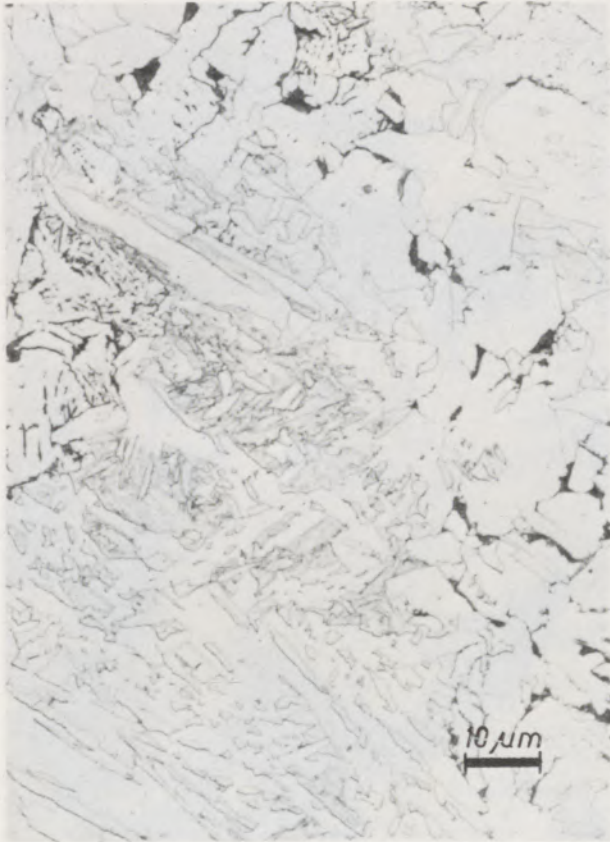


Abb. 12

12MnSi7; 1000 °C/5'; 11 °C/sec; von 550 °C abgeschreckt  
Kurve e<sub>2</sub> (Abb. 14); Ätzmittel: Nital

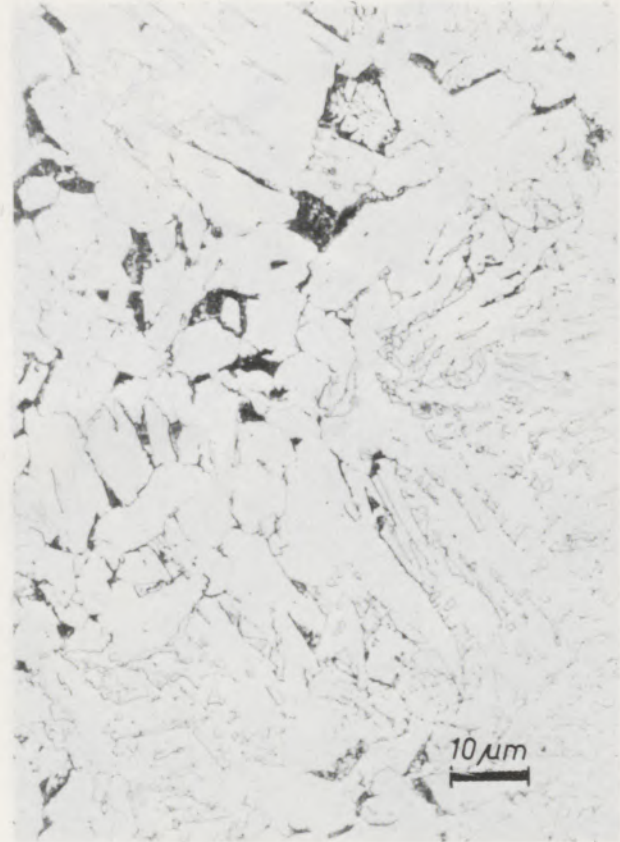


Abb. 13

12MnSi7; 1000 °C/5'; 11 °C/sec; Kurve e<sub>3</sub> (Abb. 14)  
Ätzmittel: Nital

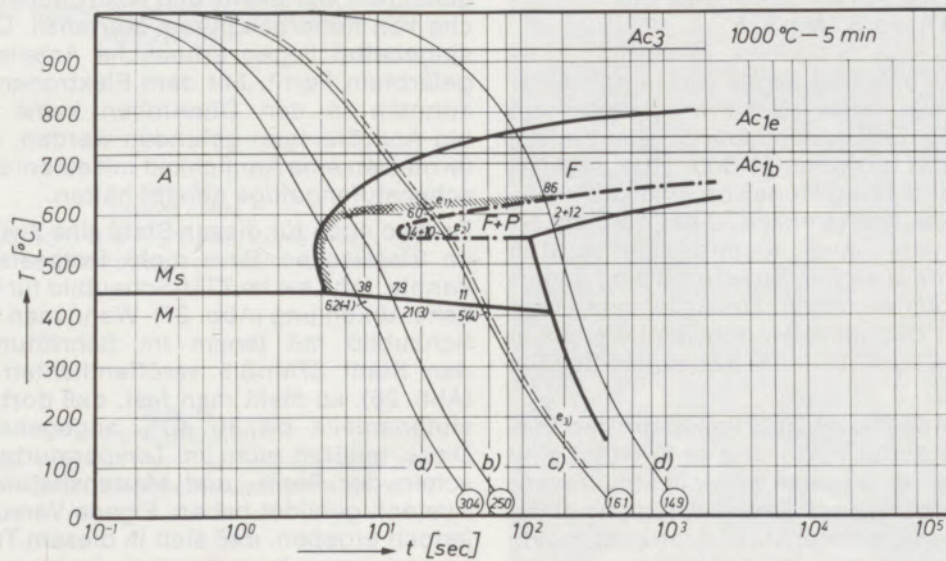


Abb. 14

ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des  
Stahles 12MnSi7



Abb. 15  
12Mn6Al; 1000 °C/5'; 5,6 °C/sec; Kurve d (Abb. 22)  
Ätzmittel: Nital

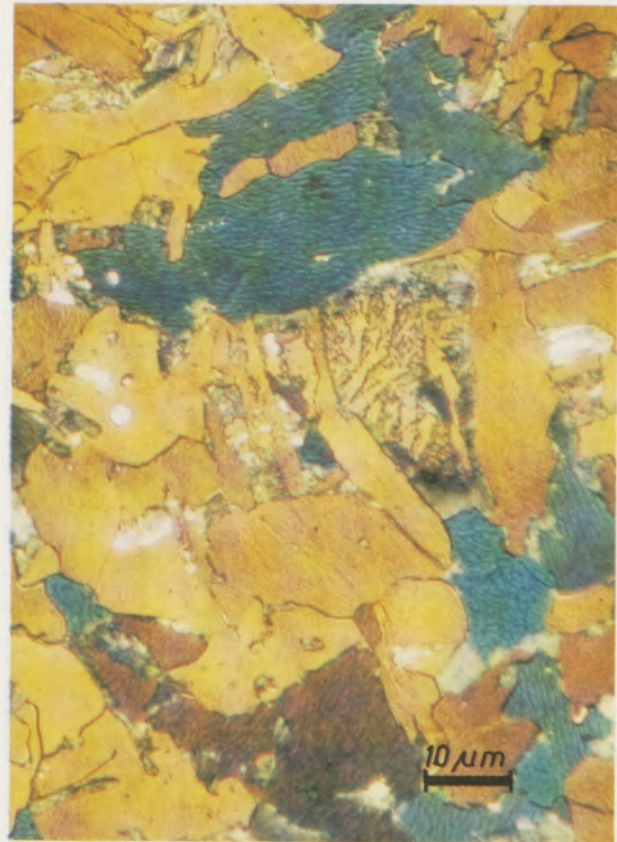


Abb. 16  
12Mn6Al; 1000 °C/5'; 5,6 °C/sec; Kurve d (Abb. 22)  
Ätzmittel: Klemm. Dieselbe Gefügestelle wie Abb. 15

in Ferrit und Karbid – also Zwischenstufe – abläuft.

#### 4.3. Das Umwandlungsverhalten des Stahles 37MnSi5

Für den Stahl 37MnSi5 ergibt sich nach einer Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von 8,6 °C/sec eine Gefügeausbildung, wie sie die Abb. 23 zeigt. In der unteren Bildhälfte liegt ein ferritisch-perlitisches Gefüge vor, links oben parallel verlaufende Korngrenzen. Diese Gebiete erweisen sich nach einer Klemm'schen Ätzung (Abb. 24) ebenfalls als Ferrit (gelb) mit eingelagerten Martensitplatten (weiß). Zusätzlich sieht man in der unteren Bildhälfte Martensitanteile, die in der Nitalätzung vom Ferrit nicht zu unterscheiden sind.

Bei höheren Abkühlungsgeschwindigkeiten verschwindet der Perlit völlig und es entsteht eine Gefügeanordnung, der man in der lichtmikroskopischen Ausbildung nach einer Nitalätzung einen hohen Anteil an Zwischenstufe zuordnen müßte (Abb. 25). Nach der Klemm'schen Ätzung (Abb. 26) ist jedoch, basierend auf den Erkenntnissen der elektronenmikroskopischen Untersuchungen, eine Differenzierung dieser vermeint-

lich als Zwischenstufe bezeichneten Gebiete in ihre Gefügebestandteile möglich. Man erkennt deutlich blaugrün gefärbte Bereiche niedriggekohten Martensits und weiß gebliebene Bereiche von höhergekohtem Martensit. Dazwischen eingebettet liegen erhebliche Anteile an braun gefärbtem Ferrit. Mit dem Elektronenmikroskop konnten in den Dünnfolien keine Ferrit-Karbid-Anordnungen gefunden werden, die im entferntesten eine Ähnlichkeit mit einem oberen Zwischenstufengefüge gehabt hätten.

Da also auch für diesen Stahl eine Zwischenstufe im klassischen Sinn nicht festgestellt werden konnte, fehlt sie im ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung (Abb. 27). Wenn man dieses eine Schaubild mit jenem im Schrifttum (35) für den Stahl 37MnSi5 veröffentlichten vergleicht (Abb. 28), so stellt man fest, daß dort Zwischenstufenanteile bis zu 40% angegeben werden. Diese müßten sich im Temperaturbereich zwischen der Perlit- und Martensitstufe aus dem Austenit gebildet haben. Eigene Versuche haben jedoch ergeben, daß sich in diesem Temperaturbereich keine Zwischenstufe bildet, sondern nur die im Schaubild (Abb. 27) ausgewiesene zusätzliche Menge an Ferrit in zwischenstufenähnlicher Anordnung.

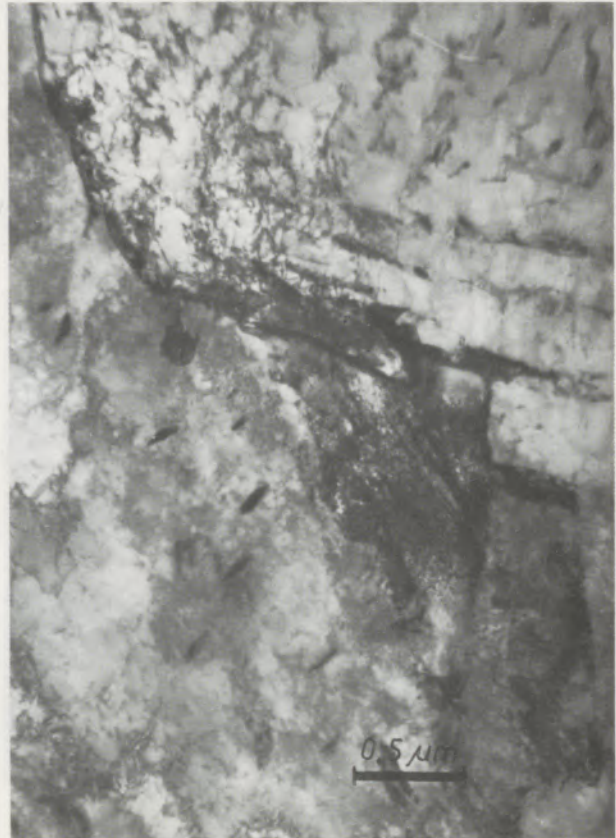


Abb. 17  
(links oben)  
12Mn6Al; 1000 °C/5'; 35 °C/sec; Kurve b (Abb. 22)  
Ätzmittel: Nital

Abb. 18  
(rechts oben)  
12Mn6Al; 1000 °C/5'; 15 °C/sec; Kurve c (Abb. 22)  
elektronenmikroskopische Durchstrahlung

Abb. 19  
(nebenstehend)  
12Mn6Al; 1000 °C/5'; 35 °C/sec; Kurve b (Abb. 22)  
Ätzmittel: Klemm. Dieselbe Gefügestelle wie Abb. 17

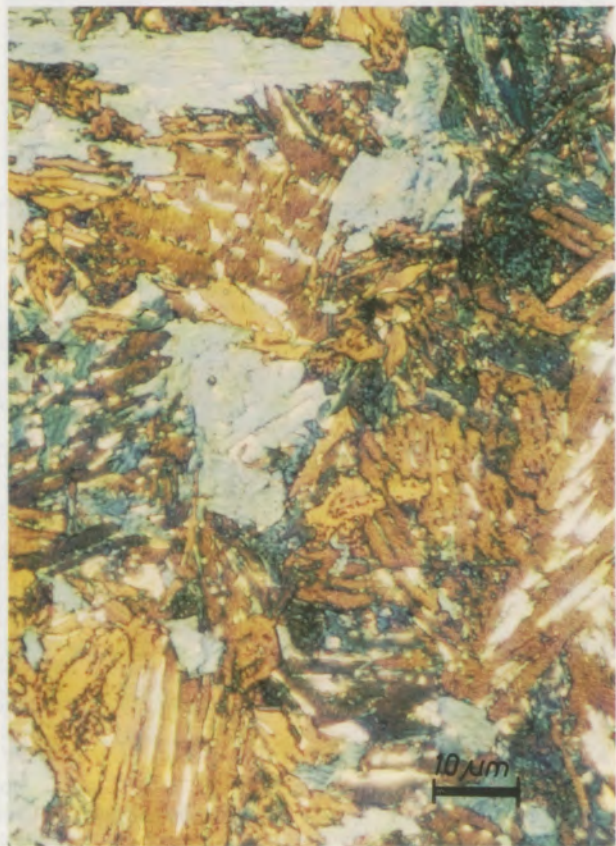




Abb. 20

12Mn6Al; 1000 °C/5'; 75 °C/sec; Kurve a (Abb. 22)  
 Ätzmittel: Nital



Abb. 21

12Mn6Al; 1000 °C/5'; 75 °C/sec; Kurve a (Abb. 22)  
 Ätzmittel: Klemm. Dieselbe Gefügestelle wie Abb. 20

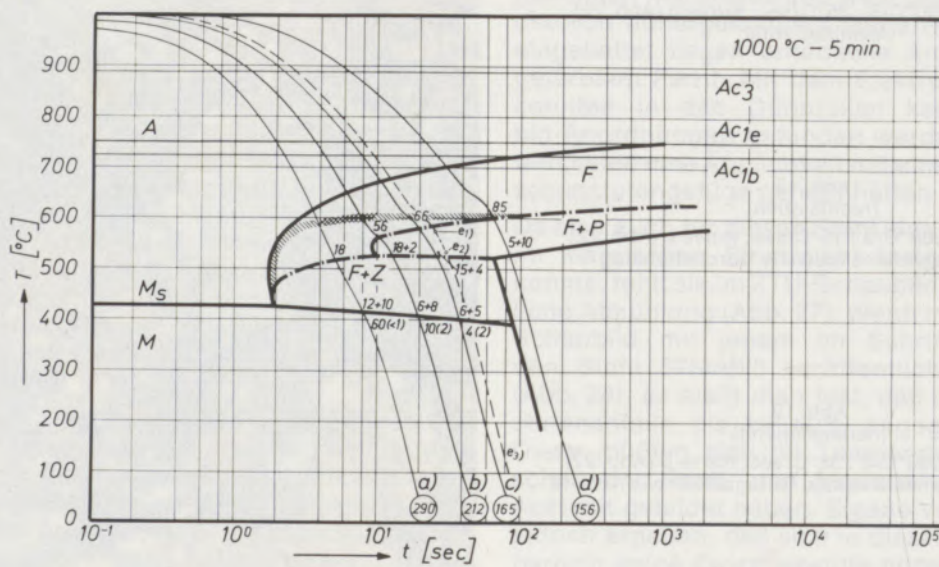


Abb. 22

ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des  
 Stahles 12Mn6Al



Abb. 23  
37MnSi5; 1000 °C/5'; 9 °C/sec; Kurve d (Abb. 27)  
Ätzmittel: Nital

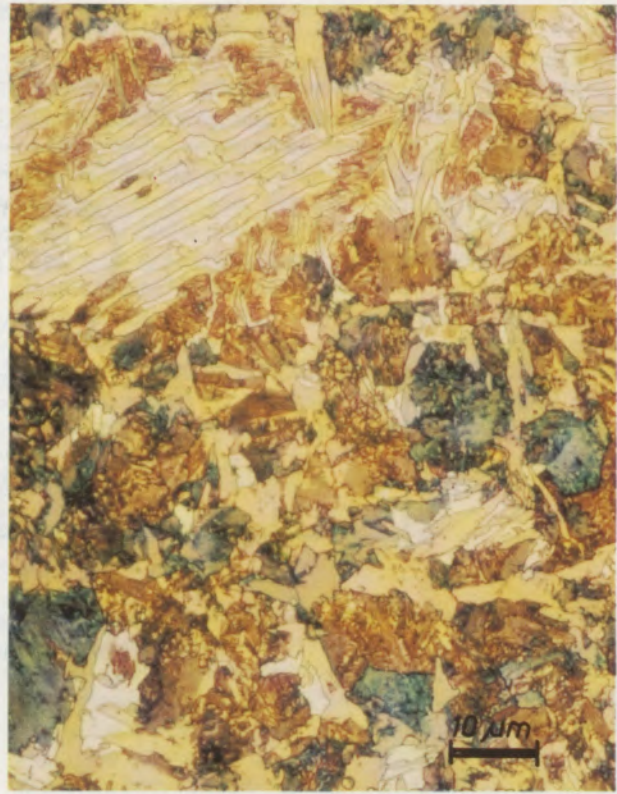


Abb. 24  
37MnSi5; 1000 °C/5'; 9 °C/sec; Kurve d (Abb. 27)  
Ätzmittel: Klemm. Dieselbe Gefügestelle wie Abb. 23



Abb. 25  
37MnSi5; 1000 °C/5'; 18 °C/sec; Kurve b (Abb. 27)  
Ätzmittel: Nital



Abb. 26  
37MnSi5; 1000 °C/5'; 18 °C/sec; Kurve b (Abb. 27)  
Ätzmittel: Klemm. Dieselbe Gefügestelle wie Abb. 25

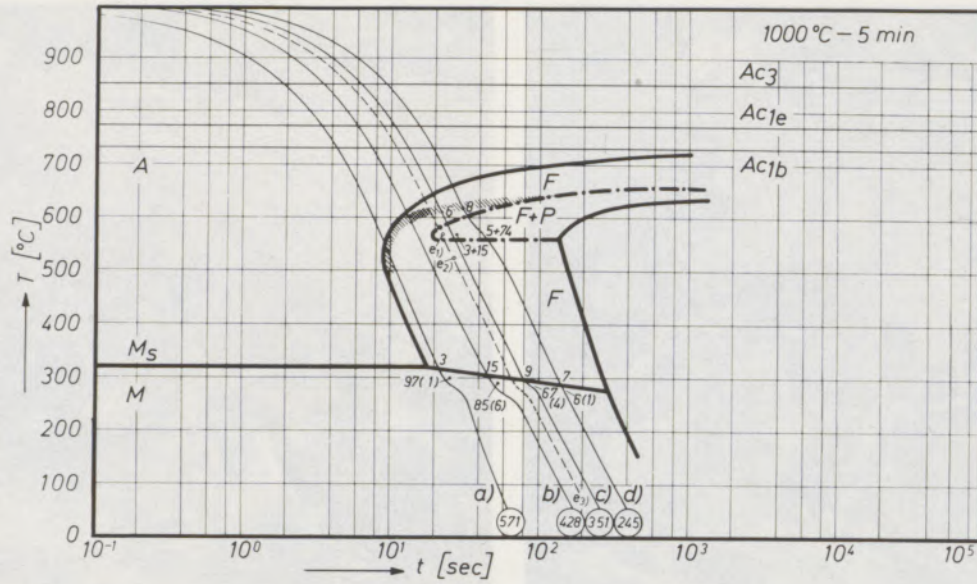


Abb. 27  
ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des Stahles 37MnSi5

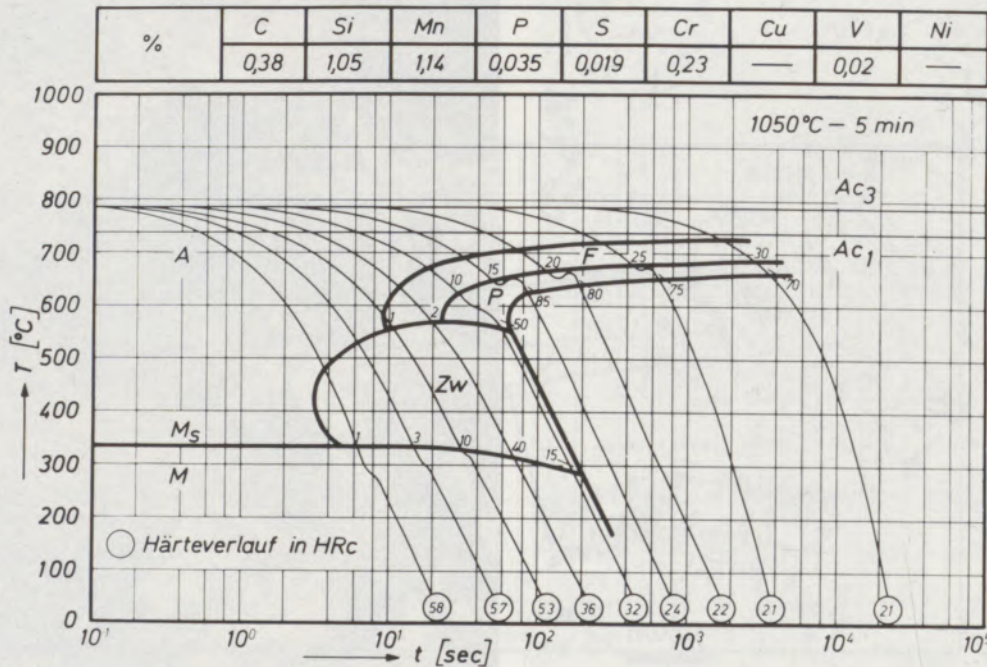


Abb. 28  
ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des Stahles 37MnSi5 (nach A. Rose et al., „Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle“, Bd. 1)



### Zusammenfassung

Bei der Untersuchung des Umwandlungsverhaltens von Stählen mit niedrigem C-Gehalt und Silizium- und Mangangehalten in der Höhe von 1 Gew.-% zeigte sich nach kontinuierlicher Abkühlung mit mittleren Abkühlungsgeschwindigkeiten bei der Betrachtung im Lichtmikroskop ein zwischenstufenähnliches Gefüge – die „Quasizwischenstufe“. Dieses besteht aus einem Gemenge von Ferrit in Widmanstätten-Anordnung und zwischen die einzelnen Ferritplatten eingelagerten Bereichen an höhergekohtem Martensit. Wie Abschreckversuche ergeben haben, erstreckt sich der Entstehungsbereich dieser beiden Gefügebestandteile über ein Temperaturgebiet, das über den Bildungsbereich einer klassischen Zwischenstufe sowohl zu höheren als auch zu tiefe-

ren Temperaturen hinausreicht. Für die Stähle 12MnSi7 und 37MnSi5 wurden bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen keine Ferrit-Karbid-Ausbildungen festgestellt, die als Zwischenstufe angesprochen werden könnten, beim 12Mn6Al hingegen, der im Siliziumgehalt gegenüber den beiden vorgenannten Stählen niedriger liegt, wurde sowohl das als „Quasizwischenstufe“ bezeichnete Gefüge als auch die „klassische Zwischenstufe“ gefunden. Für die Ausbildung des Ferrit-Martensit-Gemenges oder, anders ausgedrückt, für die Unterdrückung der Bildung einer Zwischenstufe im klassischen Sinn zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung.

### Summary

When the transformation behaviour of low-carbon steels with Si- and Mn- contents around 1 weight-per-cent was studied, an intermediary phase type structure – the "quasi-intermediary-stage" – could be observed after continuous cooling at mean cooling rates. This phase consists of a mixture of ferrite in a Widmanstätten-arrangement and higher-carbon martensite deposited between the single ferrite-plates. As could be seen from chilling tests, the range of development of these two phases components is over a field of temperature reaching beyond the range of formation of a classical intermediary

phase as well to higher as also to lower temperatures. Upon electron microscope investigation, no ferrite-carbide-formations could be observed with steels of the type 12MnSi7 and 37MnSi5 that could be considered as intermediary phases; with the type 12Mn6Al, however, which is lower in Si than the two foregoing types, as well the so called "quasi-intermediary-phase" as also the "classical intermediary phase" could be found. For the formation of a ferrite-martensite-mixture or for the suppression of the formation of an intermediary phase in the classical sense, there is a clear dependence on the composition of the steel.

### Résumé

Au cours de l'étude des phénomènes de transformation des aciers à bas carbone et à 1% en poids de silicium et de manganèse, on a observé au microscope optique, après refroidissement continu à des vitesses moyennes, une structure analogue à la structure de stade intermédiaire, le stade «quasi-intermédiaire». Celui-ci est représenté par une ferrite en arrangement de Widmanstätten avec, entre les plaquettes de ferrite, des zones insérées de martensite à haute teneur en carbone. Comme l'ont montré des essais de trempe, la zone de formation de ces deux éléments de structure s'étend sur un intervalle de température plus élevée ainsi que plus basse que la zone intermédiaire classique. Pour les aciers 12MnSi7 et

37MnSi5, on n'a décelé au cours des examens au microscope électronique aucune structure de ferrite-carbure pouvant être reconnue comme stade intermédiaire; par contre pour l'acier 12Mn6Al, qui est situé à un échelon plus bas que les deux précédents aciers pour la teneur en silicium, on a trouvé aussi bien la structure appelée de «stade quasi-intermédiaire» que celle du stade «intermédiaire classique». On a noté une nette relation avec la composition de l'acier, pour le cas de la formation d'un mélange de ferrite-martensite, ou autrement dit pour l'inhibition de la formation d'un stade intermédiaire dans le sens classique du terme.

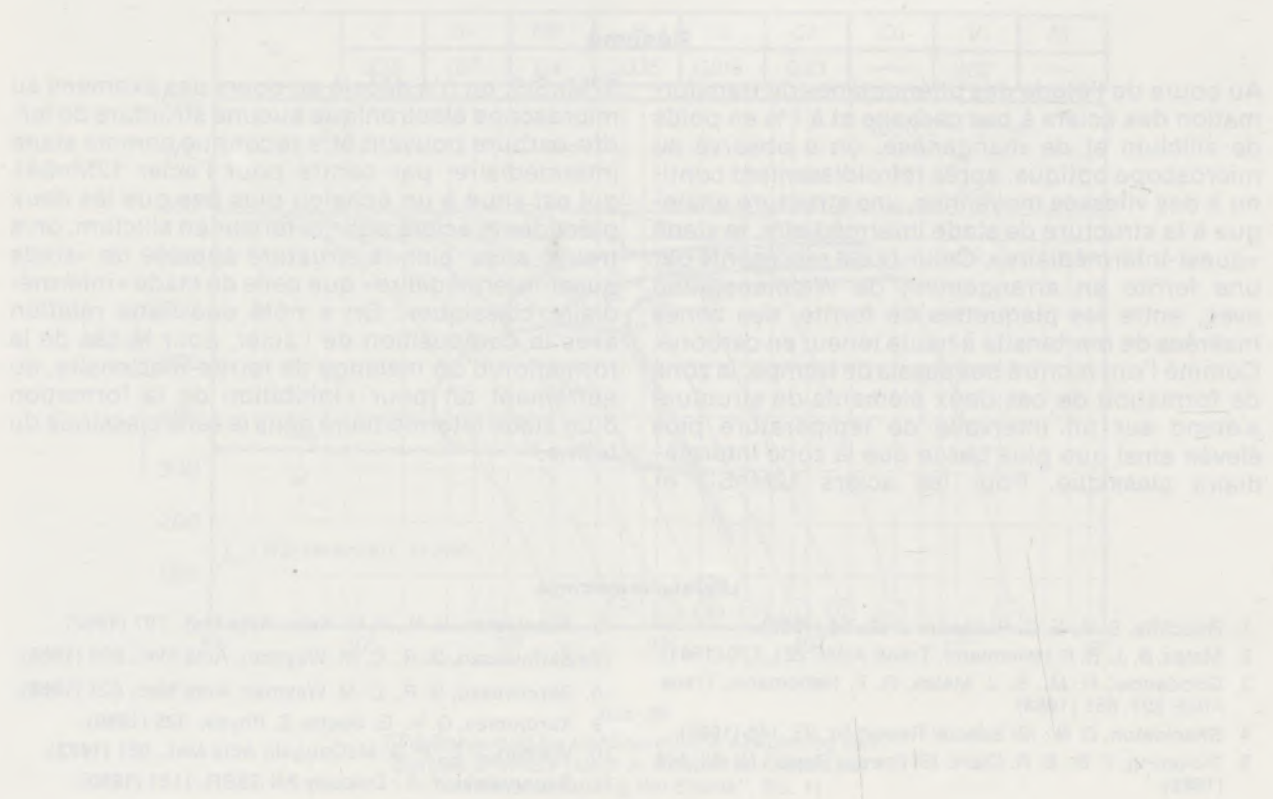
### Literaturverzeichnis

1. Radcliffe, S. V., E. C. Rollason: J. ISI, 56 (1959).
2. Matas, S. J., R. F. Hehemann: Trans. AIME 221, 179 (1961).
3. Goodenow, R. M., S. J. Matas, R. F. Hehemann: Trans. AIME 227, 651 (1963).
4. Shackleton, D. N.: ISI Special Report Nr. 93, 146 (1965).
5. Pickering, F. B., B. R. Clark: ISI Special Report Nr. 93, 143 (1965).
6. Shackleton, D. N., P. M. Kelly: Acta Met., 797 (1967).
7. Skrinivasan, G. R., C. M. Wayman: Acta Met., 609 (1968).
8. Skrinivasan, G. R., C. M. Wayman: Acta Met., 621 (1968).
9. Kurdjumov, G. V., G. Sachs: Z. Physik, 325 (1930).
10. Watson, J. D., P. G. McDougall: Acta Met., 961 (1973).
11. Bagaryatski, Y. A.: Doklady AN SSSR, 1161 (1950).

12. Habraken, L.: Rev. d. Met., 930 (1956).  
 13. Economopoulos, M., T. Greday, L. Habraken: Mem. Sc. Rev. Met., 11 (1963).  
 14. Habraken, L., Y. L. De Brouwer: „De Ferri metallographia“, Bd. 1 u. 2., Verlag Stahleisen Düsseldorf (1968).  
 15. Boyarski, Z., T. Bold: Acta Met., 1223 (1974).  
 16. Davenport, E. S., E. C. Bain: Trans. AIME 90, 117 (1930).  
 17. Irvine, K. J., F. B. Pickering: J. ISI, 101 (1958).  
 18. Irvine, K. J., F. B. Pickering: ISI Special Report Nr. 93, 110 (1965).  
 19. Ko, T., S. A. Cottrell: J. ISI, 307 (1952).  
 20. Ko, T.: Acta Met., 75 (1954).  
 21. Yellinghaus, W., E. Houdremont: Arch. EHW, 263 (1954).  
 22. Rose, A., A. Klein: Stahl und Eisen, 1901 (1959).  
 23. Le Houillier, R., G. Begin, A. Dube: Met. Trans., 2645 (1971).  
 24. Hawkins, Y., Y. Barford: J. ISI, 97 (1972).  
 25. Aaronson, H. I.: „The mechanism of phase transformations“, Institute of Metals, 270 (1969).  
 26. Kaufmann, L., S. V. Radcliffe, M. Cohen: „Decomposition of austenite by diffusional processes“, Y. Wiley, New York, 313 (1962).  
 27. Hillert, M.: Wie unter (26), 313 (1962).  
 28. Simonen, E. P., H. I. Aaronson, R. Trivedi: Met. Trans., 1329 (1973).  
 29. Kinsman, K. R., E. Eichen, H. I. Aaronson: Met. Trans., 303 (1975).  
 30. Bosze, V. P., R. Trivedi: Met. Trans., 511 (1974).  
 31. Bosze, V. P., R. Trivedi: Acta Met., 713 (1975).  
 32. Pointner, P., A. Jöller: Fortsch. in der Met., Bd. 4, 523 (1975).  
 33. Schuhmann, H.: „Metallographie“, VEB Leipzig, 58 (1969).  
 34. Klemm, H.: Metallkundl. Ber., Bd. 21, 17 (1951).  
 35. Rose, A., W. Peter, W. Straßburg, L. Rademacher: „Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle“, Bd. 1. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1961).

When the transformation behavior of low-carbon steels with 0.2 and 0.4% carbon was studied, a two-stage process was observed. The first stage is the formation of a mixture of ferrite and pearlite, and the second stage is the formation of a classical pearlite. The transition between the two stages is dependent on the cooling rate. The transition is observed at a cooling rate of 10°C/s for the 0.2% carbon steel and at a cooling rate of 20°C/s for the 0.4% carbon steel. The transition is observed at a cooling rate of 10°C/s for the 0.2% carbon steel and at a cooling rate of 20°C/s for the 0.4% carbon steel. The transition is observed at a cooling rate of 10°C/s for the 0.2% carbon steel and at a cooling rate of 20°C/s for the 0.4% carbon steel.

When the transformation behavior of low-carbon steels with 0.2 and 0.4% carbon was studied, a two-stage process was observed. The first stage is the formation of a mixture of ferrite and pearlite, and the second stage is the formation of a classical pearlite. The transition between the two stages is dependent on the cooling rate. The transition is observed at a cooling rate of 10°C/s for the 0.2% carbon steel and at a cooling rate of 20°C/s for the 0.4% carbon steel. The transition is observed at a cooling rate of 10°C/s for the 0.2% carbon steel and at a cooling rate of 20°C/s for the 0.4% carbon steel. The transition is observed at a cooling rate of 10°C/s for the 0.2% carbon steel and at a cooling rate of 20°C/s for the 0.4% carbon steel.



DK 669.15 - 194:669.781

## Beitrag zur Frage der Wirkung von Bor auf die Härtpbarkeit untereutektoider niedriglegierter Stähle

Bericht aus dem Forschungsbereich Leoben der VÖEST-Alpine AG

W. Polanschütz, Leoben

Werkstofftechnische Auswirkungen geringer Bor-Anteile auf untereutektoiden niedriglegierte Stähle. Härtpbarkeitssteigerung, Einfluß auf Streckgrenze und Alterung, Zähigkeitsverbesserung. Fehlstellenspezifische Wirkungen von Bor. Metallphysikalische Modellansätze.

Effects of small Boron contents on the properties of hypoeutectoid low alloy steels. Raising of hardenability, influence on yield strength and strain ageing, improvement of toughness. Specific efficacy of Boron in structure defects. Metal physical estimations.

Effets de petites teneurs en bore sur les propriétés d'exploitation d'aciers sous eutectoides faiblement alliés. Accroissement de l'aptitude à la trempe, influence sur la limite élastique et sur le vieillissement, amélioration de la ténacité. Effets spécifiques du bore sur les points défectueux. Modèles basés sur la physique des métaux.

### 1. Einleitung

Nach Durchsicht des einschlägigen Schrifttums läßt sich feststellen, daß das Bor als Legierungselement in Eisenwerkstoffen, begründet durch die praktischen Erfahrungen, sowohl in der Schmelzmetallurgie als auch in der Oberflächenbehandlung von Stählen einige Bedeutung erlangt hat. Dies gilt schmelzmetallurgisch besonders für jene Gruppe von Stählen, deren Härteverhalten durch das Bor verbessert wird und deren Kerbschlagzähigkeit durch Bor beträchtlich angehoben werden kann.

In Einsatz- und Vergütungsstählen kann das Bor nach entsprechender Schmelzföhrung schon in den geringen Anteilen um etwa 0,005% die Härtpbarkeit und Zähigkeit verbessern. Es war daher naheliegend, diese aus der Praxis bekannte Wirkungsweise des Bors in Einsatz- und Vergütungsstählen einmal unter metallphysikalischen Gesichtspunkten näher zu betrachten und zu versuchen, daraus mögliche Wirkmodelle abzuleiten.

### 2. Wirkungen von geringen Borzusätzen auf unlegierte und niedriglegierte Stähle

#### 2.1. Allgemeine Wirkung:

Es gibt eine Reihe von veröffentlichten Untersuchungsergebnissen, die die Wirkung von Borzusgaben bis 0,01% auf untereutektoiden unlegierten und niedriglegierten Stählen zum Gegenstand haben. Als wichtigster Effekt wird darin eine Steigerung der Härtpbarkeit angeführt. Dieser Effekt beruht offenbar darauf, daß bei der Umwandlung des Austenits in diesen Stählen die Bildung von polygonalem Ferrit teilweise verzögert wird.

Als Folge der Steigerung der Härtpbarkeit ergibt sich neben der Verwendung solcher Stähle als Einsatz- und Vergütungsstähle auch eine Anwendungsmöglichkeit als Kaltstauchgüthen (18), (45), (59), (60).

Durch Legieren mit Bor kann nämlich in solchen Stählen bei gleichem Härteverhalten der Kohlen-

stoff geringer gehalten und damit die Kaltverformbarkeit verbessert werden. Durch Legieren mit Bor wird auch die Alterungswirkung nach Kaltverformung verringert (19), (20), (24), (25), was z. B. bei Verwendung solcher Stähle zum Tiefziehen vorteilhaft ist. Andere günstige Wirkungen von solchen geringen Boranteilen in untereutektoiden Stählen, wie die Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit (56) oder der Anlaßsprödigkeit und Schweißbarkeit (22), sind eher komplexer Natur und werden in der Literatur unterschiedlich beurteilt.

#### 2.2. Härtpbarkeitssteigernde Wirkung von Bor:

Als wichtigstes Kriterium zur Beurteilung der Wirkung von geringen Boranteilen auf die Härtpbarkeit gilt das Umwandlungsverhalten. Dabei erkennt man aus dem Vergleich von ZTU-Schaubildern von Stählen mit und ohne einigen 0,001% Bor (schematische Darstellung in Abb. 1), daß durch Bor im wesentlichen zwar der Beginn der bainitischen Ferritbildung verzögert wird, das Ende der Umwandlung dabei aber unbeeinflusst bleibt.

Weiters wird im allgemeinen beobachtet, daß die Härtpbarkeit, z. B. ausgedrückt durch den idealen kritischen Durchmesser, mit steigendem Bor-

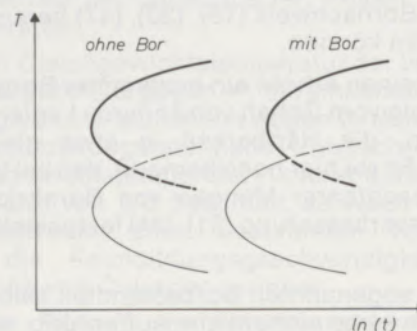


Abb. 1

Schematische Darstellung der Wirkung von Bor auf den Beginn der isothermen Umwandlung

gehalt zunächst zunimmt, dann stationär wird und mit höheren Borgehalten absinkt.

Die Angaben über den günstigsten Borgehalt, auf die Härbarkeit bezogen, schwanken zwischen 0,001 % (2) und 0,005 % (1). Sowohl die relative als auch die absolute Wirkung einer bestimmten Bormenge wird von Einflüssen, wie Kohlenstoffgehalt des Stahles (1), (8), Austenitisierungsbedingungen (2), (3) und hoher Affinität von Bor zu Sauerstoff und Stickstoff (4), (9), mitbestimmt.

Die Wirkung von Bor auf die Härbarkeit wird mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt geringer (1), (2). Da durch Kohlenstoff selbst mit zunehmendem Anteil besonders die Härte, aber auch die Härbarkeit ansteigen, wird durch Bor offenbar eine relative Steigerung der Härbarkeit bewirkt.

Die unterschiedlichen Angaben über die günstigsten Borgehalte beruhen darauf, daß die Wirksamkeit des Bors, wenn man von den Einflüssen des Schmelzablaufes absieht, auch von den Austenitisierungsbedingungen abhängt und relativ geringe Bormengen durch höhere Austenitisierungstemperaturen wirksamer werden (2). Es wird auch über eine Verminderung der Härbarkeit bei zu hoher Austenitisierungstemperatur berichtet (11), was bekanntlich auch für das Härteverhalten im allgemeinen gilt und daher nicht dem Bor als Besonderheit beizumessen ist. Es liegt damit aber ein deutlicher Hinweis dafür vor, daß die Härbarkeitssteigerung durch Bor diffusionsgesteuert ist. Da auch eine Abhängigkeit der Borwirkung von der Korngröße besteht, sind besonders Diffusionsvorgänge zu und in den Korngrenzen als entscheidend anzusehen. In diesem Zusammenhang sind auch die weitgehend übereinstimmenden Ergebnisse interessant, daß Bor die  $AC_3$ -Temperatur erhöht, hingegen die  $AC_1$ - und die Martensittemperatur  $MS$  nicht beeinflusst (2), (5), (11).

Die auf die Härbarkeit wirksame Menge von Bor wird durch sogenannte Borverluste (4) durch die vom Schmelzverfahren abhängige Bildung von Oxiden und Nitriden, die die Härbarkeit nicht beeinflussen (13), (23), (32), (33), bestimmt und bei höheren Boranteilen durch die Ausscheidung des sogenannten Borbestandteiles (2), (3) in den Austenitkorngrenzen. Unter Borbestandteilen versteht man borhaltige Phasen, die als metallographischer Bornachweis (15), (20), (47) herangezogen werden können.

Im allgemeinen erhöht ein bestimmter Borgehalt, unabhängig vom Gehalt von anderen Legierungselementen, die Härbarkeit in etwa gleichem Maße (6). Es sei hier noch bemerkt, daß bei Vorliegen beobachtbarer Mengen von Bornitrid eine Zähigkeitsverbesserung (31), (34) festgestellt werden kann.

Über den sogenannten Borbestandteil selbst besteht noch keine einheitliche Auffassung. In einigen Arbeiten (1), (2) wird auf Grund von Elektronenbeugungsuntersuchungen vermutet, daß es sich hier um Ausscheidungen von  $Fe_2B$  handelt.

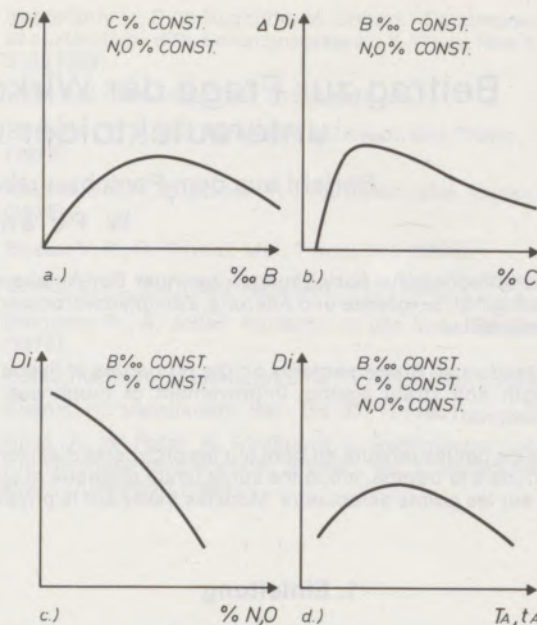


Abb. 2

Schematische Darstellung der Einflüsse und Abhängigkeiten der Härbarkeitssteigerung durch Bor

Eine Reihe von Autoren (3), (13) identifiziert, zum Teil gestützt auf Mikrosondenuntersuchungen, diesen Borbestandteil als kubisch flächenzentriertes  $Fe_{23}(B,C)_6$ . Übereinstimmend wird berichtet (20), (35), daß bei den Bormengen, bei denen die mit steigender Temperatur zunehmende Ausscheidung des Borbestandteiles beginnt, die Wirkung des Bors auf die Härbarkeit einen stationären Verlauf nimmt.

Zusammenfassend ist in den Abb. 2 a bis 2 d die Wirkung von Bor auf die Härbarkeit durch den idealen kritischen Durchmesser  $D_i$  als Funktion der wichtigsten Parameter, d. h. Borgehalt, Kohlenstoffgehalt, Stickstoff- oder Sauerstoffgehalt und Austenitisierungstemperatur bzw. -zeit, schematisch dargestellt.

### 3. Modelle zur Deutung der Härbarkeitssteigerung durch Bor

Die günstige Wirkung von Bor auf die Härbarkeit zeigt sich dadurch, daß der Beginn der Umwandlung des Austenits zu voreutektoidem und bainitischem Ferrit später als in „analysengleichen“, jedoch borfreien Stählen einsetzt. Es kann angenommen werden, daß die Borwirkung vor allem auf einer Verminderung der Bildungsrate kritischer Keime von voreutektoidem Ferrit beruht, da durch Bor die Geschwindigkeit der Austenitumwandlung selbst kaum beeinflusst wird und da bereits geringste Bormengen wirksam sind.

Kristallkeime sind Atomanordnungen kritischer Größe und Zusammensetzung, an denen das eigentliche Wachstum einer Phase beginnt. Im Festkörper erfolgt die Keimbildung vor allem an Orten hoher freier Energie. Es kommen dafür

besonders Korngrenzen, Versetzungsanhäufungen und Orte hoher lokaler Konzentration einer gelösten Atomsorte in Frage.

Die Form der Ausscheidung der borhaltigen Phasen in borlegierten Stählen weist darauf hin, daß im Austenit gelöstes Bor an die Kornoberfläche diffundiert und sich dort anreichert. Diffusionsuntersuchungen (12) und Verteilungsuntersuchungen (21), (44) bestätigen dies.

Die Art der Lösung von Bor im Austenit ist zur Zeit noch nicht völlig geklärt. Messungen der Diffusionskonstanten (14) lassen annehmen, daß das Bor interstitiell gelöst ist. Betrachtungen über die Platzverhältnisse im Gitter (16) ergeben, daß im Gamma-Eisen die Atomradien von Bor für Gitterplätze zu klein, für Zwischengitterplätze hingegen zu groß sind. Dies läßt auf eine hohe „Affinität“ der Boratome zu aufgeweiteten Zwischengitterplätzen, z. B. entlang von Versetzungen und Korngrenzen, schließen. Es wird dies zum Teil durch autoradiographische Untersuchungen (48), (49), (58) bestätigt.

Der Modellansatz für eine Erklärung der verminderten Bildungsraten von Ferritkeimen ist also durch die spezifischen Wechselwirkungen von Bor mit den Korngrenzbereichen und den Versetzungen des Austenits gegeben.

### 3.1. Qualitative Modelle:

Für die härbarkeitssteigernde Wirkung von Bor sind bereits einige qualitative Modelle vorgeschlagen worden (1), (2), (21), (29). Danach beruht die verminderte Bildungsgeschwindigkeit der Ferritkeime auf einer Herabsetzung der freien Energie in den Korngrenzbereichen des Austenits und damit einer Herabsetzung der treibenden Kraft für die Keimbildung von voreutektoidem Ferrit an den Korngrenzen. Messungen der Kornwachstumsgeschwindigkeiten und der Ätzgrubenwinkel an Austenitkorngrenzen haben ergeben (1), daß mit zunehmendem Borgehalt die Korngrenzenenergie bis zu einer Grenzkonzentration abnimmt, bei darüber hinausgehenden Borgehalten aber wieder stark zunimmt. Die relative Zunahme steigt dabei mit sinkendem Kohlenstoffgehalt. Der Gesamteffekt ist dadurch zu erklären, daß Boratome bevorzugt in bereits aufgeweitete Zwischengitterplätze in Umgebung von Gitterfehlern anstatt in Zwischengitterplätze im noch unverzerrten Gitter eingebaut werden. Daraus ergibt sich insgesamt eine Verminderung der freien Energie. Da für Kohlenstoff ein ähnliches Verhalten angenommen wird, ist ein Effekt des Bors nur dort zu erwarten, wo in Frage kommende aufgeweitete Plätze nicht ohnehin in hohem Maß durch Kohlenstoffatome besetzt sind.

Auf ähnlichen Überlegungen beruht ein weiteres qualitatives Modell (17), nach welchem Boratome die an Korngrenzen aufgestauten Versetzungen blockieren (vergl. Cottrell-Theorie der Versetzungsblockierung durch Kohlenstoff). Auch durch diesen Mechanismus werde die freie Ener-

gie erniedrigt und damit der Beitrag aufgestauter Versetzungen zur Keimbildung herabgesetzt.

Modelle dieser Art eignen sich zwar in einigen Teilen für die Erklärung der Alterungsunempfindlichkeit borlegierter Stähle, für die Erklärung der Härbarkeitssteigerung sind sie jedoch deshalb unvorteilhaft, weil sie nicht auf die Diffusionskinetik bei der Keimbildung von Ferrit eingehen und dadurch die relativen Effekte von Bor, z. B. die Wirkung bezogen auf den Kohlenstoffgehalt und bezogen auf die Austenitisierungsbedingungen, nicht ausreichend erklären.

### 3.2. Ansatz eines halbquantitativen Modells:

Unter Berücksichtigung der Diffusionskenngrößen, Löslichkeitsgrenzen und Platzverhältnisse von Kohlenstoff und Bor im Austenit und in den Korngrenzen des Austenits läßt sich ein halbquantitatives Modell der Auswirkung von Bor auf die Härbarkeit ansetzen.

Es wird davon ausgegangen, daß der geschwindigkeitssteuernde Faktor bei der Bildung von Ferritkeimen der Ablauf der Diffusion von Kohlenstoff ist.

Es muß aus gewissen Bereichen des Austenits so lange Kohlenstoff abdiffundieren, bis ein ausreichend großes Gebiet mit genügend niedrigem Kohlenstoffgehalt entstanden ist.

Die Kinetik der Keimbildung der Entmischung in Mehrstoffsystemen ist stark durch die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmt (29), (52), wobei die Keimbildungsgeschwindigkeit (28), (40) durch die Beziehung

$$I = K(T) \exp - (\Delta G + Q)/kT$$

dargestellt werden kann.

Darin bedeutet:

- I = Keimbildungsgeschwindigkeit
- K(T) = Keimfaktor
- $\Delta G$  = Keimbildungsenergie
- Q = Aktivierungsenergie der Diffusion
- k = Boltzmann'sche Konstante.

Die Keimbildungsenergie  $\Delta G$  ist im wesentlichen abhängig von der Oberflächenenergie, der Verspannungsenergie, der Wechselwirkungsenergie des Keimes mit benachbarten Phasen und der Temperatur.

Bei der Gleichgewichtstemperatur der beteiligten Phasen geht  $\Delta G$  gegen  $\infty$ ; mit sinkender Temperatur geht  $\Delta G$  allmählich gegen 0. Somit nimmt die Keimbildungsrate nach Unterschreiten der Gleichgewichtstemperatur, vorerst durch die hohen Werte von  $\Delta G$  bestimmt, zu. Nach weiterem Unterschreiten einer bestimmten Temperatur wird die Keimbildungsgeschwindigkeit nach Maßgabe von Q wieder geringer.

Bei der Bildung von Ferritkeimen im Austenit erfolgt die Diffusion der Kohlenstoffatome nicht auf Gitterplätzen, sodaß die Aktivierungsenergie der Diffusion vorderhand und in erster Näherung

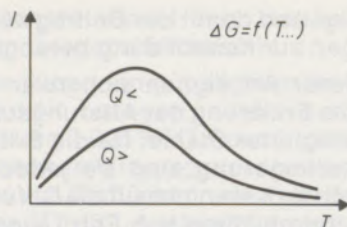


Abb. 3

Prinzipielle Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Temperatur; mit der Aktivierungsenergie der Diffusion als Parameter

nur von der Wanderungsenergie  $U_w$  des diffundierenden Atoms abhängt. Diese Wanderungsenergie ist aber eine Funktion der Platzverhältnisse (50) entlang des Diffusionsweges. Korngrenzen und speziell Korngrenzenecken haben eine hohe Anzahl von aufgeweiteten Zwischengitterplätzen, sodaß dort  $U_w$  und damit  $Q$  klein sind, was die Keimbildung an diesen Orten fördert (40).

Es gilt hier

$$Q \cong U_{wk},$$

wobei  $U_{wk}$  die Wanderungsenergie in der Korngrenze bedeutet.

Sind die aufgeweiteten Plätze bereits großteils besetzt, so erfordert die Diffusion einen höheren Energieaufwand, weil zusätzlich zur Wanderungsenergie die Bindungsenergie  $U_b$  der Atome an die aufgeweiteten Plätze (40) aufgebracht werden muß. Demnach kann man setzen:

$$Q \cong U_{wz} \text{ mit } U_{wz} > U_{wk},$$

wobei  $U_{wz}$  die Wanderungsenergie auf Zwischengitterplätzen ist.

Durch Auffüllung aufgeweiteter Atomplätze, besonders in den Korngrenzen des Austenits, kann also die Keimbildung von voreutektoidem Ferrit gehemmt werden; dies kann durch einen genügend hohen Kohlenstoffgehalt geschehen, ist in besonderem Maß aber auch durch geringe Bormengen möglich. Die besondere Wirksamkeit von Bor beruht auf der hohen Affinität dieser Atomsorte zu den aufgeweiteten Zwischengitterplätzen in Korngrenzen. Dies läßt sich dadurch begründen, daß Boratome, deren Radien offenbar für Zwischengitterplätze zu groß und für Gitterplätze zu klein sind, unter Energiegewinn in Zwischengitterplätzen in Korngrenzen eingebaut werden.

Der Verlauf der Härbarkeit mit steigendem Borgehalt (Abb. 2 a) kann damit auf folgende Weise gedeutet werden: Boratome finden im Austenitgitter ungünstige Platzverhältnisse vor und diffundieren daher an die Korngrenzen, wo sie in aufgeweitete Zwischengitterplätze eingelagert werden. Die zur Keimbildung erforderliche Diffusion der Kohlenstoffatome über die Korngrenzen wird dadurch erschwert. Mit zunehmendem Borgehalt wird eine steigende Anzahl von in Frage kommenden Plätzen besetzt, somit ist eine mit dem Borgehalt zunehmende Härbarkeit zu erwarten. Ist jedoch ein Großteil der betrachteten

Plätze besetzt, so kann es zur Keimbildung einer thermodynamisch stabilen borhaltigen Phase (z. B.  $Fe_{23}(B,C)_6$ ) kommen.

Bei einem Wachstum dieser Phase kommt es zu einer Senke für Boratome. In Umgebung einer solchen Ausscheidung werden also wieder energetisch günstige Diffusionswege frei, die Ferrit-Keimbildung ist dadurch erleichtert und die Wirkung weiterer Borzugaben auf die Härbarkeit wird irregulär oder sogar negativ.

Die Analogie in den Wirkungsmechanismen der Härbarkeitssteigerung durch Bor bzw. durch Kohlenstoff (Hemmung, Selbsthemmung der Diffusion in den Korngrenzen) ermöglicht eine Deutung des Einflusses des Kohlenstoffgehaltes auf die relative Härbarkeitssteigerung durch einen bestimmten Borgehalt (Abb. 2 b). Bei sehr geringem Kohlenstoffgehalt sind zur Ferrit-Keimbildung nur wenige Diffusionsschritte notwendig. Eine Härbarkeitssteigerung kann also hier nur durch Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes erreicht werden.

Eine Wirkung des Bors auf die Härbarkeit stellt sich demnach erst dann ein, wenn der Kohlenstoffgehalt über der für Alphaeisen bestehenden Löslichkeitsgrenze liegt. Bei weiter darüber liegenden Kohlenstoffgehalten werden die für eine energetisch günstige Diffusion verfügbaren aufgeweiteten Zwischengitterplätze mehr und mehr vom Kohlenstoff selbst besetzt. Eine weitere Diffusion des Kohlenstoffes muß dann auch über normale, d. h. nicht aufgeweitete Zwischengitterplätze erfolgen. Damit wird die Wirkung des Bors durch die härbarkeitssteigernde Wirkung des Kohlenstoffes selbst überdeckt.

Die grundsätzliche Abhängigkeit der härbarkeitssteigernden Wirkung einer dem Stahl zugegebenen Bormenge, vor allem vom Stickstoffgehalt, aber auch vom Sauerstoffgehalt des Stahles (Abb. 2 c), läßt sich durch die hohe Affinität des Bors zu diesen Elementen erklären. Mit Stickstoff bildet Bor das sehr stabile Bor-Nitrid (BN) mit hexagonaler (41) Kristallstruktur. Mit steigendem Stickstoffgehalt kann ein wachsender Prozentsatz des gelösten Bors im Austenit komplex in Form von Bor-Nitrid gebunden sein. Somit kann nur eine verminderte Anzahl von aufgeweiteten Plätzen entlang der Korngrenzen von Bor selbst „blockiert“ werden; die Härbarkeit nimmt also mit zunehmendem Stickstoffgehalt ab.

Die Verminderung der Borwirkung durch Sauerstoff geht offenbar in analoger Weise vor sich (Aussagen über die Lokalisierung von Bor bei Entstehen des rhombischen oder amorphen (41)  $B_2O_3$  sind schwieriger zu treffen).

Der Einfluß der Austenitisierungstemperatur auf die zusätzliche Wirkung einer bestimmten Bormenge ist durch die gleichzeitige Überlagerung mehrerer Effekte gegeben (Abb. 2 d). Einerseits wird mit steigender Temperatur die Diffusion der im Austenitgitter gelösten Boratome stärker aktiviert, d. h. eine höhere Konzentration von Borato-

men wird in den Korngrenzen erreicht. Somit wird ein höherer Anteil des gesamt gelösten Bors wirksam. Erhöhte Temperaturen und verlängerte Haltezeiten ergeben größere Austenitkörner, das Verhältnis Kornoberfläche zu Kornvolumen wird kleiner, die Auffüllung energetisch günstiger Plätze durch Boratome damit verstärkt. Diese beiden Effekte bewirken eine Härbarkeitssteigerung durch Bor selbst.

Andererseits führt mit zunehmender Temperatur und Zeit eine verstärkte Diffusion lokal zu einer höheren Borkonzentration in den Korngrenzen. Aber auch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung stabiler borhaltiger Phasen wird damit erhöht; dadurch können Senken für Boratome entstehen, die eine Verminderung der Härbarkeit ergeben.

Im Sinne dieses Ansatzes läßt sich auch der Befund (42) deuten, daß die Härbarkeit mit höheren Borgehalten nach Überschreiten der optimalen Austenitisierungstemperatur stärker abfällt als bei geringen Borgehalten. Bei stark erhöhter Temperatur können die in den Korngrenzen gebundenen Boratome neuerlich zu einer Diffusion aktiviert werden, somit nimmt die lokale Anreicherung der Boratome in den Korngrenzen ab und damit auch die Härbarkeit.

Die hier dargelegten Modellvorstellungen zur härbarkeitssteigernden Wirkung von Bor stehen im Einklang mit den Vorstellungen, welche die Verbesserung von Zähigkeit und Kerbschlagzähigkeit durch geringe Borzusätze erklären. Die Einlagerung von Bor in aufgeweitete Zwischengitterplätze in Austenitkorngrenzen führt zum teilweisen Ausgleich lokaler Spannungsfelder (56), (57) in Korngrenzenumgebung. Nach der Umwandlung des Austenits ist somit die Umgebung der ehemaligen Austenitkorngrenzen weniger verspannt, was die Bildung interkristalliner Risse erschwert, dies liefert einen Beitrag zur Erhöhung der Zähigkeit.

Überhöhte Borgehalte und entsprechende Austenitisierungsbedingungen führen in Korngrenzenumgebung zur Bildung von Keimen stabiler Borverbindungen, die nach ihrem Wachstum Korngrenzenausscheidungen ergeben und damit die Ausbildung neuerlicher lokaler Spannungsfelder

bewirken, wodurch die Zähigkeitseigenschaften verschlechtert werden.

Auch über das Bor-Nitrid lassen sich Einflüsse auf die Zähigkeit erklären (61).

Boratome, die noch im Inneren der Kristallite in gleichmäßiger Verteilung gelöst sind, können durch Blockierung einer großen Anzahl von Gleitsystemen die Zähigkeit verschlechtern. Dies ist auch für den atomar gelösten Stickstoff gegeben und bekannt.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Bor neben Stickstoff führt aber wegen der hohen Affinität dieser beiden Elemente zueinander zu einer gegenseitigen Abbindung zu Bor-Nitrid und so zu einer weitgehenden Lokalisierung der einzelnen Bor- und Stickstoffatome in deren Verbindung. Dadurch werden weniger Gleitsysteme behindert als vorher und es wird damit ebenfalls ein Beitrag zur Zähigkeitsverbesserung erreicht.

Ebenso in Übereinstimmung mit dem hier entwickelten halbquantitativen Modell der Härbarkeitssteigerung stehen die Überlegungen, die eine verbesserte Alterungsbeständigkeit durch geringe Borzusätze erklären können. Die geringe Löslichkeit von Bor in Ferrit und der energetisch günstige Einbau in Korngrenzen und Versetzungen gehen einher mit einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit. Dies führt dazu, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bor und interstitiell eingelagertem Kohlenstoff und Stickstoff die aufgeweiteten Atomplätze im Expansionsbereich von Versetzungen hauptsächlich von Boratomen besetzt sind (57). Die „Cottrell-Wolken“, an denen Versetzungen verankert sind, müssen hier also in der Hauptsache aus Bor bestehen. Wird bei einer plastischen Verformung die Bindung zwischen „Cottrell-Wolken“ und Versetzungen aufgebrochen, so können die Boratome mit wesentlich höherer Geschwindigkeit den Versetzungen folgen als die normalerweise die „Cottrell-Wolke“ bildenden Kohlenstoff- oder Stickstoffatome. Somit entfällt zum Teil das Wechselspiel zwischen Losreißen und zeitlich verzögertem Einholen der Versetzungen und die daraus erwachsende Diskontinuität der Fließspannung im Übergang zwischen plastischem und elastischem Bereich.

### Zusammenfassung

Bor ist in untereutektoiden niedriglegierten Stählen auf mehrfache Weise wirksam.

Vor allem wird durch Bor bereits in Anteilen um etwa 0,005% die Härbarkeit beträchtlich erhöht. Diese Wirkung hängt vor allem vom Borgehalt selbst, vom Kohlenstoffgehalt, von den Austenitisierungsbedingungen sowie vom Stickstoff- und Sauerstoffgehalt des Stahles ab.

Es wurde ein Modell dargestellt, wonach Bor bevorzugt in die aufgeweiteten Zwischengitterplätze von Versetzungen und Korngrenzen des Austenits eingelagert wird und dort die Diffusion von Kohlenstoff verlangsamt. Eine Unterdrückung

der Keimbildung von voreutektoidem Ferrit und dadurch eine Steigerung der Härbarkeit sind die Folgen.

Der hier beschriebene Modellansatz, der neben den Löslichkeitsverhältnissen auch die spezielle Diffusionskinetik von Bor in Austenit und Ferrit berücksichtigt, stimmt mit weiteren metallphysikalischen Ansätzen, die den Einfluß von geringen Borgehalten auf die Streckgrenze und das Alterungsverhalten erklären, überein. Dieser Modellansatz läßt sich auch auf die Deutung der Zähigkeitsbeeinflussung durch das Bor selbst und die Zähigkeitsverbesserung bei gegenseitiger Abbindung von Bor und Stickstoff erweitern.

### Summary

In hypoeutectoid low alloy steels Boron has a multiple effect. Particularly Boron at contents of about 0.005% increases the hardenability to a considerable extent. This effect is primarily dependent on the Boron content itself, on the Carbon content, on the conditions of austenizing and on the amount of interstitially dissolved Nitrogen and Oxygen.

A model is described according to which Boron is preferentially located in the expanded interstitials of dislocations and grain boundaries of austenite. By this means the diffusion of Carbon along such places is delayed. This gives rise to a suppression

of the nucleation of proeutectoid ferrite and thereby to an increasing hardenability.

The model estimated here takes into account the conditions of interstitial solubility and specific kinetics of diffusion of Boron in austenite and ferrite; it is in agreement with further metal physical estimations explaining the influence of small Boron contents on yield strength and strain ageing. The model is also transferable to the interpretation of influences on toughness by Boron itself and toughness improvement in case of mutual bonding of Boron and Nitrogen.

### Résumé

Le bore agit de différentes manières dans les aciers sous-eutectoïdes faiblement alliés.

Tout d'abord, avec des additions aussi faibles que 0,005% de bore environ, on obtient une augmentation considérable de l'aptitude à la trempe. Cet effet dépend principalement de la teneur en bore elle-même, de la teneur en carbone, des conditions d'austénisation et des teneurs en azote et en oxygène de l'acier.

On a présenté un modèle, selon lequel le bore se dépose préférentiellement dans les espaces inter-réticulaires élargis des dislocations et des joints de grains de l'austénite, où il ralentit la diffusion

du carbone. Il en résulte une inhibition de la germination de la ferrite pré-eutectoïde et de ce fait une augmentation de l'aptitude à la trempe.

Le modèle décrit dans ce travail qui, en plus des conditions de solubilité, tient également compte de la cinétique particulière de diffusion du bore dans l'austénite et la ferrite, est en corrélation avec d'autres modèles basés sur la physique des métaux, qui expliquent l'influence de faibles teneurs en bore sur la limite élastique et sur le vieillissement. Ce modèle peut s'étendre à l'interprétation de l'influence du bore lui-même sur la ténacité et de l'amélioration de la ténacité dans le cas de fixation réciproque du bore et de l'azote.

### Literaturverzeichnis

- Görllich, K. H., G. Stein: Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1959), 737.
- Irvine, K. J., et al.: J. Iron Steel Inst.: 5 (1957), 54.
- Maitrepierre, Ph., et al.: C.I.T. 5 (1974), 1197.
- Prochorov, P. A.: Stal 11 (1968), 1137.
- Sponseller, D. L., et al.: Trans. ASM: 54 (1961), 526.
- Kunst, H.: Härtereitechn. Mitt. 22 (1967), 1.
- Legat, A., A. Moser: Härtereitechn. Mitt. 19 (1964), 21.
- Rahrer, G. D., C. D. Armstrong: Trans. ASM 140 (1948), 1099.
- Kieffer, R.: Sondermetalle (Springer, Wien (1971)).
- Rapatz, F.: Edelmetalle (Springer, Wien (1962)).
- Risdale, N. F.: Stahl und Eisen 64 (1944), 226.
- Busby, P. E., et al.: Trans. AIME 11 (1953), 1436.
- Theis, E.: Stahl und Eisen 74 (1954), 412.
- Busby, P. E., Wells C.: Trans. AIME 9 (1954), 972.
- Legat, A., A. Moser: Berg- u. Hüttenm. Mh. 3 (1964), 95.
- Hume-Rothery, W.: The Structures of Alloys of Iron (Pergamon Press, Oxf. (1966)).
- Spretnak, J. W., R. Speiser: Trans. AMS 46 (1954), 499, ex 2.
- Sieber, K.: 4. Int. Tagg. Kaltumf. Düsseldorf (1970).
- Morgan, E. R., J. C. Shyne: Trans. AIME 6 (1957), 781.
- Morgan, E. R., J. C. Shyne: Trans. AIME 1 (1957), 65.
- Goldhoff, R. M., J. W. Spretnak: Trans. AIME 10 (1957), 1278.
- Roy, F.: Metal Progr. 3 (1973), 90.
- Chevenant, J., et al.: Revue Metallurgie 2 (1972), 118.
- Menne, H., W. Weinreich: Techn. Mitt. 10 (1963), 396.
- Litvinewko, D. A.: Stal 8 (1964), 775.
- Kiessler, H., H. Fröber: Stahl und Eisen 3 (1971), 129.
- Bester, H., et al.: Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1972), 207.
- Heumann, T.: Z. Metallk. 6 (1968), 455.
- Hornbogen, E.: Z. Metallk. 3 (1965), 133.
- Melloy, D. F., et al.: Met. Trans. 4 (1973), 2279.
- Legat, A., A. Moser: Berg- u. Hüttenm. Monatsh. 5 (1964), 177.
- Knowlton, H. B.: Iron Steel Inst. 176 (1954), 187.
- Grange, R. A., T. M. Garvey: Trans. ASM 37 (1964), 36.
- Treppschuh, H., et al.: Stahl und Eisen 22 (1967), 1355.
- Theis, E.: Stahl und Eisen 70 (1950), 382.
- Kunst, H.: VDI-Z 32 (1968), 1434.
- Nicholson, M. E., R. Oppenheim: Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961), 95.
- Böhler: Stähle für die Kerntechnik (1964).
- Kraft, R. W., R. A. Flinn: Trans. ASM 52 (1960), 878.
- Eckstein, H. J.: Wärmebehandlung von Stahl (VEB. Verl. Grundstoffind. Leipzig (1970)).
- Handbook of Chemistry und Physics (Chemical Rubber Co., Cleveland (1972)).
- Simcoe, R. A., et al.: J. Metals 8 (1956), 984.
- Illgen, H.: Neue Hütte 4 (1971), 238.
- Jandeska et al.: Met. Trans 11 (1972), 2933.
- Härkönen, S.: Draht 5 (1974), 225.
- Brandis, H., E. Horn: DEW Techn. Berichte 2 (1969), 213.
- Schaaber, O.: Umschau 11 (1974), 345.



48. Brown, A., et al.: *Metal Science* 8 (1974), 317.
49. Vilpponen, K. O., A. E. Salmela: *Scand. Journal of Metallurgy* 3 (1974), 212.
50. Mistler, R. E., R. L. Coble: *J. Appl. Phys.* 4 (1974), 1507.
51. Pecnik, F.: *Dissertation TH Aachen* (1963).
52. Engberg, G.: *Scand. J. of Metallurgy* 4 (1975), 93.
53. Habig, K. H., H. Kunst: *HTM* 30 (1975), 99 ff.
54. Fichtl, W.: *HTM* 28 (1973), 100 ff.
55. Fiedler, H. C.: *Met. Progress* (1971), 101–107.
56. Pyatakova, L. L.: *Izvestiya VUZ Chernaya Metallurgiya* 12 (1974), 88–91.
57. Arkharov, V. I.: *FMM* 5 (1959), 709 ff. (ex. 56).
58. Finke P., H. G. Döge: *Neue Hütte* 20 (1975), 287.
59. Sachs, K.: *Neue Hütte* 20 (1975), 276.
60. Haust, G., et al.: *Neue Hütte* 20 (1975), 287.
61. Legat, A.: *Pers. Mitteilung*.

DK 666.762.452 : 66.046.44 : 620.186

## Warum wird durch Verwendung von Simultansinter in chromerzhaltigen Magnesitsteinen der Verschleißablauf häufig günstig beeinflusst?

### What factors are favorably influencing the wear pattern of chrome-ore containing magnesia brick made of simultan sinter?

W. Zednicek, Radenthein

Einleitung mit Rückblick auf die Entwicklung des Simultansinters und daraus hergestellter Steine. Mineralogische Beschreibung der signifikanten Merkmale eines Simultansinters mit Hinweisen auf die Mikrogefügeausbildung in konventionell verfertigten Steinen oder solchen, die "high fired" gebrannt wurden. Interpretation von Verschleißvorgängen an Hand von mineralogischen Untersuchungsergebnissen gebrauchter Simultansintersteine, um die Frage oft günstigeren Verhaltens in der Praxis zu beantworten.

Introduction with review of the development of simultan sinter and brick made thereof. Mineralogical description of the significant characteristics of a simultan sinter reflecting to micro-structure of brick made in the conventional way or those that have been "high-fired". Interpretation of wear phenomena on account of mineralogical investigation of used simultan brick to explain the improved wear pattern in practical use.

Introduction retraçant la mise au point du produit de frittage simultané Simultan et des réfractaires obtenus avec celui-ci. Description minéralogique des caractéristiques significatives du Simultan avec références à la microstructure de briques obtenues par les méthodes classiques ou de briques cuites à haute température. Interprétation des phénomènes d'usure d'après des résultats d'examens minéralogiques de briques usées à base de Simultan, dans le but de répondre à la question souvent posée d'un meilleur comportement en service.

#### 1. Einführung

Simultansintersteine sind seit ihrer Einführung im Jahre 1963 (1), (2) auf dem Gebiet feuerfester Baustoffe zu einem festen Begriff geworden (u. a. (3), (4)). Sie haben in vielen Fällen die konventionell hergestellten Chrommagnesitsteine abgelöst, insbesondere dort, wo durch stetig steigende Anforderungen die bislang verwendeten Qualitäten keine ökonomisch vertretbaren Haltbarkeiten mehr gewährleisteten.

Die Entwicklung des Simultansinters ging von Erfahrungen mit Steinen, produziert aus rückgekauftem Brockenmaterial bereits in Öfen eingebauter Chrommagnesitsteine, aus. Sie zeigten ein überaus gutes Verhalten während des Einsatzes, und man zog daraus den Schluß, daß ein gemeinsames Vorbrennen von Chromerz und Magnesit ein Vormaterial ergibt, welches zur Herstellung hochwertiger feuerfester Baustoffe geeignet ist. Die Einführung der "High-fired"-Qualitäten (5), (6) und die Überlegungen und Erkenntnisse um das "direct bond"-Gefüge (7) bis (11) bzw. die Periklasspinellsteine (12) bis (17) gaben letztlich den Anstoß zur heute praktizierten Simultansintererzeugung, bei der bekanntlich Chromerz und feines Magnesitkonzentrat, welches nach flotativer Aufbereitung anfällt, im gewünschten Mengenverhältnis vermischt, brikettiert und simultan in einem Rotierofen gesintert wird. Während des Sinterbrandes kommt es zu inniger Bindung zwischen Chromit und den entstehenden Periklassen sowie Sekundärspinnellausscheidungen und verstärkter Chrom- und Eisenaufnahme durch die

Erstpublikation in Interceram. Nr. 3/76, S. 176-184 (englisch)

#### 1. Introduction

Ever since their introduction in 1963 (1), (2), simultan brick have become a standard product in the field of refractories (3), (4). In many fields of application, they have replaced conventional chrome-magnesia brick, especially there, where the steadily increasing wear would not give satisfactory lining lives.

Simultan sinter was developed on the basis of the experience obtained from the use of recycled scrap of chrome-magnesia brick that had already been used in furnaces. Those brick gave excellent service results, permitting the conclusion that a simultaneous pre-burning of chrome ore and magnesite is resulting in a special material well apt for the manufacture of refractories. Finally, the introduction of "high-fired" brick (5), (6) and the knowledge on the "direct-bond" structure (7) to (11) and the periclase-spinel brick (12) to (17) tossed off the development of the method of simultan sinter production as practiced today. This method is using chrome ore and fine magnesite concentrate from flotation beneficiation, which – after appropriate mixing and briquetting – is simultaneously sintered in a rotary kiln. During the sintering process, intimate bonding between chromite and the developing periclase crystals, as well as secondary spinel exsolutions and intensified chromium and iron pick-up by the periclases occur. The micro-structure of this type simultan sinter shows textures that equal those of "direct-bonding" extensively described in the literature.

Numerous investigations have shown that brick characterized by "direct-bonding" – to which

Periklase. Das Mikrogefüge eines derartigen Simultansinters zeigt Texturen, die den in der Literatur schon ausführlich beschriebenen "direct bond"-Merkmalen äquivalent sind. Durch zahlreiche Untersuchungen ist belegt worden, daß Steine mit Kriterien direkter Bindung – zu denen auch solche hergestellt aus Simultansinter gehören – nicht nur eine Reihe verbesserter physikalischer und chemischer Prüfwerte aufzeigen (7) und (18) bis (25), sondern auch zu einer Haltbarkeitsverbesserung selbst bei intensiverer Beanspruchung tendieren (4) und (26) bis (30).

Man hat den Anteil der direkten Bindung zu ermitteln versucht (31), (32), um quantitative Unterlagen für Qualitätsvorhersagen zur Verfügung zu haben, doch ergeben sich dabei noch Probleme, da bisher keine befriedigende praxisnahe Definition für die ausschlaggebende direkte Bindung gefunden wurde. Zur Qualitätsbeurteilung des Simultansinters ist eine vereinfachte mineralogische Methode eingeführt worden (33), die eine rasche Eignungsbewertung gestattet.

Allgemein zeichnen sich die direkt gebundenen Erzeugnisse durch größere Dichte, höheren chemischen Reinheitsgrad, verbesserte Festigkeitsparameter und günstigeres Verschleißverhalten aus, Eigenschaften, die auch für Steine aus Simultansinter signifikant sind. Während jedoch das im Handel unter der Bezeichnung „Direkt gebundener Stein“ laufende Produkt ausschließlich aus einem high fired-Brand resultiert, ist der Simultansinter, den ebenfalls "direct bond"-Merkmale auszeichnen, für gebrannte und chemisch gebundene Steine einsetzbar, wobei der Steinbrand keinesfalls ein Hochbrand sein muß.

Auf Grund des Tatbestandes, daß eine vorzügliche Bindung zwischen Spinellen und Periklasen, insbesondere von „Chromerzprimärkörnern“ und umgebenden MgO-Kristallen, und eine gute Entwicklung und homogene Verteilung von Sekundärspinellen bei geringerem Silikatphasenanteil wesentliche Verbesserungen nach sich ziehen, hat man sich eingehend mit dem Entstehungsmechanismus der direkten Bindung beschäftigt und festgestellt, daß neben einem entsprechenden Reinheitsgrad die Temperaturhöhe eine gravierende Rolle spielt (neben vielen anderen auch (34), (35)). Selbstverständlich wurden auch die Reaktionsvorgänge beim Brand des Simultansinters verfolgt und viele Parallelen zum Entstehungsmechanismus des "direct bond"-Gefüges – auf die später noch kurz eingegangen wird – gefunden. Die besondere Gefügeausbildung ist nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen als entscheidendes Argument für die Weiterentwicklung und Verbesserung der chromerzhaltigen Magnesitsteine anzusehen. Da Steine aus Simultansinter im Rahmen dieser Chrommagnesit-Qualitäten einen bestimmten Abschnitt einnehmen und mit solchen Steinen in der Praxis überaus positive Ergebnisse erzielt wurden, war es naheliegend, die Ursache des günstigeren Verschleißverhaltens zu erkunden.

those made of simultan sinter also have to be counted – not only are characterized by a number of improved physical data (7) and (18) to (25), but also show improved service lives under increased wear load (4) and (26) to (30).

It has been tried to determine the percentage of direct-bond (31), (32) in order to be able to make quantitative predictions. However, there are still some problems since until now, no satisfactory definition that relates to practical application has been found for determining direct bonding. A simplified mineralogical method for a qualitative judgement has been introduced (33), permitting a quick quality test.

Generally, direct bonded refractories are characterized by higher density, higher chemical purity, improved strength and better wear-resistance – properties that hold to the same extent for brick made of simultan sinter. While the commercial product "direct bond brick" exclusively results from high-firing of the brick, simultan sinter showing also the characteristics of direct-bonding, can equally be used for burned and chemically bonded brick, whereby high-firing is no necessity.

Because of the fact that good bonding between spinels and periclases, especially of "primary chrome ore grains" and surrounding MgO-crystals and good development and homogeneous distribution of secondary spinels combined with low content of silicate phases is giving considerable improvements, the formation mechanism of the direct bond has been intensely studied, and it was found that aside from the degree of purity the temperature is of dominating influence (aside from many others (34), (35)). Of course, the reactions during simultan firing have been studied and many parallels could be observed to the formation mechanism of the "direct-bond" structure, which will be discussed later on. The special texture is the decisive criterium for the advancement and the improvements of chrome-ore containing magnesia brick. As brick made of simultan sinter take a special place within the group of chromemagnesite brands and have yielded highly positive results in service, it was plain that the causes of the favorable wear pattern had to be investigated.

## 2. Structure of simultan sinter

For analyzing the reactions during service it is necessary to know as much as possible about mutual reactions between refractories and contact materials, but also the texture, especially the micro-structure of the brick used has to be known. Already in the introduction it has been mentioned that direct-bond chrome-magnesite brick usually own a high degree of chemical purity, which, of course, also holds for simultan sinter. The characteristics of direct contact between chrome ore, spinels and periclases can be found in varying quantities also with increased percentages of silicates.

16249

165×

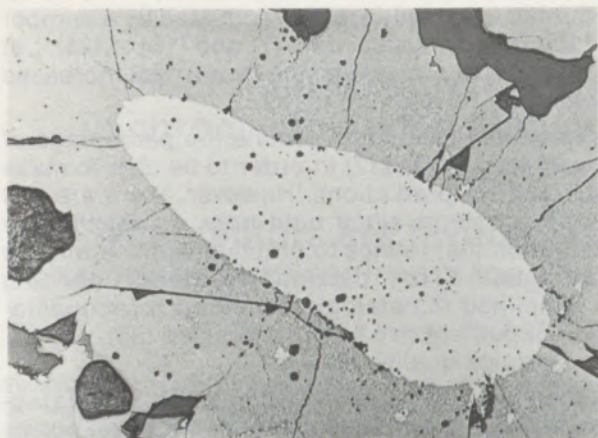


Abb./Fig. 1

11241

165×

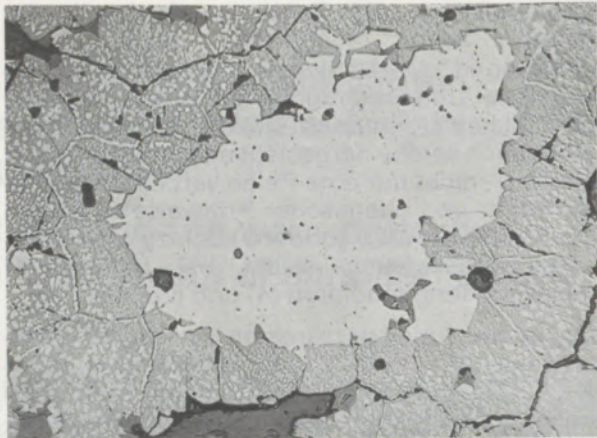


Abb./Fig. 2

Periklassaum um Chromerzkorn als Gefügemerkmal ausgezeichneter direkter Bindung im Simultansinter  
 Periclase seam around a chrome ore grain as characteristic for the structure of excellent direct bond in simultan sinter

10745

600×

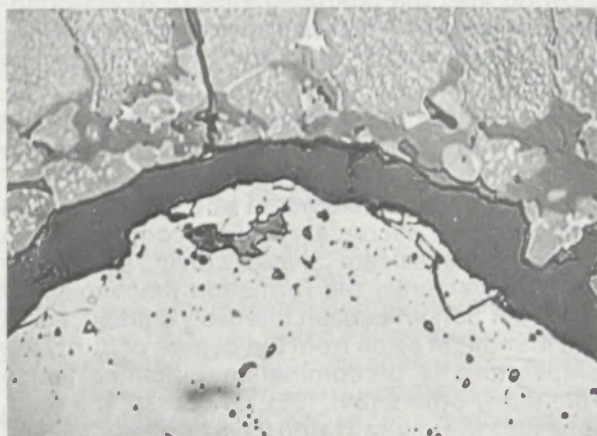


Abb./Fig. 3

9801

480×

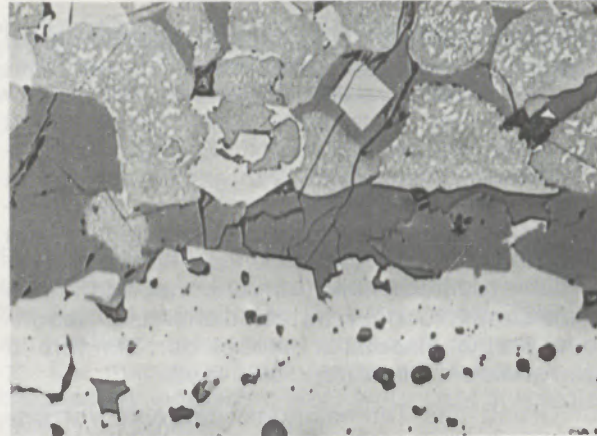


Abb./Fig. 4

Porenhof bzw. Silikatsaum um Chromerzkorn in einem konventionell hergestellten Chrommagnesitstein  
 Area of pores and silicate seam around chrome ore grain in a conventional chrome-magnesite brick

9832

5330×, Öl

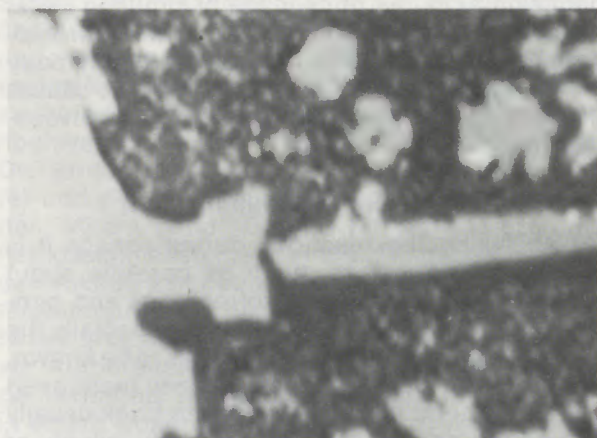


Abb./Fig. 5

21562

1370×

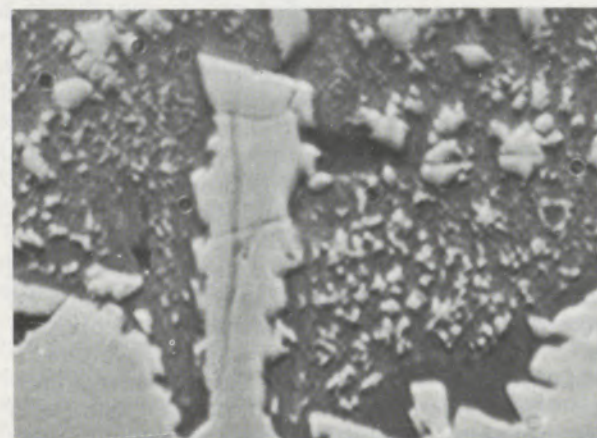


Abb./Fig. 6

Verankerung des direkten Kontaktes Chromerzkorn-Periklassaum durch an der Chromeroberfläche  
 gebildete Spinellneukristallisation  
 Fastening of the direct contact chrome grain-periclase seam by newly formed crystals of spinel  
 at the surface of the chrome ore

## 2. Aufbau des Simultansinters

Um Reaktionsvorgänge während des Betriebseinsatzes beurteilen und bewerten zu können, ist nicht nur die weitgehende Kenntnis der möglichen Wechselwirkung zwischen ff. Baustoffen und den Kontaktmaterialien notwendig, sondern auch das Wissen über den Aufbau, insbesondere des Mikrogefüges der verwendeten Steine. Schon in der Einleitung wurde aufgezeigt, daß Chrommagnetitsteine des Typs der direkten Bindung einen hohen chemischen Reinheitsgrad aufweisen, was selbstverständlich auch für den Simultansinter gilt, obzwar bei diesem Herstellungsverfahren die signifikanten Merkmale direkten Kontaktes von Chromerz, Spinellen und Periklasen auch bei vermehrten Silikatanteilen in mehr oder minder großer Menge noch nachzuweisen sind.

Der Aufbau des Simultansinters ist in der Literatur schon ausführlich beschrieben worden (u. a. (1), (4)), soll aber zum besseren Verständnis der späteren Ausführungen nochmals kurz anhand einiger Mikrobilder aufgezeigt werden. Beim Sinterbrand im Rotierofen bilden sich aus der briquetierten Chromerz-Rohmagnetitmischung markante Gefüge. Sie variieren in gewissen Grenzen, je nach Kornaufbau und Mengenverhältnis in der Ausgangsmischung, die neben feinem Magnetitkonzentrat Chromerz in unterschiedlicher Körnung und in wechselnder Menge je nach gefordertem Sinter aufweisen kann. Chromerzkörner werden im Sinter völlig dicht von einem Periklasenkranz umgeben, und am Kontakt kommt es zu einer Abplattung der an und für sich kugelige Periklasausbildungsform (Abb. 1 und 2). Diese Textur steht im Gegensatz zu der konventioneller Steine, wo stets ein Porenhof (Abb. 3) oder eine nur leichte Bindung mit einzelnen Periklasen auftritt. Die Porenhöfe können bei solchen Steinen auch mit Silikaten aufgefüllt sein (Abb. 4). Die Bindung zwischen Periklas und Chromerz wird meist noch durch bizarre, auf Chromerzoberflächen gebildete Spinellneukristallisationen, die sich in den umgebenden Periklasen förmlich verankern (Abb. 5 und 6), verstärkt.

Neben der innigen Chromerzkornumhüllung ist im übrigen Gefüge des Simultansinters ein Gemenge an Periklas und Sekundärspinellen nachzuweisen (Abb. 7 und 8). Die Spinellneukristallisationen sind überaus homogen verteilt, eine Anordnung, die in einem üblicherweise verwendeten Sintermagnesiakorn-Chromerzkorn-Gemisch selbst nach high-fired-Brand nicht erzielt werden kann, da die Sinterkörner nur peripher Sekundärspinellausscheidungen auf Grund geringer Diffusionsvorgänge zeigen. Die auf den Periklasen der Simultansinter aufgewachsenen Spinelle umgeben sehr häufig die Einzelperiklase in einer Art von Schutzschildern (Abb. 9 und 10). Die Periklase selbst sind vollgefüllt mit M(F, Cr)-Entmischungen von keimförmiger bis leicht dendritischer Ausbildung. Im unmittelbaren Kontakt zum Chromerzkorn treten mitunter feine kristalline

The texture of simultan sinter has been extensively described in literature (among others: (1) to (4), however, in order to ease understanding of the following discussion, it should again be demonstrated with a few photo-micrographs. Upon sintering in the rotary kiln, defined structures develop out of the briquetted mixture of chrome ore and crude magnesite. Depending on grain sizing and relative percentages of the initial mix which may contain chrome ore of varying grain size and quantity together with fine magnesite concentrates according to the desired type of sinter, they may vary within certain limits. Chrome ore grains in the sinter are densely surrounded by a wreath of periclases, and along the contact there is a flattening of the periclase which is actually of globular type (Figs. 1 and 2). This texture is contrary to that of conventional brick, where there is always an area of pores (Fig. 3) or only light bonding with single periclase grains. In such brick, the pore-areas can be filled with silicates (Fig. 4). Bonding between periclase and chrome ore frequently is strengthened by bizarre spinel recrystallizations formed on the chrome ore surface tightly grown into the surrounding periclase crystals (Figs. 5 and 6).

Next to the intimate surrounding of the chrome ore grains, there can be found a mixture of periclase and secondary spinels in the other structure of the simultan sinter (Figs. 7 and 8). Newly crystallized spinels are extremely well distributed, a structure that cannot be attained even after high-firing in the standard mixture of dead-burned magnesia and chrome ore grain, since the sinter grains show only peripheric secondary spinel exsolutions on account of low diffusion activity. Frequently, the spinels grown on the periclases of the simultan sinter are surrounding the single periclases in a kind of protective shields (Figs. 9 and 10). The periclases themselves are full of M(F, Cr)-exsolutions shaped like cores to almost dendrites. Within the immediate contact to the chrome ore grain, occasionally, there are fine crystalline segregations which surround the remainder of the chrome ore like a halo (Fig. 11).

This narrow seam obviously has developed during the reaction during the formation period, whereby the wüstite phase that is diffusing out of the chrome ore is playing a major role. The diffusion front is evenly migrating into the surrounding periclases (Fig. 12) and in the contact zone already present M(F, Cr)-exsolutions gradually dissolve (Fig. 13). Occasionally, only the bordering seams of M(F, Cr) of the periclase crystals can be observed that are marked through reduced reflexion (Fig. 14).

At elevated temperatures the wüstite seam is dissolved and a Fe-containing periclase area with diminished M(F, Cr)-exsolutions remains (Fig. 11). Bouvier and Barthel (35) find a different expla-

11127

165x

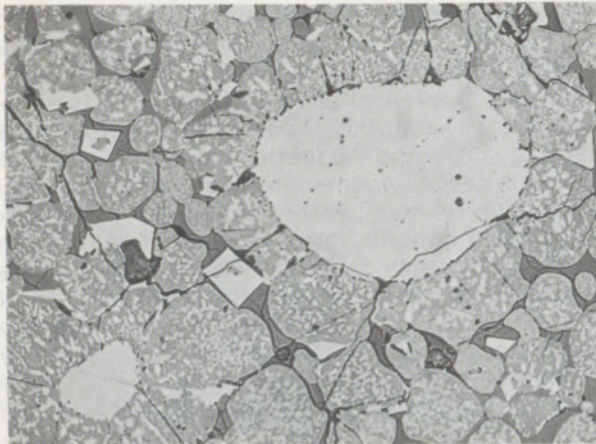


Abb./Fig. 7

Sekundärspinellausscheidungen im Periklasbereich eines Simultansinters  
Secondary spinels in the periclase area of a simultan type sinter

11134

265x, Öl

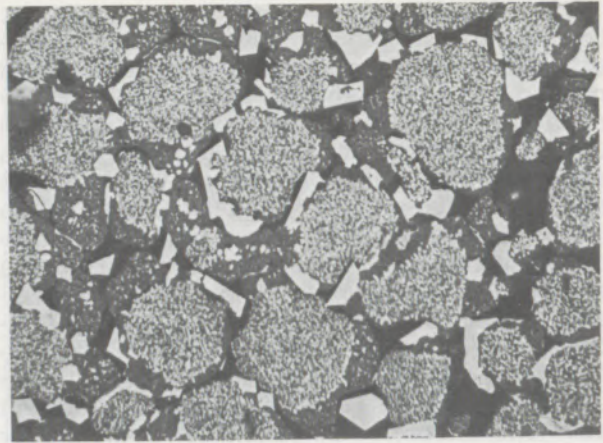


Abb./Fig. 8

11223

610x, Öl

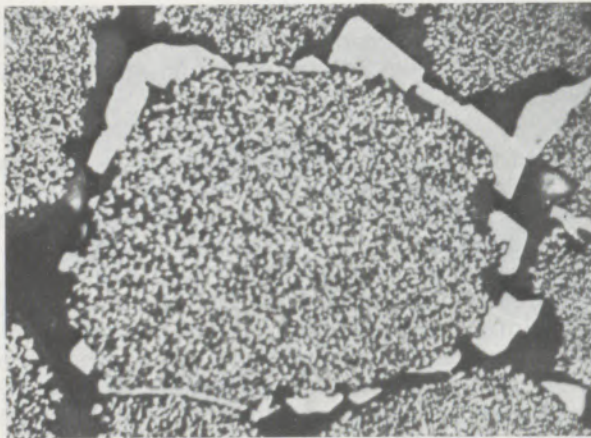


Abb./Fig. 9

Die meist homogen verteilten Sekundärspinelle umgeben die Periklase in Form von Schutzschildern  
Generally, homogeneously distributed secondary spinels surround the periclase like protective shields

11225

610x, Öl

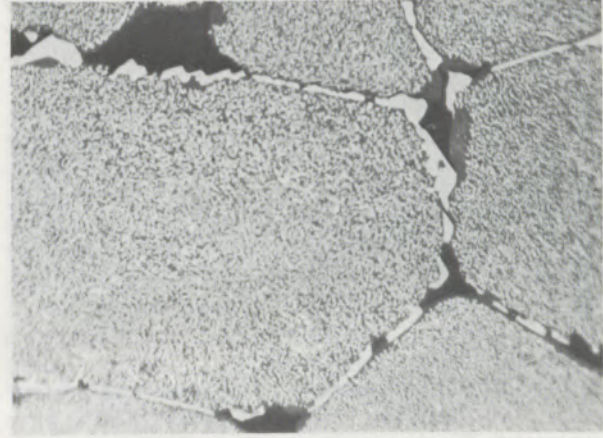


Abb./Fig. 10

Ausscheidungen auf, die hofartig das Chromerzrelikt umgeben (Abb. 11).

Dieser schmale Saum ist offensichtlich im Reaktionsablauf während der Bindungsperiode begründet, wobei die vom Chromerz ausdiffundierende Wüstitphase eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen scheint. Die Diffusionsfront wandert gleichmäßig in die umgebenden Periklase ein (Abb. 12) und in der Kontaktzone lösen sich schon vorhandene größere M(F, Cr)-Entmischungen allmählich auf (Abb. 13). Mitunter sind nur mehr die M(F, Cr)-Begrenzungssäume der Periklase zu beobachten, die durch geringere Reflexion auffallen (Abb. 14). Bei höheren Temperaturen löst sich der Wüstitsaum auf und ein Fe-haltiger Periklasbereich mit verkleinerten M(F, Cr)-Entmischungen bleibt zurück (Abb. 11). Bei Bouvier und Barthel (35) findet sich hierfür eine andere Erklärung. Sie sehen darin zwei verschiedene Generationen des sekundär in Periklas ausgeschiedenen Spinells und führen dies darauf zurück, daß die Maxima von Kristallwachstums-

11126

265x, Öl

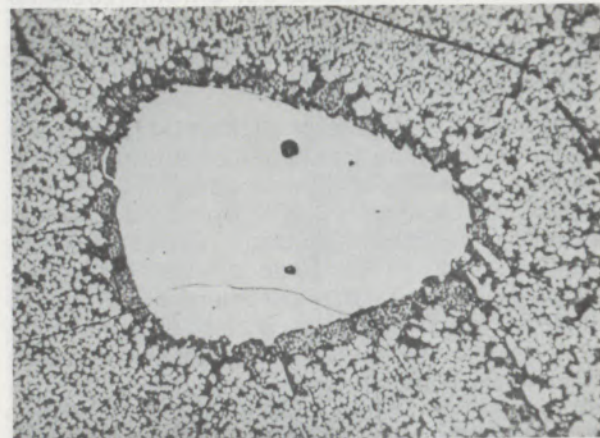


Abb./Fig. 11

Feiner kristalliner M(F, Cr)-Saum um Chromerzkorn im Bereich des innigen Kontaktes Chromerzkorn-Periklassaum  
Fine crystalline M(F, Cr)-seam surrounding chrome ore grain along the intimate contact of chrome ore grain and periclase seam

13633

330 ×

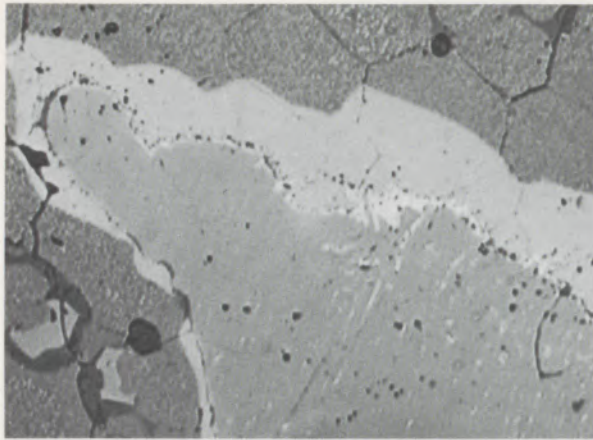


Abb./Fig. 12

Wüstitdiffusionsfront im ein Chromerkorn umgebenden Periklassaum. Auflösung vorhandener M(F, Cr)-Entmischungen

Wüstite diffusion front within the periclase seam surrounding a chrome ore grain. Dissolution of M(F, Cr)-exsolutions

13634

1120 ×, Öl

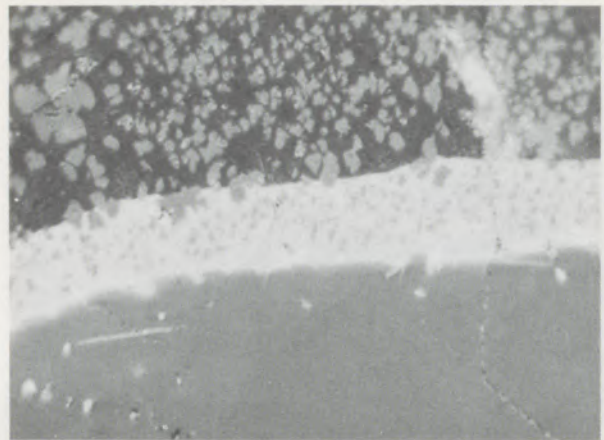


Abb./Fig. 13

13636

1170 ×, Öl

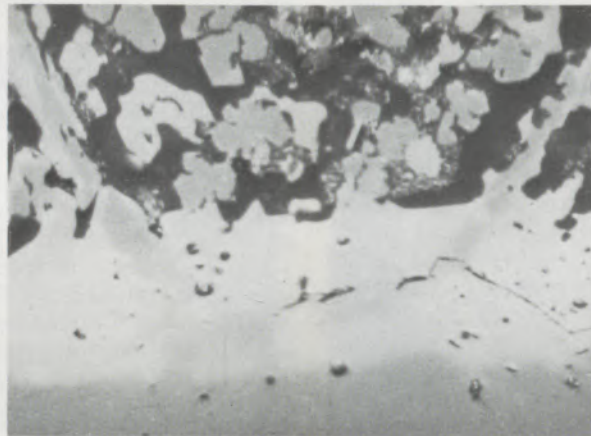


Abb./Fig. 14

In der Wüstitdiffusionszone noch deutlich erkennbare M(F, Cr)-Spinellumhüllungen der in Magnesiawüstit umgewandelten Periklase

Clearly discernible M(F, Cr)-spinel surroundings of periclases transformed into magnesia wüstite in the wüstite diffusion zone

geschwindigkeit und Keimbildungshäufigkeit (36) bei verschiedenen Unterkühlungen liegen, wodurch bei der Abkühlung zwei in ihrer Größe unterschiedliche Formen entstehen.

Die Wüstitdiffusion setzt schon relativ früh ein und ist zuerst sehr gut bei den sich zwischen 500 und 1000 °C umwandelnden Gangmineralen des Chromerzes zu erkennen. In die auftretenden Spalten dringt der Wüstit bevorzugt ein (Abb. 15). Es kommt dabei zu einem schmalen „Hof“ entlang der Chromeroberfläche mit verstärkter Spaltenauffüllung (Abb. 16).

Wird der Silikatphasenanteil im Material zu groß, dann nimmt die Chromerz/Periklas-Bindung ab und zwischen Chromerkorn und Periklassaum,

They assume two different generations of the spinel secondary segregation within the periclase and trace this back to the phenomenon that the maximums of crystal growthrate and frequency of nucleus formation (36) exist at different rates of undercooling, whereby during cooling two modifications of differing sizes are developing.

Wüstite diffusion is beginning already relatively early and can first be noticed rather well with the gangue minerals of the chrome ore that transform between 500 and 1000 °C. Wüstite preferably moves into the cracks that are forming (Fig. 15). A narrow "halo" is formed along the surface of the chrome ore, together with increased filling of the cracks (Fig. 16).

13643

610×, Öl

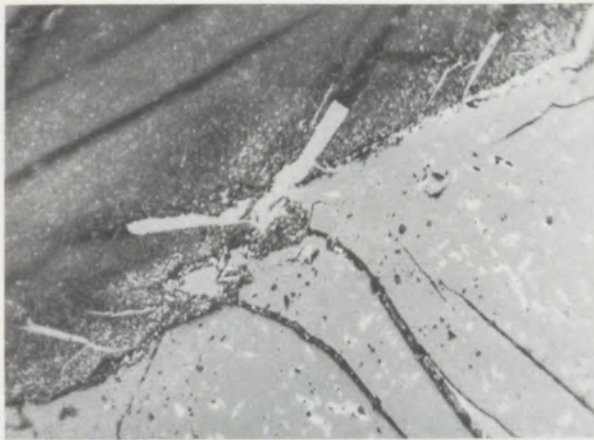


Abb./Fig. 15

13644

2330×, Öl

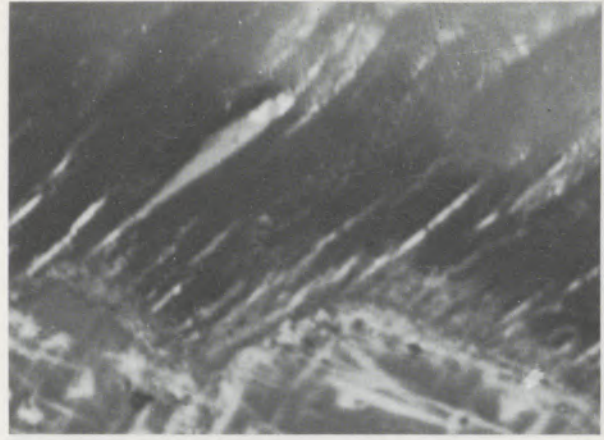


Abb./Fig. 16

Vordringen von Wüstit in die Spalten sich umwandelnder Gangminerale des Chromerzes  
 Wüstite moves into the cracks of transforming gangue minerals of chrome ore

21558

165×

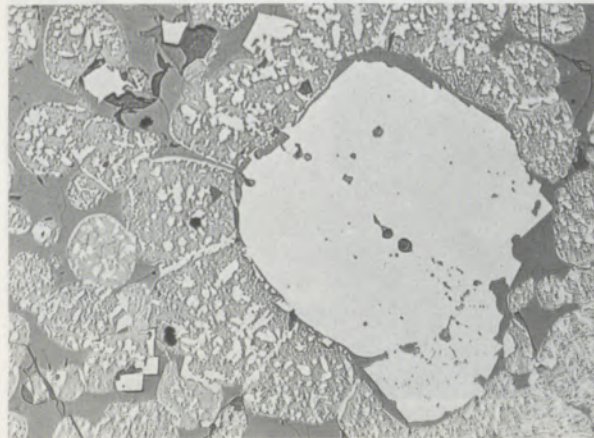


Abb./Fig. 17

21565

165×

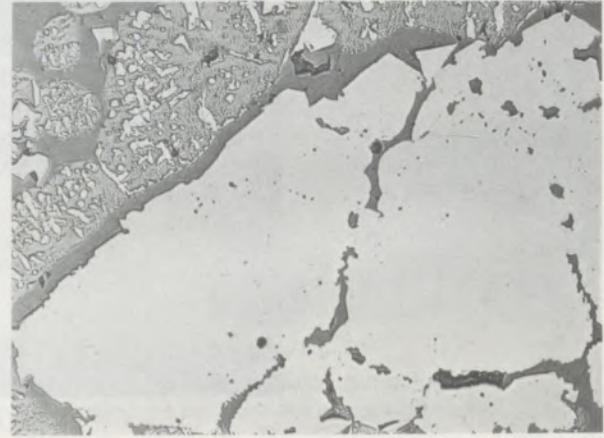


Abb./Fig. 18

Silikateinlagerungen zwischen Chromerz und Periklassaum bei silikatreicheren Simultansintern  
 Silicate inclusions between chrome ore and periclase seam in types of simultan sinter  
 with increased silicate contents.

der in Negativform die Chromerzoberfläche widerspiegelt, reichern sich Silikate an (Abb. 17 und 18).

Der hohe Anteil an direkter Bindung von Chromerz, Spinell und Periklas und die homogene Verteilung der Sekundärspinelle im Periklasbereich sind für Simultansinter typisch. Es resultiert bei aus Simultansinter hergestellten Steinen dadurch eine deutliche Verbesserung der physikalischen Eigenschaftswerte, wobei besonders der Anstieg der Heißfestigkeiten hervorstreichend ist.

If the proportion of silicate phases in the material becomes excessive, the chrome ore/periclase bonding is reduced and silicates are concentrated between chrome ore grain and the seam of periclases that is reflecting the chrome ore surface negatively (Figs. 17, 18).

The high degree of direct bonding of chrome ore, spinel and periclase and the homogeneous distribution of the secondary spinels in the periclase area are typical for simultan sinter. Out of this, a clear improvement of the physical data of brick made of simultan sinter is resulting, whereby especially the hot-strength has to be noted.



### 3. Verhalten der aus Simultansinter hergestellten chromerzhaltigen Magnesitsteine während des Einsatzes

Vergleicht man mineralogische Untersuchungsergebnisse gebrauchter chromerzhaltiger Magnesiasteine, so finden sich viele Gefügebildungen und Veränderungen, die einander ähneln. Auch Steine aus Simultansinter verhalten sich teilweise ähnlich. Einige Reaktionen liefern aber doch gewisse Hinweise, die Rückschlüsse auf das in der Praxis mehrfach festgestellte bessere Abschneiden derartiger Steinqualitäten zulassen.

An der Feuerseite wird bei den heute gegebenen Betriebsbedingungen in allen Cr-Mg-Steinen, sei es konventioneller Herstellung, high-fired-gebrannt oder aus Simultansinter produziert, das ursprüngliche Steingefüge mehr oder minder stark überprägt und verändert, sodaß kaum Andeutungen auf das bei der Fertigung angestrebte Gefüge oder die Ausgangsmischung gefunden werden. Durch die Einwirkung von oft überhöhten Temperaturen und einer verstärkten Fremdphasenbeaufschlagung kommt es zu raschem Abbau und häufig zu den bekannten Thermotaxien der einzelnen Steinkomponenten (u. a. (37) bis (40)). Gelängte Spinelle (Abb. 19) und mit M(F, Cr)-Dendriten vollgefüllte Periklase gleicher Wachstumsentwicklung (Abb. 20) kennzeichnen diese Zone.

In einem gewissen Abstand von der Feuerseite sind bereits Chromerzkörner mit Periklassaum zu erkennen, doch vollzieht sich hier schon eine gewisse Gefügeveränderung, die auch bei konventionell hergestellten Cr-Mg-Steinen beobachtet werden kann. Zur Feuerseite hin bleibt die direkte Bindung erhalten, es kommt nur zu ausgeprägter Periklaslängung.

Bei den konventionellen Steinen kommt es erst zur Bindung und Längung (40). In Richtung zum kalten Ende ist am selben Chromerzkorn, sozusagen in seinem Temperaturschatten, eine Anrei-

### 3. Behavior of chrome ore containing brick made of simultan sinter during practical use.

Upon comparing mineralogical investigations of used chrome ore containing magnesia brick, many new formations of micro-structures and changes can be observed that are similar to each other. Similar observations can be made with simultan sinter, however, several reactions give certain indications permitting conclusions on the improved practical service rendered by those brick brands.

At the hot face, the original brick structure is more or less altered in all Cr-Mg-brick – be it conventional, high fired or simultan brick – due to the operational conditions prevailing to-day, so that hardly any indications can be found on the original structure aimed for or the initial mix. On account of the influence of frequently exceeding temperatures and increased attack by foreign phases, rapid deterioration and frequently the known thermotaxies of single brick components occur (among others (37) to (40)). Elongated spinels (Fig. 19) and periclases completely filled with M(F, Cr)-dendrites of equal growth characteristics (Fig. 20) are typical for this zone.

In a certain distance from the hot face, already chrome ore grains with a periclase seam can be noticed, however, a certain change of the structure is already taking place, which can also be observed with conventionally manufactured Cr-Mg-brick. Towards the hot face, the direct bond remains intact, only the periclase elongation is better developed. In conventional brick, there is first the bonding and the elongation (40). In the direction to the cool end – as to say it, in its temperature shadow – there is a concentration of silicate phases on the same chrome ore grain with dissolving of the periclases under remaining of bigger secondary spinels (Figs. 21, 22). In the conventional brick, only the pore-halo is filled with silicates.

13609

165×

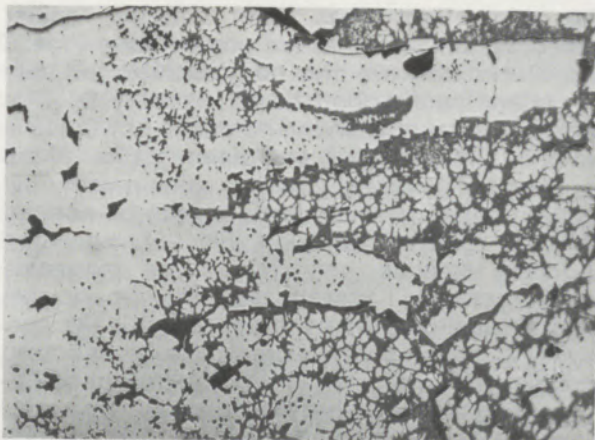


Abb./Fig. 19

13610

165×

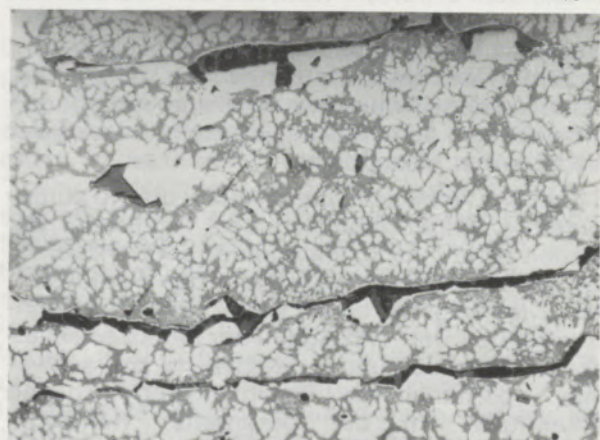


Abb./Fig. 20

Im Temperaturgefälle feuerseitig gelängte Spinelle und Periklase  
Elongated spinels at the hot face within the temperature gradient and equal periclases.

17648

165×

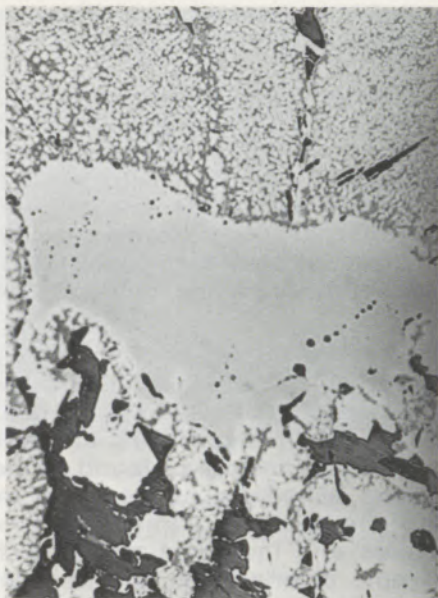


Abb./Fig. 21

Periklaslänge auf Chromerzkorn in Richtung zur Feuerseite und Verdrängung des Periklassaumes durch Silikate unter Zurücklassung größerer Sekundärspinelle im Bereich des „Temperaturschattens“

Periclase elongation on chrome ore grain in the direction to the hot face, replacement of the periclase seam by silicates with remaining secondary spinels in the area of the "temperature shadow"

21338

130×

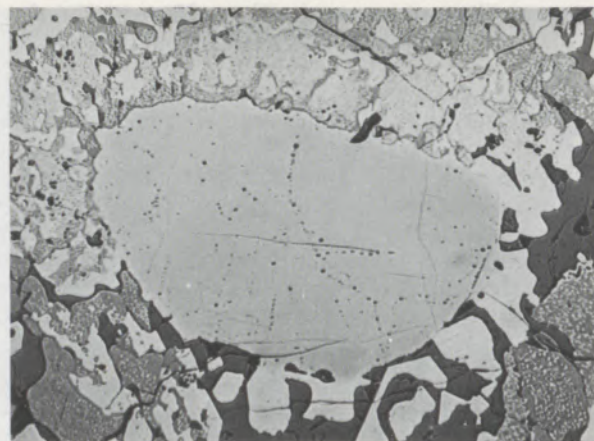


Abb./Fig. 22

cherung von Silikatphasen unter Lösung der Periklase bei Zurücklassung von größeren Sekundärspinellen zu erkennen (Abb. 21, 22). Beim konventionell hergestellten Stein würde sich nur der vorhandene Porenraum mit Silikaten ausfüllen.

In stärker von sauren Silikatphasen angegriffenen Bereichen sind Wechselwirkungen zu beobachten, die den positiven Einfluß des erhöhten Chromgehaltes in den Periklasen widerspiegeln. Wie erwähnt, wird bei Simultanbrand ein nicht unerheblicher Teil an Chrom im Periklas unter Bildung von M(F, Cr)-Spinellen aufgenommen, die sich als wesentlich widerstandsfähiger als der Wirtskristall erweisen. Während der Reaktion mit den Silikatphasen wird der Periklaskörper abgebaut und die Entmischungen rekristallisieren, ohne Auflösungserscheinungen zu zeigen. Sie bleiben in der silikatischen Matrix raumgebunden und geben so den ursprünglichen Periklaskörper wieder. (Abb. 23 und 24).

In gleicher Weise sind die in Abb. 9 und 10 aufgezeigten „Spinellschutzschilder“ wirksam. Sie werden nicht nur nicht aufgelöst, sondern verzögern außerdem den Angriff auf den Periklaskristall. Dies zeigt sich auch dann, wenn Wüstiteinwirkung den Um- und Abbau der Periklase einleitet. Die Spinellüberzüge bleiben bei nur schwacher oberflächlicher Beeinflussung erhalten (erkenntlich an der geringeren Reflexion, Abb. 25), während die Periklase nur noch als Magnesiawüstitpseudomorphosen nach Periklas zurückbleiben. Ein weiterer Vorteil bei diesem Reaktionsablauf ist die Periklasumhüllung der

In areas of increased attack by acid silicate phases, mutual influences can be observed that reflect the positive influence of the increased chrome content in the periclases. As already mentioned, a considerable portion of chromium is absorbed in the periclase during simultan firing forming M(F, Cr)-spinels, that prove to be considerably more resistant than the host-crystal. During the reaction with the silicate phases, the periclase body is disassembled and the exsolutions recrystallize without showing signs of dissolving. The remain fixed in space within the silicatic matrix thus resembling the original periclase body (Figs. 23 and 24).

The same effect takes place with the "spinel protective shields" that are presented in Figs. 9 and 10. Not only are they not dissolved, but they also retard the attack on the periclase crystal. This can also be seen when the influence of wüstite is initiating the reshaping and disintegration of the periclases. The spinel coatings remain with only a weak influence at the surface (can be noticed with the reduced reflexion, Fig. 25), while the periclase crystals only remain as magnesia wüstite pseudo morphoses after periclase. Another positive side of this reaction is the surrounding of the chrome ore grains by periclase crystals preventing the direct infiltration of Fe-compounds into the chrome ore grain, thus avoiding extensive bursting effects (among others (41) to (45)), or at least reducing same (Fig. 26).

Aggressive volatile compounds, such as  $\text{SO}_3$ , attack periclase crystals in the "cooler" zones of

23742

740×

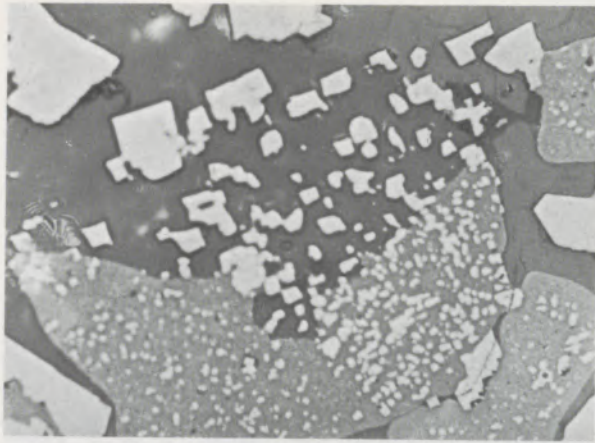


Abb./Fig. 23

23741

300×

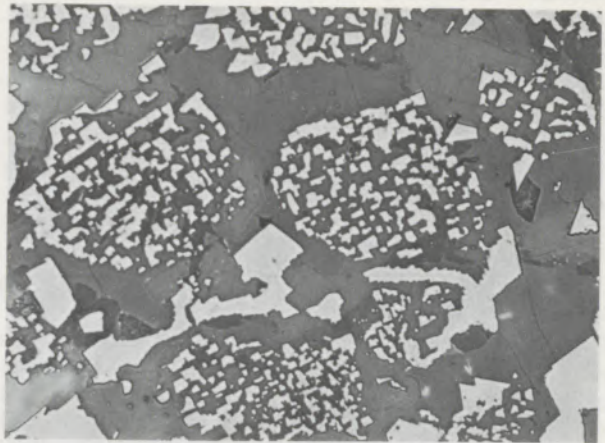


Abb./Fig. 24

Auflösung der Periklaskristalle durch saure Silikate unter Zurücklassung rekristallisierter M(F, Cr)-Spinelle  
Dissolving of periclase crystals by acid silicates with remaining recrystallized M(F, Cr)-spinel

13824

610×, Öl

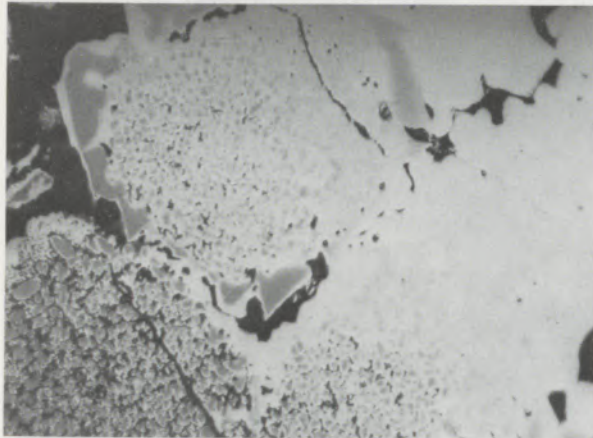


Abb./Fig. 25

15579

280×, Öl

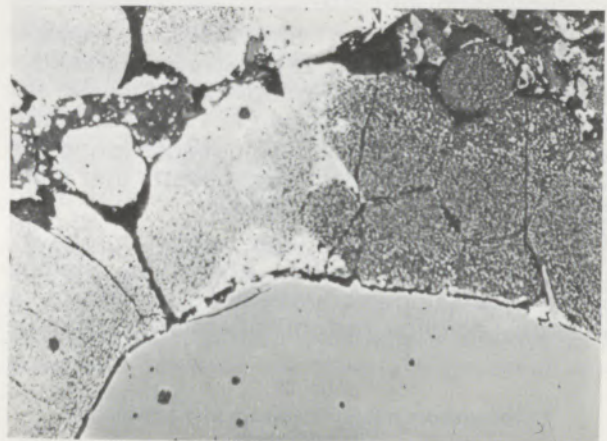


Abb./Fig. 26

Magnesia wüstite formation through infiltration of wüstite phases; M(F, Cr)-spinel withstands transformation  
Magnesia wüstite formation through infiltration of wüstite phases; M(F, Cr)-spinel withstands transformation

Chromerzkörner, die das unmittelbare Eindringen von Fe-Verbindungen in das Chromerzkorn unmöglich macht, wodurch Burstingeffekte (u. a. (41) bis (45)) größeren Ausmaßes verhindert oder zumindest vermindert werden. (Abb. 26).

In „kühleren“ Zonen gebrauchter Steine, die nicht mehr im Infiltrationsbereich flüssiger Phasen liegen, wirken oft aggressive flüchtige Komponenten ein, wie etwa  $\text{SO}_3$ , und greifen die Periklase an, wobei es zu oberflächlicher Auflockerung kommt (Abb. 27). Auch in diesem Fall widersteht der Spinell und schützt in gewissem Ausmaß die Periklase. Dort, wo trotzdem eine Unterminierung des „Spinellschutzschildes“ stattfindet, kann bei fortschreitendem Steinabbau und damit Einbeziehung dieses Steinbereiches in die Infiltrationszone wiederum die Widerstandsfähigkeit der Sekundärspinelle, die von den vordrin-

brick that are beyond the infiltration zone of liquid phases. This results in surface loosening effects (Fig. 27). Also in this case the spinel withstands and gives a certain protection to the periclases. In areas, where there is a certain undermining of the "spinel protective shield", the resistivity of the secondary spinels that are underwashed by penetrating silicate phases can be seen (Fig. 28), when there is a progress in the deterioration of the brick and that very area of the brick is moving into the infiltration-zone. The  $\text{SO}_3$ -reaction mentioned, is leading to a loosening of that zone in conventional brick. Thanks to the given micro-structure, the loosening is certainly reduced in simultan and the following attack is also a reduced one.

At the "cool end" of the brick – which is usually subjected to minimal thermal wear – all of the typical micro-structures of simultan sinter remain

15564

330×

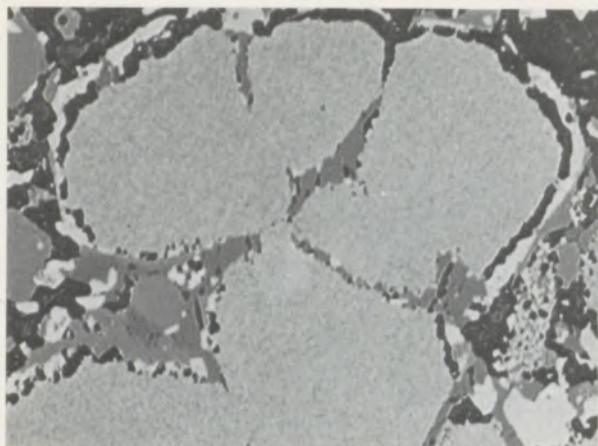


Abb./Fig. 27  
SO<sub>3</sub>-Angriff auf Periklas  
SO<sub>3</sub>-attack on periclase

15562

330×

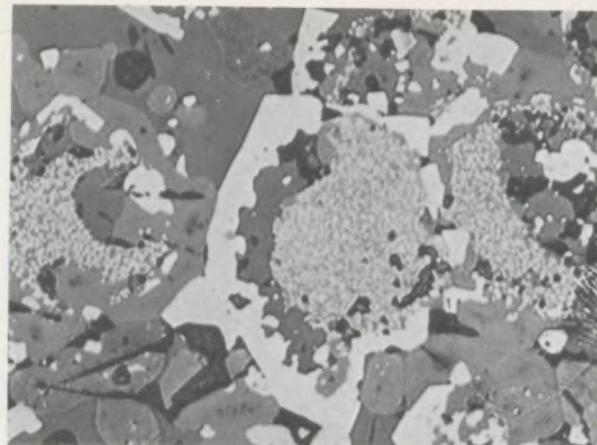


Abb./Fig. 28  
Vordringen von Silikatphasen in das durch SO<sub>3</sub>-Angriff  
aufgelockerte Gefüge. Unterwanderung der  
„Spinellschutzschilde“

Infiltration of silicate phases into the texture that  
has been loosened by SO<sub>3</sub>-attack. Underwashing of  
"spinel protective shields"

genden Silikatphasen unterwandert werden, abgelesen werden (Abb. 28). Die aufgezeigte SO<sub>3</sub>-Reaktion führt bei konventionellen Steinen zur Auflockerung dieser Zone. Im Simultansinter wird durch die gegebene Gefügeausbildung die Auflockerung sicherlich herabgesetzt und auch der nachfolgende Angriff reduziert.

Am nur noch durch geringe Temperatureinwirkung beeinflussten „kalten Ende“ des Steines bleiben alle Gefügemerkmale des Simultansinters erhalten. Lediglich im Kontaktbereich der Chrom-

13811

460×

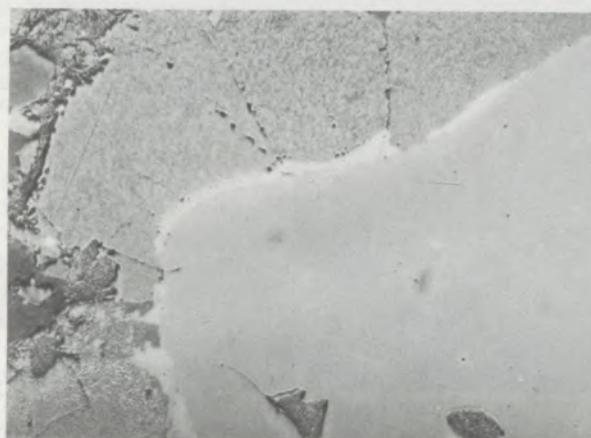


Abb. 29  
Chromerkorn mit Periklassaum und schwacher  
Wüstitdiffusion  
Chrome ore grain with periclase seam and wüstite diffusion

erzkörnung zum Periklassaum sind leichte Wüstitwanderungen nachzuweisen (Abb. 29).

Zu den hier aufgezeigten haltbarkeitssteigernden Auswirkungen der in einem derartigen Mg-Cr-Stein vorliegenden Texturen, die unmittelbar aus dem Mikrogefüge abgelesen werden können, kommen noch jene Einflüsse, die von den einzelnen Komponenten in bezug auf die Infiltrationsgeschwindigkeit flüssiger Phasen ausgelöst werden. In etlichen grundlegenden Arbeiten (u. a. (46) bis (49)) hat man die Benetzungswinkel verschiedener Komponenten in feuerfesten Steinen und deren Auswirkungen gegenüber dem Bindungs- und Diffusionsmechanismus studiert, und es ist außer Zweifel, daß die Vielzahl von homogen verteilten Sekundärspinellen, wie sie im Simultansinter gegeben sind, eine sehr wesentliche Rolle in bezug auf die Wechselwirkungen der Steinkomponenten mit den Fremdphasen spielen. Da die Gefügemerkmale direkter Bindung relativ erhalten bleiben, werden auch die günstigeren Heißeigenschaften, die durch derartige Gefüge

unchanged. Only in the contact area of the chrome ore grains along the periclase seam, a slight migration of wüstite can be found (Fig. 29).

In addition to the effects that increase the service life of a Mg-Cr-brick with the micro-structure presented here, visible directly from same, there are those influences deriving from the properties of the single components with respect to the speed of infiltration of the liquid phases. In several basic studies (among others (46) to (49)) the wetting angles of various components of refractory brick and their respective effects on the bonding and diffusion mechanism have been studied. There is no doubt that the large number of homogeneously distributed secondary spinels present in simultan sinter is playing a major role with regard to the mutual reactions between brick components and infiltrating phases. Since the structural characteristics of the direct bonding remain stable for a relatively long period, the favorable hot properties that are considerably

maßgeblich verbessert werden, lange erhalten bleiben.

Inwieweit solche Gefüge den feuerseitigen Um- und Abbau verzögern, ließ sich bei den bisherigen mineralogischen Untersuchungen nicht eruieren, da das entstehende Gefüge keine auffallenden Unterschiede zu konventionell hergestellten Steinen gleichen Chromerzsintermagnesiaaufbaues zeigt.

improved by that type of micro-structure remain for extended periods.

How far such micro-structures retard the deterioration of the hot face, could not be determined with the mineralogical investigations conducted until now, because the new micro-structures show no significant differences compared with conventional brick composed of chrome ore and dead burned magnesia.

### Zusammenfassung

Mit dem vorliegenden Beitrag über chromerzhaltige Magnesitsteine aus Simultansinter wurde versucht, anhand von mineralogischen Untersuchungsergebnissen, belegt mit Mikrobildern, eine Antwort auf die Frage zu geben, warum derartige Steine in der Praxis häufig ein verbessertes Verschleißverhalten zeigen. Ausgehend vom Mikroaufbau des Simultansinters sollten die in verschiedenen Zonen eines Steines nachweisbaren Reaktionen verständlich gemacht werden. Die wesentlichen Gefügemerkmale, wie vollständige Umhüllung der Chromerzkörner mit einem Periklassaum, Ausbildung einer Vielzahl von Sekundärspinellen und verstärkte Chromaufnahme der Periklase unter Bildung von zahlreichen M(F, Cr)-Entmischungen, ergeben eine deutliche Verbesserung der physikalischen Prüfwerte, insbesondere der Heißeigenschaften im ungebrauchten Stein. Diese Qualitätsanhebung läßt von vornherein ein günstigeres Abschneiden in der Praxis erwarten. Der Vorteil des Simultansinters und daraus hergestellter Steine liegt nach bisherigen Untersuchungsergebnissen darin, daß die Gefügemerkmale, die mit jenen von „high-fired“- oder „direct bond“-Steinen durchaus vergleichbar sind, wesentlich homogener verteilt auftreten und

daher größere Wirksamkeit zeigen. Insbesondere den Sekundärspinellbildungen innerhalb des Periklasgefüges, die oft die Funktion eines Schutzschildes auf den einzelnen Periklasindividuen ausüben, kommt hier eine besondere Bedeutung zu. Sie sind widerstandsfähiger gegenüber Fremdphasenbeeinflussung, schützen die Periklase vor aggressiven Komponenten, geben dem Gefüge einen besseren Zusammenhalt und beeinflussen durch Änderung der Benetzungseigenschaften die Infiltrationsvorgänge. Der Periklassaum um Chromerzkörner – eine Ausbildung, die auch in high-fired-Steinen typisch ist – schützt das Chromerzkorn insbesondere vor Fe-haltigen Phasen, und der direkte Kontakt zwischen Chromerzkorn und Periklas bewirkt ein anstrebenswertes dichtes Gefüge ohne störenden Porenhof. Ein weiterer Vorteil des Simultansinters ist wohl vor allem dadurch gegeben, daß er als Zwischenprodukt für chemisch gebundene und konventionell gebrannte Steine herangezogen werden kann, wobei alle haltbarkeitssteigernden Merkmale direkter Bindung und Sekundärspinellverteilung bereits vorhanden sind.

### Summary

With this contribution on chrome ore containing magnesia brick made of simultan sinter it was tried to answer the question, why such brick frequently show improved service life, whereby the results of mineralogical investigations were presented in photo-micrographs. Beginning with the micro-structure of simultan sinter, the reactions that can be seen in the different zones of the brick, were described. Basic structural characteristics, such as complete enveloping of the chrome ore grains by a periclase-seam, formation of a large number of secondary spinels, and increased concentration of chrome in the periclases under formation of a variety of M(F, Cr)-segregations, yield a defined improvement of the physical data, especially the hot-properties within the unused brick. This quality improvement permits the expectation of improved service life. According to the investigations conducted until now, the advantage of simultan sinter and brick made thereof is based on the fact that the structural characteristics that certainly compare with those of "high fired" or "direct bond" brick are much

more homogeneously distributed, thus showing an increased effect. Of special importance are the new formations of secondary spinels within the periclase structure, frequently serving as protective shields of single periclase individuals. They become more resistant against reactions with infiltrating phases, protecting the periclase crystals against aggressive components, giving the structure better cohesion and influence the infiltration processes because of a change of the wetting properties. The seam of periclases around the chrome ore grains – a structure that is also typical for high-fired-brick – protects the chrome ore grain especially against Fe-containing phases and the direct contact between chrome ore grain and periclases effects the wanted dense structure without a disturbing pore-halo. Another outstanding advantage of simultan sinter is its usability as an intermediate product for the manufacture of chemically bonded and conventionally burned brick at which all performance increasing characteristics of direct bond and secondary spinel distribution are already present.

## Résumé

On a essayé, dans le présent rapport, de donner une réponse à la question souvent posée, pourquoi les briques de magnésie contenant de la chromite, obtenues à partir de produit fritté Simultan, ont une meilleure résistance à l'usure en exploitation. A cet effet, on a eu recours à des examens minéralogiques et à des micrographies. La microstructure du produit fritté Simultan peut donner des indications sur les réactions dont on peut démontrer l'évolution dans les différentes zones d'une brique. Des caractéristiques de structure importantes, comme l'enveloppement complet des grains de chromite par une bordure de périclase, la formation d'un grand nombre de spinelles secondaires et la forte absorption de chrome par les grains de périclase avec formation d'une grande quantité de précipités de M(F, Cr), ont pour effet une nette amélioration des résultats d'essais physiques, surtout en ce qui concerne les propriétés à chaud des briques neuves. Cette amélioration de qualité laisse augurer dès le début un meilleur comportement en service. D'après les essais effectués jusqu'à présent, l'avantage du mélange fritté Simultan et des briques fabriquées avec celui-ci, est que les caractéristiques de structure, tout-à-fait comparables à celles des briques cuites à haute température ou

à liant direct, sont distribuées d'une manière plus homogène et sont de ce fait plus efficace. En particulier, les formations de spinelle secondaire au sein d'une structure de périclase, qui remplissent souvent le rôle d'un écran protecteur des éléments de périclase, ont une importance spéciale. Elles sont plus résistantes à l'action des phases étrangères, protègent les éléments de périclase contre les constituants agressifs, confèrent à la structure une cohérence particulière et agissent, en modifiant les propriétés de mouillage, sur les phénomènes d'infiltration. La barrière de périclase autour des grains de chromite – structure également typique des briques cuites à haute température – protège les grains de chromite surtout contre les phases contenant du fer, et le contact direct entre le grain de chromite et les particules de périclase aboutit à une structure dense sans prolifération gênante de pores, que l'on s'efforce justement d'obtenir. Un autre avantage du mélange fritté Simultan est aussi qu'il peut être utilisé comme produit intermédiaire aussi bien pour les briques à liant chimique que pour les briques cuites classiques, toutes les caractéristiques d'augmentation de durée de vie de la liaison directe et de la distribution des spinelles secondaires étant déjà données.

## Literaturverzeichnis/References

- Mörtl, G., N. Skalla, A. Weidner u. W. Zednicek: „Chromerzhaltige Steine mit hoher mechanischer Festigkeit aus Simultansinter“; Radex-Rdsch. 1965, H. 4, S. 559–576.
- Mörtl, G., N. Skalla, A. Weidner u. W. Zednicek: „Briques réfractaires basiques à base de minerai de chrome et à haute résistance mécanique, en mélange fritté Simultan“; Silicates industriels, Feber 1968, S. 45–49.
- Trojer, F.: „Beiträge der österreichischen Magnesit-Industrie zu Feuerfestproblemen der Stahlindustrie in den letzten fünf Jahren; Berg- u. Hüttenm. Mhft. Suppl. I 1967, Springer-Verlag, S. 1–14.
- Weidner, A.: Bewährung von Steinen aus Simultansinter unter verschiedenen Betriebsverhältnissen; Tonind. Ztg. 91 (1967), Nr. 7, S. 288–293.
- Dresler, M. L. van, W. H. Boyer: "High-temperature firing of basic refractories"; J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963), S. 257–264.
- Hubble, D. H., W. H. Powers: "High-fired basic brick for open hearth roofs"; Ceram. Bull. 42 (1963), S. 409–413.
- Laming, J. R.: "Recent work on chrome-magnesite bricks"; Refract. J. 35 (1959), S. 116–120.
- Richardson, H. M., K. Fitchett u. M. Lester: "Bond structure and the behaviour of basic bricks at high temperatures"; Trans. Brit. Ceram. Soc. 59 (1960), S. 483–504.
- Hayhurst, A. u. J. R. Laming: "The structure of chrome-magnesite refractories at high temperatures"; Trans. Brit. Ceram. Soc. 62 (1963), S. 989–1003.
- Davies, B., u. F. H. Walther: "Direct bonding of basic brick"; J. Amer. Ceram. Soc. 47 (1964), S. 116–122.
- Scherrer, P. E., H. M. Mikami u. J. A. Tauber: "Microstructure of chromite-periclase at 1650° to 2310°C"; J. Amer. Ceram. Soc. 47 (1964), S. 297–305.
- Panarin, A. P.: „Periklas-Spinellsteine“; Ogneupory 23 (1958), Nr. 11, S. 481–493.
- Brezny, B., u. Z. Smutny: „Mechanismus des Entstehens einer direkten Bindung Chromspinell-Periklas“; Keram. Ztg. 18 (1966), Nr. 12, S. 874–877.
- Ključarov, Ja. V., Ju. D. Kuznecov u. S. A. Suvorov: „Einfluß der Reaktion von Periklas mit Eisenchromspinell auf die Eigenschaften von Periklasspinellfeuerfestmaterial“; Ogneupory 35 (1970), Nr. 6, S. 44–47.
- Neely, J. E., W. H. Boyer u. C. A. Martinek jun.: "Sintered Magnesia-Chrome Grains for New Types of Refractories"; Am. Ceram. Soc. Bull. 49 (1970), Nr. 8, S. 710–713.
- Zubakov, S. M., u. A. L. Djukov: „Eigenschaften von Spinellen, die sich in hochgebrannten Periklas-Spinell-Feuerfeststoffen bilden“; Ogneupory 1972, Nr. 8, S. 41–44.
- Zubakov, S. M., u. A. L. Djukov: „Bildung von direkten Zwischenkornbindungen in Periklas-Spinell-Feuerfestmaterial“; Ogneupory 1972, Nr. 9, S. 54–60.
- Ford, W., u. J. White: "The mechanical properties of basic refractories at high temperatures"; Trans. Brit. Ceram. Soc. 58 (1957), S. 309–330.
- Allison, E. B., P. Brock u. J. White: "The rheology of aggregates containing a liquid phase with special reference to the mechanical properties of refractories at high temperatures"; Trans. Brit. Ceram. Soc. 58 (1959), S. 495–531.
- Ford, W. F., A. Hayhurst u. J. White: "The effect of bond structure on the high temperature tensile behaviour of basic bricks"; Trans. Brit. Ceram. Soc. 60 (1961), S. 581–601.
- Hayhurst, A., u. J. R. Laming: "Effect of firing temperature on the properties of chrome-magnesite bricks"; Refract. Journ. 39 (1963), S. 80.
- Whiteley, P. G., u. W. F. Ford: "An investigation of the behaviour of basic refractories in tension at high temperatures"; Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 (1964), S. 187–211.
- Chirossi, O., K. Singita u. N. Shimada: „Bildung einer direkten Bindung in Chrommagnesitsteinen und Veränderungen ihrer Eigenschaften bei Hochtemperaturbrand“; Taikabuzu Refr. 18 (1966), S. 10–22.
- Starzacher, A.: „Untersuchung basischer Steine nach der Torsionsmethode“; Tonind. Ztg. 91 (1967), Nr. 7, S. 252–258.

25. Shimada, N., T. Takahashi u. H. Nakagawa: „Direkt gebundene basische Steine“; J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969), S. 251.
26. Mikami, H. M.: "Direct bonded brick in electric furnace walls"; Proc. Electr. Furnace Conf. 21 (1963), S. 49-72.
27. Allen, J. E., u. W. H. Boyer: "Wear mechanism of high-fired basic refractories"; Am. Ceram. Soc. Bull. 1964/R10.
28. Hubble, D. H., K. K. Kappmeyer u. W. S. Debenham: "Development, properties and service trials of direct bonded basic brick"; Proc. National Open hearth and Basic oxygen steel conference AIME, April 1964;
29. Mikami, H. M., E. W. Brown u. S. V. Gilbert: "Direct bonded basic brick in open hearth roofs"; Ceram. Bull. 44 (1965), S. 433-439.
30. Haglington, J. B., u. J. R. Lakin: „Das Verhalten von hochgebrannten basischen Steinen in den Stahlschmelzöfen“; Tonind. Ztg. 91 (1967), Nr. 7, S. 276-279.
31. Schroth, P., u. B. H. Baker: „Bewertung von Gewölbesteinen für Siemens-Martin-Öfen“; Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44 (1967), S. 355-358.
32. Verworner, O.: „Vergleichsuntersuchungen zur Ermittlung des Anteils der Direktbindung in feuerfesten basischen Erzeugnissen“; Silikatechnik 20 (1969), H. 7, S. 234-239.
33. Zednicek, W.: „Die Qualitätsbeurteilung von Simultansintern“; Berg- u. Hüttenm. Mht. Supplementum I, Springer-Verlag 1967, S. 29-50.
34. Dellepiane, E., u. A. Ratto: „Erforschung der Verteilung der Spinelle in basischen hochgebrannten Feuerfestmaterialien“; Refrattari 3 (1968), Nr. 6, S. 343-360.
35. Bouvier, G., u. H. Barthel: „Wechselwirkung von Sintermagnesit und Chromerz in Abhängigkeit von der Temperatur“; DKG 46 (1969), H. 7, S. 355-365.
36. Smakula, A.: „Einkristalle“; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1962.
37. Trojer, F.: „Über die Degeneration feuerfester basischer Steine während ihrer Verwendung“; Radex-Rdsch., 1954, H. 6, S. 214-224.
38. Skalla, N., u. F. Trojer: „Über Beziehungen zwischen keramischen Grundvorgängen und dem Verschleiß von basischem Mauerwerk“; Radex-Rdsch., 1955, H. 5, S. 506-517.
39. Zednicek, W.: „Orientierte Periklasiängungen in gebrauchten feuerfesten basischen Steinen“; Radex-Rdsch. 1956, H. 2, S. 80-86.
40. Zednicek, W.: „Mineralogische Untersuchungen an gebrauchten basischen feuerfesten Steinen zur Beurteilung von Verschleißvorgängen“; Radex-Rdsch. 1968, H. 4/5, S. 323-341.
41. Trojer, F.: „Der Einfluß der Chromerzstrukturen auf das Bursting der Chrommagnetsteine“; Radex-Rdsch. 1951, H. 4, S. 160-164.
42. Rigby, G. R.: "The mechanism of bursting expansion in chrome-magnesite bricks"; Trans. Brit. Cer. Soc. Vol. 55, 1956, S. 22-35.
43. Bock, P., u. D. Harkort: „Untersuchung des Burstings und dessen Beeinflussung“; DKG. Bd. 34, 1957, S. 6-12.
44. Fukui, T., u. H. Ide: "Basic refractories I. Bursting of basic refractories"; Asahi Garasu Kenky u. Hokoku 7, 1957, S. 54-58.
45. Harjes, W.: „Über das Bursting von Chrommagnet, Magnesitchrom und Chromitsteinen“; Neue Hütte Jg. 1957, H. 4, S. 231-234.
46. White, J.: "Basic refractories: A survey of present knowledge"; J. Iron and Steel Inst., Aug. 1962, S. 611-621.
47. Jackson, B., W. F. Ford u. J. White: "The influence of  $Cr_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  on the wetting of periclase grains by liquide silicate"; Trans. Brit. Cer. Soc. 62 (1963), S. 577-601.
48. Jackson B., u. W. F. Ford: "A quantitative study of bonding in basic refractories"; Trans. Brit. Cer. Soc. 65 (1966), S. 19-39.
49. White, J.: "Recent developments in research on basic refractories", Part 1 and 2, Refract. Journ. Sept. 1970, S. 6-18, and Nov. 1970, S. 6-18.

## Author/Index

<b>A</b>	Harkort, D. . . . .	43	<b>R</b>	
Allen, J. E. . . . .	Hayhurst, A. . . . .	9, 20, 21	Ratto, A. . . . .	34
Allison, E. B. . . . .	Hubble, D. H. . . . .	6, 28	Richardson, H. M. . . . .	8
<b>B</b>			Rigby, G. R. . . . .	42
Baker, B. H. . . . .	<b>I</b>		<b>S</b>	
Barthel, H. . . . .	Ide, H. . . . .	44	Scherrer, P. E. . . . .	11
Bock, P. . . . .			Schroth, P. . . . .	31
Bouvier, G. . . . .	<b>J</b>		Shimada, N. . . . .	23, 25
Boyer, W. H. . . . .	Jackson, B. . . . .	47, 48	Singita, K. . . . .	23
Brezny, B. . . . .			Skalla, N. . . . .	1, 2, 38
Brock, P. . . . .	<b>K</b>		Smakula, A. . . . .	36
Brown, E. W. . . . .	Kappmeyer, K. K. . . . .	28	Smutny, Z. . . . .	13
<b>C</b>	Ključarov, Ja. V. . . . .	14	Starzacher, A. . . . .	24
Chirossi, O. . . . .	Kuznecov, Ju. D. . . . .	14	Suvorov, S. A. . . . .	14
<b>D</b>	<b>L</b>		<b>T</b>	
Davies, B. . . . .	Lakin, J. R. . . . .	30	Takahashi, T. . . . .	25
Debenham, W. S. . . . .	Laming, J. R. . . . .	7, 9, 21	Tauber, J. A. . . . .	11
Dellepiane, E. . . . .	Lester, M. . . . .	8	Trojer, F. . . . .	3, 37, 38, 41
Djukov, A. L. . . . .	<b>M</b>		<b>V</b>	
Dresler, M. L. . . . .	Martinek, jun. C. A. . . . .	15	Verworner, O. . . . .	32
<b>F</b>	Mikami, H. M. . . . .	11, 26, 29	<b>W</b>	
Fitchett, K. . . . .	Mörtl, G. . . . .	1, 2	Walther, F. H. . . . .	10
Ford, W. F. . . . .	<b>N</b>		Weidner, A. . . . .	1, 2, 4
Fukui, T. . . . .	Nakagawa, H. . . . .	25	Whiteley, P. G. . . . .	22
<b>G</b>	Neely, J. E. . . . .	15	White, J. . . . .	18, 19, 20, 46, 47, 49
Gilbert, S. V. . . . .	<b>P</b>		<b>Z</b>	
<b>H</b>	Panarin, A. P. . . . .	12	Zednicek, W. . . . .	1, 2, 33, 39, 40
Haglington, J. B. . . . .	Powers, W. H. . . . .	6	Zubakov, S. M. . . . .	16, 17
Harjes, W. . . . .				

