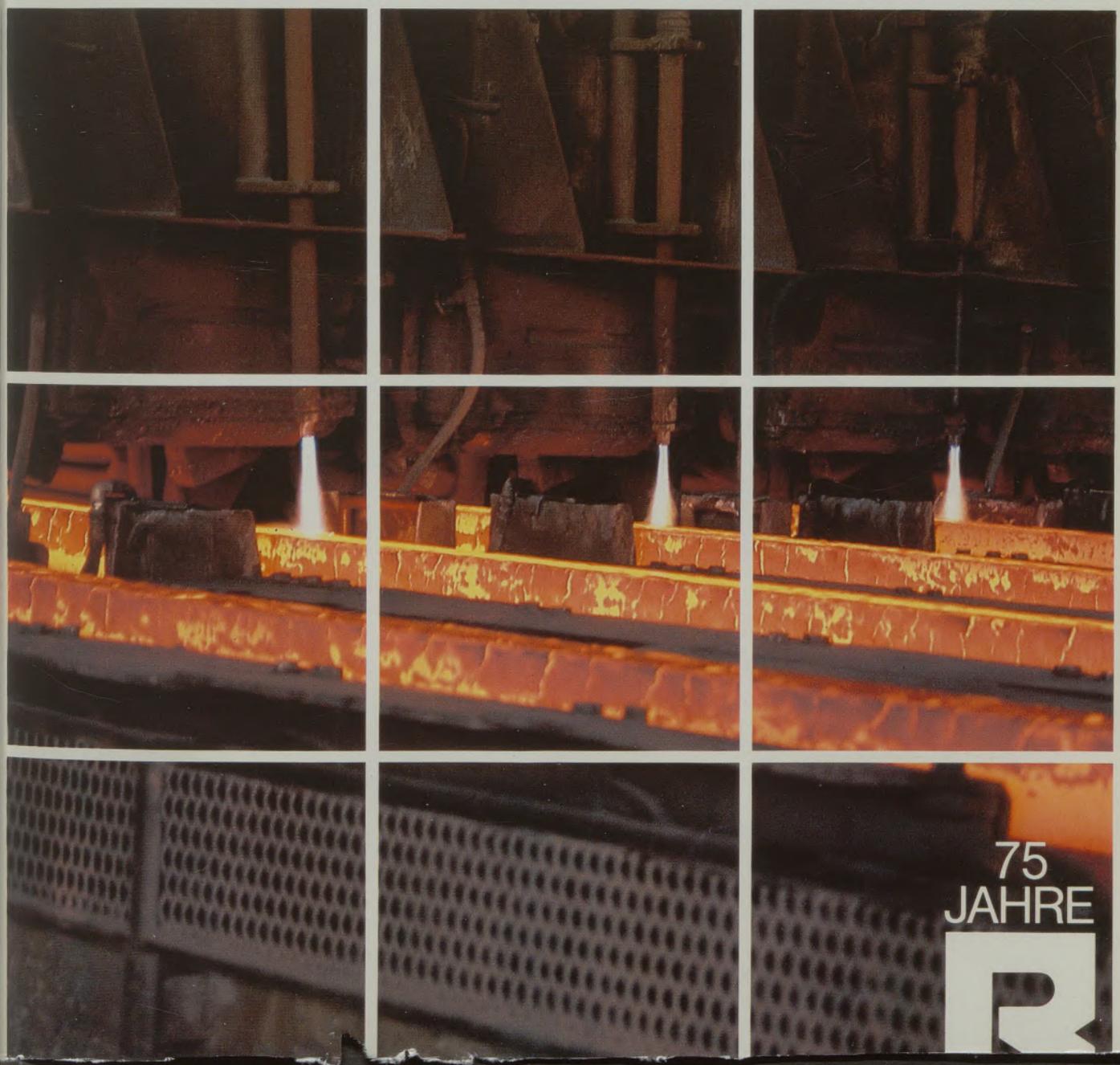


1985  
112

RAXRAF 509-578  
1985



# RUNDSCHAU radex



75  
JAHRE



**Qualität, die  
im Feuer besteht  
The quality  
that stands the heat**



# radex

## RUNDSCHAU

RADENTHEIN, IM MÄRZ 1985

### Inhalt

Heft 1/2

- |   |     |
|---|-----|
| Metallurgical and Operational Advantages of LD-Process with Bottom Stirring<br><i>Wilfried Krieger, Günter Pofel, Linz</i>  | 509 |
| Economie d'énergie et de matières dans les cuves d'électrolyse d'aluminium:<br>Utilisation du diborure de titane et du carbure de silicium<br><i>François Thévenot et Eric Prieur, St-Etienne</i> | 517 |
| Modelluntersuchungen über den Einfluß des Gefüges von Gasspülsteinen auf<br>die Ausbildung der Gasblasen<br><i>Bernd Grabner, Radenthein, Wolfgang Polanschütz, Leoben</i>                        | 522 |
| Die wärmetechnischen Grundlagen der Öfen mit Umwälzheizung<br><i>Svatopluk Černoč, Prag</i>   | 546 |
| Untersuchungen über die Kinetik des Kohlenstoffabbrandes aus den<br>Teerdolomitsteinen mit gasförmigem Sauerstoff<br><i>Su-II Pyun, Seoul, und Ihsan Barin, Köln</i>                              | 554 |
| Einfluß der Karbide auf den Verschleiß ledeburitischer Kaltarbeitsstähle<br><i>Hans Berns, Werner Trojahn, Bochum</i>   | 560 |
| Die eisengeschichtlichen Museen Radwerk IV, Radwerk III und<br>Lehrfrischhütte in Vordernberg (Steiermark)<br><i>Hans Jörg Köstler, Fohnsdorf</i>   | 568 |
| FÜR DEN PRAKTIKER:<br>Das Radex-Winkelnoppenblech für die Zustellung von Rotieröfen<br><i>Friedrich Dobrowsky, Radenthein</i>   | 577 |



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.

## Metallurgical and Operational Advantages of LD-Process with Bottom Stirring\*)

Wilfried Krieger, Günter Pofert, Linz\*\*)

Comparison of the LD-process metallurgy with and without bottom stirring. Test results obtained at a 130 ton converter. Behaviour of carbon, oxygen, manganese, phosphorus, sulfur and nitrogen. (Fe)-content of the slag. Increase of iron and

manganese yield. Adjustment of the optimum tapping temperature by controlled post stirring. Saving of deoxidizers. Other operational advantages.

### Metallurgische und betriebliche Vorteile des LD-Prozesses mit Bodenspülung

Vergleich der Metallurgie des LD-Prozesses mit und ohne Bodenspülung. Versuchsergebnisse bei einem 130-t-Tiegel. Verhalten der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Mangan, Phosphor, Schwefel und Stickstoff. (Fe)-Gehalt der Schlacke.

Erhöhung des Eisen- und Manganausbringens. Einstellung der optimalen Abstichtemperatur durch ein gezieltes Nachspülen. Desoxidationsmitteleinsparung. Sonstige betriebliche Vorteile.

### Avantages métallurgiques et d'exploitation du procédé LD avec agitation dans le fond

Comparaison de la métallurgie du procédé LD avec ou sans agitation dans le fond. Résultats expérimentaux dans le cas d'un creuset de 130 t. Comportement des éléments carbone, oxygène, manganèse, phosphore, soufre et azote. Teneur en

(Fe) de la scorie. Augmentation du rendement en fer et manganèse. Réglage d'une température de coulée optimale au moyen d'une post-agitation dirigée. Economie de désoxydants. Autres avantages d'exploitation.

#### 1. Introduction

In 1982, VOEST-ALPINE AG equipped the first two converters with appropriate devices for inert gas supply through the converter bottom. In the meantime, comprehensive test programs have been implemented with the aim to investigate the metallurgical and operational potential of this process and to utilize it for production. Reports on some results are available (1)–(3).

In recent years, tests have been carried out in numerous steel shops with different process alternatives. These tests have been documented in the literature. Reference is made to a number of summarizing papers (4)–(8). As far as basics are concerned, literature reveals conformity or similarity to a large extent. At the present stage of knowledge, it is the task of the metallurgist and the engineering division to provide the necessary know-how for adopting the process to local conditions and thus allowing optimum utilization of the process potential. In this connection, the essential factors besides plant specific parameters, are

in particular the charging materials and additions used, as well as the range of steel grades to be produced. To comply with the aforesaid, the process characteristics have to be investigated thoroughly regarding the interrelationships between the individual parameters which are very often of a high complexity. The subject paper explains some relations which can be taken as a basis for metallurgical and operational improvements.

The results described in the following were obtained at a 130 ton converter with 12 stirring bricks, arranged in the bottom area of the converter with a pitch diameter of 0.7 times the inner converter diameter.

Fig. 1 shows schematically the conception of this converter. An essential aspect during planning was the realization of single-brick supply with gas flow control for each stirring brick. Via a rotary joint at the fixed bearing side twelve pipelines are routed through the trunnion ring. These pipes are connected via metal hoses with the rigidly arranged pipes at the converter. For the subject tests, stirring bricks with directed porosity and pore duct diameters of 1 to 2 mm, as well as tuyere-type bricks with an inner tuyere diameter of 5 to 8 mm were used. In the meantime, other types of stirring elements are also in use. The results will be published in the near future. For normal operation

\*) Lecture held at the XXXV. Berg- und Hüttenmännischer Tag, at Freiberg (GDR), June 1984

\*\*\*) Dipl.-Ing. Dr. mont. Wilfried Krieger und Ing. Günter Pofert, VOEST-ALPINE AG, A-4010 Linz

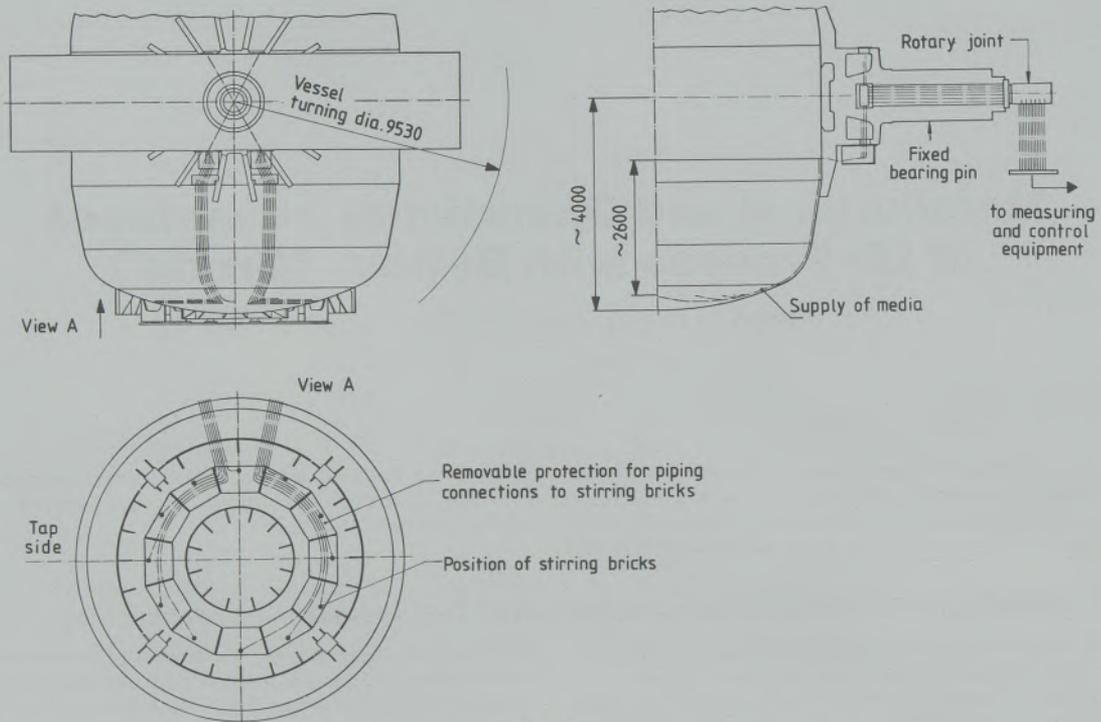


Fig. 1  
Media supply for 12 stirring bricks at a 130 ton converter

with directed porosity stirring bricks, a maximum pressure of 8 bar is used. For tuyere-type bricks as well as for the newly developed VOEST-ALPINE stirring elements the working pressure is up to 13 bar. Depending on the brick type and pressure the stirring gas rate is between 150 and 1500 l/brick  $\times$  min.

## 2. Metallurgical Interrelations

The hot metal used at the Linz plant showed the following analyses:

C	4.2 - 4.8	%
Mn	1.2 - 1.8	%
Si	0.2 - 0.9	%
P	0.07 - 0.10	%
S	0.015 - 0.030	%

Due to the differing hot metal composition the determination of its effect on various metallurgical interrelations was possible.

### 2.1. Carbon/Oxygen

By injecting inert gas through the bottom the decarburization kinetics is improved. Fig. 2 shows, that already at the end of blowing, a significantly lower product  $[C] \times a_{[O]}$  is obtained as compared with the conventional LD-process. By post-stirring after completing oxygen blowing, the content of carbon and oxygen is decreased further. The following statements can be made:

- Referred to the same carbon content at the end of blowing, the oxygen content or the oxygen

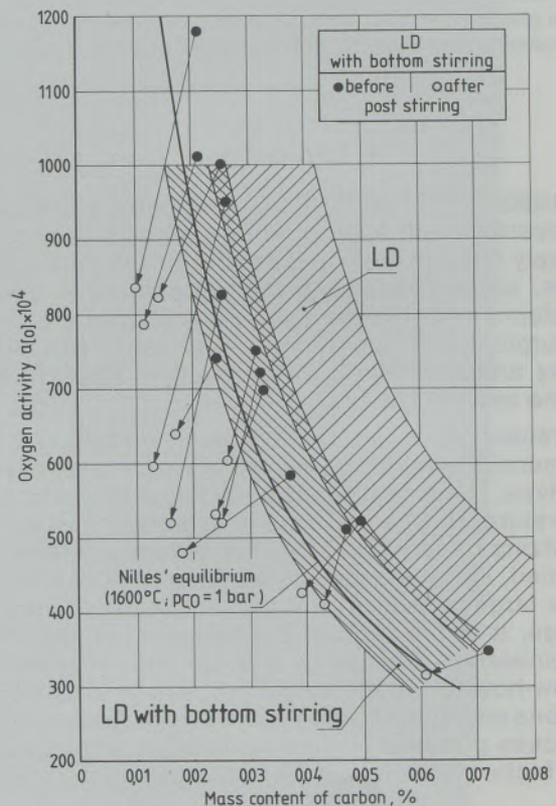


Fig. 2  
Oxygen activities and carbon contents at the LD-process with and without bottom stirring (stirring gas rate during/after oxygen blowing: approx. 0.08 m<sup>3</sup> (standard)/t  $\times$  min; duration of post-stirring: 4 to 6 min)

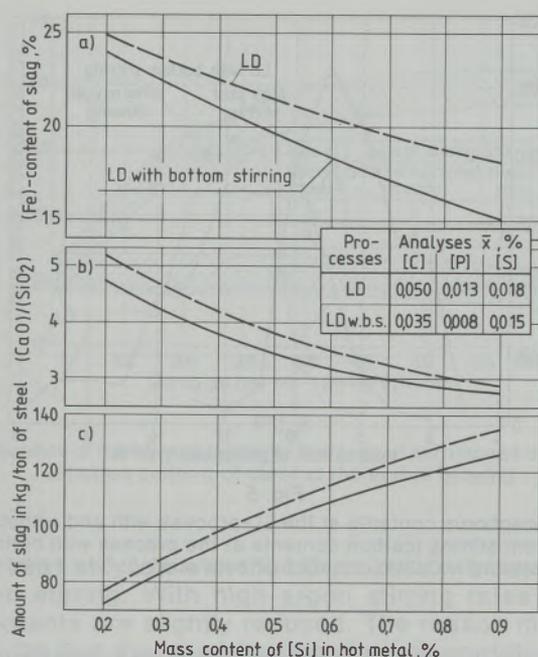


Fig. 3

Allocation of different variables to the silicon content of hot metal at the LD-process with and without bottom stirring (stirring gas rate: approx.  $0.1 \text{ m}^3$  (standard)/ $t \times \text{min}$ )

- (Fe)-content of slag
- Degree of basicity of slag
- Slag amount

activity respectively, is distinctly lower at the process with bottom stirring. This is of advantage as regards the degree of purity of steel as well as the consumption of deoxidizers (see item 3.3).

- By a suitable stirring program and blowing pattern it is possible to adjust the final carbon content to as low as approx. 0.015%. In this case post-stirring for approx. 5 minutes is necessary. The stirring gas demand is between 0.8 and  $1.4 \text{ m}^3$  (standard)/ton of steel. It is essential that steel produced in a bottom-stirring converter with approx. 0.02% carbon does not show higher oxygen contents than conventional LD-steel with approx. 0.05% of carbon. The mode of operation for adjusting especially low carbon contents will be dealt with in detail in another paper (3). Low carbon contents obtained by bottom-stirring result in essential cost advantages if vacuum treatment can be eliminated.

## 2.2. Iron Contents of the Slag

With bottom stirring, the iron contents in the slag are lower than with the conventional LD-process at the same final carbon content. Thus, depending on the end-of-blowing condition, an advantage in yield results (see item 3.1). Besides the carbon content at the end of blowing, primarily the slag practice and therefore also the hot metal analysis influence the iron oxide content of the slag.

Fig. 3. shows different variables depending on the silicon content of the hot metal. Fig. 3 c shows that the slag amount determined via the lime rate increases with the silicon content of the hot metal. The increase is not proportional, since, with higher silicon contents and thus higher slag quantities, operation with a lower degree of basicity  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$  is possible (Fig. 3 b). Adapted to the respective operating conditions, the lime rate has to be selected so that the phosphorus and sulfur content of the steel correspond with the values for the relevant steel grades regardless of the silicon content of the hot metal. The mean values reached for the subject case are shown in the table of Fig. 3.

The procedure described leads to the fact that, as shown in Fig. 3 a, the iron content of the slag drops significantly as the silicon content of the hot metal increases. In this connection it seems worth mentioning that the slags are within the range of lime saturation and that along the lime saturation curve the iron oxide content of the slag increases as the basicity degree is increasing too. Slags of higher basicity require higher iron oxide contents for complete liquefaction.

Depending on the mode selected for determining the lime addition, these interdependencies result both with and without bottom stirring. As mentioned earlier, the iron content of the slag depends on the carbon content at the end of blowing. In Fig. 3 for the conventional LD-process, an average final carbon content of 0.050% is used as a basis and the result is compared with the result gained with bottom stirring and an average carbon content of 0.035% at the end of blowing.

As regards the lime rate, the comparison in Fig. 3 is applicable in case approx. 6% less lime is charged when using a process with bottom stirring. This, on the one hand, leads to comparably lower degrees of basicity (Fig. 3 b) and, on the other hand, is responsible that the slag amount is somewhat lower. With identical silicon contents in the hot metal a lower iron content of the slag is obtained due to bottom stirring at the conditions outlined.

## 2.3. Manganese

As shown in Fig. 4 the manganese content of hot metal and the carbon content at the end of blowing are important factors influencing the manganese content of the steel. Referred to the same carbon contents distinctly higher manganese contents in the steel are obtained in a process with bottom stirring (see item 3.1.). In case lowest possible manganese contents in the steel are desired, it is necessary to blow to low carbon contents. Fig. 4 shows that when blowing with bottom stirring to 0.03% carbon, lower manganese contents are obtained, than when blowing to 0.05% without bottom stirring. Moreover, the manganese content can be influenced by the type of stirring. To obtain

low manganese contents it is feasible to operate with as low as possible a stirring gas rate during oxygen blowing. With a low silicon content in the hot metal and thus low slag amount, increasing of the lime rate is recommended, probably in conjunction with a silica-sand addition. A reduction of the degree of basicity, in order to increase manganese slagging is only possible as far as admissible by the phosphorus specification. It can be stated that, compared with a process without bottom stirring, the blowing process with inert gas supply is more flexible referred to the manganese content adjustable at the end of blowing.

By post-stirring the manganese content of the steel drops by approx. 10% only. During this phase of operation, the reduction can be influenced by adding slag-forming agents.

## 2.4. Phosphorus/Sulfur

With an appropriate mode of operation, very low phosphorus contents can be obtained whereby a significant reduction of approx. 30 to 40% of the content at the end of blowing can be realized by post-stirring. Final phosphorus contents of as low as 0.005% have been reached prior to tapping.

The possibility of obtaining so low a phosphorus content is related with the fact that the phosphorus absorption capacity of the slag is much better utilized. While with a process without stirring, the phosphorus distribution values  $\% (P_2O_5) / \% [P]^2$  are within a range of approx. 5000 to 15000, values of 20000 to 40000 are determined after post-stirring.

As shown in Fig. 3, with the LD-process with bottom stirring it is possible to keep the lime rate and

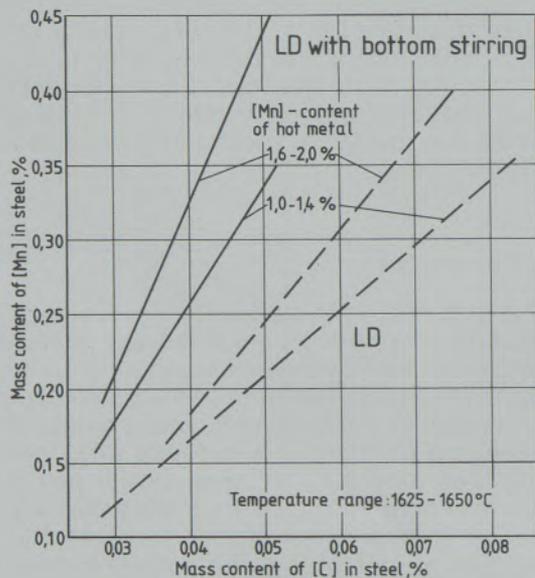


Fig. 4

Allocation between manganese and carbon contents at the end of blowing (stirring gas rate:  $0.08-0.10 \text{ m}^3$  (standard)/t  $\times$  min)

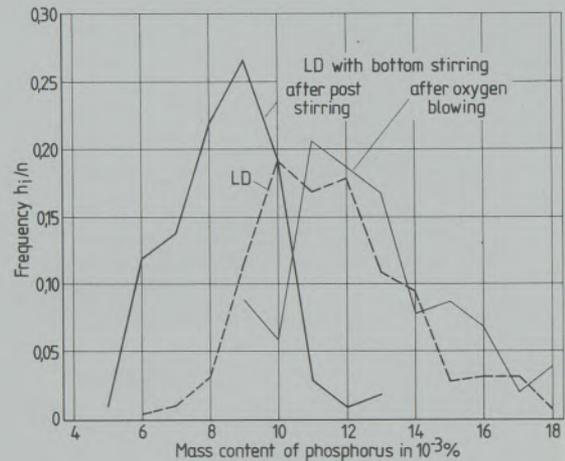


Fig. 5

Phosphorus contents at the LD-process with and without bottom stirring (carbon contents at the process with bottom stirring  $< 0.04\%$ , duration of post-stirring: 3 to 4 min)

the slag amount respectively, somewhat lower, without any disadvantages as far as phosphorus and sulfur are concerned. In the subject case the lime rate was selected so that, compared with the conventional LD-process, finally lower phosphorus and sulfur contents were obtained after a post-stirring period of three to four minutes.

Fig. 5 shows the phosphorus contents in form of a frequency distribution determined in practice with low-carbon steel for special deep drawing qualities. The effect of post-stirring can be clearly recognized. After post-stirring the values are lower by approx.  $0.003\%$  on an average than those at the process without bottom stirring.

As already mentioned also lower sulfur contents can be reached. These are obtained at the end of blowing, with adequate mode of operation. Compared with the loss in phosphorus during post stirring, the sulfur loss is less.

## 2.5. Nitrogen

Due to the possibility of stirring with varying intensity and with different stirring gases (argon or nitrogen) the process becomes very flexible as regards adjustment of certain nitrogen contents at end of blowing.

Fig. 6 shows the case where during the entire blowing period the same stirring gas was supplied. The diagram further illustrates that, when using nitrogen as stirring gas, the nitrogen contents of the steel at the end of blowing increase with increasing stirring rate. No distinctive difference could be determined as far as the type of stirring bricks was concerned. With mere argon stirring the nitrogen content changes slightly only as compared with the LD-process without stirring. It has to be considered that due to the operational conditions prevailing (e. g. degree of purity of blowing oxygen 99.7%), the nitrogen contents are

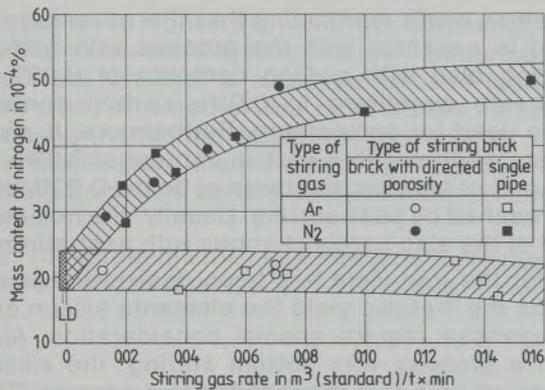


Fig. 6

Influence of the stirring intensity and type of stirring gas on the nitrogen content of steel at the end of blowing

already very low with the LD-process without bottom stirring. With high argon stirring rates the contents are slightly reduced. The reason might be the fact that the injection of argon contributes to a reduction of the nitrogen content in the converter atmosphere in the last process phase with diminishing decarburization intensity. The nitrogen amount transferred to the bath via the injection effect of the oxygen stream and the nitrogen pick-up linked thereto, are reduced.

Fig. 6 illustrates the range in which the nitrogen content is adjustable. Normally, it will not be possible to have a stirring program solely oriented at the nitrogen content. Requirements as regards economy and other elements have to be taken into consideration. The fact that argon is much more expensive than nitrogen resulted in the request to largely replace argon by nitrogen. Finally, the stirring intensity is determined essentially by the carbon content desired as well as by other metallurgical aspects. A possibility to save argon is to stir first with nitrogen and to change over to argon towards the end of the process only. The effects such a procedure has on the nitrogen content, are shown in Fig. 7. The following statements can be made:

- Up to approx 40% of the blowing period the nitrogen stirring rate has no influence on the final nitrogen content of the steel. Stirring with argon during this blowing phase would have no effect.
- In cases where particularly low nitrogen contents are desired, it is necessary to change over to argon when 40 to 60% of the blowing period are over. This can be carried out somewhat later in case the nitrogen rate is low prior to change-over.
- Within the range of 50–90% of the blowing period the point of time for change-over highly influences the final nitrogen content. With a later change-over, the effect is only minor.
- With a preset stirring intensity before the time of change-over as well as with a preset final

nitrogen content, it is possible to obtain the time for change-over from the diagram.

- The argon stirring rate after the time of change-over, has a relatively minor influence on the nitrogen content of the steel. The diagram, therefore, is also applicable to some extent in case stirring with nitrogen is done initially at the stirring rate indicated, with subsequent change-over to a higher argon stirring rate. An additional possibility of interference utilized with the aim of minimizing both the nitrogen and argon consumption, is by stirring first with a minimum nitrogen rate which is to be increased before changing over to argon. In this connection it should be mentioned that, for instance for adjusting a low product  $[C] \times [O]$  it is sufficient to stir with the appropriate intensity during about the last third of the blowing period (3).

With post-stirring with argon stirring rates of approx.  $0.05 \text{ m}^3 \text{ (standard)}/\text{t} \times \text{min}$  the nitrogen content remains practically unchanged; post-stirring with nitrogen further increases the nitrogen content by approx. 10 to 30% (1).

### 3. Operational Advantages

#### 3.1. Yield

The yield is an essential aspect for the steel maker. Bottom stirring bears multiple positive effects:

- The blowing behavior is more quiet; the tendency to slopping is less (1).

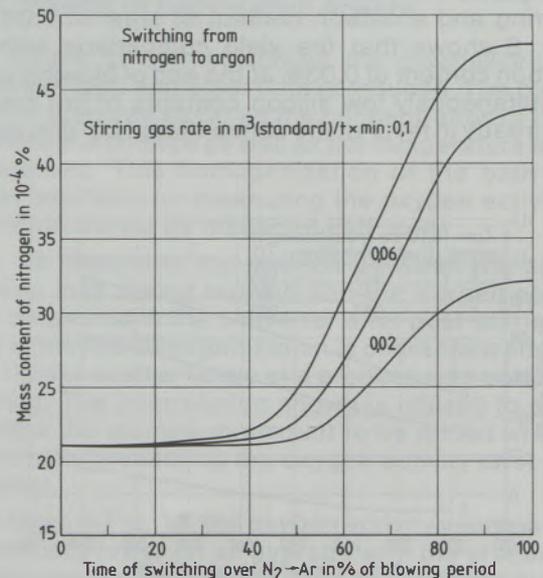


Fig. 7

Influence of nitrogen stirring rate as well as of the time of change-over from nitrogen to argon on the nitrogen content of the steel at the end of blowing

- The lower iron content of the slag results in an increase of the iron yield.
- Manganese slagging is less, the manganese yield increases.

On the first item it should be noted that slopping depends on various factors, such as hot metal analysis, mode of blowing and converter volume and that the local conditions are of significance. Therefore, operation largely free from slopping is possible too without bottom stirring, provided a suitable blowing mode. It turns out, however, that by bottom stirring, the blowing behavior is more quiet and that the problem of slopping is easier to cope with. Depending on certain local conditions without bottom stirring, the introduction of bottom stirring may improve the yield to a certain extent as slopping is reduced.

On the improvement of the yield due to the lower iron content of the slag, more definite statements can be made. Fig. 8 shows the relation between the improvement of iron yield and the silicon content of the hot metal. The increase in yield bonus, as a function of the silicon content, is due to the fact that the iron content of the slag decreases more significantly with increasing hot metal silicon content when using bottom stirring (Fig. 3).

Since with bottom stirring, it is possible to operate with a smaller slag amount, the iron yield is positively influenced. An essential aspect when assessing the improvement of yield, is to know the comparative basis. In Fig. 8 the usual, final carbon content of 0.05% for the LD-process is used as a basis. If the same carbon content of 0.05% is adjusted at the end of blowing at a process with bottom stirring, the iron yield will be definitely higher. The lower the carbon content is at end of blowing, the lower will be the iron yield bonus compared with the LD-process without bottom stirring and a carbon content in steel of 0.05%. Fig. 8 shows that the yield comparison with a carbon content of 0.03% at the end of blowing and simultaneously low silicon contents of hot metal is already in favor of the conventional LD-process.

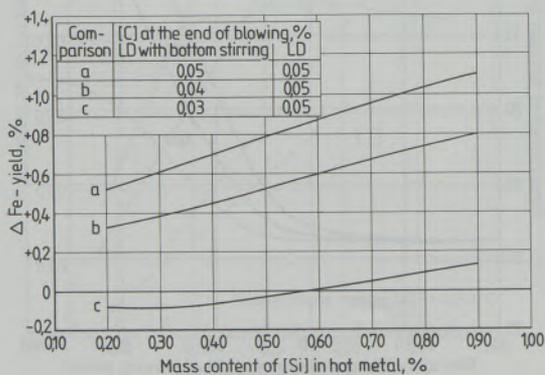


Fig. 8

Differences in iron yield with different silicon contents in the hot metal and different end-of-blowing conditions (stirring gas rate: 0.1 m<sup>3</sup> (standard)/t × min)

It seems worth mentioning that the advantage in yield is essential with the process with bottom stirring also with carbon contents of 0.03% if LD-heats overblown to 0.03% carbon content were used for comparison. Furthermore, it must be stated that with a carbon content of 0.03% at the end of blowing, contents of below 0.02% can be reached by post-stirring. Usually, the iron content of the slag hardly changes with post-stirring.

So far the iron yield has been dealt with. As regards the metallic yield the elements silicon and manganese require special consideration. Also with a process with bottom stirring, the silicon burns off to a few thousandth of a percent. The manganese yield, however, is significantly better. Fig. 9 shows the interrelations for a silicon content of hot metal of 0.4%. Also here, for the LD-process a carbon content of 0.05% at the end of blowing has been referred to. As indicated, the end-of-blowing condition is decisive for an advantage in yield.

### 3.2. Adjusting of the Tapping Temperature

In order to obtain lowest carbon and phosphorus contents, post-stirring is an essential process step. Moreover, it is possible to adjust the tapping temperature quickly and correctly by post-stirring. For optimum operational utilization of these possibilities the temperature loss during post-stirring must be known.

Fig. 10 shows that the temperature loss during stirring in a 130 ton converter is approx. 2.5°C/

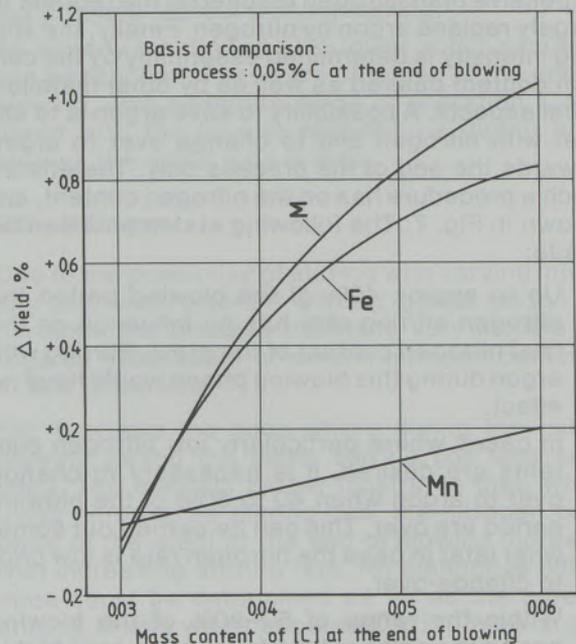


Fig. 9

Improvement of iron and manganese yield by bottom stirring (manganese content in the hot metal: 1.0–1.4%; silicon content in the hot metal: 0.4%, stirring gas rate: 0.1 m<sup>3</sup> (standard)/t × min)

min which is higher than with the horizontal, un-stirred converter. For temperature measuring it is important whether a substance is used (vertical converter) or whether the temperature is taken manually (horizontal converter). In the latter case the temperature loss caused by turndown and putting back into upright position must be considered.

Fig. 10 represents the case where neither slag nor lime are added after the end of blowing. This may

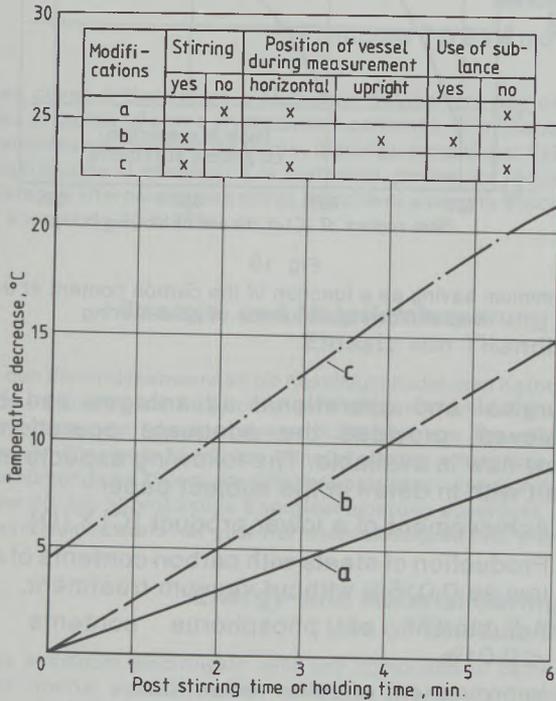


Fig. 10

Temperature decrease by bottom stirring after end of blowing without coolant addition (130 ton converter)

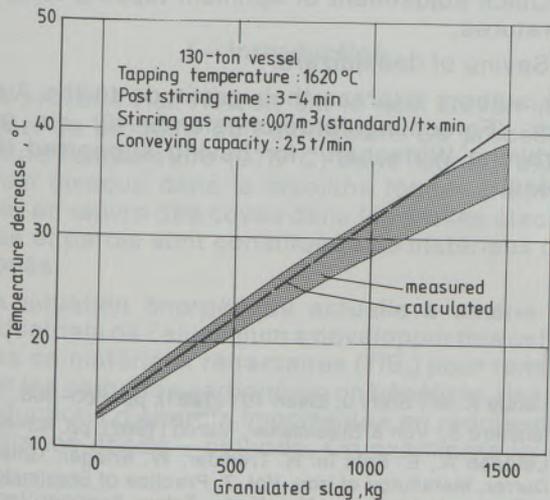


Fig. 11

Temperature decrease by bottom stirring after end of blowing when adding granulated slag

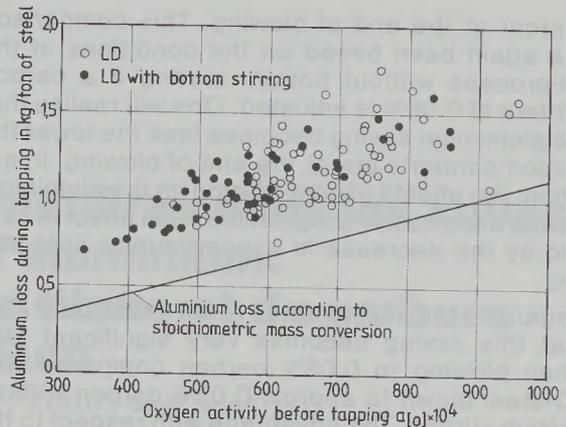


Fig. 12

Interrelation between aluminium loss during tapping and the oxygen activity measured prior to tapping

be feasible however, for e. g. improving dephosphorization or also for intensifying the cooling effect. In this connection Fig. 11 shows the effect of cold slag addition. When comparing the calculated cooling effect with the range of measured values it becomes obvious that the cooling effect of granulated slag during a stirring period of 3 to 4 minutes is practically fully utilized. Only with higher additions a deviation from the theoretical values can be determined. This means that in this case stirring must be somewhat longer than 4 minutes in order to reach the max. possible cooling effect.

Based on the relations outlined the requested tapping temperature can be adjusted quickly and reproducibly.

### 3.3. Saving of Deoxidation Agents

By means of bottom stirring the disequilibrium between slag and steel bath is reduced. The bath is homogenized as far as the concentration of the individual elements as well as the temperature are concerned. This homogenization of the bath is most favorable for measuring the oxygen activity in the converter by means of EMF-cells.

Fig. 12 illustrates the relation between the aluminium loss during tapping and the oxygen activity measured in the converter after post-stirring. The improved homogenization is characterized by the tighter scatter range at a process with bottom stirring. The interrelation shown is utilized to determine the aluminium amount to be added when tapping by measuring the oxygen activity prior to tapping.

As shown in Fig. 12, the oxygen activity values are essentially lower on an average with the process employing bottom stirring. Due to the lower oxygen contents aluminium can be saved when deoxidizing. Naturally, also here the conditions at the end of blowing are of importance. Fig. 13 explains the aluminium saving as a function of the carbon

content at the end of blowing. This comparison has again been based on the conditions of the LD-process without bottom stirring if a carbon content of 0.05% is adjusted. One will realize that the aluminium saving becomes less the lower the carbon contents are at the end of blowing. In addition, the effects of post-stirring on the aluminium saving are clearly recognizable. This effect is caused by the decrease in oxygen during post-stirring.

Regarding the aluminium saving it has to be stated that this saving becomes very significant also when blowing to 0.03% carbon compared with LD-steel blown to approx. 0.03% carbon without bottom stirring. The advantage with respect to the consumption of deoxidizers can be characterized by the fact that due to bottom stirring it is possible to obtain essentially lower carbon contents (approx. 0.02% compared with 0.05%) without increasing the consumption of deoxidizers.

### 3.4. Other Advantages

For the sake of completeness some further positive aspects of bottom stirring are to be mentioned below:

- The oxygen consumption is lower by about 4%.
- Approx. 10 to 15% of lime can be saved if a reduction of sulfur and phosphorus contents is waived.
- The life of the refractory lining is lengthened by approx. 20%.
- Due to the excellent homogenization of the bath tapping is possible at temperatures which are lower by about 10°C. The steel temperatures after tapping measured in the ladle are within a tight scatter range. The time required for after-treatment for temperature adjustment is shortened.
- The lower iron content of the slag together with the use of the slag stopper device lengthens the ladle wall life by up to 20%.

### 4. Conclusion

By introducing bottom stirring, the LD-process has become much more flexible. A number of met-

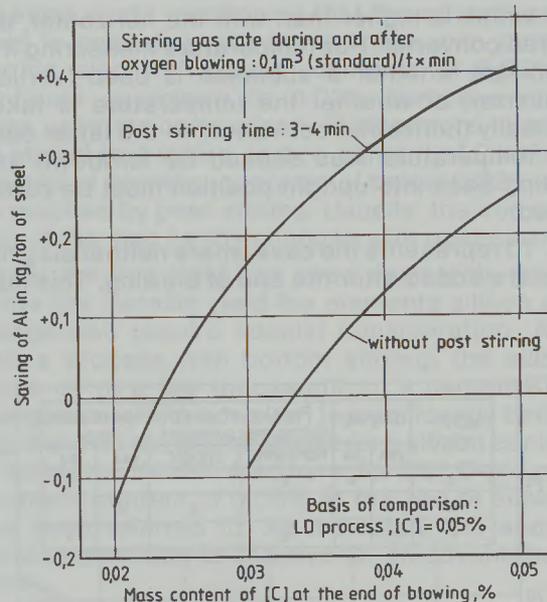


Fig. 13  
Aluminium saving as a function of the carbon content at the end of blowing. Influence of post-stirring

allurgical and operational advantages can be achieved, provided the adequate operational know-how is available. The following aspects are dealt with in detail in the subject paper:

- Achievement of a lower product  $[C] \times [O]$ .
- Production of steels with carbon contents of as low as 0.015% without vacuum treatment.
- Adjustment of phosphorus contents of <0.01%.
- Improvement of sulfur reduction.
- Controlled adjustment of the nitrogen content.
- Improved iron and manganese yield.
- Reduction of the lime rate.
- Quick adjustment of optimum tapping temperatures.
- Saving of deoxidizers.

The authors express their gratitude to the Austrian "Forschungsförderungsfonds für die gewerbliche Wirtschaft" for having supported the project.

### References

1. Krieger W., G. Pofperl, L. Pochmarski, O. Köller: Berg- u. Hüttenm. Mh. 128 (1983), pp. 332-338.
2. Abendstein K., L. Pochmarski, R. Schossmann, A. Sorrmann: Berg- u. Hüttenm. Mh 128 (1983), pp. 436-443.
3. Krieger W., G. Pofperl, R. Apfelterer: Berg- u. Hüttenm. Mh. 129 (1984), pp. 188-195.
4. Schäfer K.: Stahl u. Eisen 103 (1983), pp. 153-154.
5. Lange K. W.: Stahl u. Eisen 101 (1981), pp. 860-866.
6. Ishihara S.: Iron & Steelmaker, March (1982), pp. 43-48.
7. Leutgöb A., E. Fritz in: H. Trenkler, W. Krieger, Gmelin-Durrer, Metallurgy of Iron, Vol. 7, Practice of Steelmaking 1, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo, Springer-Verlag 1984, pp. 322a-363a, 232b-256b.
8. Marique C., P. Nilles: Iron & Steelmaker, August (1984), pp. 19-27.

## Economie d'énergie et de matières dans les cuves d'électrolyse d'aluminium: Utilisation du diborure de titane et du carbure de silicium

François Thévenot et Eric Prieur, St-Etienne\*)

Les cuves d'électrolyse d'aluminium comportent des cathodes et parois internes en matériaux carbonés. L'utilisation de cathodes en diborure de titane, matériau mouillé par l'aluminium liquide et résistant à la corrosion, permet de réduire la distance interpolaire des cuves entraînant ainsi une économie d'énergie de 20 à 25%.

Le carbure de silicium résiste bien à la corrosion et conduit bien la chaleur. Fritté sans pression, on pourrait l'utiliser dans les parois internes en remplacement des matériaux carbonés, augmentant ainsi la durée de vie de la paroi.

Ces deux céramiques SiC et TiB<sub>2</sub> peuvent être mises en œuvre sur cuves classiques reconverties. SiC semble promis à un meilleur avenir que TiB<sub>2</sub>, en raison de son coût moindre.

### Energie- und Materialeinsparung in den Elektrolysenwannen für Aluminium: Einsatz von Titandiborid und von Siliciumcarbid

In den Elektrolysenwannen für Aluminium findet man Kathoden und innere Wände aus kohlenstoffhaltigen Werkstoffen. Die Benutzung von korrosionsfesten Kathoden aus Titandiborid, die von flüssigem Aluminium benetzt werden ermöglicht eine Verkürzung des Zwischenkathodenabstandes, was sich durch eine 20- bis 25prozentige Energieeinsparung ausdrückt. Das Siliciumcarbid hat gute Korrosionsfestigkeit und Wärme-

leitfähigkeit. Wenn es ohne Druck gesintert wird, könnte man dadurch die kohlenstoffhaltigen Werkstoffe ersetzen, was eine Verlängerung der Lebensdauer der Wand zur Folge hätte.

Diese zwei Keramiken SiC und TiB<sub>2</sub> können in umgesetzten klassischen Wannen eingesetzt werden. Aufgrund eines niedrigeren Preises hat wahrscheinlich SiC mehr Chancen in der Zukunft als TiB<sub>2</sub>.

### Energy- and Material Savings in Aluminum Electrolysis Vessels: Use of Titanium Boride and Silicon Carbide

The aluminum electrolysis cells are composed of cathodes and internal walls in carbon materials. The use of Titanium diboride TiB<sub>2</sub> cathodes, wetted by liquid aluminum and resisting to corrosion, allows to reduce the interpolar gap, leading to a saving of energy from 20 to 25%. Silicon carbide SiC is highly resistant to corrosion and is a good heat conductor.

Pressureless sintered, it could be used in internal walls to replace carbon materials leading to an increase in the life of the walls.

These two ceramics SiC and TiB<sub>2</sub> may be used on classical converted cells. SiC seems to have a better future than TiB<sub>2</sub> because of its lower cost.

#### I - Introduction

Le procédé Hall-Héroult est le seul moyen industriel de produire de l'aluminium. Ce procédé à haute température (970°C) dans lequel l'aluminium dissous dans la cryolithe fondue (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) met en œuvre des cuves dans lesquelles électrodes et parois sont constituées de matériaux carbonés.

La situation énergétique actuelle a amené les industriels de l'aluminium à développer des cathodes en matériaux réfractaires (TiB<sub>2</sub>) pour remplacer les cathodes carbonées: on bénéficie ainsi de réductions d'énergie importantes en réduisant la distance anode - cathode. On examinera ici les

atouts de TiB<sub>2</sub> par rapport au carbone et la possibilité très intéressante de reconvertir les cuves actuellement en service.

Le besoin d'améliorer le rendement électrique des cuves et la stabilité des parois de cuve a conduit à envisager le carbure de silicium (SiC) pour remplacer le carbone dans les parois internes des cuves, où sa haute résistance mécanique, son inertie chimique et sa forte conductivité thermique pourront être exploitées. On étudiera ici les différentes variétés de SiC susceptibles d'être utilisées dans les parois internes de cuves.

#### II - Rappels sur le procédé d'électrolyse

L'élément de fabrication est la cuve d'électrolyse (Fig. 1).

Il s'agit d'un caisson métallique recouvert au fond

\*) Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne 158, cours Fauriel - 42023 Saint-Etienne Cédex (F), Centre de Recherche Rhône-Alpes des Céramiques Spéciales (C.R.R.A.C.S.)

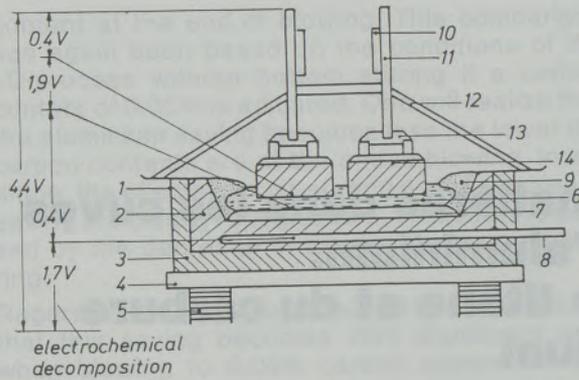


Figure 1

An aluminium reduction cell

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1 - Steel box           | 9 - Crust and ledge of frozen electrolyte |
| 2 - Internal shell      | 10 - Anode leads                          |
| 3 - Intermediate shell  | 11 - Anode holders                        |
| 4 - Electric insulators | 12 - Aluminium cover                      |
| 5 - Fundament           | 13 - Iron studs                           |
| 6 - Electrolyte         | 14 - Carbon anode blocks                  |
| 7 - Liquid aluminium    |   |
| 8 - Cathode leads       |   |

de blocs de produits carbonés précurés qui constituent la cathode.

La paroi latérale est constituée d'une paroi interne en contact avec l'électrolyte et d'une paroi intermédiaire (entre caisson métallique et paroi interne) qui assure la stabilité mécanique et l'isolation thermique de la cuve (briques réfractaires). L'anode est constituée de matériau carboné précuré. Le courant y est amené par des tiges d'acier plantées dans l'anode. Le courant continu passe de l'anode à la cathode à travers l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en solution dans un bain de "fondant" (cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) maintenu en fusion par effet Joule (résistance) du circuit. L'alumine se décompose en oxygène qui va oxyder l'anode et en aluminium qui se dépose sur la cathode:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{ C} \rightarrow 2 \text{ Al} + 1,5 \text{ CO}_2$ .

### III - Description des problèmes

#### A - Problèmes énergétiques (1), (2)

Ces problèmes sont d'une importance capitale pour l'industrie de l'aluminium, grosse consommatrice d'électricité.

Une analyse de la répartition des chutes des tensions entre les bornes de la cuve montre que la tension principale apparaît dans la distance intermédiaire anode - surface du métal fondu (Fig. 1). En effet cette distance intermédiaire doit être maintenue à environ 5 cm (cuve de 200 KA) pour éviter que les vagues électromagnétiques qui agitent la nappe d'aluminium fondu n'entraînent celui-ci à l'anode où il se réoxyderait. Ces 5 cm représentent 42% de la tension totale aux bornes de la cuve. Ainsi s'il était possible d'augmenter la

mouillabilité de la cathode par l'aluminium fondu, on améliorerait la stabilité de la nappe d'aluminium donc on pourrait réduire la distance intermédiaire (5 à 1,5 cm) avec des économies d'énergie de 20 à 25%.

#### B - Durée de vie des cathodes carbonées

(1), (3), (4), (5)

Le milieu intermédiaire d'une cuve d'électrolyse est très corrosif par la présence de fluorures fondus, d'aluminium fondu et d'oxygène à l'anode.

Des études ont montré qu'il y avait formation de carbure  $\text{Al}_4\text{C}_3$  à la cathode (6) selon la réaction:  $4 \text{ Al} + 3 \text{ C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$ .

Le phénomène limitant la durée de vie de la cathode de 3 à 5 ans est la pénétration d'électrolyte avec dépôt de sodium: ceci conduit à une fissuration, une expansion, une graphitisation du carbone et une aluminisation des conducteurs en acier (4), (5).

#### C - Objectifs devant être remplis par de bonnes parois de cuves (7), (8)

Une bonne paroi interne doit permettre d'atteindre un profil de solidification de l'électrolyte, épais et stable de façon à avoir un rendement en courant de 90% (Fig. 2).

D'autre part ce profil de solidification doit permettre de réduire les vagues électromagnétiques qui agitent la nappe d'aluminium.

La stabilité du profil de solidification assure de plus la protection des parois contre la corrosion et l'usure; s'il arrive qu'il y ait contact entre la cryolithe et la paroi interne (perturbation, mise en route de cuve, disfonctionnement) celle-ci doit bien résister à la corrosion. On recherchera un matériau ayant une bonne stabilité chimique et mécanique et une forte conductivité thermique pour atteindre le profil de solidification de la figure 2 à 90% de rendement (7). On peut ajouter en plus qu'un matériau du type évoqué ci-dessus permettra de réduire l'épaisseur des parois et donc d'augmenter le volume utile des cuves et les intensités utilisées sans provoquer d'échauffement des cuves (meilleur refroidissement) (8).

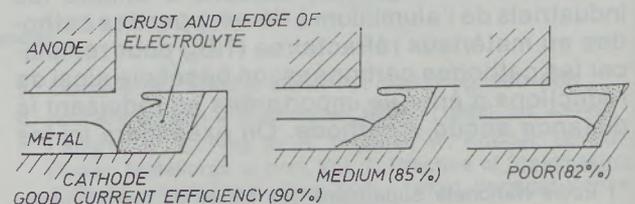


Figure 2  
Solid electrolyte profile

## D – Reconversion des cuves existantes (1)

La mise en œuvre de nouveaux matériaux pour cathodes et parois internes de cuves ne sera intéressante que dans la mesure où l'on pourra reconverter les nombreuses cuves d'électrolyse existantes dans le monde (17 000 aux Etats-Unis).

## IV – Matériaux pour cathodes

### A – Nouveaux matériaux (1), (3)

Pour augmenter la mouillabilité de la cathode, on a envisagé l'emploi de réfractaires électroconducteurs, en particulier les borures de titane et de zirconium. Ces études démarrées dans les années 50, n'ont été reprises que dans les années 70 en raison des progrès accomplis dans les techniques d'élaboration des céramiques.

La crise de l'énergie a elle aussi amené un regain d'intérêt des producteurs d'aluminium pour les borures. Nous étudierons ici uniquement le diborure de titane qui est de loin le matériau ayant suscité le plus d'intérêts.

### B – Propriétés requises (3), (4), (5)

On utilisera dans une cathode un matériau possédant simultanément les trois propriétés suivantes:

- résistivité électrique inférieure (9) à  $100 \mu\Omega\text{cm}$  à  $960^\circ\text{C}$ ,
- bonne mouillabilité par l'aluminium liquide,
- inertie chimique et physique vis-à-vis de l'aluminium liquide et du bain d'électrolyse.

De préférence le matériau devra répondre aux conditions suivantes qui assureront son succès:

- coût pas trop élevé,
- durée de vie au moins égale à celle des matériaux carbonés,
- reconversion possible des cuves existantes,
- pas de restriction de fabrication.

Le matériau choisi devra impérativement posséder les trois premières propriétés énoncées et sera un compromis entre les quatre dernières propriétés citées.

### C – Les borures de titane

#### 1 – Propriétés

Le diborure de titane sera essentiellement utilisé sous forme de céramique frittée, ceci entraîne une grande dispersion des propriétés selon l'origine des matériaux.

D'autre part l'importance des conditions d'élaboration est primordiale pour les propriétés des céramiques (taille et pureté des grains, conditions

de frittage...). Il résulte de tout cela que les valeurs traduisant les propriétés de  $\text{TiB}_2$  ne sont que des valeurs moyennes.

Le diborure de titane possède à  $1000^\circ\text{C}$  une résistivité de  $60 \mu\Omega\text{cm}$ , il est parfaitement mouillé par l'aluminium liquide et inerte vis-à-vis de la cryolithe, sa solubilité dans l'aluminium liquide et la cryolithe est faible. Sa résistance à un choc thermique brutal est comprise entre celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mauvaise) et  $\text{SiC}$  (résistant). Sa durée de vie dans une cathode est estimée à 4–5 ans. Comme toutes les céramiques,  $\text{TiB}_2$  est un matériau fragile.

#### 2 – Fabrication

On cherche à obtenir des matériaux denses c'est-à-dire imperméables à la pénétration de l'aluminium. La fabrication comprend deux étapes essentielles:

- fabrication de la poudre
- fabrication de articles en  $\text{TiB}_2$ .

La poudre est obtenue par méthode carbothermique ( $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow \text{TiB}_2 + 5\text{CO}$ ) qui donne un produit impur. Une autre méthode est une réaction dans une flamme plasma ( $2\text{BCL}_3 + \text{TiCl}_4 + \text{HxCy} \rightarrow \text{TiB}_2 + 10\text{HCl} + \text{HuCz}$ ), cette réaction donne une poudre composée de grains fins uniformes et très purs, mais elle n'est pas développée à échelle industrielle (1), (10), (11).

Les borures possédant de faibles caractéristiques de frittage, la méthode de compression à chaud des poudres était celle utilisée au début; elle donne des pièces de haute densité mais d'un coût élevé et présentant des restrictions dans les formes. On lui préfère maintenant la compression à froid suivie d'un frittage de poudres de grains de taille homogène en présence d'ajouts ( $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{CrB}_2$ ), qui donnent des pièces de densités proches de la densité théorique, sans restriction de formes et à coût plus faible que la compression à chaud. Le coût du  $\text{TiB}_2$  dépend essentiellement de la fabrication, il est élevé:  $\approx 800$  francs le kilogramme (1979) (1).

#### 3 – Matériaux mixtes (3)

Nous avons vu que  $\text{TiB}_2$  est fragile et sensible au choc thermique, on a envisagé l'utilisation de matériaux mixtes (contenant  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ) pour améliorer ces propriétés.

#### V – Structure des cuves et forme des cathodes (3), (4), (5), (9), (12)

On cherche à utiliser au mieux la mouillabilité de  $\text{TiB}_2$  par l'aluminium fondu de façon à réduire la distance interpolaire des cuves. Mais le coût élevé de  $\text{TiB}_2$  empêche l'utilisation d'éléments massifs:  $\text{TiB}_2$  sera mis en œuvre sous forme de petits éléments cathodiques ou dépôts situés au niveau du contact avec l'aluminium et la cryolithe.

## A – Cuves avec conducteurs en $TiB_2$

Les conducteurs en  $TiB_2$  reliés directement à la connection cathodique de courant, pénètrent soit par le haut, soit par les côtés dans une cuve classique; le fond carboné qui jouait le rôle de cathode est remplacé par un matériau inerte non conducteur. On peut aussi utiliser une cathode conventionnelle sur laquelle on scelle des petites chandelles de  $TiB_2$ .

## B – Cuves avec revêtements en $TiB_2$

On recouvre une cathode carbonée ou métallique, de  $TiB_2$  déposé en phase vapeur, ou de poudre pulvérisée, ou d'un dépôt électrochimique. On bénéficie des avantages de  $TiB_2$  en n'utilisant qu'une quantité très faible de celui-ci (dépôt de 1 mm d'épaisseur) (4).

## C – Cathode drainée et distance interpolaire réduite

On utilise au mieux les propriétés de  $TiB_2$  en employant une cathode drainée, c'est-à-dire une cathode qui permet de canaliser l'aluminium fondu: ainsi il ne subsiste qu'un mince film à la surface de la cathode. On peut atteindre des distances interpolaires de 1 cm. Plusieurs constructions sont possibles, la cathode est légèrement inclinée, et recouverte d'un dépôt ou de tuiles de  $TiB_2$ . Les tuiles sont soit scellées soit libres (6), ce qui permet leur remplacement au fur et à mesure de leur usure.

## VI – Matériaux pour parois internes de cuves

### A – Propriétés requises (7), (8)

Un matériau utilisé dans les parois internes devra posséder:

- une bonne résistance à l'oxydation,
- une conductivité thermique élevée,
- résistivité électrique élevée (dépend du dopant (14)),
- bonne résistance à la corrosion érosion,
- faible porosité,
- pas de restriction géométrique de fabrication, une résistance mécanique élevée.

Le matériau choisi résultera d'un compromis entre ces diverses propriétés.

### B – Les différentes variétés de carbure de silicium et leurs propriétés

Les remarquables propriétés mécaniques et de stabilité chimique de SiC sont largement supérieures à celles du carbone précuit actuellement utilisé dans les parois internes de cuves

d'électrolyse. SiC était en concurrence avec des matériaux tels que  $Si_3N_4$ , BN, AlN résistants à l'aluminium fondu, mais on préfère SiC en raison de son coût moindre.

Il existe deux formes cristallographiques de SiC :  $\alpha$ -SiC de maille élémentaire hexagonale ou rhomboédrique et  $\beta$ -SiC de maille cubique. Le caractère fortement covalent de la liaison Si-C rend le frittage naturel difficile. La fabrication des pièces de SiC est basée sur une activation du frittage qui peut être de deux types:

- le frittage sous charge avec activateur,
- le frittage sans pression avec ajouts.

### 1 – SiC pressé à chaud (13)

On part de poudres de SiC auxquelles on ajoute quelques pour cents d'activateur ( $Al_2O_3$ , bore), les conditions d'élaboration sont: température  $2000^\circ C$  – pression  $50 MN.m^{-2}$ .

On obtient des produits de haute densité, présentant une résistance à la rupture flexion  $\sigma_f$  élevée ( $700 N.mm^{-2}$  à l'ambiante) et une bonne résistance à l'oxydation (formation d'une couche  $SiO_2$  protectrice de surface); mais ce procédé est coûteux.

### 2 – SiC fritté sans pression (13), (14), (15), (16)

Cette méthode de frittage comprend deux types:

- le frittage réaction (REFEL)
- le frittage sans pression proprement dit.

Pour le frittage réaction, on utilise des poudres de SiC, du silicium et du graphite, on chauffe le tout à  $1700^\circ C$ : le silicium liquide à cette température réagit avec le graphite pour former du SiC entre les grains de poudre. On obtient des pièces sans porosité mais présentant une résistance à la rupture inférieure à celle des pièces obtenues par compression à chaud (présence de Si résiduel).

La méthode qui semble la plus prometteuse est le frittage sans pression de poudres submicroniques de SiC en présence d'un dopant à base de bore-carbone ou d'aluminium-carbone. On presse à froid les poudres et on fritte vers  $2050^\circ C$  sous atmosphère inerte. On obtient par cette méthode récente des pièces de densité élevée, le SiC dopé à l'aluminium-carbone présentant de meilleures propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation que le SiC dopé au bore-carbone (14).

### 3 – Comportement dans l'aluminium liquide et la cryolithe

L'aluminium liquide ne mouille pas SiC à une température inférieure à  $1000^\circ C$ : il ne devrait pas y avoir d'attaque de SiC par l'aluminium liquide à la température de fonctionnement d'une cuve.

L'action de la cryolithe sur SiC est peu connue, quelques expériences faites par Aluminium Péchiney tendraient à montrer que la cryolithe attaque

SiC, mais il convient d'être très prudent car la qualité du SiC utilisé joue un grand rôle (pureté, taille des grains, ségrégations . . .).

### VII – Conclusion

Comme nous venons de le voir l'utilisation de cathodes en diborure de titane permet d'augmenter le rendement énergétique d'une cuve d'électrolyse. Ce matériau très prometteur a fait l'objet de nombreuses recherches, qui vont de la définition du matériau à la mise en route d'une cuve d'électrolyse (17). Il semble abandonné en France en raison de son coût élevé.

Le carbure de silicium bon marché suscite l'intérêt des producteurs d'aluminium qui envisagent son utilisation dans les parois internes des cuves pour améliorer la stabilité et le rendement de celles-ci. Le succès de ce matériau sera tributaire de la capacité des producteurs de céramiques à fabriquer des pièces de SiC de qualité constante.

### Remerciements

Nous remercions Aluminium Pechiney LRF, St-Jean-de-Maurienne, pour sa collaboration.

### Bibliographie

1. Payne, J. R., and R. C. Dorward: Energy Savings Through the use of an Improved Aluminium Reduction Cell Cathode, 1978, Annual Report, Kaiser Aluminium and Chemical Corporation, US-Department of Energy. Reproduced by National Technical Information Service – US-Department of Commerce, Springfield, VA. 22161. SAN, 1257, T1.
2. Todd, James B.: Energy Reduction in Hall-Héroult Cells with Conventional and Special Electrodes, KACC, Journal of Metal. Sept. 1981, pp. 42–45.
3. Ransley, C. E.: Refractory Carbides and Borides for Aluminium Reduction Cells, Journal of Metals, February 1962, pp. 129–135.
4. Billehaug, K., and H. A. Oye: Inert Cathodes for Aluminium Electrolysis in Hall-Héroult Cells I, Trondheim (Norway), Aluminium 56, Jahrg. 1980, 10, pp. 642–648.
5. Grjoheim, Krohn, Matiasovsky and Thonstadt: Aluminium Electrolysis, Edit Aluminium Verlag (Düsseldorf), pp. 405–421.
6. Rolin, R.: La physicochimie des bains d'électrolyse de l'aluminium, INSA, 1975, pp. 253–274.
7. Smith, P. L., and R. P. Barrick: Silicon Carbide Bonded Silicon Carbide. A New Material in Reduction Cell Linings, "Light Metals", (Congrès AIME).
8. Ogden, R. Lynn: Super Refractories in the Aluminium Industry, Light Metal Age, August – Sept. 1971, pp. 11–13.
9. Demande de brevet d'invention N° 81 04 059, République Française, (N° publication 25 00 488). Date de dépôt 24 février 1981.
10. Meyer, R., et H. Pastor: Les borures réfractaires: Etude particulière des borures de titane et de zirconium; préparation, propriétés et applications, Bulletin de la Société Française de Céramique, 66, 1965, pp. 59–80.
11. Pastor, H., F. Thevenot: Applications industrielles des composés du bore, Informations Chimie, 178, 1978, pp. 151–173.
12. Billehaug, K., and H. A. Oye: Inert Cathodes for Aluminium Electrolysis in Hall-Héroult Cells II, Trondheim (Norway), Aluminium 56, Jahrg. 1980, 11, pp. 713–718.
13. Orange, G., G. Fantozzi: Céramiques thermomécaniques à base de silicium, INSA. L'Industrie Céramique, N° 753, 9/81, pp. 617–625.
14. Schwetz, K. A., and A. Lipp: The Effect of Boron and Aluminium Sintering Additives on the Properties of Dense sintered Alpha Silicon Carbide, Science of Ceramics 10, pub. by Deutsche Keramische Gesellschaft, 1979, pp. 149–158.
15. Documents Ceraver.
16. Hausner, H.: Sintering and microstructure of non-oxide ceramics, Science of ceramics 12, 1983, pp. 229–243.
17. Baumgartner, H. R.: Mechanical properties of densely sintered high purity titanium diborides in molten aluminum environments, J. am. ceram. Soc. 67, 1984, pp. 490–497.

## Modelluntersuchungen über den Einfluß des Gefüges von Gasspülsteinen auf die Ausbildung der Gasblasen

Bernd Grabner, Radenthein, Wolfgang Polanschütz, Leoben\*)

Die Analyse der physikalischen Vorgänge beim Einbringen von Inertgasen in Stahlschmelzen führt zu der Forderung, möglichst hohe Gasmengen, jedoch in feinstverteilter Form, in die Schmelze einzubringen. Die derzeit im Einsatz befindlichen Typen von keramischen Gasspülsteinen werden beschrieben und die Rolle der Blasenbildung als Funktion des Gefüges diskutiert. Hieraus ist die Notwendigkeit von Modelluntersuchungen zu erkennen, die Untersuchungsmethoden werden beschrieben und Ähnlichkeitstheoretische Betrachtungen für die Übertragung des Wassermodells auf Schmelzen angestellt. Im Wassermodell werden an Prüfkörpern bestimmter Größe die wichtigsten Parameter wie Blasendichte, Blasen-

durchmesser und die kritische Gasmenge als steinabhängige Größen gemessen. Die kritische Gasmenge, die den Übergang vom Einzelblasenbereich zum geschlossenen Gasstrahl definiert, wurde für die einzelnen Spülsteintypen durch wiederholte Messungen bestimmt. Zur Abschätzung der charakteristischen Parameter von Spülsteinen wurden Kennziffern ermittelt, die für jeden bestimmten Steintyp als kennzeichnend für den Übergang des Einzelblasenbereiches zum geschlossenen Gasstrahl anzusehen sind und mit deren Hilfe die kritischen Gasmengen und die Blasengrößen unter definierten realen Bedingungen ermittelt werden können.

### Model investigations about the influence of the structure of permeable plugs on the formation of gas bubbles

The analysis of physical processes during the injection of inert gases in metal melts causes the requirement to inject high amounts of inert gas distributed as finely as possible. The presently used types of permeable plugs are described and the influence of the structure of these plugs on the formation of gas bubbles are discussed. The necessity of model investigations is easily concluded, the methods of these investigations are described and the theory of similarity for the transition of the water model to realistic melts is discussed. In the water model with test samples of defined size the most important param-

eters like packing density of bubbles, bubble diameter and the critical amount of gas are determined. The critical amount of gas defining the transition from the formation of bubbles to a gas jet is determined for all types of permeable plugs by repeated measurements. To estimate the parameters of permeable plugs characteristic data were calculated to characterize the transition of the status of single bubbles to a gas jet and by using these characteristic data the critical amount of gas and the sizes of the bubbles can be determined under realistic conditions.

### Etudes sur modèles de l'influence de la structure des réfractaires de buses pour injection de gaz inerte sur la forme des bulles gazeuses

L'étude de l'injection de gaz inerte dans les bains d'acier conduit à la conclusion qu'il est nécessaire d'introduire dans l'acier des quantités de gaz aussi élevées que possible tout en leur conservant une forme de distribution extrêmement fine. On décrit les types de buses céramiques actuellement utilisés à cet effet et on discute le rôle de la formation des bulles en tant que fonction de la structure du réfractaire. On a pu ainsi reconnaître la nécessité d'effectuer des études sur modèles dont on a décrit les méthodes et pour lesquelles on a discuté les théories de similitude afin de transposer le modèle à eau aux bains d'acier. On a mesuré sur un modèle à eau avec des éprouvettes de dimensions déterminées, la valeur des princi-

paux paramètres tels que la densité des bulles, leur diamètre, ainsi que la quantité critique de gaz, en fonction du réfractaire utilisé. Cette quantité critique de gaz, qui définit le passage du domaine des bulles individuelles au jet de gaz fermé, a été déterminée par mesures répétées sur différents types de réfractaires pour buses. Pour évaluer les paramètres caractéristiques de ces derniers, on a calculé des indices s'appliquant à chaque type de réfractaire et désignant le passage du domaine de la bulle isolée au jet de gaz fermé. Ces indices permettent de déterminer les quantités critiques de gaz et les grosseurs des bulles dans des conditions réelles définies.

\*) Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Bernd Grabner, ÖAMAG, A-9545 Radenthein  
Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfgang Polanschütz, VOEST-Alpine AG, A-8700 Leoben

## 1. Metallurgische Zielsetzungen der Spülgasbehandlung

Die Behandlung von Metallschmelzen mit Inertgas über Spülsteine ist derzeit Stand der Technik, wobei zahlreiche Forschungsarbeiten sich mit den Randbedingungen des Inertgasspülens beschäftigen. Grundlegende Forschungsarbeiten über die quantitative Beschreibung der Strömungen und Mischvorgänge in den Pfannen sowie die Ausbildung von Gasblasen haben zahlreiche Autoren (1) bis (13) veröffentlicht, auch die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen metallurgischen Vorgängen und dem Inertgasspülen wurden eingehend beschrieben (14) bis (20).

Beim Spülen von Metallschmelzen mit Gasen, die über Spülsteine eingeblasen werden, können kinetische und metallurgische Wirkungen abgegrenzt werden. Unter kinetischen Wirkungen werden die Vorgänge der Badumwälzung zusammengefaßt, die durch den von den aufsteigenden Gasmenge ausgeübten Impuls hervorgerufen werden. Unter metallurgischen Wirkungen werden hier im wesentlichen die Transportvorgänge durch Flotation von flüssigen und festen Fremdphasen und durch Gasaufnahme in die Gasblasen verstanden.

Der Eintrag von Gasen kann im wesentlichen durch zwei physikalische Parameter – Gasdurchflußmenge und Blasengröße – charakterisiert werden. Allgemein steigt die metallurgische Wirkung einer bestimmten Gasmenge mit abnehmender Blasengröße, da dabei durch das erhöhte Verhältnis Oberfläche zu Volumen die Wechselwirkungsfläche und das Transportvermögen des Gasstromes zunehmen.

Bei der Homogenisierungswirkung sowie bei der Unterstützung von Reaktionsabläufen, in denen Zusatzstoffe möglichst schnell verteilt bzw. aufgelöst werden sollen, wird die Wirkung des Inertgasspülens nur als Energielieferant für die ablaufenden Mischungsvorgänge gesehen.

Bei metallurgischen Reaktionen und Entgasungsreaktionen kommt indessen der Ausbildung von Blasen, deren Durchmesser sowie der Dichte des Blasenschwärmes bei gegebenen Mengen- und Druckverhältnissen erhöhte Bedeutung zu.

Nach H. Knüppel (20) sind für die Beurteilung der Entgasungswirkung von Blasenschwärmen folgende Zusammenhänge von Bedeutung:

$$K_F \cdot \frac{F}{V} = \frac{0,0131}{d_{32}} \cdot \frac{H_0}{B} - 0,261 \cdot W_L^{0,91}$$

Hieraus folgt, daß mit geringer werdendem mittleren Blasendurchmesser die Entgasungswirkung verbessert wird.

## 2. Gefüge von Spülkeramiken

Verfahrenstechnisch stellt sich an keramische Spülelemente die Anforderung, einen fein verteil-

ten Blasenschwarm bei möglichst hohen Gasmenge in die Schmelze einzubringen.

Derzeit sind drei Möglichkeiten bekannt und auch in der Praxis erprobt, keramische Spülelemente für das Einbringen von Inertgasen in Metallschmelzen herzustellen:

- Produkte mit erhöhter offener Porosität – diese kann sowohl über einen speziellen Kornaufbau als auch über Zusatz von Ausbrennstoffen erzielt werden.
- Steine mit Kanälen mit kleinem Durchmesser – „gerichtete Porosität“.
- Dichte keramische Formkörper, in denen das Gas in feinen Spalten entweder im Spülelement selbst oder um den Formkörper geführt wird. Oft sind auch Blecheinlagen mit und ohne Rillen zur Erhöhung der Gasmenge vorgesehen.

Diese drei Typen unterscheiden sich sowohl vom keramischen Aufbau als auch von der Spülcharakteristik her. Typ B) und C) entsprechen im Formkörperteil dichten, keramisch oder chemisch bzw. kohlenstoffgebundenen feuerfesten Produkten, von denen Gas in mehreren Spalten oder Kanälen in die Schmelze geführt wird. In beiden Fällen entspricht die Keramik in den physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie in ihrem Gefüge dichten feuerfesten Steinen, wie sie üblicherweise in Stahlpfannen eingesetzt werden. Im Typ A) wird das Gas in den offenen Poren über den gesamten Steinquerschnitt in die Schmelze geführt. Die Porendurchmesser einer gasdurchlässigen Keramik liegen im allgemeinen um 0,3 mm, da diese Spülelemente außerdem noch ausreichende Festigkeiten und die notwendige Resistenz gegen Erosion und Infiltration von Schmelze und Schlacke besitzen müssen.

In dieser Arbeit wurden alle drei Steintypen hinsichtlich ihrer für das Spülverhalten relevanten Gefügeeigenschaften untersucht und im Modellversuch erprobt. Dabei wurden von allen drei Typen einheitlich Proben mit 50 mm Durchmesser und 50 mm Höhe hergestellt, an denen sowohl die Modellversuche als auch die Gefügeuntersuchungen angestellt werden konnten.

### 2.1. Typ A) – Steine mit erhöhter Porosität

Dieser Stein – Typ A) – läßt sich durch folgende physikalische Daten charakterisieren: Raumgewicht, offene Porosität, Gasdurchlässigkeit und entsprechende Festigkeitswerte. Keiner dieser Daten gibt jedoch einen Hinweis auf die mittleren Porenradien oder einen mittleren Porenabstand, also gefügecharakteristische Größen, die für die Ausbildung der Gasblasen wichtig sind. Die Messung der mittleren Porenradien mittels eines Quecksilberpenetrationsverfahrens ist jedoch für Porendurchmesser, in die das Quecksilber bereits durch eigenen hydrostatischen Druck ein-

dringt, nicht mehr geeignet. Die bei Spülsteinen mit erhöhter Porosität auftretenden Durchmesser bis ca. 400  $\mu\text{m}$  sind mit diesen Methoden nicht meßbar. Eine grobe Annäherung kann über optische Meßmethoden angestrebt werden. Geht man von der Tatsache aus, daß für die Gasdurchlässigkeit Poren über 100  $\mu\text{m}$  als signifikant für die Gas-spüleigenschaften angesehen werden können, so ist diese Größe quantitativ meßbar. Pro Steintyp wurden 300 Messungen durchgeführt, die im allgemeinen als zu niedrig für exakte Aussagen angesehen werden, jedoch annähert die für die Blasenbildung relevanten Gefügeeigenschaften, charakterisieren.

An fünf unterschiedlichen Steinvarianten wurden folgende Daten bestimmt:

Tabelle 1

Prüfwerte von Steinen mit erhöhter Porosität

Stein	RG nach Pukall (g/cm <sup>3</sup> )	Wasser-aufnahme (%)	offene Porosität (%)	Gasdurch-lässigkeit (nPm)
1	2,68	10,8	29,0	129,2
2	3,04	6,7	20,4	70
3	2,51	12,2	30,6	223
4	2,49	11,8	29,4	120,5
5	2,23	15,6	34,8	661,3

Über das physikalische Prüfdatenniveau sowie über erste Betriebsergebnisse in Pfannen wurde bereits berichtet (21). Die einzelnen Varianten der Gruppe A sind durch folgende charakteristische Gefügemerkmale gekennzeichnet:

**Stein 1:** Spülstein mit erhöhter Porosität auf Basis Simultansinter, dem vor dem keramischen Brand Ausbrennstoffe zugesetzt wurden. Bei relativ grobem Kornaufbau (Abb. 1A/1) liegt im Mehlanteil (Abb. 1A/2-4) ein feinporiges Gefüge vor, wobei selten größere Poren zwischen den Sinterkörnern zu beobachten sind. Im Normalfall liegt ein Netzwerk von Einzelperiklassen bzw. Chromerzkörnern (hell) als keramisches Gerüst des Steines vor. Dementsprechend ist der mittlere Porenabstand mit <0,2 mm der niedrigste von allen untersuchten Steintypen dieser Gruppe.

**Stein 2:** Hochgebrannter MgCr-Stein mit Direktbindung, spezieller Kornaufbau. Dieser weist im Vergleich zu Stein 1 eine homogene Verteilung der Porengrößen auf, dementsprechend ist auch der mittlere Porenabstand deutlich höher. Im Feinanteil fehlt das Netzwerk der Einzelperiklasse (2A/1-5).

**Stein 3:** Eisenarmer Magnesitstein, hochgebrannt, mit speziellem Kornaufbau. Bei dem Gefüge dieses Steines ist die Tendenz noch ausgeprägter erkennbar, daß

die keramische Bindung häufig nur über die Kontaktbereiche der Feinstkornkomponente erfolgt und damit größere Porenräume ausgespart werden (Abb. 3A/1-5).

**Stein 4:** Korundstein mit erhöhter Gasdurchlässigkeit, spezieller Kornaufbau. Dieser Steintyp weist einen deutlich feineren Kornaufbau als die basischen Produkte auf, wobei die Verfrittungsvorgänge während des keramischen Brandes die Ausbildung einer eher fein verteilten Poren-textur begünstigten (Abb. 4A). Dementsprechend ist auch der mittlere Porenabstand niedriger als bei den Steinen 1-3.

**Stein 5:** Korundstein mit hoher Gasdurchlässigkeit, spezieller Kornaufbau. Dieser auf extrem hohe Porositäts- und damit Gasdurchlässigkeitswerte getrimmte Stein zeigt fast ausschließlich Korn-Korn-Kontakte (Abb. 5A/1-4), wobei jedoch auch hier auf Grund des feinkörnigen Gefüges der mittlere Porenabstand niedrig liegt.

Für diese Steintypen wurden die mittleren Porenabstände und die Summenkurven der Grobporen > 100  $\mu\text{m}$  ermittelt (Tabelle 2).

Tabelle 2

Gemessene mittlere Porenabstände

Stein	mittlerer Porenabstand (mm)	Porenanteil 110 $\mu\text{m}$ (%)
1	0,2	14
2	1,525	62,7
3	1,505	40,0
4	0,875	38,0
5	1,00	54,0

Mit Ausnahme des Steines 1 liegen die Anteile der Poren über 100  $\mu\text{m}$  zwischen 38% und 62%. Auf Grund der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden können die Grobporenanteile nicht in Beziehung zu der bestimmten offenen Porosität gesetzt werden.

## 2.2. Typ B) – Steine mit gerichteter Porosität

Über den Einsatz von Steintypen mit „gerichteter Porosität“ wurde nicht nur in Pfannen, sondern auch in Konvertern mit kombinierten Blasverfahren berichtet (21), (22), (23). Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Versuchsreihe wurden die Kanaldurchmesser von 0,7 mm bis 2 mm variiert, wobei naturgemäß für den Einsatz in Stahlpfannen ein Maximaldurchmesser von 1 mm in Frage kommt.

Von der Materialauswahl her wurden demnach Korund- und MgCr-Steintypen eingesetzt, wobei

die Steinmatrix folgendes durchschnittliches Prüfdatenniveau aufwies:

**Tabelle 3**

Prüfdaten von Steinen mit gerichteter Porosität

Stein	RG nach Pukall (g/cm <sup>3</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
6 (0,7 mm)	2,85	82		
7 (0,9 mm)	2,85	82		
8 (1,0 mm)	2,95		54	20

Der Stein 6 ist auf Korundbasis und weist Kanäle mit einem Minimalabstand von 5 mm auf. Die Kanäle sind, ohne das Steingefüge zu stören, von der Steinmatrix dicht umschlossen (Abb. 6A/1–3). Dasselbe gilt für den Stein 7 mit 0,9 mm Kanaldurchmesser (Abb. 7A) sowie den Stein 8 (Abb. 8A) auf Simultansinterbasis mit 1 mm Kanaldurchmesser.

Versuchsweise wurde auch ein Versuchszylinder mit 3 Kanälen mit 2 mm Durchmesser erprobt, aber nicht in die Auswertung der Untersuchungsergebnisse miteinbezogen.

### 2.3. Typ C) – Spaltspüler

Von den Spaltspülern wurden zwei Varianten erprobt, und zwar:

Ein Zylinder wurde zweimal auseinandergeschnitten und ein Blechstreifen zwischen die Steinstücke gelegt. Der Zylinder wurde sodann in den üblichen Blechmantel eingemörtelt. Wie aus den Abb. 10A/1–3 hervorgeht, liegt die Spaltbreite etwa zwischen 0,15 und 0,3 mm. Als keramischer Grundkörper wurde ein gebrannter eisenarmer Magnesiastein mit 99% MgO eingesetzt (Stein 9).

Als zweite Variante wurde ein ähnlicher Zylinder in einen Blechmantel eingepreßt, die Spaltbreite lag bei 0,2 mm (Stein 11).

### 3. Modelluntersuchungen an Spülsteinen

Die Ausbildung von Gasblasen in Flüssigkeit hängt, neben den physikalischen Eigenschaften des Gases und der Flüssigkeit, in hohem Maße von den Grenzflächeneigenschaften zwischen der Flüssigkeit und dem Material der Austrittsöffnung und von den geometrischen Verhältnissen des Gasaustrittes, wie dem Querschnitt und vom Abstand der Austrittsöffnungen, voneinander ab (24), (25).

Der Austritt von Blasen an Spülsteinen geschieht in ähnlicher Weise wie an einzelnen Austrittsöffnungen in für die durchgesetzte Gasströmungsmenge charakteristischen, voneinander abgrenzbaren Vorgängen. Bei geringen Gasströmungsmengen bilden sich einzelne Blasen konstanter Größe. Mit zunehmender Gasströmungsmenge

geht dieser Ablauf in einen Bereich mit konstanter Blasenbildungsfrequenz und zunehmendem Blasenvolumen über. Ab einer kritischen Gasmenge nimmt das Blasenvolumen durch Koaleszenz der Einzelblasen im Stadium der Blasenablösung sehr rasch zu, der Einzelblasenbereich geht in den Bereich des geschlossenen Gasstrahles (26) über. Wird bei der Spülung neben der kinetischen Wirkung auch eine effiziente metallurgische Wirkung angestrebt, so sollte demnach die Gasmenge unterhalb der kritischen Menge für den Übergangsbereich  $Q_K$  gehalten werden.

Für die qualitative Untersuchung des Blasenbildungsverhaltens an Spülsteinen eignet sich als Modellflüssigkeit Wasser in besonderem Maße. Es ermöglicht sowohl eine direkte Messung der Blasengröße als auch eine unmittelbare Feststellung der kritischen Gasströmungsmenge.

Für die physikalische Untersuchung der Spülwirkung der erfaßten Proben wurde ein Wassermodell aufgebaut, wie es in Abb. 12 gezeigt wird. In einem Zwischenboden des Modellgefäßes mit einem Durchmesser von 570 mm und einer Badhöhe von 650 mm wird die jeweilige Spülsteinprobe mit einem Durchmesser von ca. 50 mm eingelassen. Über eine Gaskammer unter dem Spülstein wird als Spülgas trockene Luft eingeblasen. Die Gasströmungsmenge wird über eine Meßblende mit einem DMS-bestückten Druckwandler festgestellt. Der Spülvorgang kann über ein Fenster im Modellgefäß beobachtet und für die Auswertung und Dokumentation photographiert werden. Zur Beobachtung der Blasenbildung wird stroboskopische Beleuchtung eingesetzt. Die photographischen Aufnahmen werden mit offenem Verschuß und einer Einzelblitzzeit von ca.  $10^{-4}$  s angefertigt.

Die im Modell aufgenommenen Blasenbildungen wurden in den Abb. 1–11 jeweils in den Bildteilen B den Darstellungen der Steingefüge (A) gegenübergestellt. Dabei wurden jeweils die vier charakteristischen Phasen der Blasenbildung erfaßt. Dementsprechend zeigen die Teilbilder

- I den Bereich konstanter Blasengröße
- II den Bereich konstanter Blasenfrequenz
- III den Übergangsbereich zum geschlossenen Gasstrahl
- IV den Bereich des geschlossenen Gasstrahles

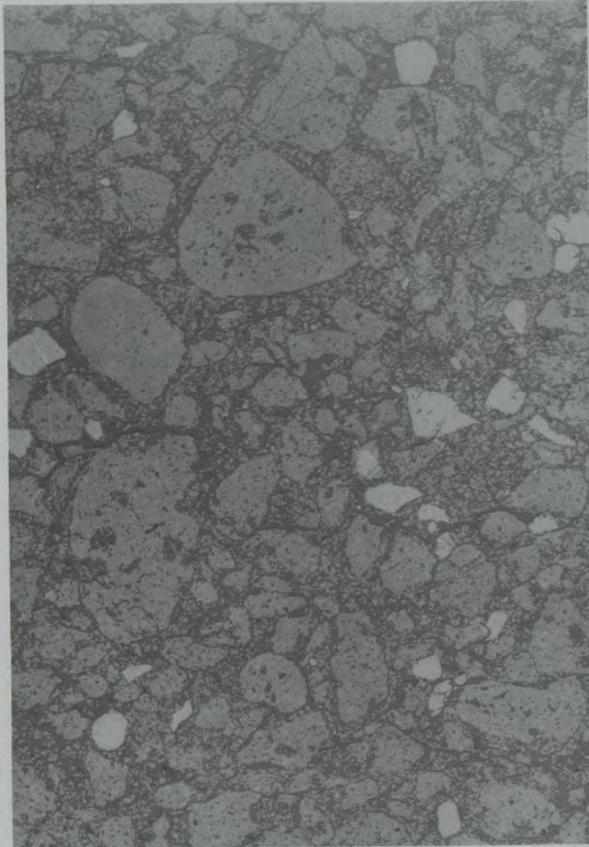
Die drei Gruppen zeigen eine unterschiedliche Blasencharakteristik, wobei auch innerhalb der Varianten eine Differenzierung möglich ist.

Bei Gruppe A sind die Gefügeunterschiede des Steines 1 im Vergleich zu den Steinen 2–5 auch im Blasenbild deutlich merkbar, bei diesem Stein ist die Blasenbildung inhomogener als bei den übrigen Steinen des Typs A).

Die Steine der Gruppe B weisen ein differenziertes Blasenbildungsverhalten auf, wobei mit zunehmendem Durchmesser der Spülkanäle die Porendurchmesser der Gasblasen im Verhältnis zum

1/1

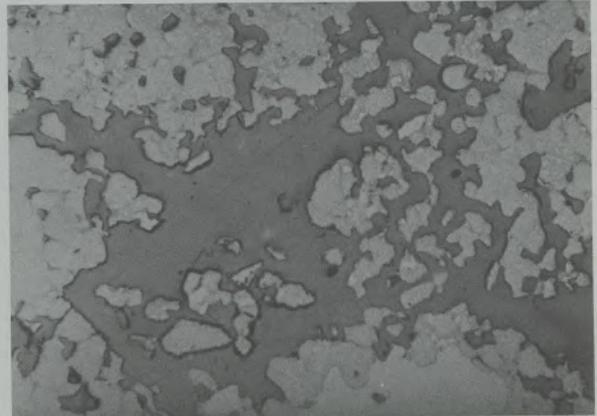
6X



Gefüge des Spülsteines 1

1/2

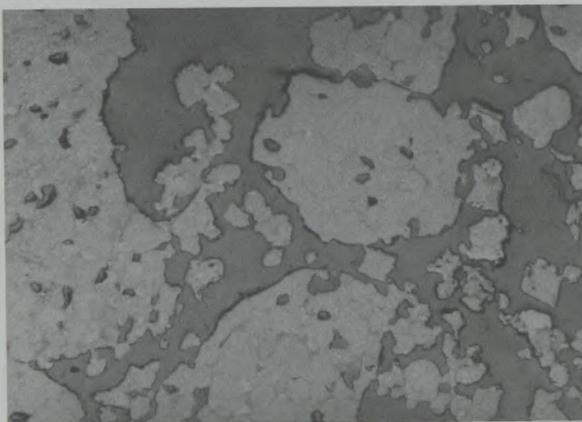
55X



Gefüge des Spülsteines 1

1/3

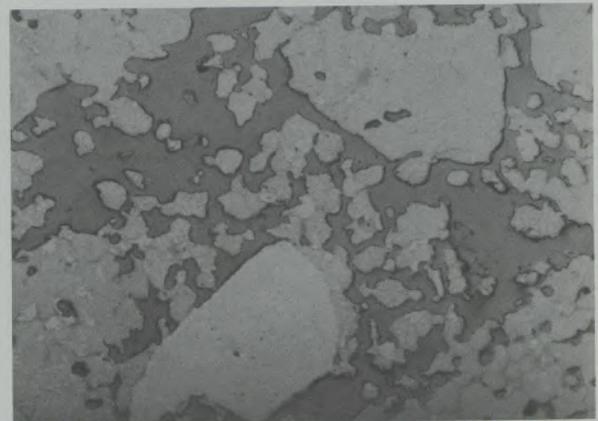
55X



Gefüge des Spülsteines 1

1/4

55X



Gefüge des Spülsteines 1

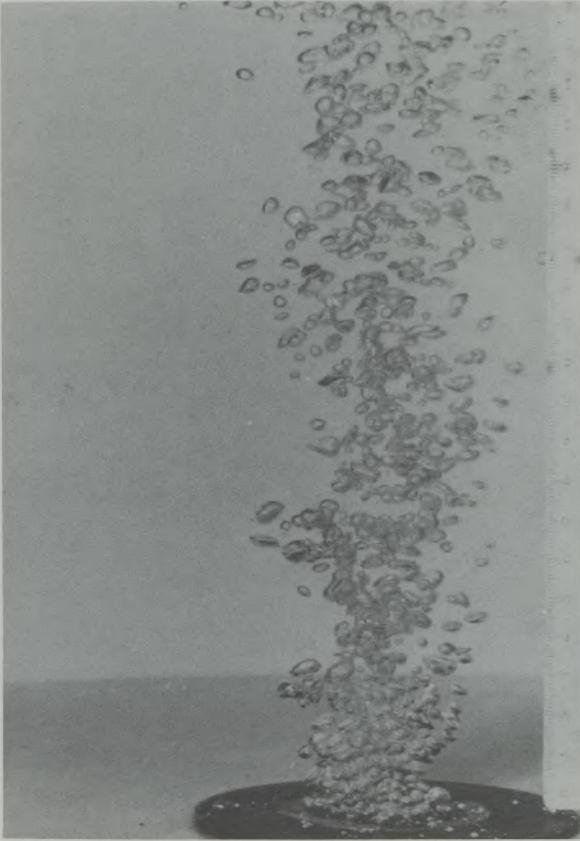
Kanaldurchmesser nicht linear steigen. Die Ausbildung des Blasenschwarmes macht bei dieser Gruppe einen inhomogenen Eindruck (Abb. 6B, 7B, 8B, 9B).

Die beiden Spüler der Gruppe C (Abb. 10B, 11B) weichen in der Ausbildung der Blasen von den beiden zuvor beschriebenen Gruppen ab, bei dem Ringspaltspüler ist augenscheinlich auf Grund der geringen Steinstärke der Probe ein Gasdurchgang durch die offene Porosität des Magnesia-Steines zu beobachten (Abb. 11B, III).

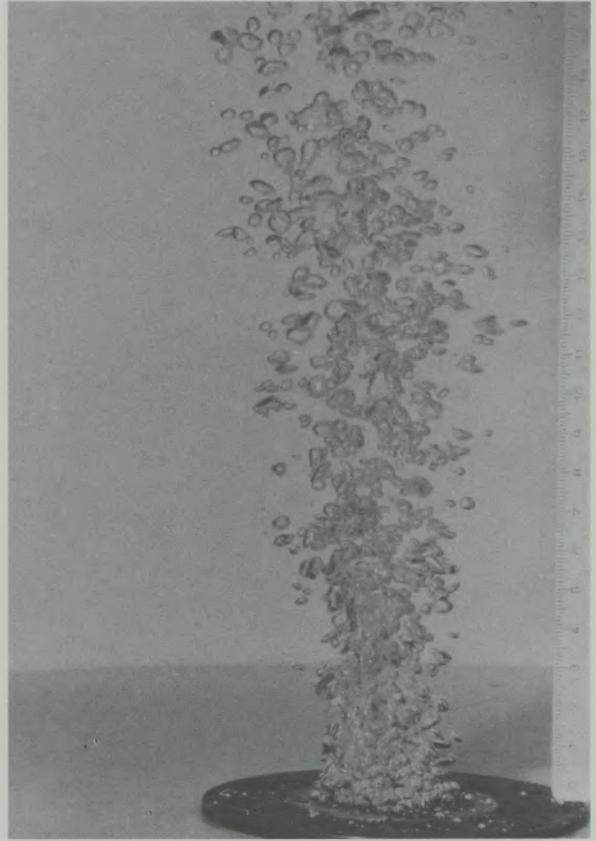
Tabelle 4

Verhältnis von Kanal- und Blasendurchmessern bei Steinen mit gerichteter Porosität im Modellversuch

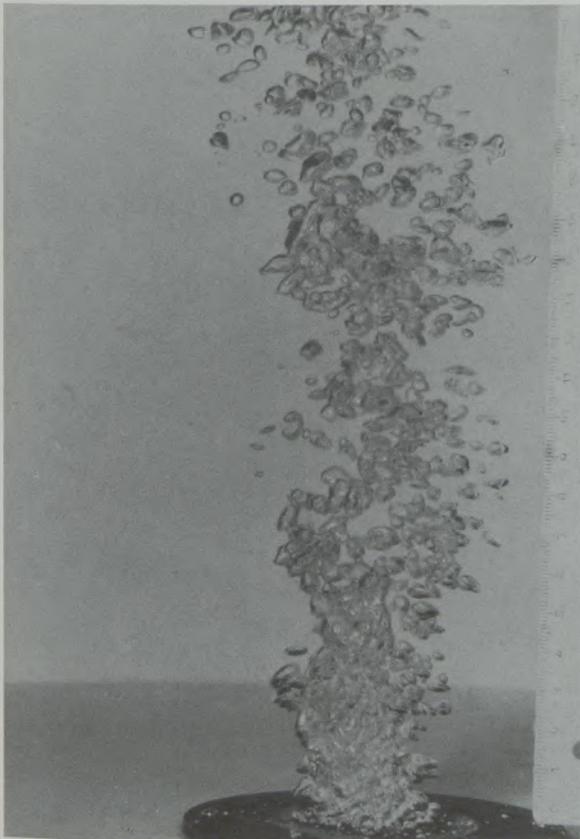
Kanaldurchmesser	Blasendurchmesser
0,7 mm	5,4 mm
0,9 mm	6,0 mm
1,0 mm	6,6 mm
2,0 mm	9,2 mm



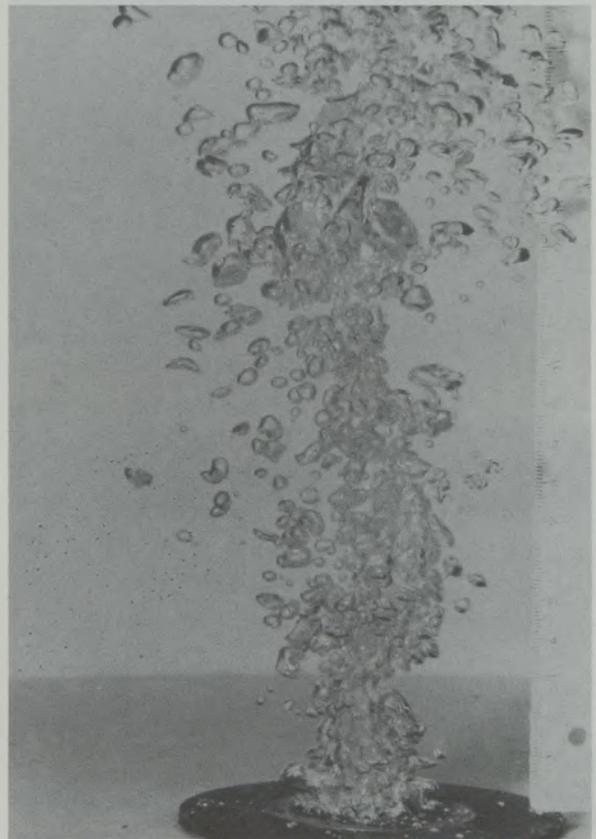
Blasenstadium I



Blasenstadium II



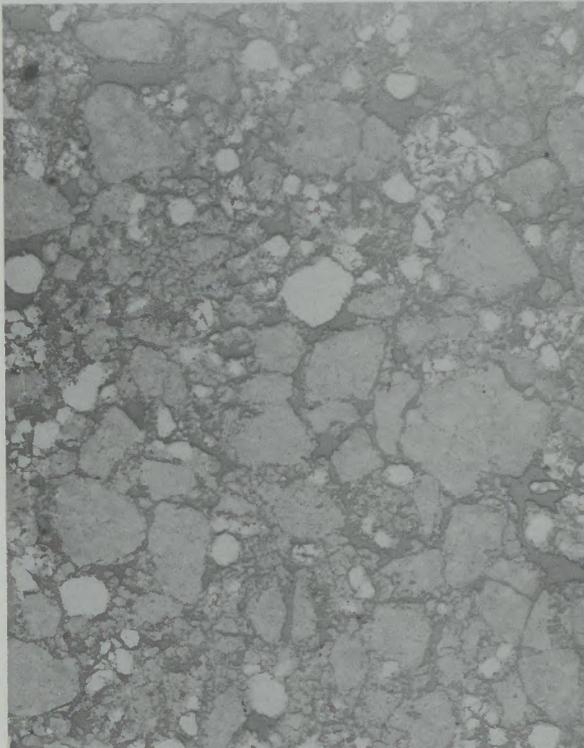
Blasenstadium III



Blasenstadium IV

2/1

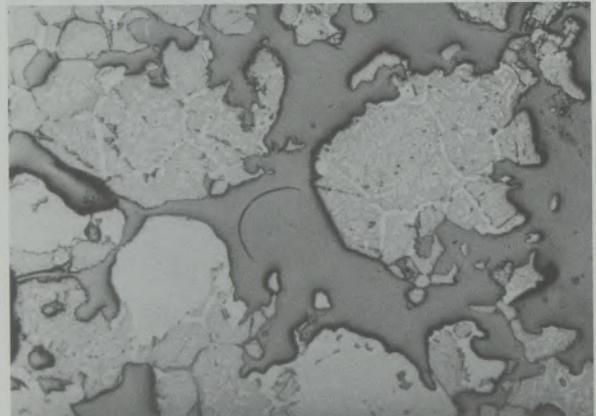
6X



Gefüge des Spülsteines 2

2/2

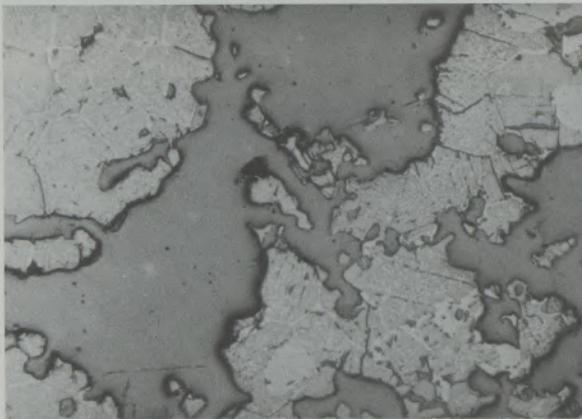
55X



Gefüge des Spülsteines 2

2/3

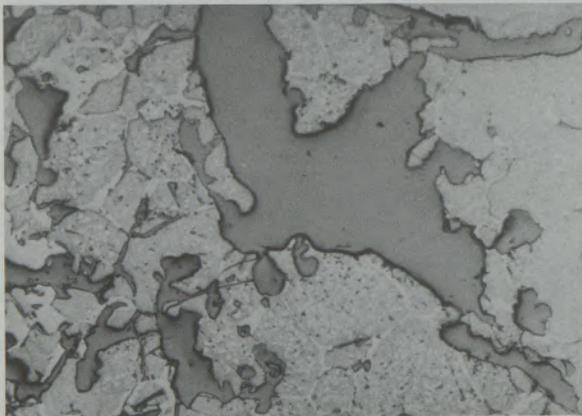
55X



Gefüge des Spülsteines 2

2/4

55X



Gefüge des Spülsteines 2

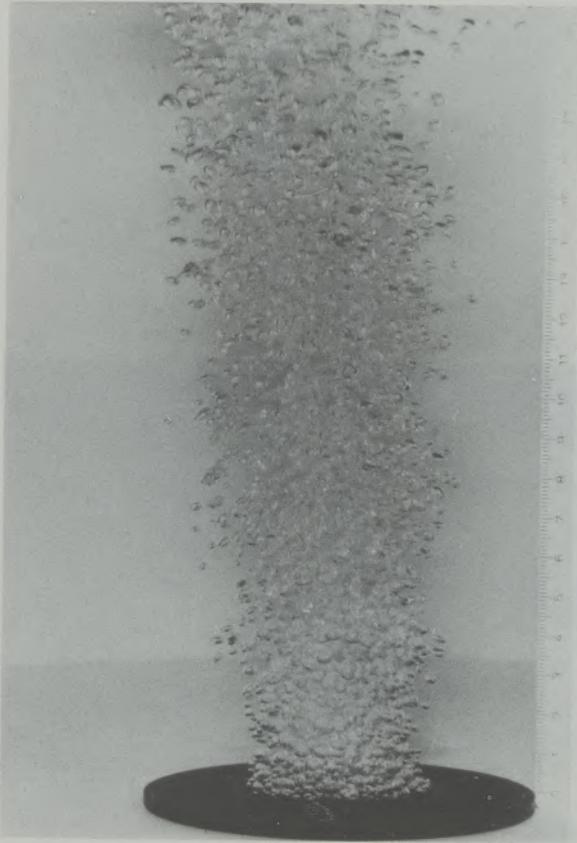
2/5

55X

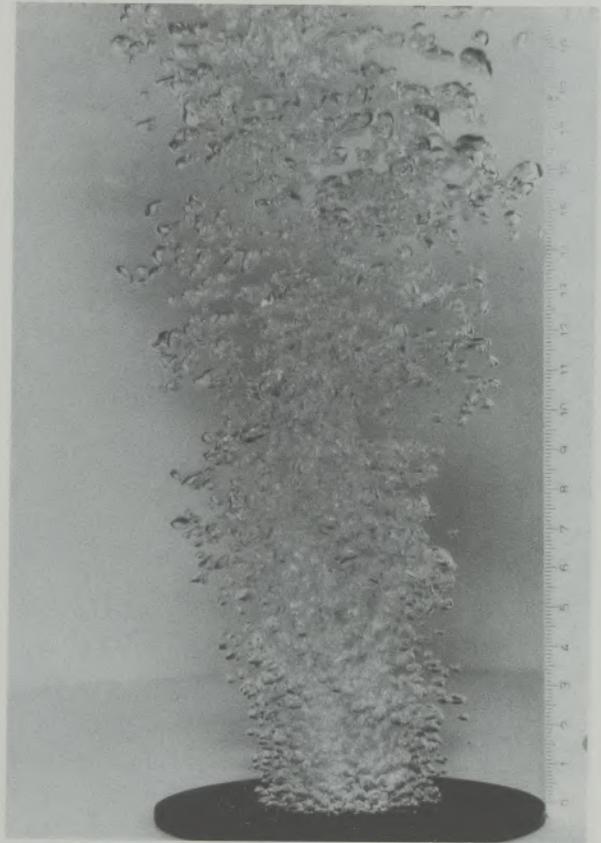


Gefüge des Spülsteines 2

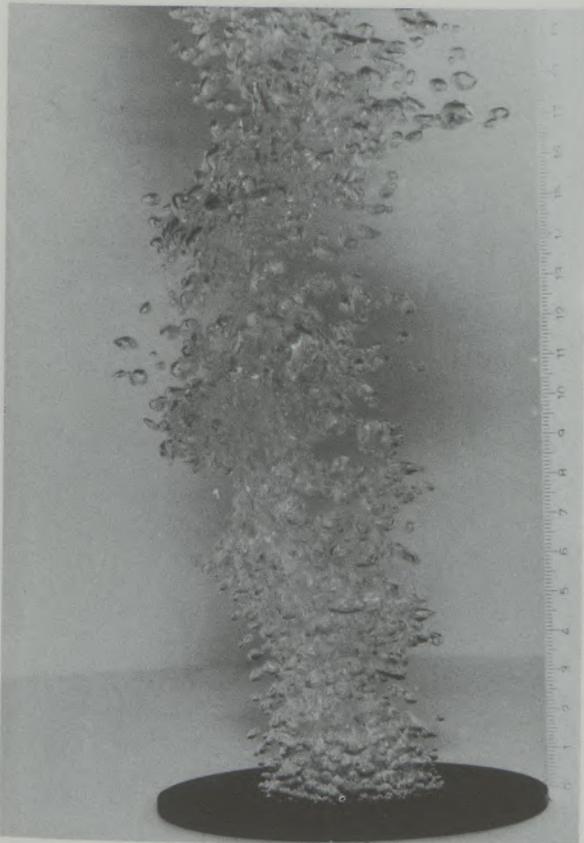
Abb. 2 BILDTEIL A



Blasenstadium I



Blasenstadium II



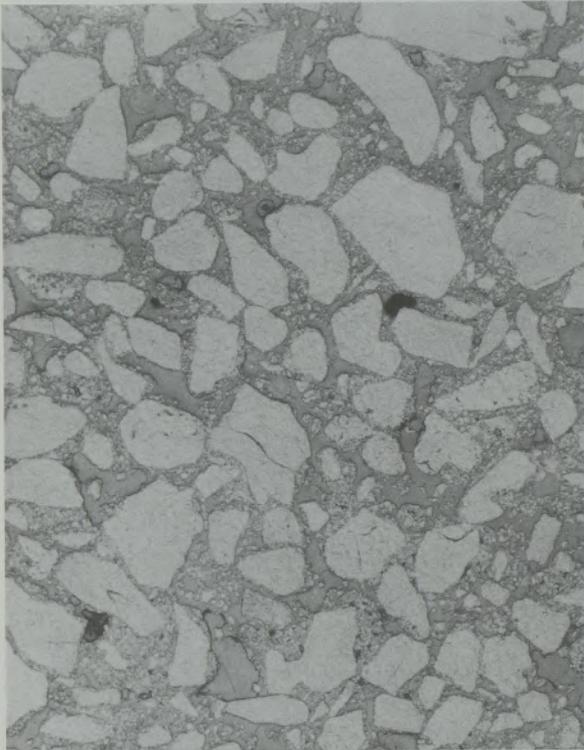
Blasenstadium III



Blasenstadium IV

3/1

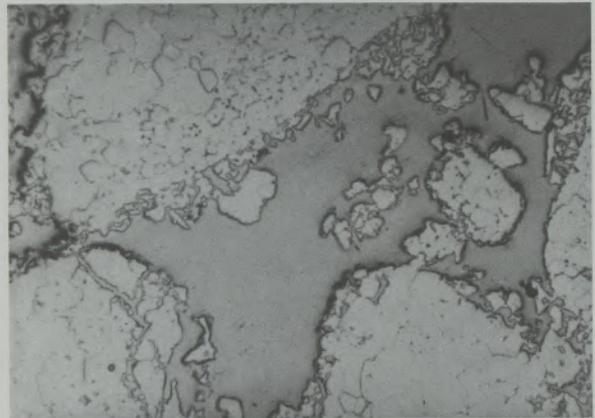
6X



Gefüge des Spülsteines 3

3/2

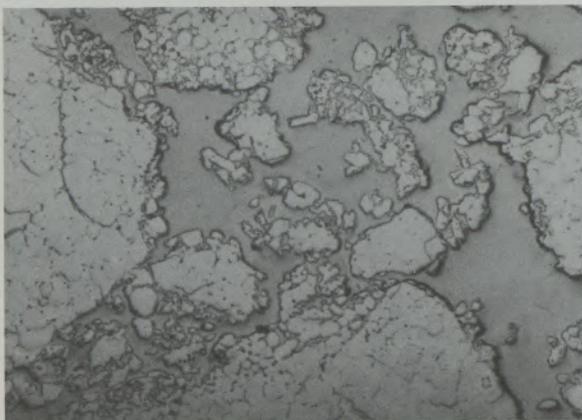
55X



Gefüge des Spülsteines 3

3/3

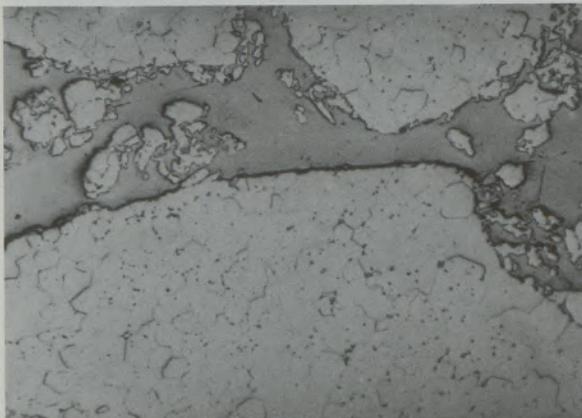
55X



Gefüge des Spülsteines 3

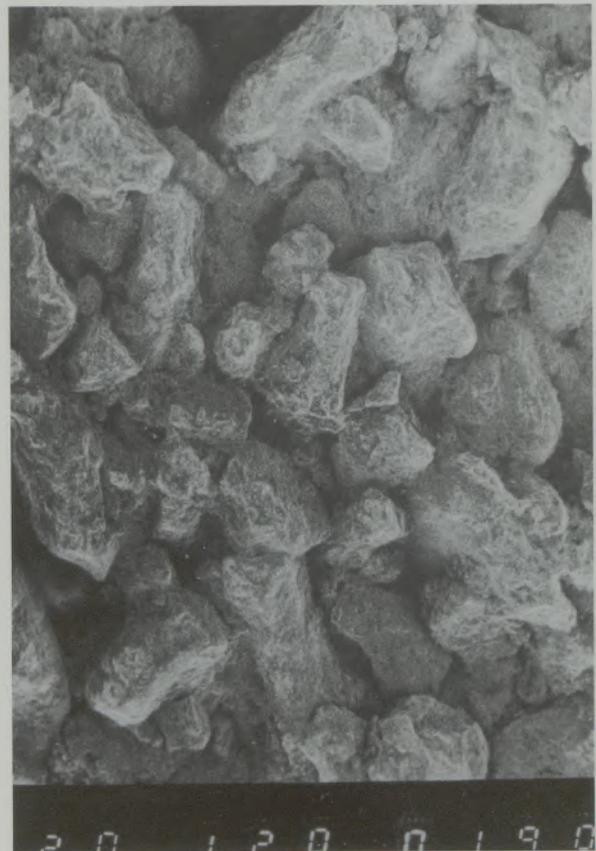
3/4

55X



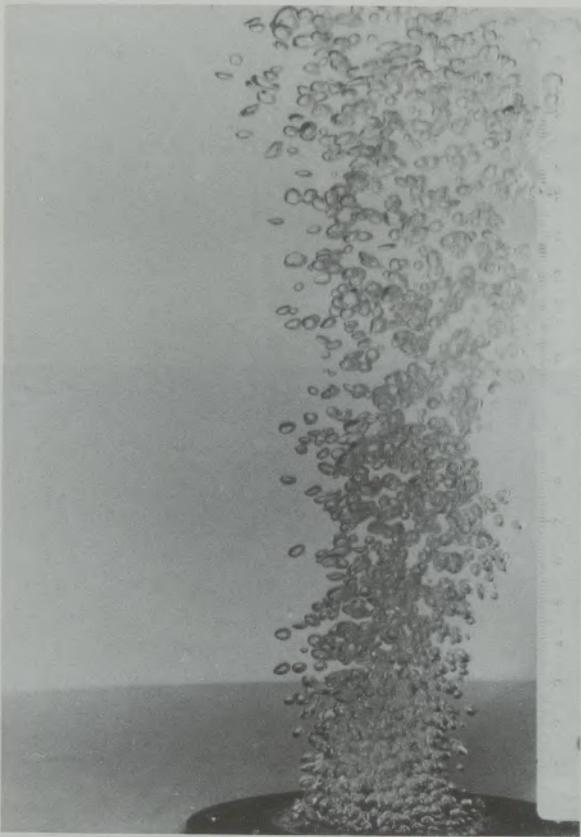
Gefüge des Spülsteines 3

3/5

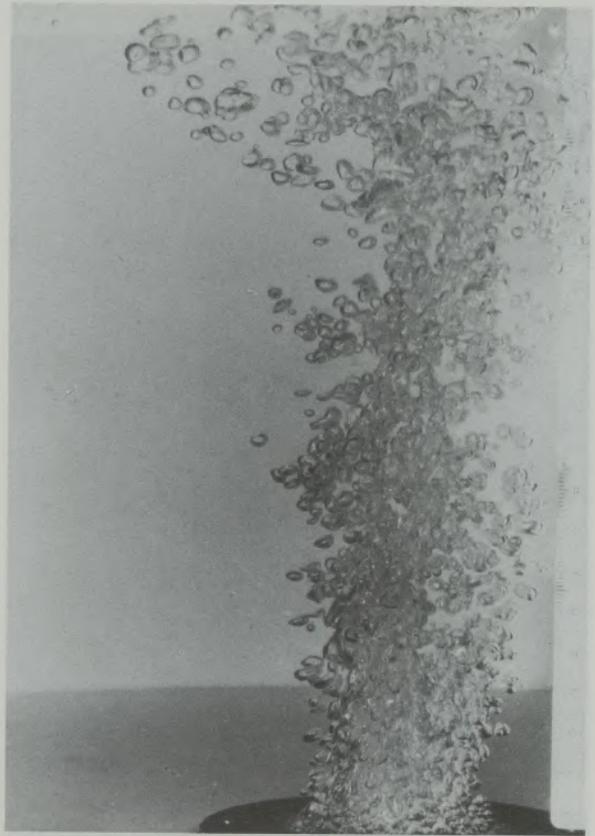


Gefüge des Spülsteines 3

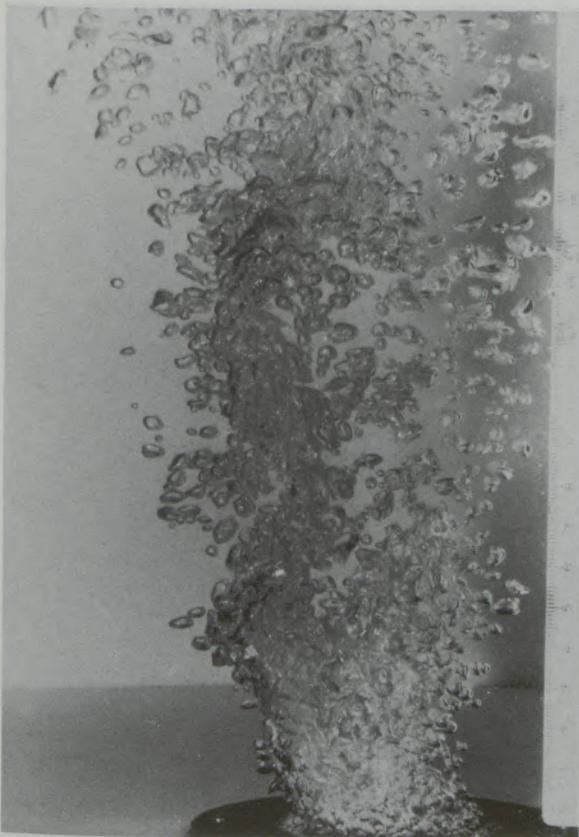
Abb. 3 BILDTEIL A



Blasenstadium I



Blasenstadium II



Blasenstadium III



Blasenstadium IV

4/1

6X

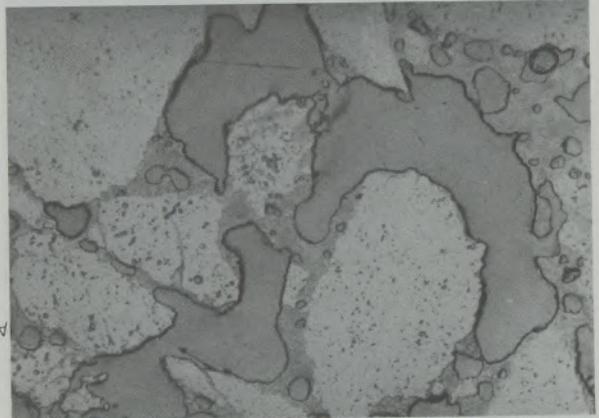


Gefüge des Spülsteines 4

Abb. 4 BILDTEIL A

4/2

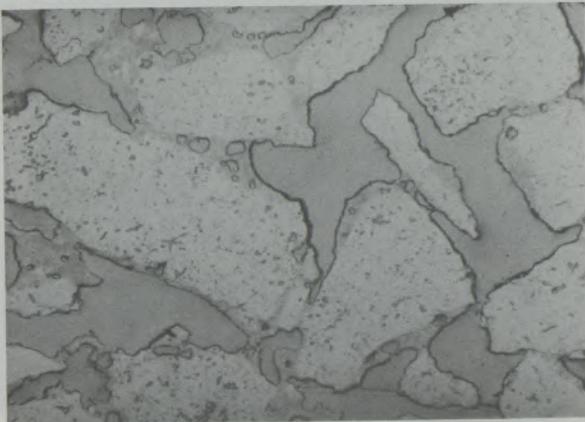
55X



Gefüge des Spülsteines 4

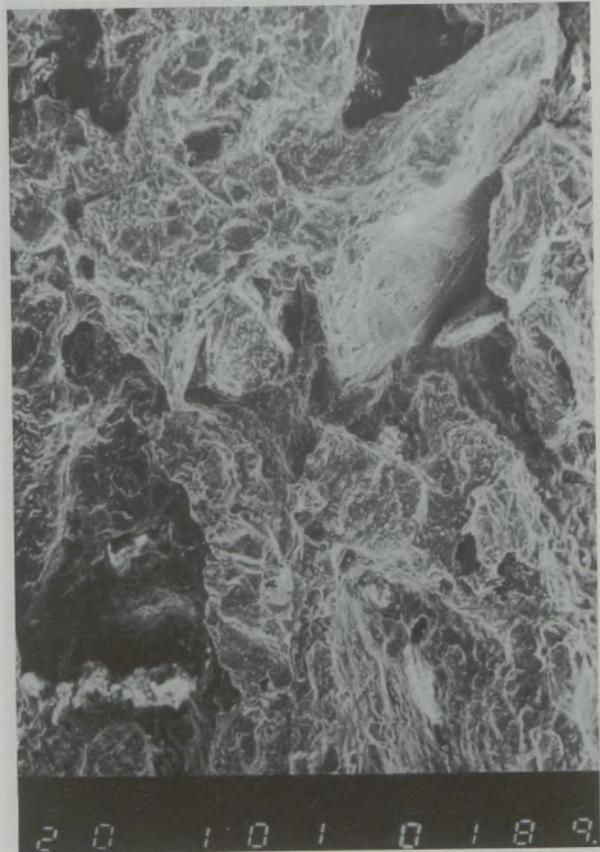
4/3

55X



Gefüge des Spülsteines 4

4/5



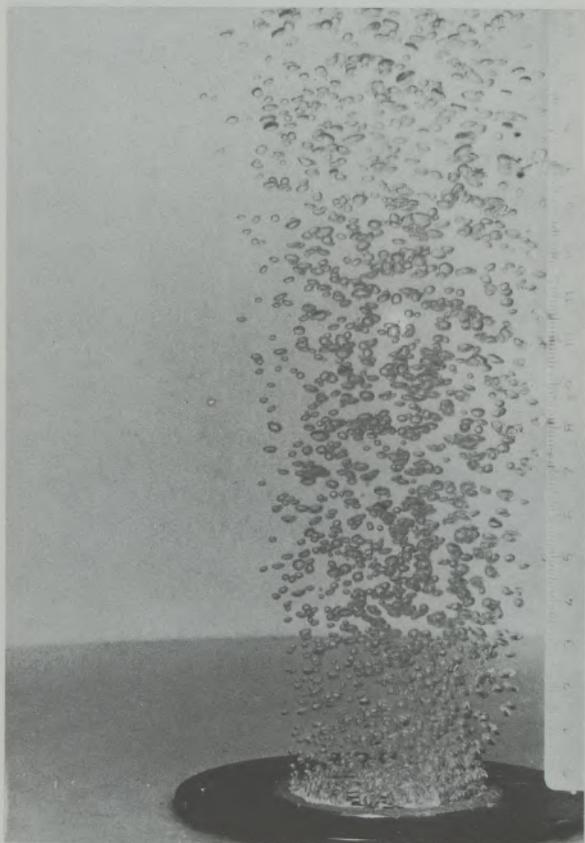
Gefüge des Spülsteines 4

4/4

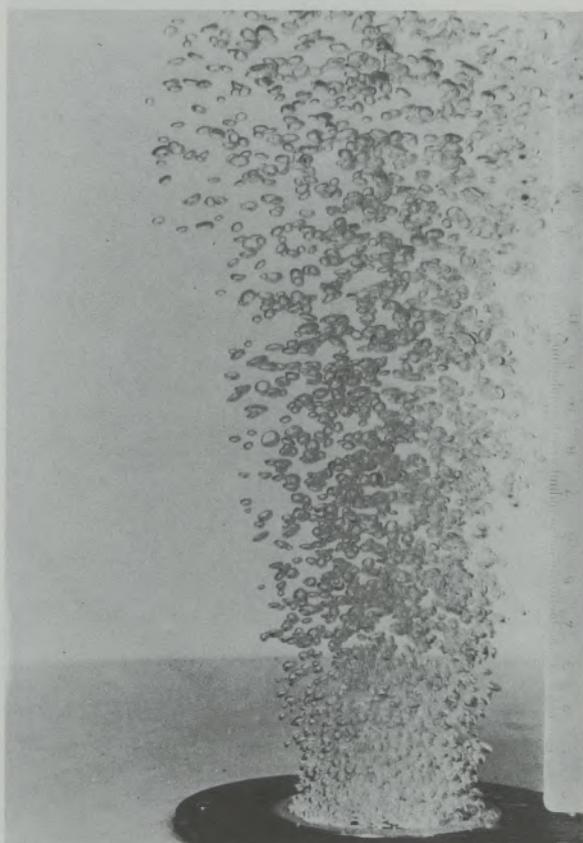
55X



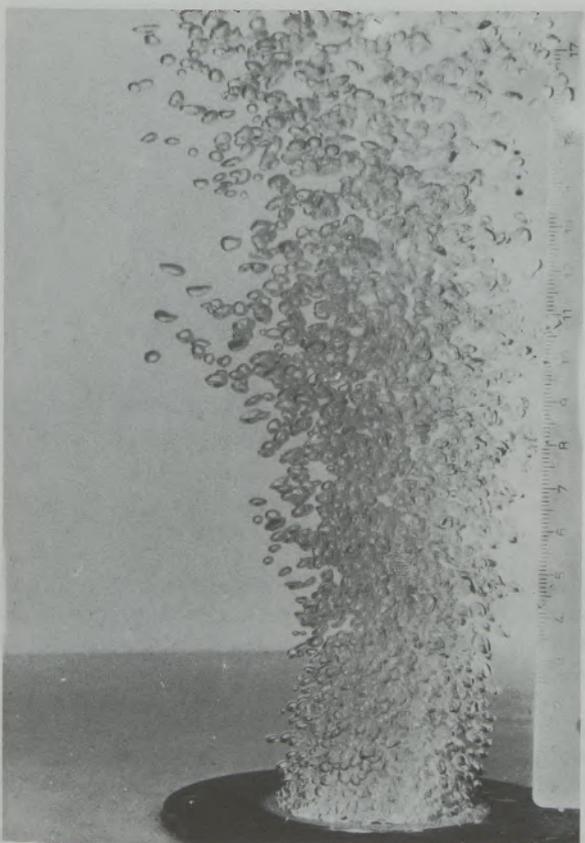
Gefüge des Spülsteines 4



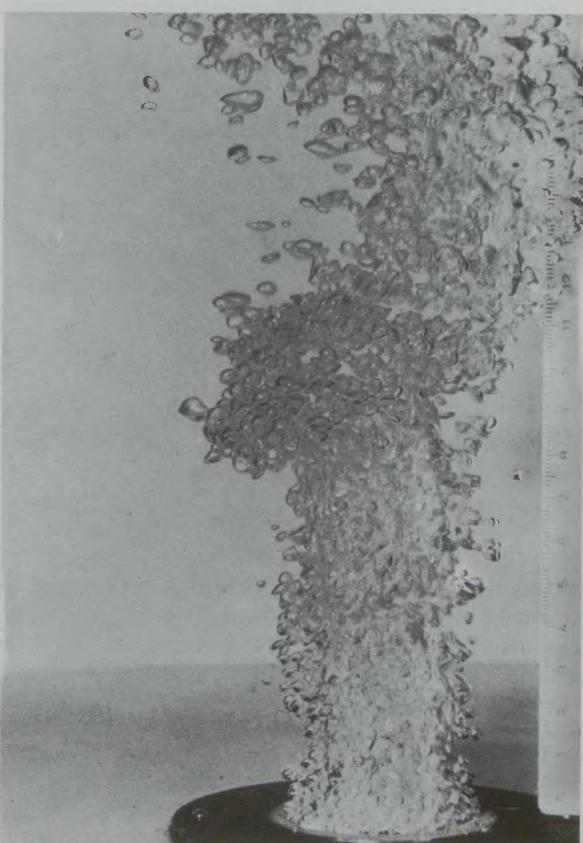
Blasenstadium I



Blasenstadium II



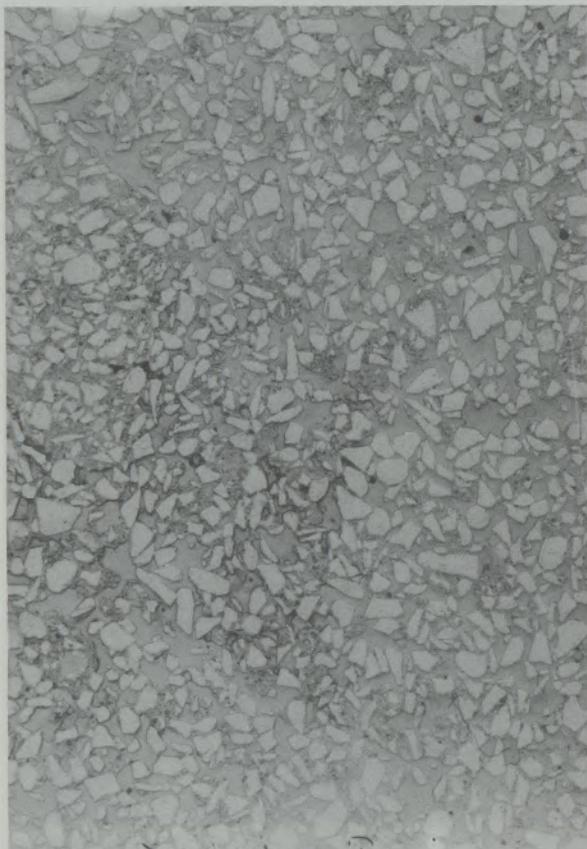
Blasenstadium III



Blasenstadium IV

5/1

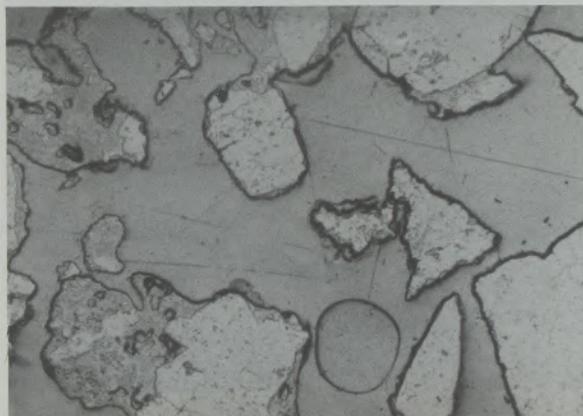
6×



Gefüge des Spülsteines 5

5/2

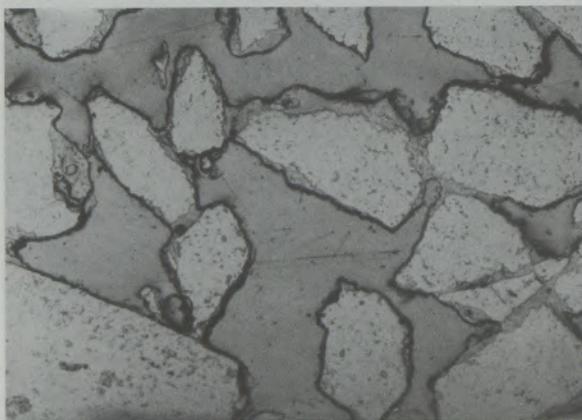
55×



Gefüge des Spülsteines 5

5/3

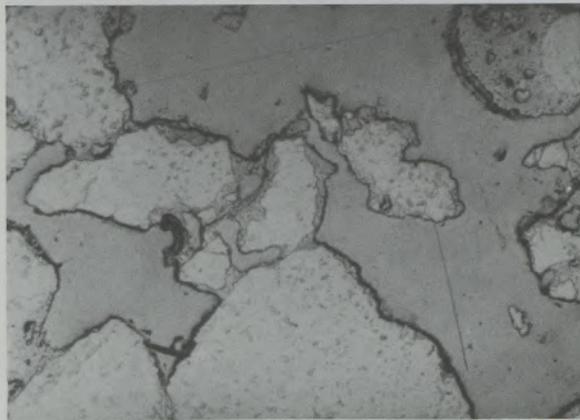
55×



Gefüge des Spülsteines 5

5/4

55×



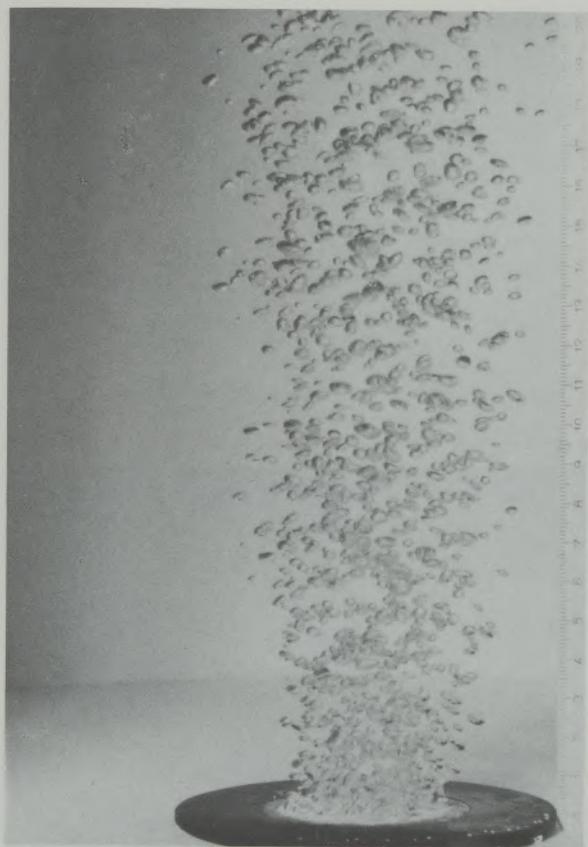
Gefüge des Spülsteines 5

Abb. 5 BILDTEIL A

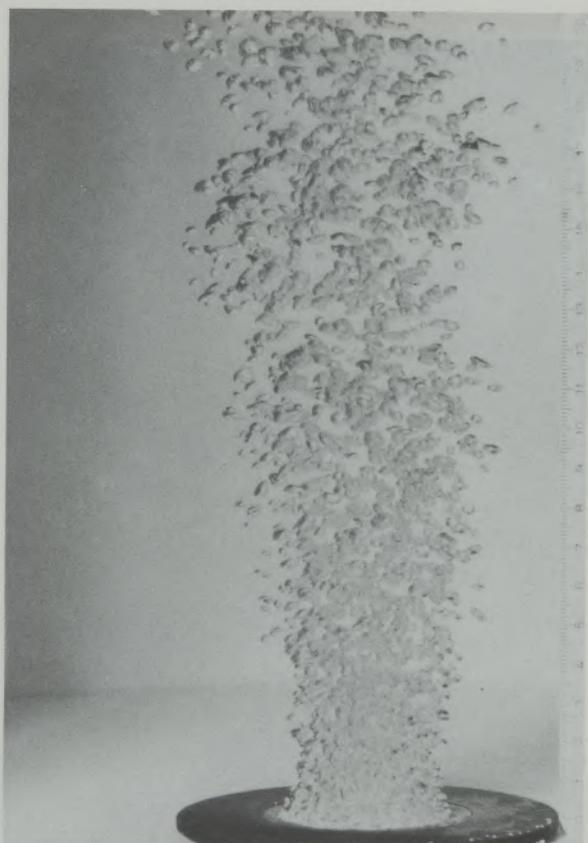
Wesentliche Grundvoraussetzung für die Übertragbarkeit der im Wassermmodell gewonnenen Erkenntnisse über die Blasenbildung an Spülsteinen ist die Ähnlichkeit der Benetzungsverhältnisse. In benetzenden Systemen ist für den Blasendurchmesser der Öffnungsdurchmesser (Porendurchmesser) als Grenzfall maßgeblich, während in nichtbenetzenden Systemen der Öffnungsabstand (Porenabstand) für die Blasengröße als charakteristisch anzusehen ist. Um im Modell nichtbenetzende Verhältnisse zu schaffen,

wurden die Spülsteinproben vor dem Einbau mit einem Paraffin-Petroleum-Gemisch getränkt, so daß ein entsprechend großer Kontaktwinkel herbeigeführt werden konnte.

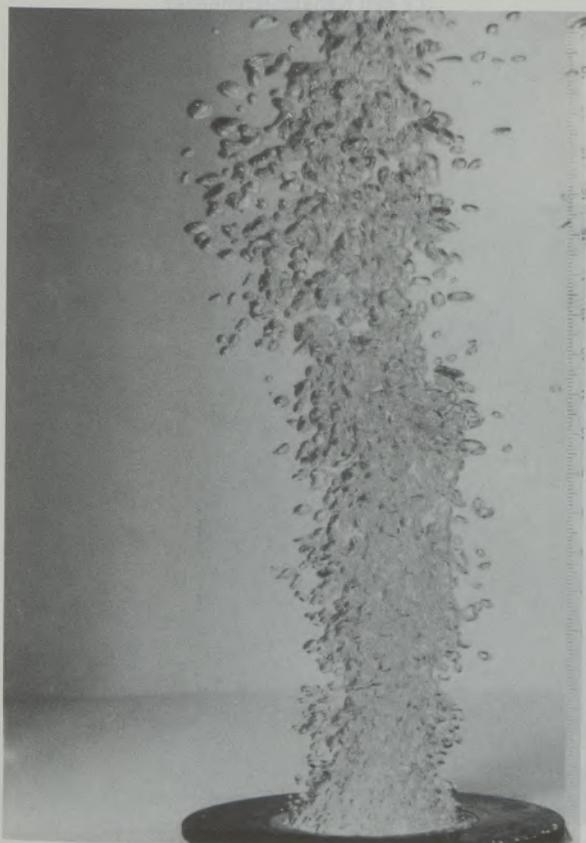
Als hauptsächliche Meßgrößen wurden bei diesem Modellexperiment die kritische Gasströmungsmenge  $Q_K$  der Probe – das ist die Menge, bei der sich die ersten Blasenpakete, mit etwa dem fünffachen Blasendurchmesser, ablösen – und der mittlere Blasendurchmesser  $\bar{D}_B$ , bei einer Gas-



Blasenstadium I



Blasenstadium II



Blasenstadium III

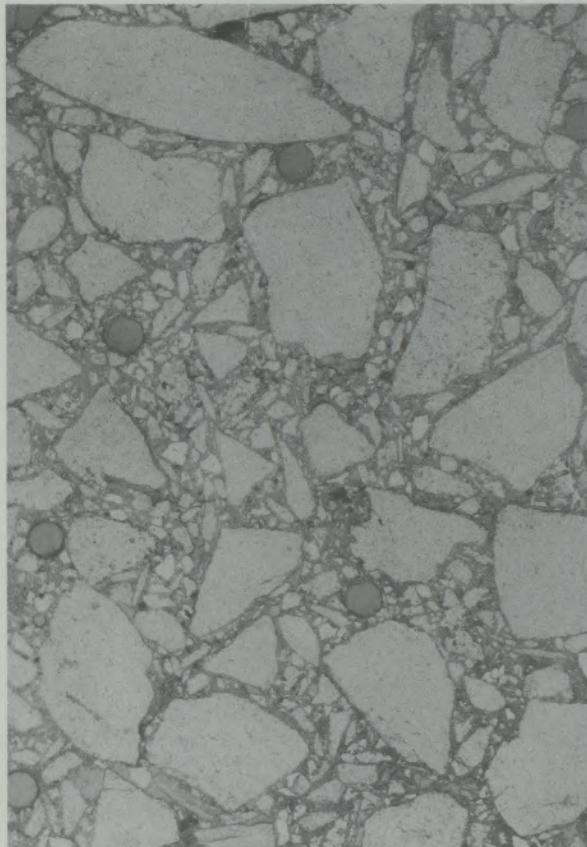


Blasenstadium IV

mit  
so-  
er-  
  
em  
gs-  
der  
inf-  
der  
as-

6/1

6X

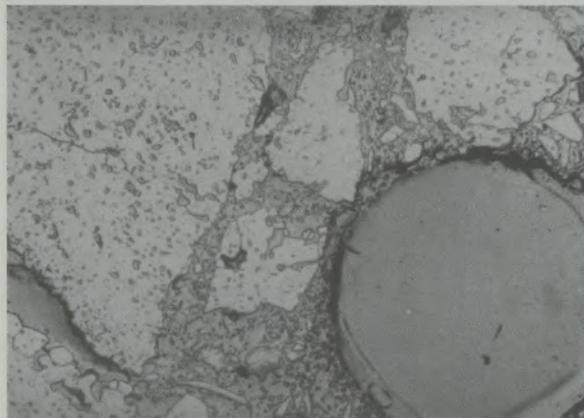


Gefüge des Spülsteines 6 mit gerichteter Porosität von 0,7 mm Kanaldurchmesser

Abb. 6 BILDTEIL A

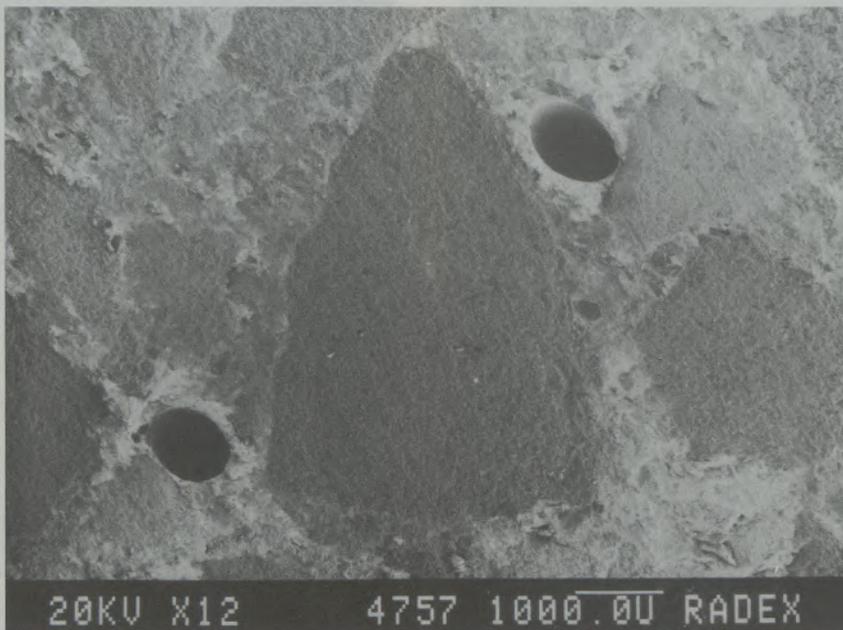
6/2

55X

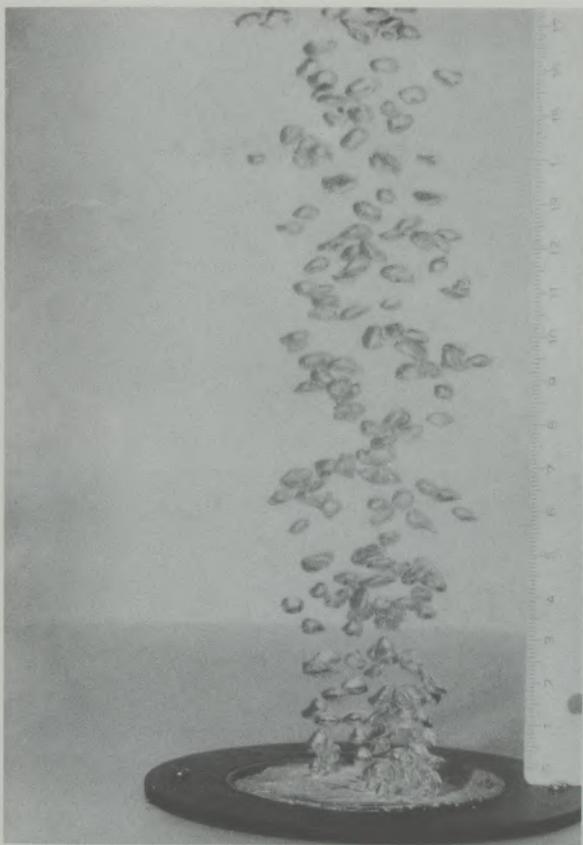


Gefüge des Spülsteines 6 mit gerichteter Porosität von 0,7 mm Kanaldurchmesser

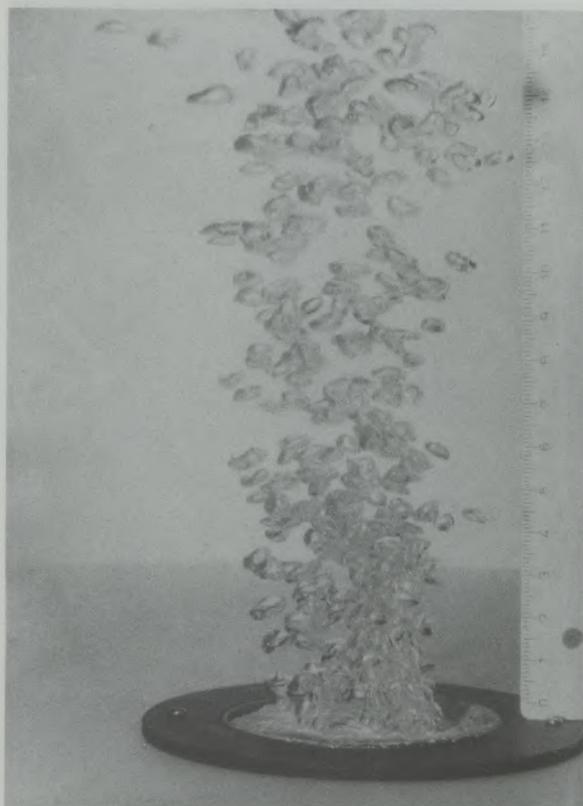
6/3



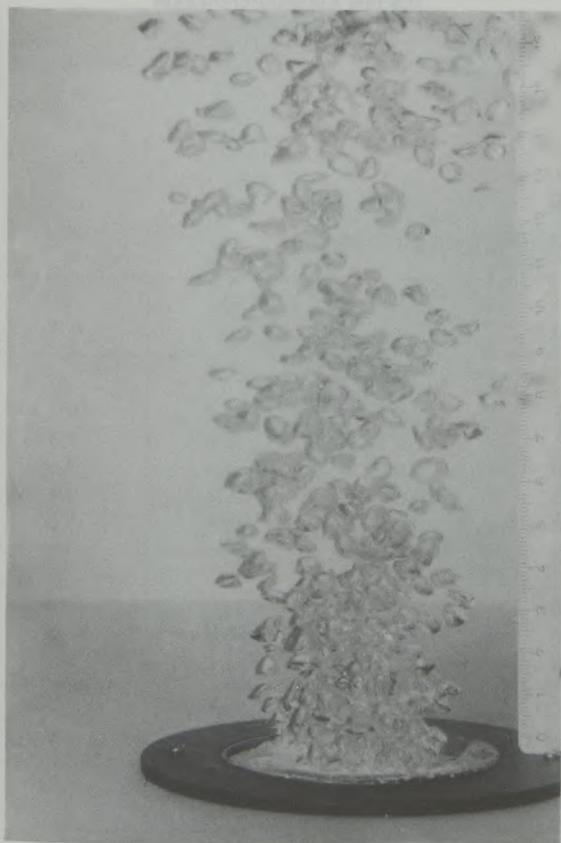
Gefüge des Spülsteines 6 mit gerichteter Porosität von 0,7 mm Kanaldurchmesser



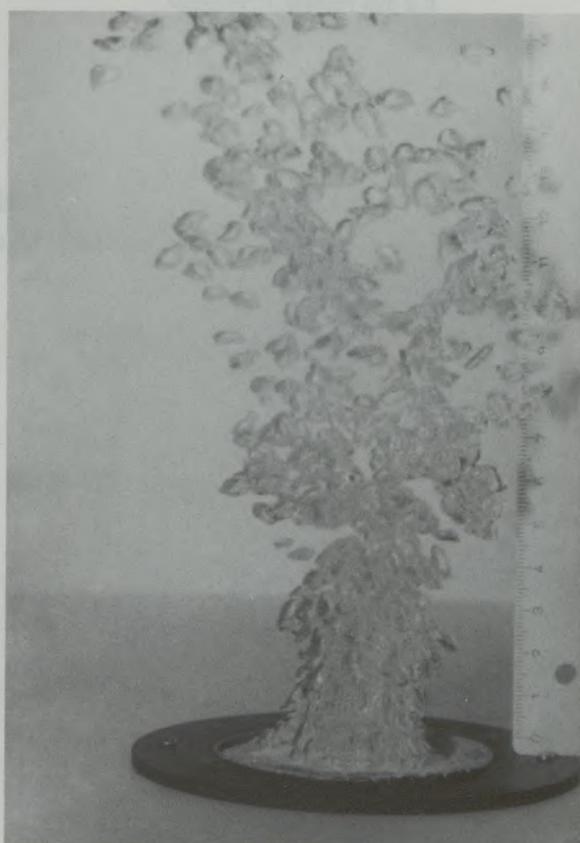
Blasenstadium I



Blasenstadium II



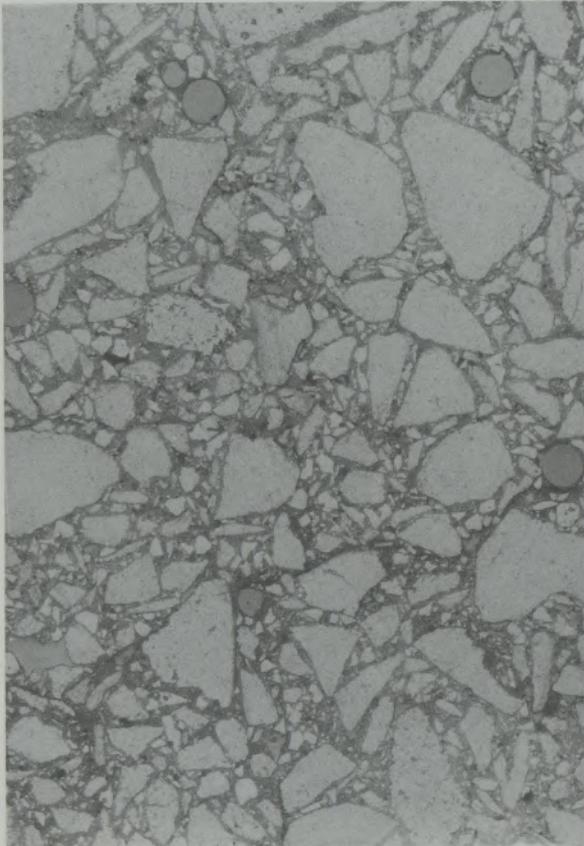
Blasenstadium III



Blasenstadium IV

7/1

6X

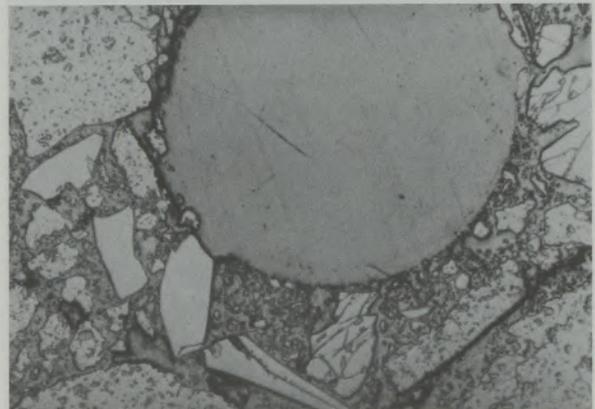


Gefüge des Spülsteines 7 mit gerichteter Porosität von 0,9 mm Kanaldurchmesser

Abb. 7 BILDTEIL A

7/2

55X

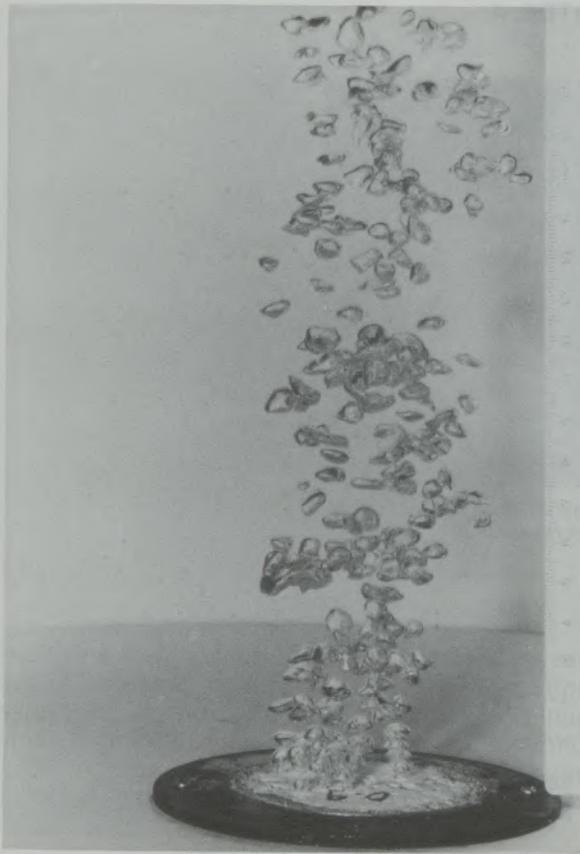


Gefüge des Spülsteines 7 mit gerichteter Porosität von 0,9 mm Kanaldurchmesser

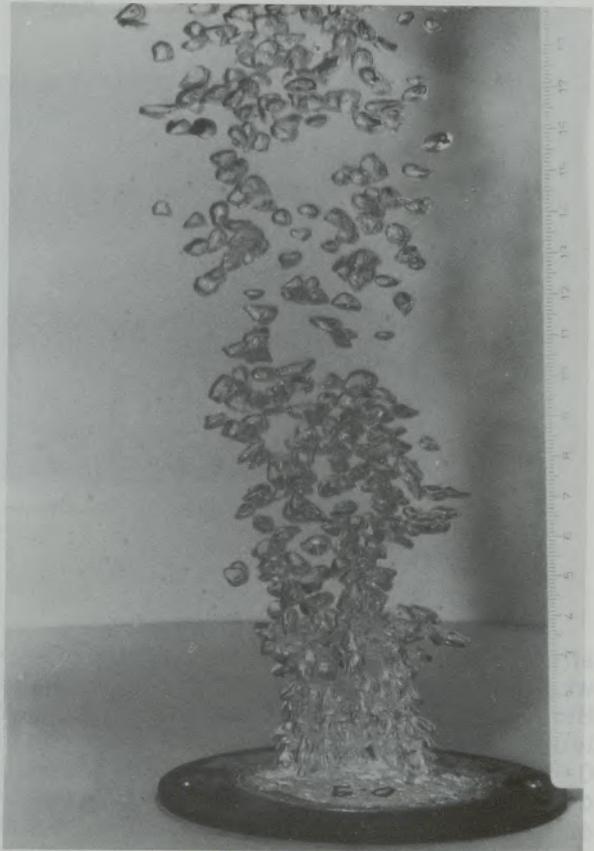
Tabelle 5

Kenngrößen der Modelluntersuchung von Spülsteinen

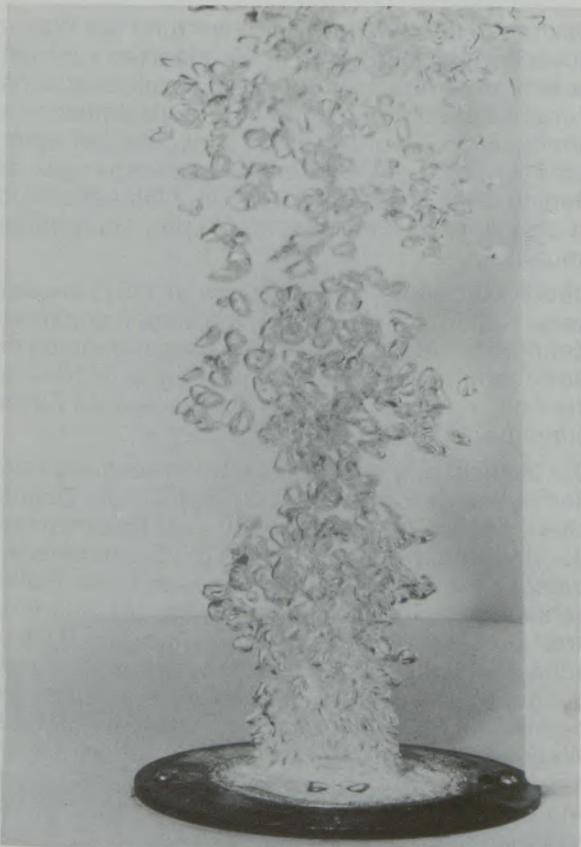
Nr.	Steinbezeichnung	$\bar{D}_B$ $10^{-3}$ (m)	$\sigma_F$ $10^4$ (m <sup>-2</sup> )	$\bar{Q}_{KP}$ $10^{-6}$ (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$Z_I$ (-)	$Z_{II}$ (-)
Steine mit erhöhter Porosität						
1		4,0	19,7	0,5	40,2	18,4
2		3,2	12,4	1,28	2,0	1,41
3		4,0	10,9	1,51	4,4	2,05
4		3,2	20,3	0,36	25,4	18,4
5		3,4	11,8	0,89	5,6	3,60
Steine mit gerichteter Porosität						
6	Kapillarstein 0,7	5,4	7,6	0,53	160	40,2
7	Kapillarstein 0,9	6,0	6,6	0,75	136	27,5
8	Kapillarstein 1,0	6,6	2,6	3,1	12,8	2,12
Nr.	Steinbezeichnung	$\bar{D}_B$ $10^{-3}$ (m)	$\sigma_L$ $10^2$ (m <sup>-1</sup> )	$\bar{Q}_{KP}$ $10^{-6}$ (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$Z_I$ (-)	$Z_{II}$ (-)
Spaltspüler						
9	Spaltspüler S	5,6	1,6	1,45	25,7	6,0
10	Spaltspüler R	6,4	1,6	1,26	66,3	11,9



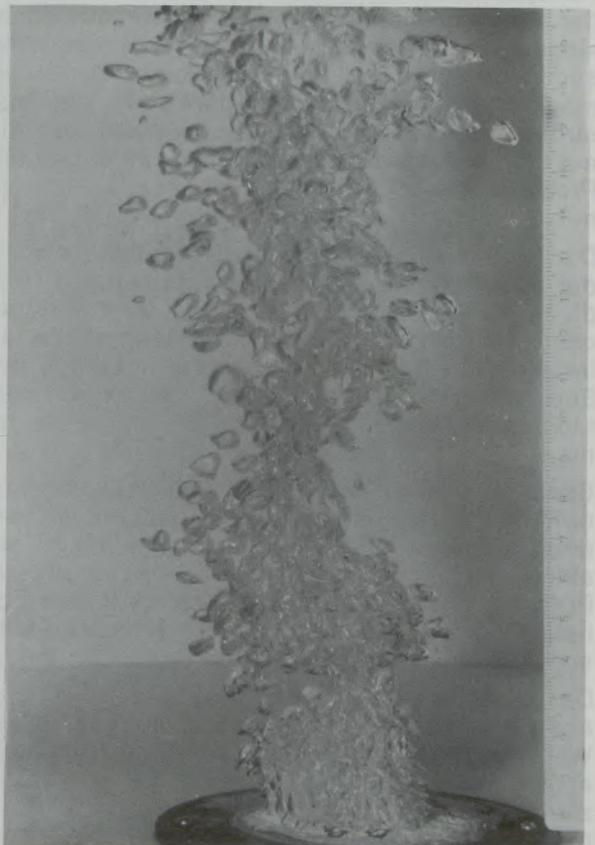
Blasenstadium I



Blasenstadium II



Blasenstadium III

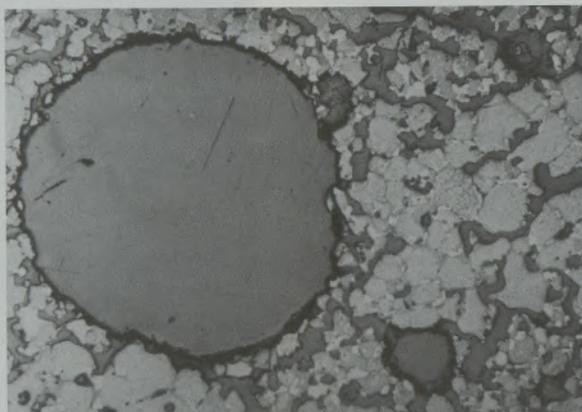


Blasenstadium IV

Abb. 8 BILDTEIL A

8/1

40X



Gefüge des Spülsteines 8 mit gerichteter Porosität von 1 mm Kanaldurchmesser

strömungsmenge von  $0,95 Q_K$ , ermittelt. Ferner wird aus der Blasendichte entlang der äußeren Berandung, unter Annahme einer hexagonal dichten Anordnung der Blasen – für den Zustand bei  $0,95 \bar{Q}_K$  –, der Momentanwert der Flächendichte der aus den Spülsteinen austretenden Blasen bestimmt. Dieser Wert ist der Flächendichte der aktiven Öffnungen des  $\delta_F$ -Spülsteines gleichzusetzen.

Für Spaltspüler wird dementsprechend die Anzahl der aktiven Öffnungen, bezogen auf die Spaltlänge  $\delta_L$ , ermittelt. Um einen Vergleich der Wirksamkeit unterschiedlicher Spülsteinformen zu ermöglichen, wird als charakteristisch für die Gasströmungsmenge des Übergangsbereiches die auf die Gesamtanzahl der aktiven Öffnungen der Probe bezogene kritische Gasmenge  $Q_{KP}$  errechnet.

Die Ergebnisse der Modelluntersuchung sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Steine mit erhöhter Porosität und entsprechend hohem  $\delta_F$  die geringsten Blasengrößen, allerdings mit verminderter kritischer Menge pro Einzelöffnung, bewirken. Unter den getroffenen Modellannahmen erweist sich der Stein 2 als optimal.

Spaltspüler bzw. Randspüler weisen zwar einen erhöhten Gasblasendurchmesser, aber auch eine entsprechend erhöhte kritische Gasmenge pro aktiver Einzelöffnung auf. Steine mit gerichteter Porosität kennzeichnen sich im allgemeinen durch hohen Blasendurchmesser und verminderte kritische Gasmenge der einzelnen aktiven Öffnungen. Der sehr hohe  $\bar{Q}_{KP}$ -Wert der Probe 8 erklärt sich aus der geringen Dichte der aktiven Öffnungen. Während bei enger Nachbarschaft der Öffnungen auch nebeneinander entstehende Blasen koaleszieren können, tritt ab einem bestimmten Abstand nur noch Koaleszenz hintereinander entstehender Blasen ein, sodaß der Übergangszustand erst

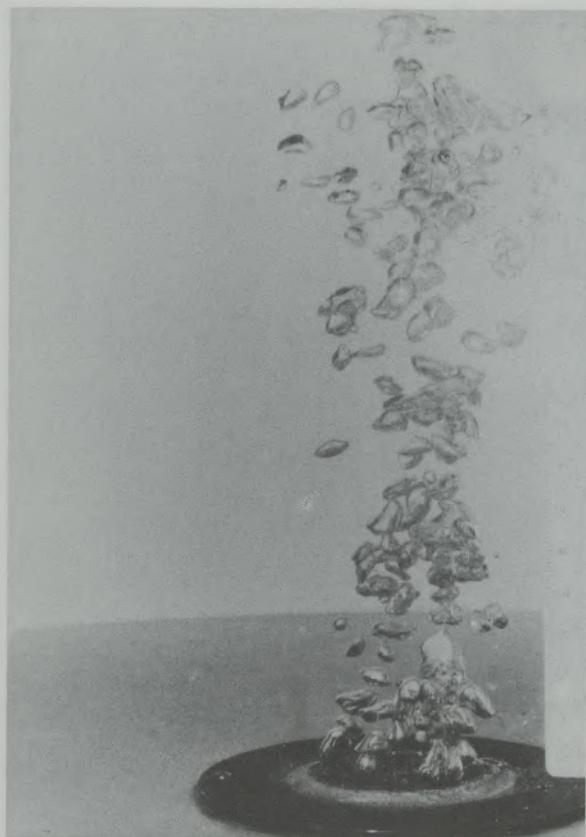
bei erhöhtem Gasdurchsatz eintreten kann. Es sei angemerkt, daß in diesem Sachverhalt ein Ansatzpunkt für die Optimierung der Dichte der aktiven Öffnungen in der Austrittsebene von Spülsteinen gegeben ist.

#### 4. Ähnlichkeitstheoretische Betrachtung

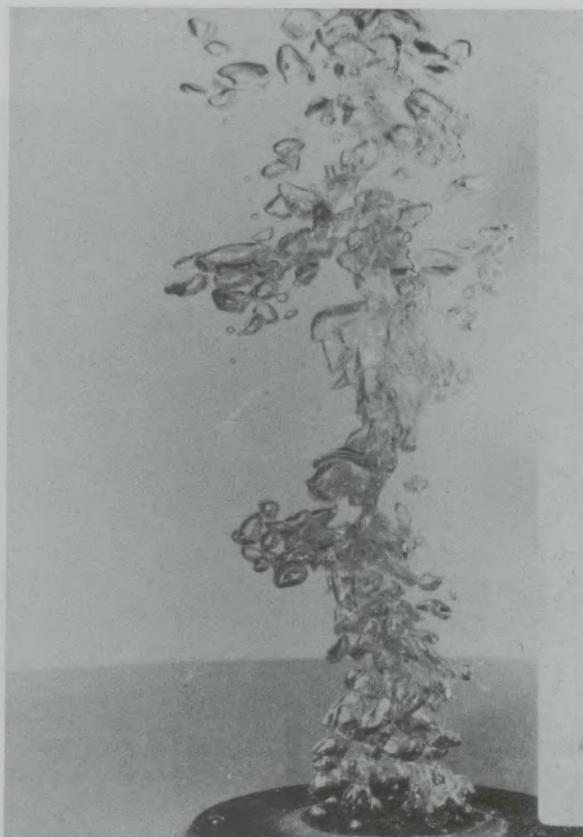
Um neben der qualitativen Bewertung der Blasenbildung an einzelnen Spülsteinarten auch eine quantitative Abschätzung der charakteristischen Parameter der Spülsteine in Metallschmelzen zu ermöglichen, wurde eine Ähnlichkeitstheoretische Analyse des Blasenbildungsvorganges am Beginn des Überganges von Einzelblasenbereich in den Bereich des geschlossenen Gasstrahles angestellt.

Dabei wurde das von Pawlowski (27) angegebene Kalkül zur Ableitung von dimensionslosen Kenngrößen angewendet. Als Ausgangspunkt der Betrachtung wurden Ergebnisse einer Modellstudie über das Blasenbildungsverhalten an Einzelöffnungen (25), (28) herangezogen.

Die Ähnlichkeitstheoretische Untersuchung zeigt, daß neben den Zielgrößen  $\bar{D}_B$  und  $\bar{Q}_{KP}$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma$  als Bestimmende der Haftkraft der Blasen sowie die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Gas und die Fallbeschleunigung  $g$  als Bestimmende der Auftriebskraft problemrelevante Größen sind. Die dynamische Viskosität hat im untersuchten Blasenbildungsbereich auf die Zielgrößen nur einen vernachlässigbaren Einfluß. Dies zeigen Versuche an Wasser-Glyzerin-Gemischen, bei denen die Zähigkeit im Bereich einer Zehnerpotenz variiert wurde. Dies bestätigen auch die Ergebnisse von Modellstudien über die Blasenbildung an Einzelöffnungen (29).



Blasenstadium II

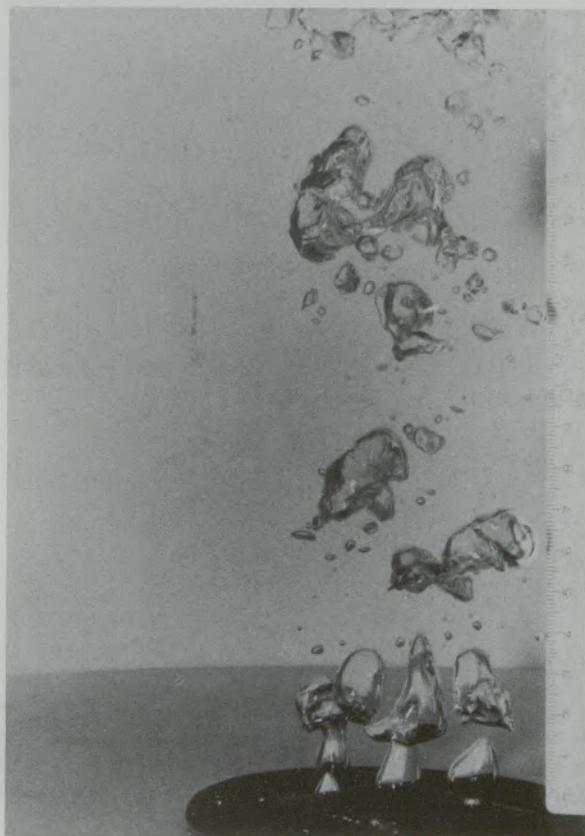


Blasenstadium III

Abb. 9 BILDTEIL B



Blasenstadium II

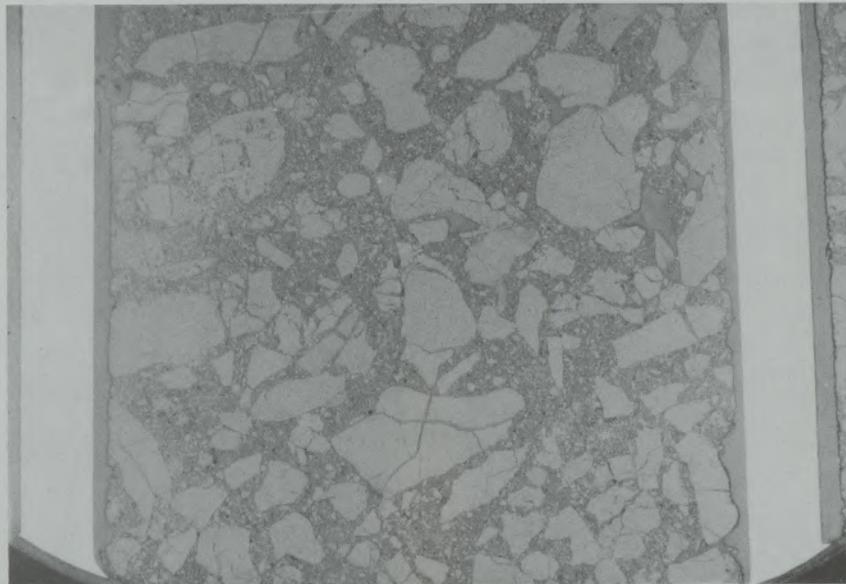


Blasenstadium III

Abb. 10 BILDTEIL A

10/1

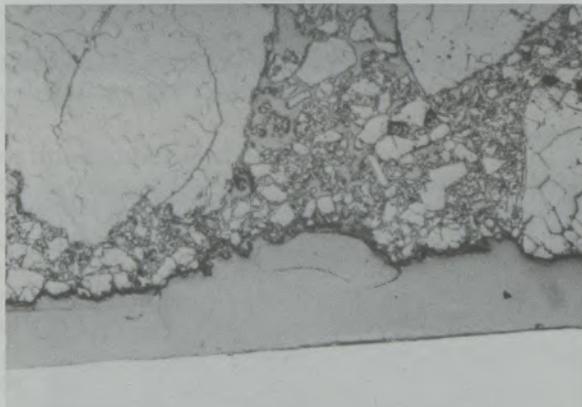
6X



Gefüge eines Spaltspülers

10/2

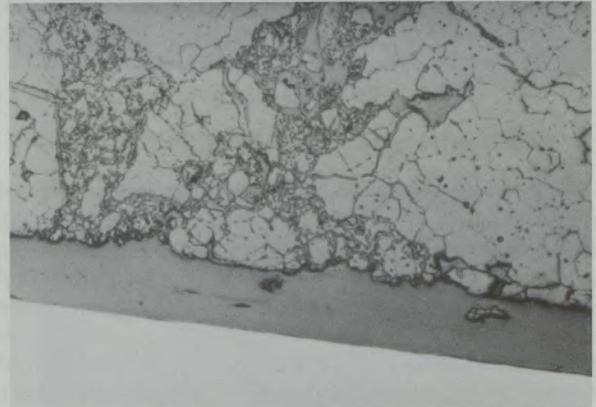
55X



Gefüge eines Spaltspülers

10/3

55X



Gefüge eines Spaltspülers

Die Dimensionsmatrix der gegebenen Relevanzliste lautet:

Tabelle 6

Dimensionsmatrix nach (27)

	$\bar{D}_B$	$\bar{Q}_{KP}$	$\Delta_Q$	g	0
L	1	3	-3	1	0
Z	0	-1	0	-2	-2
M	0	0	1	0	1

Wie bereits der Ansatz zeigt, ist ihr Rang drei. Dementsprechend lassen sich nach Durchführung des Gaußschen Algorithmus und nach Bildung der Einheitskernmatrix zwei dimensionslose Kennziffern, nämlich

$$Z_I = g \bar{D}_B^5 / \bar{Q}_{KP}^2 \quad [2]$$

$$\text{und } Z_{II} = \sigma \bar{D}_B^3 / \bar{Q}_{KP}^2 \Delta_Q \quad [3]$$

angeben. Sie sind, bei einem bestimmten Spülsteintyp, gemeinsam mit der Größe  $\sigma_F$  bzw.  $\sigma_L$  als kennzeichnend für den Übergang des Einzelblasenbereiches in den Bereich des geschlossenen Gasstrahles anzusehen.

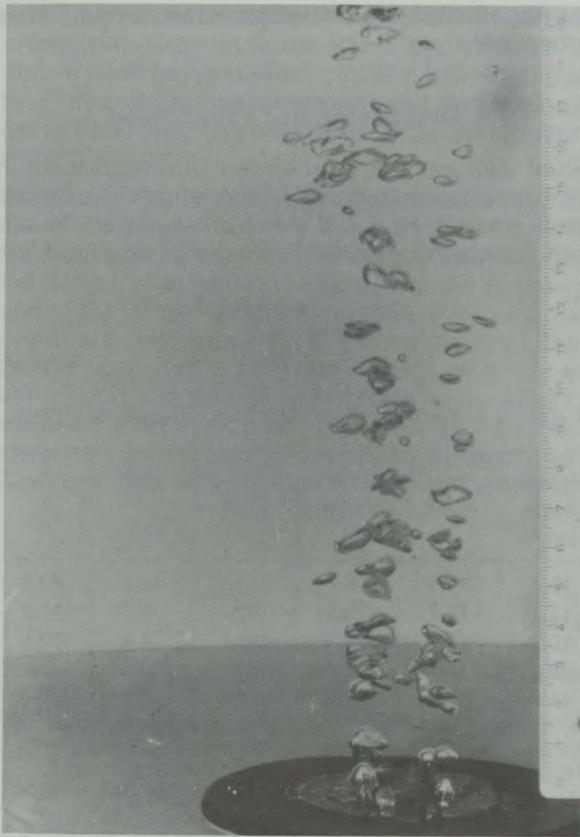
Die aus den Ergebnissen im Wassermodeil errechneten Kennziffern sind für die einzelnen Proben in Tabelle 1 eingetragen.

Unter Einsetzen der Oberflächenspannung und der Dichtedifferenz können die gesuchten Zielgrößen in realen Systemen Metallschmelzen-Spülgas für den jeweiligen Steintyp folgendermaßen berechnet werden:

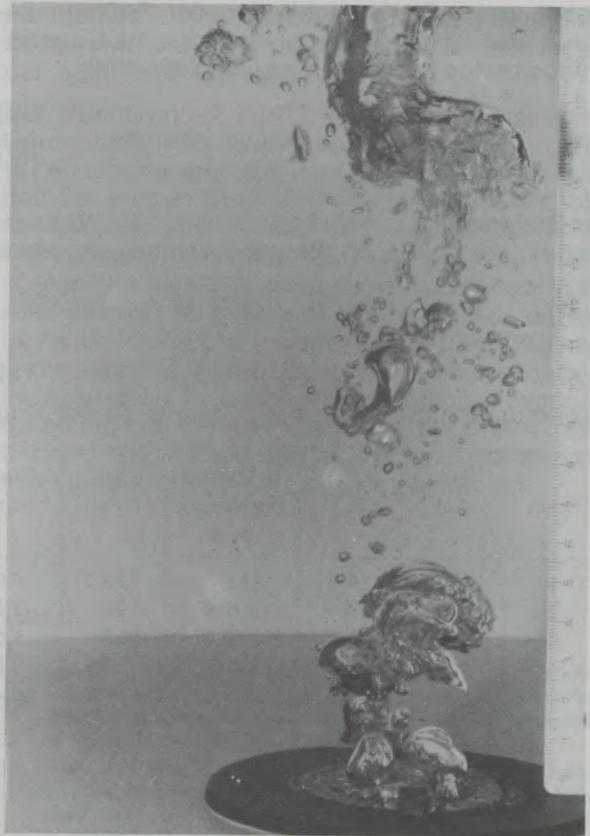
$$\bar{D} = (Z_I \sigma / Z_{II} \Delta_Q g)^{1/2} \quad [4]$$

$$\bar{Q}_{KP} = (Z_I^3 \sigma^5 / Z_{II}^5 \Delta_Q^5 g^3)^{1/4} \quad [5]$$

Abb. 10 BILDTEIL B

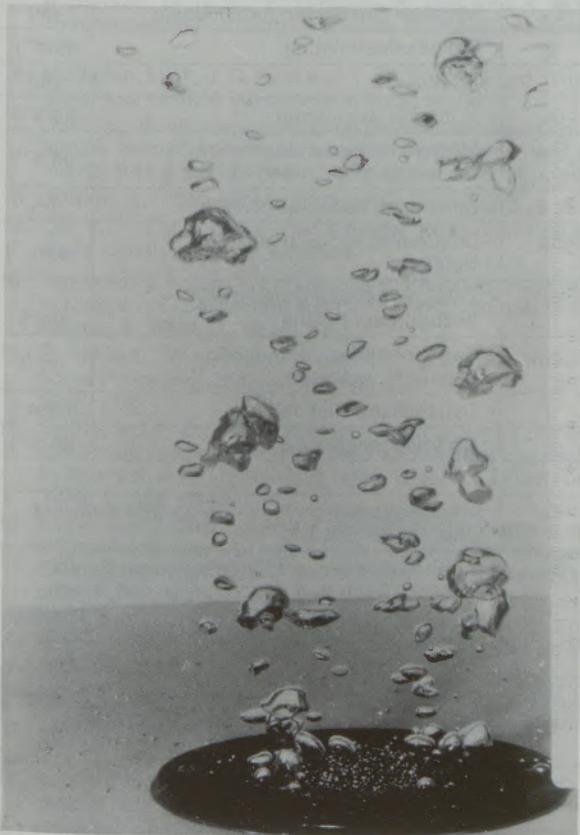


Blasenstadium II

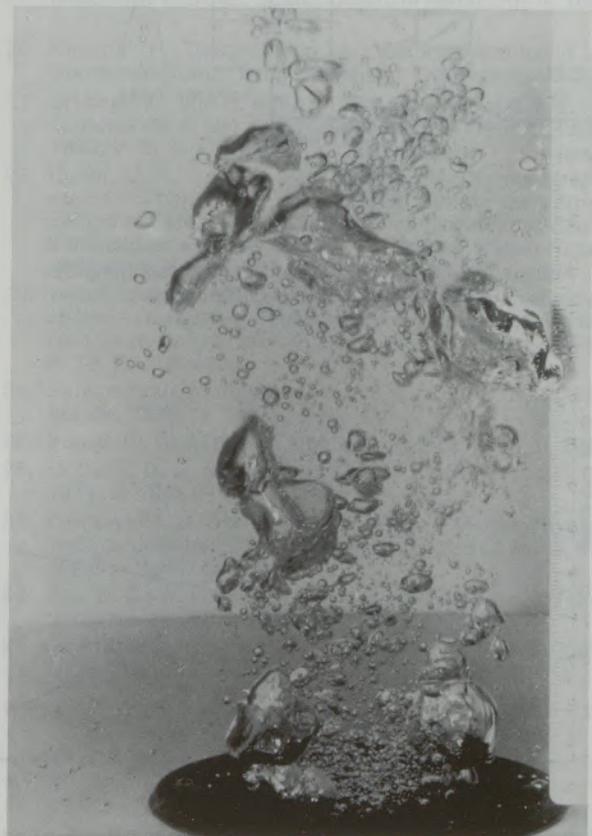


Blasenstadium III

Abb. 11 BILDTEIL B



Blasenstadium II



Blasenstadium III

[3]  
 ööl-  
 als  
 bla-  
 nen

er-  
 Pro-

und  
 grö-  
 gas  
 be-

[4]  
 [5]

wobei, unter Berücksichtigung der Spülsteinfläche A bzw. der Spaltlänge l, die kritische Gasströmungsmenge für einen Einzelspülstein mit

$$Q_K = \bar{Q}_{KP} \sigma_F A \quad [6a]$$

$$Q_K = \bar{Q}_{KP} \sigma_L l \quad [6b]$$

zu berechnen ist.

Bei Stahlschmelzen sind gegenüber dem Wassermodell die mittleren Blasendurchmesser etwa

verdoppelt und die kritischen Gasmengen etwa verdreifacht.

### 5. Diskussion der Ergebnisse

Neben den ins Auge fallenden Unterschieden in der Blasenausbildung der einzelnen Spülsteintypen war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, auch quantitative Kriterien für die Beurteilung von

Tabelle 7

Verknüpfung der relevanten Steindaten der Gruppe A mit den Kenngrößen der Modelluntersuchung

Stein	WA (%)	o. Ps. (%)	mittlerer Porenabst. (mm)	GDL (nPm)	D Blasen (mm)	Blasendichte (cm³)	Vol. (mm³)	Q Krit. (NI/Min.)	P Krit. (bar)	Z <sub>I</sub>	Z <sub>II</sub>
1	10,8	29,0	0,2	129,2	4,0	19,7	33,5	5,7	0,12	40,2	33,5
2	6,7	20,4	1,525	70	3,2	12,4	17,2	15,2	0,76	2,0	17,2
3	12,2	30,6	1,505	223	4,0	10,9	33,5	15,7	0,21	4,4	33,5
4	11,8	29,4	0,875	120,5	3,2	20,3	17,2	7,0	0,14	25,4	17,2
5	15,6	34,8	1,00	661,3	3,4	11,8	29,6	10,1	1,3	5,6	29,6

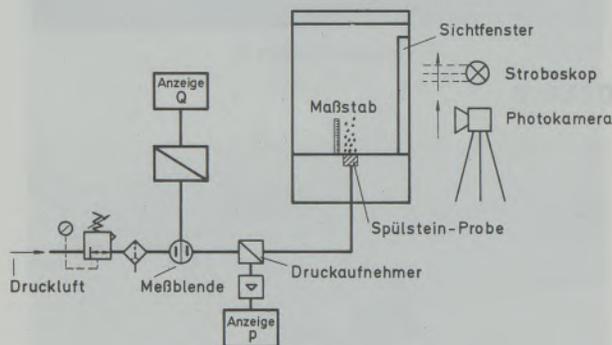


Abb. 12

Aufbau des Wassermodells für die Untersuchung der Gasblasenausbildung von Spülsteinen

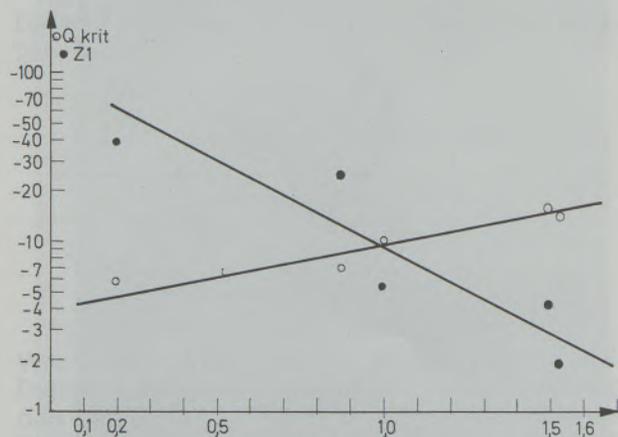


Abb. 13

Zusammenhang zwischen den mittleren Porenabständen und der krit. Gasmenge bzw. ZI

Tabelle 8

Formelzeichen und Dimensionen

A	Steinfläche	(m²)
$\bar{D}_B$	Mittlerer Gasblasendurchmesser	(m)
g	Fallbeschleunigung	(ms <sup>-2</sup> )
l	Spaltlänge	(m)
Q <sub>K</sub>	Kritische Gasmenge	(m³s <sup>-1</sup> )
$\bar{Q}_{KP}$	Mittlere kritische Gasmenge der aktiven Öffnungen	(m³s <sup>-1</sup> )
Z <sub>I</sub> , Z <sub>II</sub>	Dimensionslose Kennziffern	(-)
$\Delta p$	Dichtedifferenz Schmelze - Spülgas	(kg m <sup>-3</sup> )
$\sigma_F$	Zahl der aktiven Öffnungen, bezogen auf Fläche	(m <sup>-2</sup> )
$\sigma_L$	Zahl der aktiven Öffnungen, bezogen auf Länge	(m <sup>-1</sup> )
$\eta$	Dynamische Viskosität	(Nsm <sup>-2</sup> )
$\sigma$	Oberflächenspannung	(N m <sup>-1</sup> )

K <sub>F</sub>	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient einer Blase (cm.s <sup>-1</sup> )
d <sub>32</sub>	Sauterdurchmesser: Hypothetischer Durchmesser, durch den das Volumen des Blasen-schwarms mit dessen Oberfläche ins Verhältnis gesetzt wird (cm); für Stahlschmelzen gilt: d <sub>32</sub> 0,5 bis 1 cm
H <sub>0</sub>	Höhe der nicht begasten Flüssigkeit (cm)
B	Durchmesser des blasenführenden Flüssigkeitsvolumens (cm)
W <sub>L</sub>	Gasleerrohr-Geschwindigkeit (cm.s <sup>-1</sup> ): Geschwindigkeit des Gases, die sich in dem jeweiligen Gefäß einstellt, wenn dieses keine Flüssigkeit hält

Spülsteinen in bezug auf das Blasenverhalten zu erarbeiten. Dies ist durch Korrelation der im Modellversuch gemessenen und ähnlichkeitstheoretisch abgeleiteten Kenngrößen mit den Steinprüfdaten bzw. den optisch gemessenen Gefügekennwerten möglich.

Beim Steintyp A sind zwar die Wasseraufnahme, die offene Porosität und die Gasdurchlässigkeit für die durchgesetzten Gasmengen repräsentativ, sie geben aber keinen Hinweis auf die Blasenbildung. Da eine Verknüpfung des mikroskopisch ermittelten Grobporenanteils mit den physikalisch bestimmten Porositätswerten nicht möglich war, kann auch von dieser Kenngröße keine Aussage erwartet werden, zumal auch die Unterschiede zwischen den Steinen 2 und 5 relativ gering sind. Die Verknüpfung der gemessenen kritischen Gas-

mengen bzw. den Kennziffern ZI mit den gemessenen mittleren Porenabständen erscheint indes signifikant (Tabelle 7, Abb. 13).

Die Steintypen 2 und 3 mit erhöhten mittleren Porenabständen weisen auch die höchsten kritischen Gasmengen auf; dies ist ein Hinweis darauf, daß bei diesen Steintypen benachbarte Gasblasen unter den gegebenen Bedingungen beim Austritt aus dem Stein koaleszieren, sofern die Porenabstände einen Mindestwert unterschreiten. Während es beim Steintyp B eher zu einer Koaleszenz in vertikaler Richtung kommt, wird beim Steintyp A die geschlossene Blasensäule, insbesondere im kritischen Bereich, offensichtlich bevorzugt durch ein horizontales Zusammenwachsen gebildet. Bei den Steinen der Type C treten offensichtlich beide Koaleszenzfälle gemeinsam auf.

#### Literaturverzeichnis

1. Szekely, J., and N. El-Kaddah: Turbulence and agitation in ladle metallurgical operations.
2. Marchi, G. de, P. Costa and B. Canepa: A simplified way to determine the main flow characteristics in gas injection systems and its application to the generalized model of ladle metallurgy processes.
3. Sano, M., and K. Mori: Circulating flow model in a molten metal bath with special respect to behaviour of bubble swarms and its application to gas injection processes.
4. Oeters, F., H.-C. Drömer and J. Kepura: Model studies on fluid flow and particle behaviour during injection process.
5. Robertson, D. G. C., S. Ohguchi, B. Deo and A. Willis: Theoretical and laboratory studies of injection phenomena.
6. McNallan, M. J., J. O. Park and Y. W. Chang: Fluid dynamics of gas-particle injection into liquid metal.
7. Don You, B., W. Polanschütz and H. Hiebler: Study on the bubble formation and penetration of the melt into the nozzle during the injection of gas with or without powder.
8. Guthrie, R.: Alloy injection practises and mixing.
9. Qu, Y., Y. Liang and L. Liu: A model study of mixing and mass transfer in ladle injection.
10. Tse-Chiang, Hsiao, T. Lehner and B. Kjellberg: Fluid Flow in Ladles - Experimental Results, Scand. Journal of Metallurgy 9, 1980, S. 105-110.
11. Pluschkell, W.: Grundoperationen pfannenmetallurgischer Prozesse, Stahl und Eisen 101, 1981, Nr. 13/14, S. 97-103.
12. Shifrin, V. M., and E. I. Kadinov: Investigating by the cold simulation method the effectiveness of metal degassing by injection with Argon in the ladle, Steel the USSR, Dez. 1975, S. 662-664.
13. Tse-Chiang, Hsiao, and Xu Kwang Di: Discharging and mixing behaviours of gas jets in liquids, Ber. Injection Phenomena in Extraction and Refining, Univ. of Newcastle upon Tyne.
14. Deilmann, W., und E. Klimanek: Erfahrungen bei der Spülgasbehandlung des Stahles in der Pfanne, Radex-Rdsch. 1968, H. 2, S. 127-137.
15. Sperl, H., R. A. Weber und H. E. Wiemer: Betriebsergebnisse mit der Spülbehandlung von Stahl in der Gießpfanne, Stahl und Eisen 96, 1976, Nr. 21, S. 1056-1060.
16. Rentizelas, G., K. W. Lange und D. Papamantellos: Einfluß von Legierungselementen auf die Spülgasung von Stahlschmelzen mit Argon, Arch. Eisenhüttenwesen 48, 1977, S. 261-266.
17. Pluschkell, W., B. Redenz und E. Schürmann: Kinetics of aluminium oxidation during argon injection into liquid steel, Arch. Eisenhüttenwesen 52, 1981, Nr. 3, S. 85-90.
18. Peterkov, E. G., and S. I. Filippov: Principles of supplementary refining of steel by argon injection, Steel in the UdSSR, 1975, 3, S. 152-153.
19. Grip, C. E., B. Tivelius, T. Söhlgren and P. Gossas: Ladle Metallurgy in SSAB, Scand. Journ. of Metallurgy 9, 1980, S. 121-127.
20. Knüppel, H.: Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1983.
21. Grabner, B., und H. Höffgen: Einsatz und Verschleiß von Spülsteinen in der Sekundärmetallurgie. Radex-Rdsch. 1983, H. 3, S. 179-209.
22. Hütter, U., B. Grabner und M. Heinricher: Konverterspülsteine mit gerichteter Porosität. Ein Beitrag zur Verbesserung der Metallurgie und Wirtschaftlichkeit der Sauerstoffaufblasverfahren zur Stahlherstellung. Radex-Rdsch. 1981, H. 3, S. 499-517.
23. Weidner, A., U. Hütter und B. Grabner: Konverterbodenspüler - ein weiterer Schritt zur Perfektion des LD-Verfahrens. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 127, 1982, H. 11, S. 415-420.
24. Satyanaryan, A., R. Kumar and N. R. Kuloor: Chem. Eng. Sci. 24, 1969, S. 749.
25. You, B. D.: Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1983.
26. McCann, D. J., and R. G. H. Prince: Chem. Eng. Sci. 26, 1971, S. 1505.
27. Pawlowski, J.: Die Ähnlichkeitstheorie in der physikalisch-technischen Forschung; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1971.
28. You, B. D., W. Polanschütz und H. Hiebler: Proc. 3rd Scanning Conf. Lulea, 1983.
29. Davidson, J. F., and B. O. G. Schüler: Trans. Inst. Chem. Engrs. 38, 1960, S. 335.

## Die wärmetechnischen Grundlagen der Öfen mit Umwälzheizung

Svatopluk Černoch, Prag

Es ist graphisch der Vergleich der Thermokinetik des Wärmvorganges gleichen Einsatzes mit den frischen Verbrennungsprodukten und der Umwälzheizung mit den Folgen auf die Geschwindigkeit und Gleichmäßigkeit der Einsatzerwärmung veranschaulicht. Im Diagramm Temperatur  $\vartheta$  – Wärmekapazitätsstrom  $\dot{C}$  sind sowohl die elementare als auch die Gesamtwärmebilanz der Umwälzheizung, und zwar für den Arbeitsraum und auch für den ganzen Ofen, einer eingehenden Analyse unterzogen und ausgewertet. Die einzelnen Wärmebilanzglieder sind in ihren Temperaturbereichen und -unterschieden betrachtet. Die Umwälzheizung, auch äußere Rezirkulation genannt, stellt eine Entwertung des Wärmepotentials der Frischgasprodukte dar, mit den damit verbundenen negativen Resultaten für die Leistung und den Brennstoffverbrauch.

Der wichtigste Grund für ihre Anwendung ist die Möglichkeit der sicheren Beherrschung der verschiedensten Verläufe des Wärm- und Abkühlungsvorganges in einem Temperaturfeld des Wärmgases größerer Homogenität und auch schmaleren Temperaturbereiches aufgrund der Anforderungen der Technologie. Die Anwendungsgebiete sind kurz gestreift. Es ist vor allem die Nichtüberschreitung der inneren Spannungen und der Endtemperatur als auch die Anforderungen an den Temperaturverlauf des Vorganges. Die zu diesem Zweck heute noch verwendete Anordnung der Drosselung der Zufuhr von Frischgasen ist wärmetechnisch paradox und insbesondere bei größeren Öfen vollkommen ungeeignet.

### Heat technological Bases of Furnaces with Circulating Heating

A graphic comparison of the thermo-kinetics of the heating process of the equal batch using fresh combustion products and applying circulating heating presenting the consequences on speed and evenness of the heating of the batch is presented. In the diagram, temperature  $\vartheta$ -heat capacity current  $\dot{C}$ , as well the elementary as also the total heat balance of the circulating heating for the operating space and for all the furnace are subjected to an exhaustive analysis and evaluated. The single members of the heat balance are considered in their temperature ranges and differences. Circulating heating – also called external recirculation – resembles a devaluation of the heat potential of the fresh gas products, combined with the

negative results for output and fuel consumption. The most important reason for its application is the possibility of safe control of the most varying conducts of the heating and cooling process within a field of temperature of the heating gas of greater homogeneity and also within a narrower band of temperature following technological requirements. Non-exceeding of inner tensions and of the final temperature and requirements regarding the temperature curve of the process are essential. The reduction of addition of fresh gases used to this end still today is a heat-technological paradoxon and completely inapt for larger furnaces.

### Fondements thermiques des fours chauffés par recirculation

On applique la méthode graphique pour comparer la cinétique thermique du processus de chauffage de charges constantes avec les produits de combustion d'affinage et le chauffage par recirculation, compte tenu des conséquences sur la vitesse et l'uniformité du chauffage des charges. Le diagramme température  $\vartheta$ -flux de capacité calorifique  $\dot{C}$  est utilisé pour une analyse approfondie et le calcul des bilans élémentaires du bilan thermique global du chauffage par recirculation aussi bien pour l'espace de travail que pour l'ensemble du four. Les divers éléments du bilan thermique sont examinés du point de vue de leurs domaines de température et de leurs différences. Le chauffage par recirculation – aussi appelé recirculation extérieure, constitue une dépréciation du potentiel thermique des produits de gaz d'affinage, avec comme conséquences

des résultats négatifs pour le rendement et la consommation de combustible. La principale cause de son utilisation est la possibilité de maîtriser les évolutions les plus variées du processus de chauffage et de refroidissement dans un champ de températures plus homogène du gaz de chauffage et aussi dans un domaine plus étroit de températures en se basant sur les conditions imposées par la technologie. Les domaines d'application sont brièvement indiqués. Il s'agit avant tout de ne pas dépasser les contraintes internes et la température finale et aussi de respecter l'évolution de température imposée au processus. Le système de vannes encore utilisé aujourd'hui à cet effet pour l'apport de gaz d'affinage est un paradoxe sur le plan thermique et il ne convient absolument pas aux fours de grandes dimensions.

Diese Bauart arbeitet heute bei verschiedenen Ofentypen und Technologien. Nähere Kenntnisse ihrer wärmetechnischen Gesetzmäßigkeiten können zu einer noch breiteren Anwendung beitragen. Ihren Einsatz findet man da, wo der Vorgang in einem niedrigeren und engeren Temperaturbereich des Wärmegases, d. i. mit einer herabgesetzten Wärmeflußdichte an die Einsatzoberfläche und ihrer größeren Homogenität verlaufen soll. Dies ist also bei der Technologie, wo man aus den Gründen, die später geschildert werden, das grundlegende wärmetechnische Gesetz des Ofenbaues, d. i. der maximale Temperaturunterschied zwischen Wärmegas und Einsatzoberfläche, nicht ausnutzen darf. Die konstruktive Lösung dieser Anforderung erfolgt mittels Anordnung der Rückführung von einem gewissen Teil des Abgases aus dem Arbeitsraum zu der Vermischung mit den frischen Verbrennungsprodukten (Abb. 2). Dieses Mischgas strömt danach mit gewünschter Temperatur und Mengefluß in den Arbeitsraum ein und erreicht dabei die gewünschte mittlere Temperatur. Auf diese Art ist die Ausbildung unter der Temperatur der frischen Verbrennungsprodukte liegender, beliebiger Kurven sowohl des Aufheizens und Abkühlens als auch des Temperaturverweilens und -ausgleiches möglich. Die Mannigfaltigkeiten der konstruktiven Lösungen für die verschiedensten Technologien und physikalischen Einsatzzeigenschaften, mit der direkten oder indirekten Wärmeübergabe, offenem oder geschlossenem Kreislauf des Wärmegases, Verbrennung außerhalb oder im Arbeitsraum und verschiedenen Beförderungseinrichtungen der rezirkulierten Gase wurden beschrieben (1). Die Umwälzung kann auch nur in einem Teil des Arbeitsraumes zur Anwendung kommen. So z. B. in einem Teil der Vorwärmzone des Tunnelofens, womit sie zur Beherrschung der Aufheizkurve und Erhöhung der Wärmeübergabe

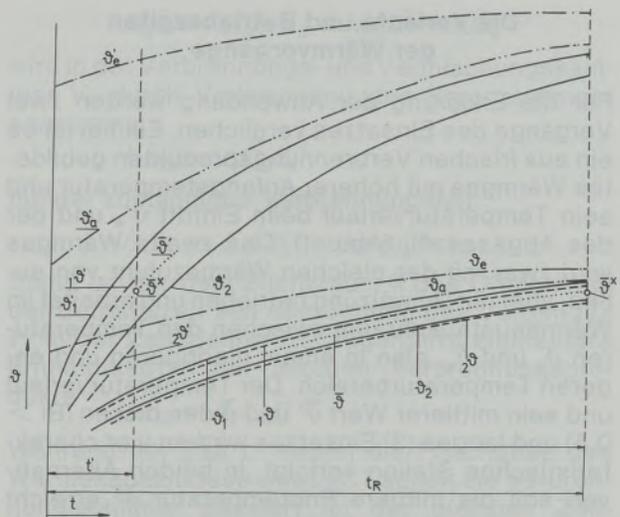


Abb. 1

Verlauf der Geschwindigkeit und Gleichmäßigkeit der zwei Wärmeprozesse auf die gleiche mittlere Endtemperatur  $\vartheta^x$  des dicken ( $Bi > 0,5$ ) und langen Einsatzes mit zwei Wärmegasen mit seinen verschiedenen Temperaturbereichen  $\vartheta'_e - \vartheta'_a > \vartheta_e - \vartheta_a$  und Durchgangsströmen. Es sind die größten Temperaturunterschiede der Oberflächentemperaturen  $\vartheta'_1 - \vartheta'_2$  und  $\vartheta_1 - \vartheta_2$  wie auch die niedrigsten im Körper  $\vartheta'_2 - \vartheta'_1$  und  $\vartheta_2 - \vartheta_1$  eingezeichnet

durch Strömung oder im Bereich über den Brennern des Schachtofens zum Kalkbrennen für Verhinderung des Abschmelzens des Einsatzes dient. Es werden mit dieser Heizung sowohl die Durchlauf- als auch satzweise arbeitenden Kammeröfen während ihrer ganzen Arbeitsperiode oder auch nur in einem Teil, wie z. B. bei der Ausgleichsperiode, betrieben. Die Vorgänge verlaufen entweder ohne oder mit dem Stoffaustausch zwischen Einsatz und Wärmegas, sodaß man dabei auch die Ausnutzung der chemischen Energie von Wärmegas steuern kann.

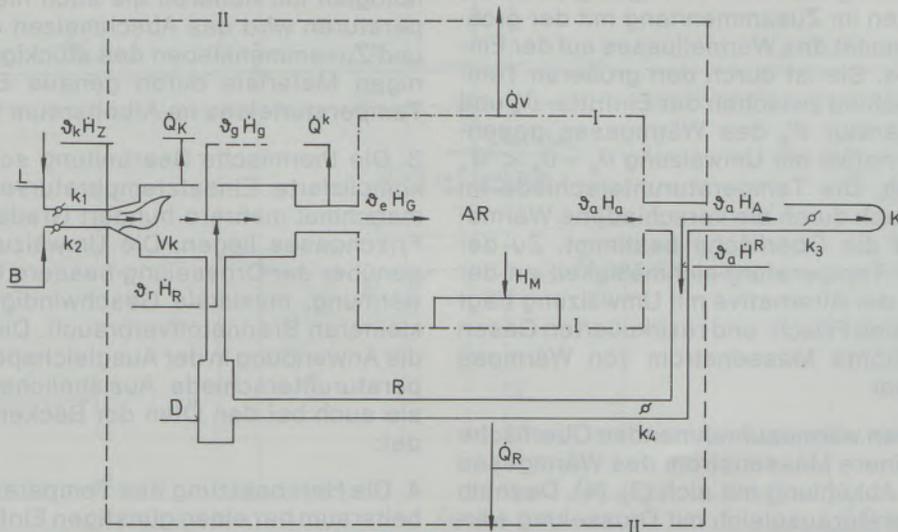


Abb. 2

Aufriß des Ofens mit Umwälzheizung. Temperaturen  $\vartheta$ , Wärmeströme  $Q$ , Enthalpieströme  $H$ ,  $L$  = Verbrennungsluftzufuhr,  $B$  = Brennstoffzufuhr,  $V_k$  = Verbrennungskammer,  $AR$  = Arbeitsraum,  $R$  = Kanal für Umwälzgase,  $D$  = Beförderungsmittel der Umwälzgase,  $k_1 - k_4$  = Regelorgane,  $I$  = Bilanzhülle des Arbeitsraumes,  $II$  = des Ofens

### Die Verläufe und Betriebszeiten der Wärmvorgänge

Für die Erklärung der Anwendung werden zwei Vorgänge des Einsatzes verglichen. Einmal ist es ein aus frischen Verbrennungsprodukten gebildetes Wärmgas mit höherer Anfangstemperatur und sein Temperaturverlauf beim Eintritt  $\vartheta'_e$  und der des Abgases  $\vartheta'_a$  (Abb. 1). Das zweite Wärmgas wird zwar mit der gleichen Wärmezufuhr von außen, aber mit Umwälzung betrieben und arbeitet im Wärmeaustauschraum zwischen den Temperaturen  $\vartheta_e$  und  $\vartheta_a$ , also in einem niedrigeren und engeren Temperaturbereich. Der Temperaturverlauf und sein mittlerer Wert  $\bar{\vartheta}'$  und  $\bar{\vartheta}$  des dicken ( $Bi > 0,5$ ) und langen (3) Einsatzes wird an vier charakteristischen Stellen verfolgt. In beiden Alternativen soll die mittlere Endtemperatur  $\bar{\vartheta}^x$  erreicht werden. Der Nutzenthalpiezuwachs des Einsatzes ist also in beiden Vorgängen gleich  $H_M = \bar{\vartheta}^x \cdot C_M$ .

Die frischen Verbrennungsprodukte erzielen im Zusammenhang mit der stärkeren Wärmeflußdichte auf die Einsatzoberfläche steilere Einsatz-erwärmungskurven, und der Wert  $\bar{\vartheta}^x$  wird schon in der Zeit  $t'$  erreicht, während der Vorgang mit Umwälzung, obzwar mit der gleichen stündlichen Frischgaszufuhr, einen langsameren, erst in der Zeit  $t_R > t'$  abgeschlossenen Verlauf von  $\bar{\vartheta}$  aufweist. Die spezifische Leistung ist damit kleiner, und der Brennstoffverbrauch liegt im Verhältnis  $t_R/t'$  höher. Während des ganzen Vorganges sind die Temperaturunterschiede auf der Einsatzoberfläche

$$\vartheta'_1 - \vartheta'_2 > \vartheta_1 - \vartheta_2$$

und besonders in ihrem Körper

$$\vartheta'_1 - {}_1\vartheta' > \vartheta_1 - {}_1\vartheta$$

als auch  $\vartheta'_2 - {}_2\vartheta' > \vartheta_2 - {}_2\vartheta$

bei der Erwärmung mit dem Frischgas größer. Die ersteren stehen im Zusammenhang mit der größten Unhomogenität des Wärmeflusses auf der Einsatzoberfläche. Sie ist durch den größeren Temperaturunterschied zwischen der Eintritts-  $\vartheta'_e$  und Austrittstemperatur  $\vartheta'_a$  des Wärmegases gegenüber der Alternative mit Umwälzung  $\vartheta_e - \vartheta_a < \vartheta'_e - \vartheta'_a$  gegeben. Die Temperaturunterschiede im Körper sind auch durch die verschiedene Wärmeflußdichte auf die Oberfläche bestimmt. Zu der Erhöhung der Temperaturgleichmäßigkeit an der Oberfläche in der Alternative mit Umwälzung trägt auch der aus den Frisch- und rezirkulierten Gasen gebildete, erhöhte Massenstrom von Wärmgas beträchtlich bei.

Bei der gleichen wärmeaufnehmenden Oberfläche bringt der kleinere Massenstrom des Wärmegases eine größere Abkühlung mit sich (3), (4). Deshalb ist der Temperatenausgleich mit Drosselung wärmetechnisch paradox und ungeeignet. Werden mit dem Frischgas die gleich kleinen Endtemperaturunterschiede gewünscht, dann müßte einer der wirksamen Temperatenausgleiche anschlie-

ßen (4), (5), (6). Dabei wäre die gesamte Erwärmungszeit von diesen zwei Phasen noch kürzer wie  $t_R$ .

Die Herabsetzung der Wärmeflußdichte auf die Oberfläche mit Umwälzung ist durch folgende Gründe gegeben:

1. Bei der Überschreitung von gewissen Temperatur- oder Diffusionsgradienten – bei Vorgängen mit Stoffaustausch – bilden sich im Einsatzkörper derartige mechanische Spannungen, die eine Rißbildung, Deformation und damit Entwertung verursachen. Ein geometrisch mannigfaltiger, mehrere schärfere Kanten und unterschiedlichen Querschnitt aufweisender Einsatz und ungeeignete Anordnung der Wärmgasströmung entlang der Einsatzoberfläche vergrößern diese Gefahr. Besonders bei größeren Arbeitsraumabmessungen, die sonst größere Temperaturunterschiede des Wärmegases mit sich bringen, wirkt die Vergrößerung des Wärmgasmassenstromes günstig.
2. Die Frischgastemperatur liegt hoch über der Endtemperatur des Einsatzes, und die Geschwindigkeit des Erwärmungsvorganges wäre so schnell und ungleichmäßig, daß man diese Überschreitung mit dem heutigen Stand der Meß- und Regeleinrichtungen nicht mit genügender Sicherheit vermeiden kann. Dies ist z. B. der Fall bei den Wärmehallen zum Auftauen von Wagenladungen. Da besteht die Gefahr der Entwertung durch Überhitzung des Schmieröls in Lagern, Beschädigung der Bremseinrichtung und des Wagenanstrichs bzw. der hölzernen Teile der Wagen. Weiter ist es die örtliche Überhitzung der Metallwannen zum Schmelzen von Zink, Blei oder Bitumen und Vermeidung des erhöhten Verdampfens aus der Oberfläche. Gut bekannt ist wohl dafür die Verschlechterung der Gasdurchlässigkeit der Gießereiformen in Kernen bei ihrer Trocknung und die Trocknung im allgemeinen. Sowohl bei den Technologien mit höheren als auch niedrigeren Temperaturen wird das Abschmelzen der Oberfläche und Zusammenkleben des stückigen und feinkörnigen Materials durch genaue Einhaltung des Temperaturfeldes im Arbeitsraum vermieden.
3. Die thermische Bearbeitung schreibt oft ganz komplizierte Einsatztemperaturverläufe vor, die manchmal mehrere hundert Grade unter der des Frischgases liegen. Die Umwälzung sichert gegenüber der Drosselung bessere Qualität der Erwärmung, maximale Geschwindigkeit und einen kleineren Brennstoffverbrauch. Dies gilt auch für die Anwendung in der Ausgleichsperiode der Temperaturunterschiede. Aus ähnlichen Gründen wird sie auch bei den Öfen der Bäckereien angewendet.
4. Die Herabsetzung des Temperaturfeldes im Arbeitsraum hat einen günstigen Einfluß auf die Haltbarkeit der verschiedenen metallischen Teile und der Ausmauerung bzw. gibt die Möglichkeit der Anwendung von Werkstoffen mit niedrigerer Hitzebeständigkeit.

Im folgenden wird die Wärmearbeit eines sehr verbreiteten Kammerofens mit Umwälzheizung ohne den Stoffaustausch geschildert (Abb. 2). Die Wärmegazu- und -abfuhr kann, je nach den geometrischen Eigenschaften des Einsatzes, selbstverständlich an mehreren Stellen des Arbeitsraumes erfolgen (11). Die weitere Abb. 3 mit den Ordinaten Temperatur  $\vartheta$  – Wärmekapazitätsstrom  $\dot{C}$  ermöglicht ein eingehendes Studium der Thermodynamik des Vorganges.

**Elementare Wärmebilanz des Vorganges**

Es wird ein Betrieb mit konstanter Brennstoff- und Wärmezufuhr und unveränderter Rezirkulation, die mit der konstanten Einstellung der Regelorgane  $k_1, k_2$  als auch  $k_3$  und  $k_4$  gekennzeichnet ist (Abb. 2), betrachtet.

Der elementare Teil des Wärmekapazitätsstromes der Verbrennungsprodukte (Abb. 3)

$$\Delta_G \dot{C} = \Delta_G \dot{m} c_G = \Delta_L \dot{C} + \Delta \dot{C}_B$$

wird in der Verbrennungs- und Vermischungskammer  $V_K$  durch Verbrennung des Brennstoffmassenstroms

$$\Delta \dot{m}_B = \Delta \dot{C}_B c_B^{-1}$$

mit der zuständigen Verbrennungsluft

$$\Delta_L \dot{m} = \Delta_L \dot{C} c_L^{-1}$$

Somit ist der dem Bilanzraum II des Ofens nach der Betriebszeit seit dem Anfang des Vorganges  $t^+$  in der Zeitspanne  $\Delta t_G$  zugeführte elementare Enthalpiestrom der frischen Verbrennungsprodukte

$$\Delta \dot{H}_z = \vartheta_k \Delta_G \dot{C}$$

Während der Zeit  $t^+$  haben die Frischgase des Wärmekapazitätsstromes  ${}_G \dot{C}^+$  schon die Verbrennungskammer passiert. In der gleichen Zeitspanne  $t^+$  durchströmte den Arbeitsraum ein aus dem Frisch- und rezirkulierten Gas zusammengesetzter Wärmegastrom der Kapazität

$$\dot{C}_G^+ = {}_G \dot{C}^+ + \dot{C}_R^+$$

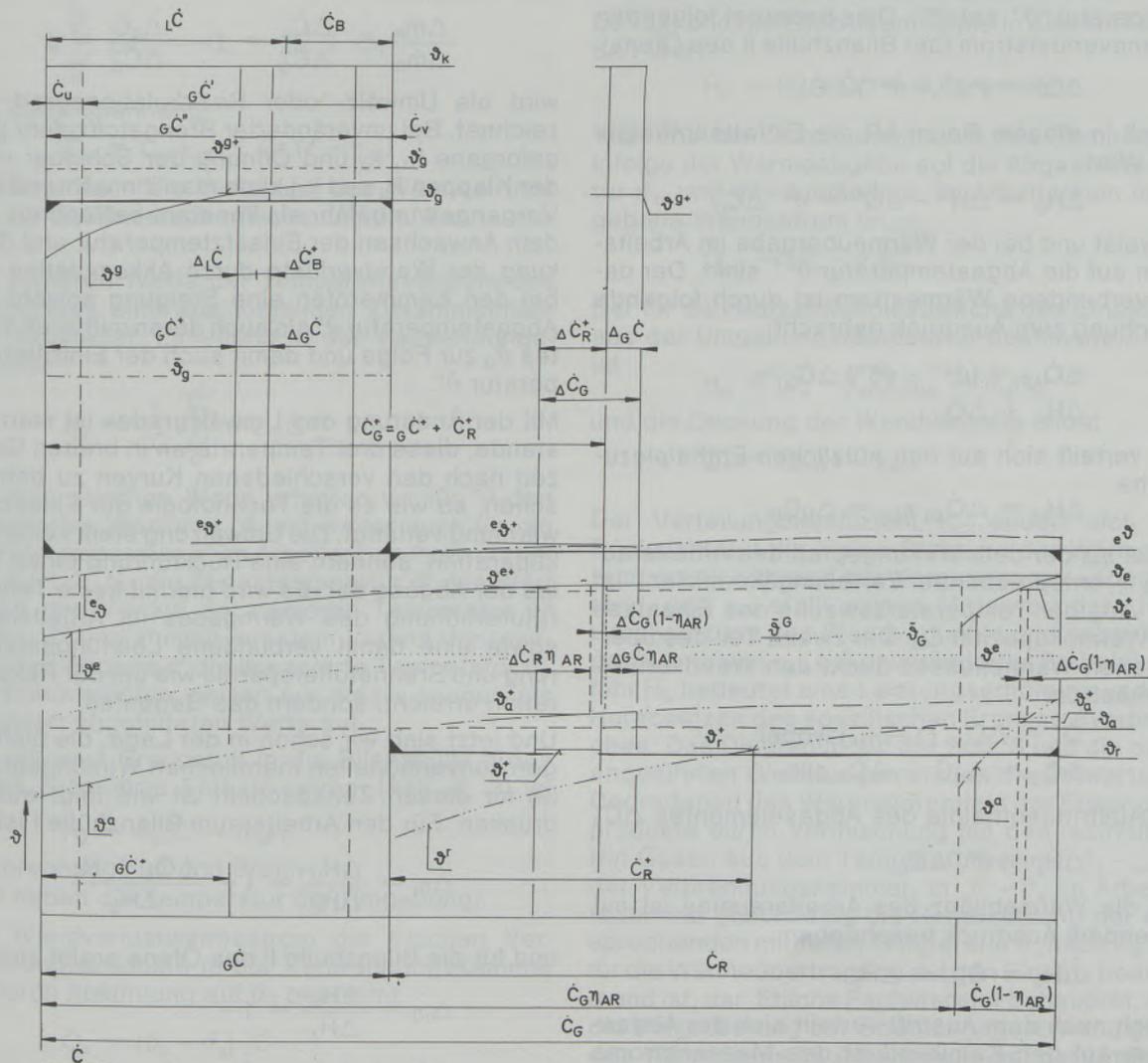


Abb. 3

Die elementare Bilanz und Gesamtbilanz der Arbeitsweise des Ofens mit Umwälzheizung

Die Temperatur des Elementes  $\Delta H_Z$  auf seinem Wege zur Vermischung mit dem Element  $\Delta \dot{C}_R$  (Abb. 2, 3) sinkt durch Wandverluste der Verbrennungskammer von  $\vartheta_k$  auf  $\vartheta^{g+}$

und dieser Verlustwärmestrom hat folgenden Wert:

$$\Delta \dot{Q}_K = (\vartheta_k - \vartheta^{g+}) \Delta_G \dot{C}^+$$

Die Vermischung des Frischgases in der Verbrennungs- und Mischkammer mit den einströmenden rezirkulierten kälteren Gasen der Eintrittstemperatur  $\vartheta_r^+$  und Kapazität  $\Delta \dot{C}_R$  auf die gemeinsame  ${}^e\vartheta^+$  verläuft nach dem Zusammenhang

$$\begin{aligned} (\vartheta^{g+} - {}^e\vartheta^+) \Delta_G \dot{C} &= \\ ({}^e\vartheta - \vartheta_r^+) \Delta \dot{C}_R &\text{ oder es gilt auch} \\ \vartheta^{g+} \Delta_G \dot{C} + \vartheta_r^+ \Delta \dot{C}_R &= \\ {}^e\vartheta^+ \Delta \dot{C}_G &= \Delta \dot{H}^G \end{aligned}$$

womit dieses Element des Wärmegases der Wärmekapazität  $\Delta \dot{C}_G = \Delta_G \dot{C} + \dot{C}_R$  und Enthalpiestromes  $\Delta \dot{H}_G$  ausgebildet wird. Auf seinem weiteren Wege zu dem Wärmeaustauschraum AR verläuft die Abkühlung durch Wandverluste von der Temperatur  ${}^e\vartheta^+$  auf  $\vartheta^{e+}$ . Dies bedeutet folgenden Wärmeverluststrom (der Bilanzhülle II des Ofens):

$$\Delta \dot{Q}^K = ({}^e\vartheta^+ - \vartheta^{e+}) \Delta \dot{C}_G$$

sodaß in diesem Raum AR die Eintrittsenthalpie den Wert

$$\Delta \dot{H}_G = \Delta \dot{H}^G - \Delta \dot{Q}^K = \vartheta^{e+} \Delta \dot{C}_G$$

aufweist und bei der Wärmeübergabe im Arbeitsraum auf die Abgastemperatur  $\vartheta^{a+}$  sinkt. Der damit verbundene Wärmestrom ist durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{Q}_{AR} &= (\vartheta^{e+} - \vartheta^{a+}) \Delta \dot{C}_G = \\ \Delta H_M + \Delta \dot{Q}_V & \end{aligned}$$

und verteilt sich auf den nützlichen Enthalpiezuwachs

$$\Delta H_M = \Delta \dot{Q}_{AR} \eta_{AR} = \Delta_M C_M$$

wobei  $\eta_{AR}$  der dem Wirkungsgrad des Arbeitsraumes  $\eta$  entsprechende Verteilungskoeffizient ist und  $\Delta \vartheta_M$  der Temperaturzuwachs des Einsatzes der Wärmekapazität  $C_M$ . Der zweite Teil des übertragenen Wärmeflusses deckt den Wandverlustwärmestrom

$$\begin{aligned} \dot{Q}_V &= \Delta \dot{Q}_{AR} (1 - \eta_{AR}) \text{ wobei} \\ \Delta \dot{C}_G &= \Delta_G \dot{C} + \Delta \dot{C}_R \text{ gilt.} \end{aligned}$$

Die Austrittsenthalpie des Abgaselementes  $\Delta \dot{C}_G$  ist

$$\Delta \dot{H}_a = \vartheta^{a+} \Delta \dot{C}_G$$

und die Wärmebilanz des Arbeitsraumes ist mit folgendem Ausdruck beschrieben:

$$\Delta \dot{H}_G = \dot{Q}_{AR} + \Delta \dot{H}_a$$

Gleich nach dem Austritt verteilt sich der Abgasstrom auf den Kaminverlust des Massenstroms  $\Delta \dot{m}_A$ , der die Bilanzhülle II des Ofens verläßt, und den Strom der Umwälzgase  $\Delta \dot{m}_R$ , der sich inner-

halb dieses Raumes II im Kanal R bewegt. Die elementare Bilanz dieser Massenströme lautet

$$\begin{aligned} \Delta \dot{m}_G &= \Delta \dot{m}_A + \Delta \dot{m}_R \text{ als auch} \\ \Delta \dot{m}_A &= \Delta_G \dot{m} = \Delta_G \dot{C} c_G^{-1} \end{aligned}$$

Der elementare Massenstrom des Kaminverlustes ist gleich dem des mit Frischgasen zugeführten.

Die Wärmebilanz von diesem Abgasverlust bringt folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{H}_a &= \Delta \dot{H}_R + \dot{H}_A \\ \Delta \dot{H}^R &= \vartheta^{a+} \Delta \dot{C}_R \quad \Delta \dot{H}_A = \vartheta^{a+} \Delta_G \dot{C} \end{aligned}$$

Auf dem Wege im Kanal sinkt die Temperatur der umgewälzten Gase  $\Delta \dot{C}_R$  durch Wandverluste von  $\vartheta^{a+}$  auf  $\vartheta_r^+$

und der entsprechende Verluststrom des Ofens ist

$$\Delta \dot{Q}_R = (\vartheta^{a+} - \vartheta_r^+) \Delta \dot{C}_R$$

und zur Vermischung mit den Frischgasen gelangt die Enthalpiestromgröße

$$\Delta \dot{H}_R = \vartheta_r^+ \Delta \dot{C}_R$$

Das Verhältnis

$$\frac{\Delta \dot{m}_R}{\Delta \dot{m}_G} \sim \frac{\Delta \dot{C}_R}{\Delta \dot{C}_G} = 1 - \frac{\Delta_G \dot{C}}{\Delta \dot{C}_G} = \psi$$

wird als Umwälz- oder Rezirkulationsgrad bezeichnet. Bei unveränderter Brennstoffzufuhr (Regelorgane  $k_1$ ,  $k_2$  und Öffnung der Schieber oder der Klappen  $k_3$  und  $k_4$ ) kann man ihn während des Vorganges ungefähr als konstant betrachten. Mit dem Anwachsen der Einsatztemperatur und Senkung der Wandverluste durch Akkumulation hat bei den Kammeröfen eine Steigung sowohl der Abgastemperatur  $\vartheta^a$  als auch deren mittleren Wertes  $\vartheta_G^a$  zur Folge und damit auch der Eintrittstemperatur  $\vartheta^e$ .

Mit der Änderung des Umwälzgrades ist man imstande, diese drei Temperaturen in breiten Grenzen nach den verschiedenen Kurven zu beherrschen, so wie es die Technologie der Einsatz erwärmung verlangt. Die Umwälzung stellt keine Rekuperation, sondern eine Rückführung eines Teiles der Abgase dar. Es wird hiermit keine Temperaturerhöhung des Wärmegases im Arbeitsraum sowie eine damit verbundene Leistungssteigerung und Brennstoffersparnis wie bei der Rekuperation erreicht, sondern das Gegenteil.

Und jetzt sind wir schon in der Lage, die bisherigen konventionellen thermischen Wirkungsgrade (9) für diesen Zeitabschnitt  $\Delta t$  wie folgt auszudrücken. Für den Arbeitsraum Bilanzhülle I ist es

$$\Delta \eta_t = \frac{\Delta H_M}{\Delta H_G} = 1 - \frac{\Delta \dot{Q}_V + \dot{H}_a}{\Delta \dot{H}_G}$$

und für die Bilanzhülle II des Ofens ergibt sich

$$\Delta_t \eta = \frac{\Delta H_M}{\Delta H_Z} = 1 -$$

$$\frac{\Delta \dot{Q}_K + \Delta \dot{Q}^K + \dot{Q}_V + \dot{Q}_R + \Delta \dot{H}_a}{\Delta \dot{H}_Z}$$

Und diese Wirkungsgrade ändern sich im Verlaufe des Vorganges im Zusammenhang mit dem veränderlichen Zuwachs von  $\vartheta_M$ , der wieder von  $\vartheta^e$  und  $\vartheta^a$  bestimmt wird.

### Die Gesamtwärmebilanz des Vorganges

Die Gesamtzeit  $t_G$  des Vorganges setzt sich aus der Summe der elementaren Zeitabschnitte  $\Delta t_G$  zusammen (Abb. 3)

$$t_G = \sum_0^{t_G} \Delta t_G \text{ und ähnlich bekommen wir in der}$$

Verbrennungs- und Mischkammer den Massenstrom der frischen Verbrennungsprodukte und den entsprechenden Wärmekapazitätsstrom

$${}_G \dot{m} \dot{C}_G = {}_G \dot{C} = {}_L \dot{C} + \dot{C}_B \text{ als Summe der Verbrennungsluft- und Brennstoffkapazitäten.}$$

Den Arbeitsraum durchströmt ein Wärmegas, dessen Wärmekapazität durch die Summe der Einzel-elemente von frischen und rezirkulierten Gasen festgelegt wird

$$\sum_0^{t_G} \Delta \dot{C}_G = \dot{C}_G = {}_G \dot{C} + \dot{C}_R$$

Der Zusammenhang

$$\dot{C}_G = \dot{C}_G \eta_{AR} + \dot{C}_G (1 - \eta_{AR})$$

bestimmt dann die Verteilung des Wärmestroms  $\dot{Q}_{AR}$  auf die Einsatzoberfläche und die Wandverluste.

Die mittleren Werte der Temperaturverläufe des Wärmegases sind aus folgenden Zusammenhängen abgeleitet. Einleitend in der Verbrennungskammer

$$\vartheta_g = \frac{1}{{}_G \dot{C}} \sum_0^{\dot{C}_G} \vartheta^g \Delta \dot{C}_G$$

Auf dem gleichen Wege erhalten wir für  ${}^e \vartheta$  den lineasierten Wert von  ${}^e \vartheta$  und weiter auch für die Eintrittstemperatur  $\vartheta^e$  im Arbeitsraum ihren mittleren Wert  $\vartheta_e$ , für die Abgastemperatur  $\vartheta^a$  den Wert  $\vartheta_a$ , für den Verlauf der mittleren Temperatur  $\vartheta^G$  wieder  $\bar{\vartheta}^G$  und ähnlich aus dem Verlauf der rezirkulierten Abgase  $\vartheta^r$  die lineasierte Temperatur  $\vartheta_r$ . Die Durchlauföfen weisen nur diese, soeben als lineasiert abgeleiteten Werte auf.

Der mit dem Brennstoff in die Bilanzhülle II des Ofens zugeführte Enthalpiestrom (Abb. 2, 3) ist nun

$$\dot{H}_Z = \vartheta_{kG} \dot{C} = \dot{m}_B H_u$$

(Verbrennungsluft und Brennstoff haben die Temperatur der Umgebung).

Der Wandverlustwärmestrom der frischen Verbrennungsprodukte in der Verbrennungskammer ist durch Abkühlung auf  $\vartheta_g$  bestimmt.

$$\dot{Q}_K = (\vartheta_k - \vartheta_g) {}_G \dot{C}$$

Mit der Herabsetzung von diesem Verlust durch Abkühlung nur auf die Temperatur  $\vartheta'_g > \vartheta_g$  (Abb. 3)

wird für die Leistung  $H_M$  eine kleinere Enthalpiezufuhr von außen benötigt

$$\dot{H}'_Z = \vartheta_{kG} \dot{C}' < \dot{H}_Z$$

und die Größe von  ${}_G \dot{C}'$  wird aus folgendem Zusammenhang abgeleitet:

$${}_G \dot{C}' (\vartheta'_g - \vartheta_g) = ({}_G \dot{C} - {}_G \dot{C}') (\vartheta_g - {}^e \vartheta)$$

bzw. das folgende ergibt auch

$$(\vartheta'_g - {}^e \vartheta) {}_G \dot{C}' = ({}^e \vartheta - \vartheta_r) \dot{C}_R$$

Den Mischvorgang der Frischgase der Temperatur  $\vartheta_g$  mit den rezirkulierten der Temperatur  $\vartheta_r$  auf die gemeinsame  ${}^e \vartheta$  beschreibt folgende Gleichung:

$$(\vartheta_g - {}^e \vartheta) {}_G \dot{C} = ({}^e \vartheta - \vartheta_r) \dot{C}_R$$

und es bildet sich ein Wärmegasenthalpiestrom

$$\dot{H}^G = \vartheta_g \dot{C}_G + \vartheta_r \dot{C}_R = {}^e \vartheta \dot{C}_G$$

der auf seinem Wege in den Arbeitsraum durch Wandverluste eine Senkung seiner Temperatur  ${}^e \vartheta$  auf  $\vartheta_e$  aufweist, sodaß dieser Verlustwärmestrom

$$\dot{Q}^K = ({}^e \vartheta - \vartheta_e) \dot{C}_G$$

beträgt und die Eintrittsenthalpie in diesem Raum den Wert

$$\dot{H}_G = \dot{H}^G - \dot{Q}^K = \vartheta_e \dot{C}_G \text{ erreicht.}$$

Während des Durchgangs sinkt ihre Temperatur infolge der Wärmeabgabe auf die Abgastemperatur  $\vartheta_a$ , und der zuständige, im Arbeitsraum übergebene Wärmestrom ist

$$\dot{Q}_{AR} = (\vartheta_e - \vartheta_a) \dot{C}_G$$

Der für den Nutzenthalpiezuwachs des Einsatzes aus der Umgebungstemperatur bestimmte Anteil ist

$$H_M = (\vartheta_e - \vartheta_a) \dot{C}_G \eta_{AR} = \vartheta_M \dot{C}_M$$

und die Deckung der Wandverluste bildet

$$\dot{Q}_V = \dot{Q}_{AR} (1 - \eta_{AR}).$$

Der Verteilungskoeffizient  $\eta_{AR}$  ändert sich mit Rücksicht auf die kleine Steigung der Wärmegas-temperatur während des Vorganges nur unbedeutend, und  $\eta_{AR}$  stellt seinen Mittelwert dar. Jede Herabsetzung des Wandverlustes und dabei Vergrößerung von  $\eta_{AR}$  bei unveränderter Enthalpiezufuhr  $H_G$  bedeutet eine Leistungserhöhung und ein Herabsetzen des spezifischen Brennstoffverbrauches. Das Diagramm auf der Abb. 3 und die oben angeführten Gleichungen stellen die Entwertung, Degradation des Wärmepotentials der Frischgasprodukte durch Vermischung mit den rezirkulierten Gasen aus dem Temperaturbereich  $\vartheta_g - {}^e \vartheta$  in der Verbrennungskammer, in  ${}^e \vartheta - \vartheta_a$  im Arbeitsraum und gleichzeitig die Herabsetzung der entsprechenden mittleren Temperatur  $\bar{\vartheta}_g$  nach  $\bar{\vartheta}_G$ , die für die Wärmeübertragung auf den Einsatz bestimmend ist, dar. Etliche Fachliteratur behauptet, daß die Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit des Wärmegases im Arbeitsraum bei der Umwälzheizung einen bedeutenden Einfluß auf die erhöhte Wärmeübertragung und sogar eine Lei-

stungssteigerung mit sich bringt. In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst nur die Erhöhung des Wärmeübertragungskoeffizienten durch Strömung. Er ist aber nur der 0,75-Potenz der (reduzierten) Geschwindigkeit proportional. Die Wärmeflußdichte der Gasströmung ist aber noch der Temperatur  $\vartheta_g$  oder  $\vartheta_G$  proportional, und dies bedeutet einen beträchtlichen Unterschied. Also schon die Wärmeübergabe mit der Gasströmung wäre ohne Umwälzung größer. Einen noch größeren Unterschied stellt aber die Abnahme der Wärmeübergabe durch Strahlung gegenüber dem Betrieb mit Frischgasen dar. Und dies ist eigentlich der Zweck der Umwälzheizung.

Nach dem Austritt aus dem Arbeitsraum verteilt sich der Abgasstrom auf den Kaminverlust und die rezirkulierenden Gase laut den Zusammenhängen

$$\begin{aligned}\vartheta_a \dot{C}_G &= \vartheta_a (\dot{C}_A + \dot{C}_R) \\ \text{wobei } \dot{C}_A &= {}_G \dot{C}, \dot{m}_A = {}_G \dot{m} \\ \dot{H}_a &= \dot{H}_A + \dot{H}^R\end{aligned}$$

Den Bilanzraum des Ofens verläßt ein Massenstrom der Verbrennungsprodukte  $\dot{m}_A$ , der dem Eintrittswert der Frischgase in diesem Bilanzraum  ${}_G \dot{m}$  gleich ist. Die Abkühlung des rezirkulierten Abgases im Kanal R bis zu der Mischkammer  $V_k$  von  $\vartheta_a$  auf  $\vartheta_r$  bedeutet einen weiteren Wärmestromverlust der Bilanzhülle II des Ofens

$$\dot{Q}_R = (\vartheta_a - \vartheta_r) \dot{C}_R$$

und die Eintrittsenthalpie in den Mischungsraum gestaltet sich zu

$$\dot{H}_R = \vartheta_r \dot{C}_R$$

Bei der aufgegebenen Leistung vergrößert  $\dot{Q}_R$ , ähnlich wie die anderen Wandverluste, den spezifischen Brennstoffverbrauch durch die Vergrößerung der Enthalpiezufuhr mit der Größe  $\vartheta_k \dot{C}_V$  in die Verbrennungskammer, wie auf folgende Weise festzustellen ist (Abb. 3):

$$(\vartheta_k - {}_a \vartheta) \dot{C}_V = \dot{Q}_R \quad \dot{C}_V = {}_G \dot{C} - {}_G \dot{C}'$$

Nun sind wir in der Lage, sämtliche Bilanzen und wärmetechnischen Kennwerte auszubilden. Für den Arbeitsraum I sind es

$$\dot{H}_G = H_M + \dot{Q}_V + \dot{H}_a \quad \eta_t = \frac{H_M}{H_G}$$

und des ganzen Ofens II

$$\begin{aligned}\dot{H}_Z &= H_M + \dot{Q}_K + \dot{Q}^K + \dot{Q}^V + H_A + \dot{Q}_R; \\ \eta &= \frac{H_M}{H_Z}\end{aligned}$$

Wenn wir für den Vergleich der Wärmeausnutzung des Vorganges der Erwärmung entweder nur mit den Frischgasprodukten oder mit Umwälzheizung die gleiche Abgastemperatur  $\vartheta_a$  voraussetzen, dann ist es für die erste Alternative

$$\eta'_i = \frac{\vartheta_a \dot{C}_G}{\vartheta_{kG} \dot{C}} \text{ und die zweite bringt}$$

$$\eta_i = \frac{\vartheta_a \dot{C}_G}{\vartheta_a \dot{C}_G} < \eta'_i$$

noch mit dem langsameren Zeitverlauf und größeren Wärmeverbrauch im Verhältnis  $\dot{C}_G : {}_G \dot{C}$ .

Ähnliche Verhältnisse erhalten wir sowohl für die thermischen Wirkungsgrade als auch den spezifischen Brennstoffverbrauch, abgesehen von den Anforderungen der Technologie der Erwärmung. Der Brennstoff mit der höheren kalorimetrischen  $\vartheta_k$  oder Frischgastemperatur  $\vartheta_g$  verkleinert den Brennstoffverbrauch und bringt größere spezifische Leistung. Die Vergrößerung des Massenstroms der umgewälzten Abgase verengt und setzt das Temperaturfeld im Arbeitsraum herab. Der für die vollkommene Verbrennung nicht benötigte Überschuß der Verbrennungsluft als auch sämtliche Wandverluste erhöhen bei vorgegebener Leistung den Brennstoffverbrauch und setzen umgekehrt bei der vorgegebenen Enthalpiezufuhr von außen die Leistung herab und erhöhen den spezifischen Verbrauch.

Die äußere Rezirkulation bzw. die Umwälzheizung hat im Sankeydiagramm (2) die gleiche Form wie die Rekuperation (8). Das führt zu dem Irrtum, daß es sich auch um eine Rekuperation der Abgaswärme und nicht um eine Rückführung handelt. Die rezirkulierten Gase haben eine tiefere Temperatur wie im Arbeitsraum. Gegenüber der Rekuperation, die die Temperatur im Arbeitsraum und damit auch Leistung erhöht (8), degradieren sie das Wärmepotential der Frischgase in einen tieferen Temperaturbereich und setzen damit die Leistung herab. Das Sankeydiagramm veranschaulicht nur die Wärmemenge und nicht die Temperaturbereiche der einzelnen Wärmebilanzglieder. Deshalb hat es für die Forschung der rationellen Brennstoffausnutzung nur eine untergeordnete Bedeutung. Die thermodynamische Seite der Ofenwärmetechnik (9) hat in dieser Richtung eine unvertretbare Stellung, die der Thermokinetik gleichgestellt ist. Dies gilt insbesondere für das Studium der optimalen Hauptparameter.

Ein erfolgreiches Einsetzen der Öfen mit Umwälzheizung auch in Bereichen, wo sie die elektrischen Öfen und Brennstofföfen mit der inneren Rezirkulation, gegebenenfalls auch mit Hochgeschwindigkeitsbrennern ersetzen können, ist von der Vollkommenheit der Anordnung der Wärmegasströmung entlang der Einsatzoberfläche abhängig (11). Der Wärmefluß auf seine Oberfläche soll am gleichmäßigsten angeordnet werden. Diese Anordnung hängt insbesondere bei den Kammeröfen von der Unterbringung der Brenner und Abgaskanäle, von dem Impuls der Frischgasprodukte, der Lage und Form des Einsatzes ab. Sonst hat die innere Rezirkulation des Wärmegases die gleichen wärmetechnischen Gesetzmäßigkeiten wie die Umwälzheizung (10).

Auch dem Betrieb mit der „of and on“-Wärmegaszufuhr erscheint die Umwälzheizung regelungs- und wärmetechnisch überlegen.

Unsere Aufstellung und Veranschaulichung der Wärmebilanzen ist prinzipiell mit ihren ganzen Komponenten bearbeitet, wie es die Projektanten

und die Auswertung der Betriebsmessungen und Festlegung der Kennwerte der wärmetechnischen Lösung gebrauchen. Die Bezugnahme auf eine Brennstoff- oder Wärmegaseinheit oder Einheit des Einsatzes als auch Aufstellung in spezifischen Enthalpien ist zwar als Ableitung aus diesen ganzen Komponenten möglich, aber für den Ofenbau und Betrieb haben sie nur wenig Sinn. Bei dem direkten Einsetzen dieser spezifischen Werte in etliche Kennwerte stoßen wir auf Resultate, die dem Vorgang nicht entsprechen.

### Die Übersicht der wichtigsten Bezeichnungen

#### $\vartheta$ -Temperaturen

$\vartheta_k$	kalorimetrische
$\bar{\vartheta}^g \bar{\vartheta}_G$	mittleren des Wärmegases im Arbeitsraum, des Verlaufes und seiner mittleren Größe
$\vartheta^g \vartheta_g$	der frischen Verbrennungsprodukte, Verlauf und Mittelwert
${}^e\vartheta \vartheta_e$	des aus Frisch- und Umwälzgas ausgebildeten Wärmegases, der zeitliche Verlauf und sein Mittelwert während des Vorganges
$\vartheta^e \vartheta_e$	des Wärmegases beim Eintritt in den Arbeitsraum, Verlauf und der lineasierte Mittelwert,
$\vartheta^a \vartheta_a$	vom Abgas aus dem Arbeitsraum, Verlauf und Mittelwert
$\vartheta^r \vartheta_r$	der Umwälzgase, Verlauf und Mittelwert

Die Größen bezeichnet mit  $+$  (Temperaturen) und  $\Delta$  (Enthalpien) gehören den elementaren Bilanzen.

Die Wärmekapazitätsströme  $\dot{C}$  (mittlere zwischen den in Betracht kommenden Temperaturen)

${}_G\dot{C}$	der Frischgase
$L\dot{C} \dot{C}_B$	der Verbrennungsluft und des Brennstoffes
$\dot{C}_R$	der Umwälzgase
$\dot{C}_G$	des Wärmegases im Arbeitsraum
$\eta_{AR}$	Wirkungsgrad des Arbeitsraumes

Die Enthalpieströme  $\dot{H}$  und Enthalpie  $H$

$\dot{H}_Z$	der Frischgase, dem Ofen zugeführte
$\dot{H}_G \dot{H}_a$	des Eintritts und Austritts im Arbeitsraum
$\dot{H}_A$	des Abgases des Ofens, Kaminverlust
$\dot{H}^R \dot{H}_R$	der Umwälzgase
$H_M$	des Einsatzes

Die Wärmeströme – Wandverluste  $\dot{Q}$

$\dot{Q}_K$	der Verbrennungskammer
$\dot{Q}^V$	des Arbeitsraumes
$\dot{Q}^K$	zwischen der Verbrennungskammer und dem Arbeitsraum
$\dot{Q}_R$	des Kanals für rezirkulierte Abgase

#### Literaturverzeichnis

- Černoch, S.: Anwendungsgebiete der Umwälzheizung, Neue Hütte 3 (1958), Nr. 3, S. 157–165.
- Černoch, S.: Les raisons pour utilisation des fours avec recirculation des fumées sortantes, La Métallurgie 100 (1968), No. 12, p. 656–672; Avantages apportés par les fours à recirculation des fumées sortantes, La Métallurgie 101 (1968), No. 5, p. 285–297.
- Černoch, S.: Die Bestimmung der Hauptparameter satzweise arbeitender gasbeheizter Wärmöfen – Einstufiger Vorgang, Gaswärme Int. 31 (1982), Heft 4, S. 175–181.
- Černoch, S., und I. Košťal: Improving Batch reheating furnace efficiency by shortening the soaking period, Jour. of the Iron and Steel Inst. Vol. 206 (1968), August, p. 814–820.
- Černoch, S.: Die Festlegung der Hauptparameter der Ausgleichsphase der Temperaturunterschiede des „dünnen und langen Einsatzes“ (tschechisch), Hutnické Listy 37 (1982), Nr. 8, S. 549–556.
- Černoch, S.: Der Weg zum wärmetechnisch vollkommenen Tieföfen (tschechisch), Hutnické Listy 29 (1974), Nr. 12, S. 858–862; 30 (1975), Nr. 1, S. 18–25.
- Černoch, S.: Vergleichende wärmetechnische Bewertung von Brennstoffen für Industrieöfen, Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973), Nr. 7, S. 521–527.
- Černoch, S.: Die wärmetechnische Auswertung der Rekuperation der physikalischen Abgaswärme der Industrieöfen, Sprechsaal 108 (1975), Nr. 7–8, S. 188–199; 108 (1975), Nr. 9, S. 475–482.
- Černoch, S.: Die Kennwerte zur Bewertung der wärmetechnischen Lösung der brennstoffbeheizten Öfen, Gaswärme Int. 28 (1979), Heft 10, S. 604–610.
- Černoch, S.: Zur Leistungssteigerung periodisch arbeitender Wärmöfen, Freiburger Forsch. Heft B 96, Mai 1964, S. 57–83.
- Černoch, S.: Zur Entwicklung der Wärmetechnik und Konstruktion eines Trockenofens der Graugußgießereien, Radex-Rundschau (1973), Heft 5, S. 675–679; Problemy projektowe XXIV (1976), Nr. 7, S. 185–189.
- Brunklaus, J. H.: Industrieöfen – Bau und Betrieb, 4. Auflage, Vulkan Verlag, Essen.
- Ghia, V. V.: Recirculatia gazelor la cuptoare, Editura Academici R.S.R. 1968.

# Untersuchungen über die Kinetik des Kohlenstoffabbrandes aus den Teerdolomitsteinen mit gasförmigem Sauerstoff

Su-Il Pyun, Seoul, und Ihsan Barin, Köln\*)

Die Kinetik des Kohlenstoffabbrandes aus den Teerdolomitsteinen mit Sauerstoff wurde mit Modellproben gravimetrisch untersucht. Der Abbrand verläuft nach einer Anlaufphase nach dem parabolischen Zeitgesetz. Nach einem diffusionskineti-

schen Ansatz wurden Beziehungen abgeleitet, die den gemessenen Abbrandverlauf gut beschreiben. Die Bedeutung der Meßergebnisse wurde im Hinblick auf den Steinverschleiß durch die Konverterschlacke erörtert.

## Investigation of kinetics of the burning-out of carbon from tar-bonded dolomite bricks with oxygen

The reaction kinetics of the burning-out of carbon with oxygen from tar-bonded dolomite bricks was investigated by a gravimetric method. The course of reaction follows, after a initial period, a parabolic time relationship. The measured values are

described by relationships derived from a diffusion model. The importance of presented results with regards to the erosion of tar-bonded brick by converter slag is discussed.

## Etude de la cinétique de combustion du carbone à partir des briques de dolomie goudronnée en présence d'oxygène gazeux

La cinétique de combustion du carbone à partir des briques de dolomie goudronnée en présence d'oxygène a été étudiée par une méthode gravimétrique sur des échantillons modèles. Après une phase de démarrage, la combustion évolue selon la loi parabolique de la relation avec le temps. En se basant

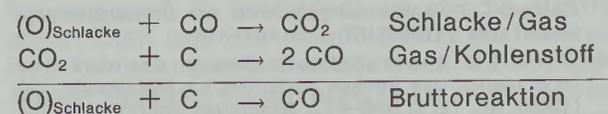
sur une expression de la cinétique de diffusion, on a obtenu des relations donnant une bonne description de l'évolution de la combustion selon les nouvelles mesures. L'importance des résultats a été discutée du point de vue de la corrosion du réfractaire par les scories de convertisseur.

### 1. Einleitung

In Querschliffen von Teerdolomitsteinen, die in Sauerstoffaufblaskonvertern eingesetzt waren, findet man zwischen einer infiltrierten, teilweise erodierten Außenzone an der Feuerseite und dem unangegriffenen Teil im Innern einen schmalen, kohlenstofffreien Streifen, der als „weiße Zone“ bezeichnet wird. Am Rand dieser Zone reagiert der durch vorausgegangene Verkokung des Teeres entstandene Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der eingedrungenen Schlacke unter Bildung von Kohlenmonoxid (1) bis (5). Der Entkohlung des Steins folgen der chemische Abbau und die Erosion des Dolomitgerüsts durch die tränkende flüssige Schlacke (6). Es wird allgemein festgestellt, daß der Steinverschleiß in dem Maße stattfindet, wie die entkohlte Zone ins Steininnere vorschreitet. Nach dem von Gans u. a. (5) vorgeschlagenen Reaktionsmodell entsteht in den Poren des Steins durch Reaktion der Schlacke mit

dem Kohlenstoff ein Gaspolster, der das Eindringen der Schlacke ins Steininnere eindämmt.

Nach diesem Modell erfolgt der Kohlenstoffabbau über die Gasphase mit den folgenden miteinander gekoppelten Teilreaktionen:



Zur quantitativen Bewertung dieses Konzepts liegt es nahe, die Heterogenreaktion zwischen dem Kohlenstoff in der porösen Sinterdolomitmatrix und den gasförmigen Sauerstoffträgern gesondert zu untersuchen. Diese experimentell einfach zu gestaltenden Untersuchungen könnten bei geeigneter Standardisierung eine Beurteilungsgrundlage für die Haltbarkeit der Steine liefern. Ausgehend von diesen Überlegungen, wird in der vorliegenden Arbeit der Kohlenstoffabbrand aus einem Teerdolomitstein mit gasförmigem Sauerstoff untersucht.

### 2. Experimentelles

Für die Abbrandversuche wurden zylindrische Probenkörper von 20 mm Durchmesser und

\*) Prof. Dr.-Ing. Su-Il Pyun, Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O. Box 150 Cheongryang, Seoul, Korea  
Prof. Dr.-Ing. I. Barin, KHD Humboldt Wedag AG, Forschung und Entwicklung, D-5000 Köln 91

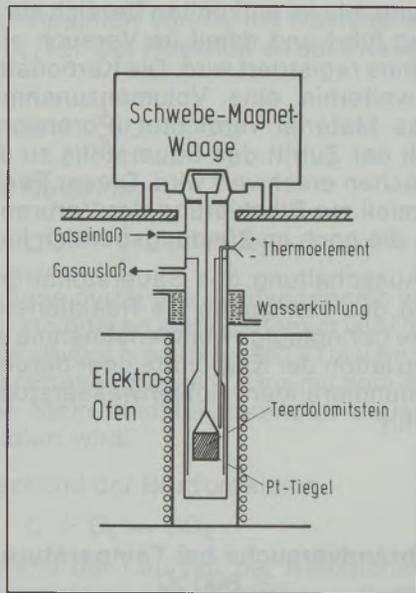


Abb. 1  
Versuchsanordnung

20 mm Höhe verwendet, die aus nicht getemperten (grünen) Teerdolomitsteinen herausgeschnitten worden sind. Diese Steine waren von der Firma Didier AG, Duisburg, hergestellt und wurden zur Zeit der Untersuchungen in der Ausmauerung der Aufblaskonverter der Firma Fried. Krupp, Hüttenwerk Rheinhausen, eingesetzt.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Änderung der Probenmasse während des Temperns unter Inertgas und der anschließenden Reaktion mit Inertgas-Sauerstoffmischungen wurde mit Hilfe einer Schwebemagnetwaage (Fa. Sartorius, Göttingen) kontinuierlich gemessen. Die Probe hing an dem freischwebenden Permanentmagneten der Waage in einem beheizten Reaktionsrohr aus Silicaglas.

Als Heizung diente ein vertikal verschiebbarer Elektroofen mit Temperaturregelung. Die Proben-temperatur wurde mit Hilfe eines Pt/Pt-Rh-Thermoelementes gemessen, das in einem Schutzrohr etwa 5 mm an die Probe herangeführt worden war. Die in das Reaktionsrohr eingeleiteten Gase wurden zuvor über  $P_2O_5$  getrocknet. Zur Einstellung definierter Gasströme wurden geeichte Durchflußmesser verwendet.

Die Steinproben wurden zunächst bei der für den jeweiligen Abbrandversuch vorgesehenen Temperatur unter Stickstoff oder Argon bis zur Gewichtskonstanz getempert. Zur Vermeidung der Beschädigung der Proben durch Abplatzen – infolge Aufbaus hoher Dampfdrücke im Innern – wurde dabei die Temperatur langsam erhöht. Der Hauptteil der flüchtigen Komponenten des Teers war bereits bei 350° bis 400°C abdestilliert. Die Dauer des Temperns betrug rund 45 Minuten. Der Massenanteil der flüchtigen Komponenten in der Ausgangsprobe betrug im Mittel 3,5%. Dieser Wert wurde auch bei Lösungsversuchen mit Tri-

chloräthylen ermittelt und stimmt mit den Betriebstests überein.

Der Massenanteil des Kohlenstoffs in getemperten Proben betrug im Durchschnitt 1,3% und stimmt mit den Betriebsanalysen ebenfalls überein. Dichtebestimmungen ergaben folgende Mittelwerte: Proben im Ausgangszustand: 2,97 g/cm<sup>3</sup>, getemperte Proben: 2,85 g/cm<sup>3</sup>, vollständig entkohlte Proben: 2,79 g/cm<sup>3</sup>.

Die getemperte Probe wurde vor dem Abbrandversuch in einen Platintiegel von etwa 21 mm Durchmesser und 21 mm Höhe eingeschoben und mit dem Probenträger im Reaktionsrohr eingesetzt. Bei dieser Probenanordnung entsprechend der Plattensymmetrie war während der Reaktion nur die obere Basisfläche der Steinprobe der strömenden Gasphase direkt zugänglich.

Der Abbrandversuch wurde durch Einleitung der Inertgas-Sauerstoff-Mischung in das Reaktionsrohr gestartet. Dabei wurden der Sauerstoffpartialdruck in der Gasmischung von 0,05 bis 0,21 bar und die Temperatur von 800 bis 1100°C variiert.

Im untersuchten Bereich wurde bei Änderung der Gasströmungsgeschwindigkeit im Reaktionsrohr (in Probenhöhe) von 20 bis 50 cm/s keine wesentliche Änderung des Abbrandverlaufs festgestellt.

Bei einigen Versuchen wurde das aus dem Reaktionsraum ausströmende Abgas gaschromatographisch analysiert. Dabei wurden neben Inertgas ( $N_2$  oder Ar) lediglich  $O_2$  und  $CO_2$  nachgewiesen.

### 3. Versuchsergebnisse und Diskussion

#### Abbrandversuche bei 700 und 750°C

Der typische Verlauf der Massenänderung bei diesen Versuchen ist in Abb. 2 dargestellt. Im Gegensatz zu Versuchen bei Temperaturen  $\geq 800^\circ C$  kam der Abbrand bei 700 und 750°C nach einiger Zeit zum Stillstand, obwohl der Kohlenstoff im Probenkörper noch nicht vollständig abgebaut worden war. Die Probenmasse nahm sogar bei einigen Versuchen leicht zu. Leitete man in diesen

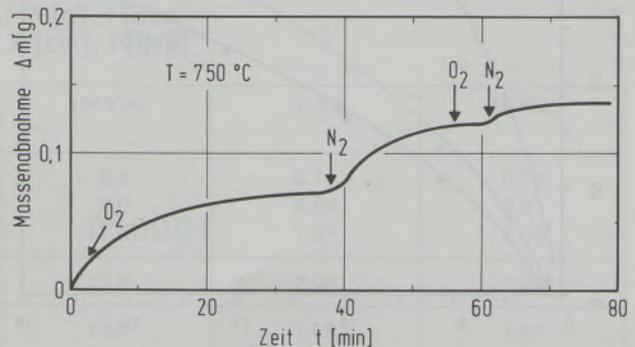


Abb. 2  
Verlauf der Massenabnahme bei Abbrandversuchen unterhalb 800°C. Pfeile deuten die Einleitung des jeweiligen Gases in das Reaktionsrohr an

Fällen reines Inertgas (Stickstoff oder Argon) ein, so nahm die Probenmasse geringfügig ab.

Nach den TGA- und DTA-Untersuchungen von Ulmer u. a. (7) lassen sich diese Effekte durch die Bildung und Zersetzung von Karbonaten ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ) in der Oxidmatrix erklären. Bei Temperaturen unterhalb  $800^\circ C$  ist der Verkokungsprozeß unter Inertgasatmosphäre noch nicht abgeschlossen. Es kommt daher bei der Reaktion der abdampfenden Teerprodukte mit dem eindiffundierenden Sauerstoff oder dem im Stein in geringen Mengen vorhandenen  $Fe_2O_3$  zur verstärkten  $CO_2$ -

Entwicklung, die im entkohlten Bereich zur Karbonatbildung führt und damit im Versuch als Massenzunahme registriert wird. Die Karbonatbildung bewirkt weiterhin eine Volumenzunahme, wodurch das Material verdichtet (Porenverschluß) und damit der Zutritt des Sauerstoffs zu den Reaktionsflächen erschwert wird. Dieser Effekt führt im Extremfall zur Blockierung der Verbrennungsreaktion, die noch im Zündungsbereich liegt (8).

Die bei Ausschaltung des Sauerstoffstroms und Einleitung des Inertgases ins Reaktionsrohr beobachtete geringfügige Massenabnahme wird auf die Dissoziation der Karbonate oder deren Abbau mit abdiffundierenden Kohlenwasserstoffen zurückgeführt.

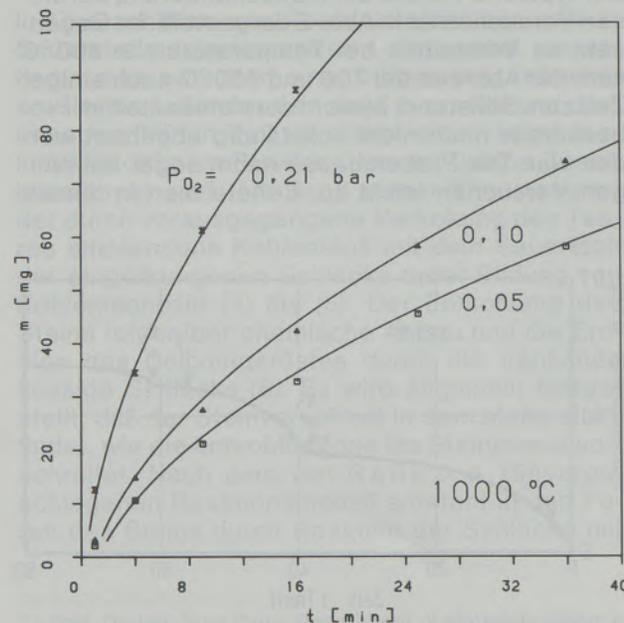
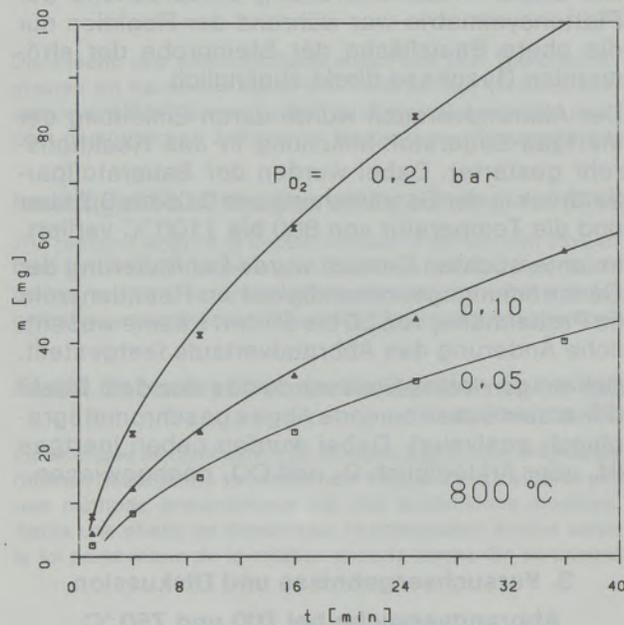


Abb. 3

Zeitlicher Verlauf des Kohlenstoffabbrandes bei  $800^\circ$  und  $1000^\circ C$  und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

### Abbrandversuche bei Temperaturen $\geq 800^\circ C$

Der zeitliche Verlauf der Massenänderung bei diesen Versuchen ist für  $800$  und  $1000^\circ C$  in Abb. 3a und b dargestellt. Die Meßwerte lassen sich nach einer kurzen Anlaufzeit  $t_a$  durch Funktionen der Form

$$m = A \sqrt{t} - m_0, t \geq t_a \quad [1]$$

mit guter Näherung beschreiben. Die Konstanten  $A$  und  $m_0$  wurden durch Auftragung von  $m$  über  $\sqrt{t}$  bestimmt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die ausgezogenen Kurven in Abb. 3 wurden mit diesen Konstanten nach Gl. [1] berechnet.

In den Querschliffen der anregierten Proben war deutlich zu erkennen, daß der Abbrand an einer Reaktionsfront parallel zur angeströmten Probenfläche stattfand. Die gemessene Tiefe der entkohlten Zone war identisch mit dem aus der Massenänderung ermittelten Wert. In Übereinstimmung mit diesem Befund ergibt sich aus Gl. [1] für die zeitliche Zunahme der entkohlten Zone folgende Beziehung:

$$X = a \sqrt{t} - X_0, t \geq t_a \quad [2]$$

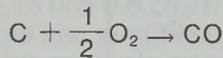
Darin bedeutet  $X_0$  eine Strecke entsprechend der Anfangsbedingung

$$t = t_0, X_0 = a \sqrt{t_0} \quad [3]$$

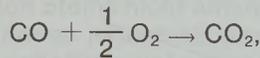
Die aus den Konstanten  $A$  und  $m_0$  berechneten Werte von  $a$  und  $X_0$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Nach den vorstehenden Beziehungen gehorcht der Abbrandverlauf bei Temperaturen  $\geq 800^\circ C$  nach einer Anlaufzeit  $t_a > t_0$  dem  $\sqrt{t}$ -Gesetz. Wie von Friedrichs und Knacke (9) allgemein erörtert, bildet sich in dieser Anlaufzeit am gasseitigen Rand der Steinprobe ein durch den Verlauf der Kohlenstoff- oder Sauerstoffkonzentration definiertes Reaktionsprofil aus, das dann während der nachfolgenden Laufzeit nach dem  $\sqrt{t}$ -Gesetz in den Stein hineinwandert.

Über die Kinetik der Verbrennung der Kohle liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Das Primärpro-

dukt der Reaktion von O<sub>2</sub> mit Kohlenstoff ist CO (10), (11), (12). Der Reaktion an der Phasengrenze C/Gas

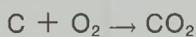


folgt die Reaktion



sofern diese durch das Vorhandensein von sogenannten Inhibitoren nicht gehemmt wird. Im vorliegenden Fall wird erwartet, daß CO in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze C/Gas mit dem durch den porösen Stein eindiffundierenden Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird.

Entsprechend der Bruttoreaktion



ist während der Laufzeit der Reaktionsfront der Kohlenstoffabbau mit dem Sauerstofftransport durch Diffusion durch folgende Bilanzgleichung verknüpft:

$$-\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{\text{Reaktion}} = \left(\frac{dn_{O_2}}{dt}\right)_{\text{Diffusion}} \quad [4]$$

Mit dem O<sub>2</sub>-Transport ist ein praktisch gleich schneller CO<sub>2</sub>-Transport in umgekehrter Richtung gekoppelt. Für den rein diffusionsbestimmten Abbrandverlauf folgt dann mit Gl. [2] und [4] folgende Beziehung:

$$Q_s \frac{\%C}{100 M_c} \frac{dx}{dt} = D_o \varepsilon \lambda \frac{C_A - C_p}{X + X_o} \quad [5]$$

Darin bedeuten Q<sub>s</sub> die scheinbare Dichte und % C den Kohlenstoffgehalt des getemperten Steins, M<sub>c</sub> die Molmasse des Kohlenstoffs, D<sub>o</sub> den Diffusionskoeffizienten bei 1 bar Druck, ε die Porosität und λ den Labyrinthfaktor des Probenkörpers, C<sub>A</sub> bzw. C<sub>p</sub> die Sauerstoffkonzentration am Probenrand (X = -X<sub>o</sub>) bzw. an der Reaktionsfront (X).

Integration der Gl. [5] liefert für die Tiefe der entkohlten Zone folgende Beziehung:

$$X = \left(2 D_o \varepsilon \lambda C_A \frac{M_c 100}{Q_s \%C}\right)^{1/2} t^{1/2} - X_o \quad [6]$$

Aus der Identität der Gl. [2] und [6] ergibt sich

$$a = \left(2 \varepsilon \lambda \frac{M_c 100}{Q_s \%C} \frac{D_o P_{O_2}}{RT}\right)^{1/2} \quad [7]$$

Nach dieser Beziehung wurde der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs im freien Gasraum (D<sub>o</sub>) aus den in Tabelle 1 aufgeführten Werten der Konstanten a unter Berücksichtigung der Versuchsparameter bestimmt und in Abb. 4 eingetragen. Zur Gegenüberstellung ist in diesem Bild auch der mit den Molekularkonstanten nach Hirschfelder (13) berechnete Diffusionskoeffizient dargestellt. Die Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen Werten beträgt bei Temperaturen über 800°C maximal 33% in bezug auf die theoretischen Werte. Die aus Versuchen bei T ≥ 800°C und P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,21 bar ermittelten Werte (die oberen drei Kreise in Abb. 4) stimmen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit mit der molekularkinetischen Theorie der Gasdiffusion gut überein.

Im Hinblick auf die Variation des O<sub>2</sub>-Gehaltes im Reaktionsgasgemisch gilt nach Gl. [7] a ~ √P<sub>O<sub>2</sub></sub>. Diese Forderung wird, wie folgende Aufstellung für Versuche bei T = 1000°C zeigt, befriedigend erfüllt.

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (bar)	0,21	0,10	0,05
(P <sub>O<sub>2</sub></sub> /0,21) <sup>1/2</sup>	1	0,690	0,488
( <sup>a</sup> P <sub>O<sub>2</sub></sub> / <sup>a</sup> 0,21)	1	0,578	0,480

Die Massenabnahme während der Anlaufzeit (vgl. Abb. 3) entspricht einer Schichtdicke von rund 0,3 bis 0,5 mm. Diese Werte sind vergleichbar mit der Breite der entkohlten Schicht (weiße Zone) von 0,5

Tabelle 1:

Koeffizienten der empirischen Funktionen zur Betreibung des gemessenen Kohlenstoffabbrandes  
 $m = A\sqrt{t} - m_o; m [g], t [min]$   
 $X = a\sqrt{t} - X_o; X [cm], t [min]$

T (°C)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)	10 <sup>3</sup> XA	10 <sup>3</sup> Xm <sub>o</sub>	10Xa	10X <sub>o</sub>
800	0,05	8,3	8,5	0,75	0,76
	0,10	11,0	9,0	0,99	0,81
	0,21	18,5	11,5	1,67	1,03
900	0,21	23,12	13,8	2,08	1,24
1000	0,05	12,0	13,5	1,08	1,21
	0,10	14,5	14,0	1,30	1,26
	0,21	25,0	14,5	2,25	1,30
1100	0,21	24,9	16,0	2,24	1,44

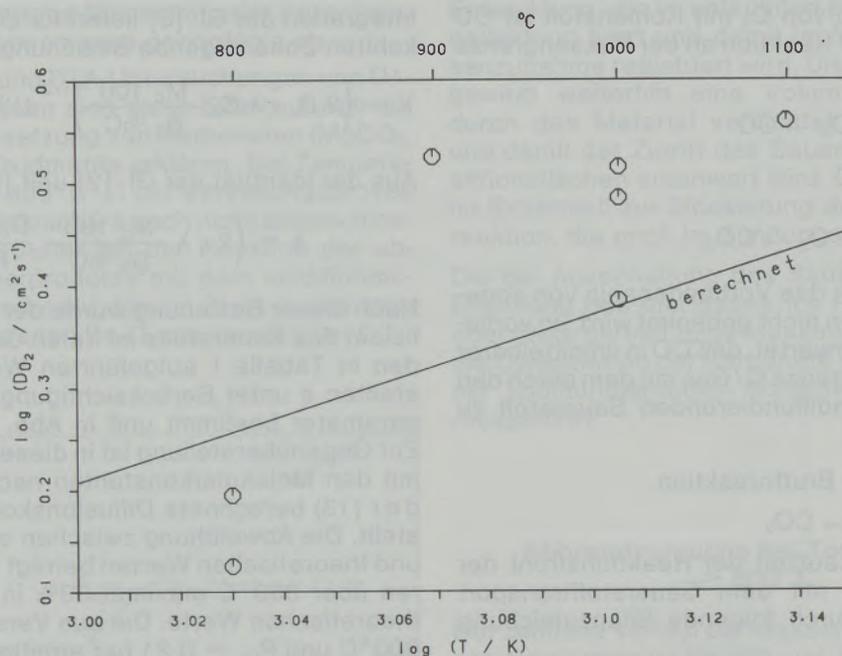


Abb. 4

Änderung des Diffusionskoeffizienten von O<sub>2</sub> mit der Temperatur in logarithmischer Darstellung. Kreise: ermittelt durch die Auswertung der Abbrandversuche; durchgezogene Gerade: berechnete Werte nach Angaben bei Hirschfelder et al. (13)

bis 0,8 mm, die in den unter Schlackeneinwirkung stehenden Steinen gemessen wurde.

Bei der verwendeten Versuchsanordnung sollte die stationäre Sauerstoffkonzentration am freien Ende der Probe ( $C_A$ ) nach maximal 10 s eingestellt sein. Es ist daher anzunehmen, daß die beobachtete Anlaufphase durch den Kohlenstoffabbau in der initialen Reaktionszone bestimmt wird. Für die Breite dieser Zone, die sich aus der Konkurrenz der chemischen Reaktion mit der Diffusion ergibt, gilt für die Reaktion O. Ordnung (10), (14), (15)

$$X_a = \varphi \left( \frac{D_0 \varepsilon \lambda C_A}{k A} \right)^{1/2} \quad [8]$$

Darin bedeuten  $k$  [mol/cm<sup>2</sup> s] die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion,  $A$  [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>] die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs im getemperten Stein und  $\varphi$  eine dimensionslose Kennzahl. Diese Größen sind im vorliegenden Fall nicht gesondert ermittelt worden, so daß hier  $X_a$  nach Gl. [8] nur durch eine grobe Abschätzung bestimmt werden kann.

Für den Fall, daß als Ende der Reaktionszone die Stelle angesehen wird, an der die O<sub>2</sub>-Konzentration auf  $C_A/100$  abfällt, so ergibt sich  $\varphi$  zu  $5/\sqrt{2}$ .

Nach einem von Knacke und Lemperle (16) entwickelten Reaktionsmodell zur Kinetik der Kohlenstoffoxidation läßt sich  $k$  für 1000 °C und  $P_{O_2} = 0,1$  bar zu  $1,7 \times 10^{-6}$  [mol/cm<sup>2</sup> s] abschätzen. Unter der Annahme, daß die Poren im getemperten Stein als Röhren von 0,1 mm Durchmesser betrachtet werden, berechnet sich  $A$  mit  $\varepsilon = 0,179$  zu 34 [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>]. Mit diesen Werten und  $D = D_0 \varepsilon = 0,43$  ergibt sich  $X_a$  zu 3 mm.

Die relative Eindringtiefe  $\eta$  als Maß für den Kohlenstoffabbau in der Reaktionszone ergibt sich im vorliegenden Fall gemäß  $\eta = 1/\varphi$  zu 0,28. Dies bedeutet, daß nur 28% des Kohlenstoffs in der initialen Reaktionszone abgebaut werden. Der initialen Eindringtiefe von 3 mm entspricht eine vollständig entkohlte Schicht von 0,8 mm. Dies wiederum entspricht bei den verwendeten Proben einer Massenabnahme von 9 mg. Wie Abb. 3 zeigt, beträgt die Massenabnahme nach der Anlaufzeit 5 bis 10 mg.

Wie eingangs angedeutet, gilt das parabolische Zeitgesetz auch dann nicht, wenn die Reaktionszone das untere Ende des Steins erreicht. Die Zeitspanne für die Auslaufperiode ist jedoch im Vergleich zur Laufzeit relativ kurz und für den vorliegenden Fall nur von formalem Interesse.

Die Verschleißbeständigkeit der Teerdolomitsteine resultiert bei gegebenen äußeren Bedingungen (Temperatur usw.) aus dem Massenanteil und der Porosität des aus dem Teer abgeschiedenen Kohlenstoffs sowie der Porosität und der chemisch-mechanischen Eigenschaften der Oxidmatrix. Die hierzu bei Brätsch (4) definierte Koksichte  $Q_k$  berechnet sich nach

$$Q_k = \frac{\%C}{100(1/Q_s - 1/Q_w)} \quad [9]$$

worin  $Q_s$  die scheinbare und  $Q_w$  die theoretische Dichte in bezug auf den entkohlten Stein bedeuten. Demnach stellt die sog. „Koksichte“ keine intensive Eigenschaft für den Stein dar und ergibt sich aus den üblichen Größen.

Bei Untersuchungen über den Schlackenangriff an teergetränkten bzw. -gebundenen Steinen wurden für die Abbaugeschwindigkeit Werte zwischen 0,13 und 0,6 cm/h gefunden (5), die geringer als die hier ermittelten von rund 2 cm/h sind. Daher kann man anhand der Abbrandversuche die Lebensdauer eines unter Schlackeneinwirkung stehenden Steins nicht ermitteln. Die Abbrandversuche können jedoch für den Vergleich des Oxidationsverhaltens verschiedener Steinqualitäten herangezogen und ihre Ergebnisse für den technischen Einsatz der Steine verwertet werden, wenn dabei genormte Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln aus dem Forschungsfonds des Vereins der Deutschen Eisenhüttenleute während des Aufenthalts eines der Autoren (S.-I. P.) am Lehrstuhl für Metallurgie der Kernbrennstoffe und Theoretische Hüttenkunde der RWTH Aachen durchgeführt, für die an dieser Stelle gedankt sei.

Außerdem danken die Autoren Herrn Prof. Dr. rer. nat. O. Knacke für die Anregung und Unterstützung der Untersuchungen und der Firma Krupp, Rheinhausen, insbesondere den Herren Dr. P. Hammerschmidt und Dr. R. Euler, für die Herstellung von Proben sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Literaturverzeichnis

1. Harders, F., und S. Kienow: Feuerfestkunde, Springer Verlag, Berlin, 1960.
2. Gregoire, R., und A. Decker: Stahl u. Eisen 74 (1954), 24.
3. Ohba, H., T. Ikenoue und Y. Nishikawa: Special Report, Iron Steel Inst. Nr. 74, S. 55-59, London, 1962.
4. Brätsch, P.: Dissertation, Techn. Hochschule Clausthal, 1967.
5. Gans, W., O. Knacke und E. Maarouf: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968), 669.
6. Trömel, G., K.-H. Obst, E. Görl und J. Stradmann: Toning.-Ztg. 90 (1966), 193.
7. Ulmer, G. C., F. Campbell jr., W. J. Smothers und H. P. Harbin: U.S. Ceramic Bulletin, 45 (1966), 522.
8. Thring, M. W., und R. H. Essenhigh: Thermodynamics and Kinetics of Solid Combustion in Chemistry of Coal Utilisation, S. 754-772, Editor: H. H. Lowry, New York, 1963.
9. Friedrichs, H.-A., und O. Knacke: Verfahrenstechnische Grundtypen isothermer Reaktionen in durch- oder überströmten Schüttungen, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2240, Westdeutscher Verlag, Opladen, 1973.
10. Frank-Kamenetzki, D. A.: Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik, Springer-Verlag, Berlin, 1959.
11. Blyholder, G., und H. Eyring: J. Phys. Chem. 61 (1957), 682.
12. Philipps, R., F. J. Vastola und P. L. Walker jr.: Carbon 8 (1970), 197-205.
13. Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss and R. B. Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954.
14. Zeldowitsch, J.: Acta Physicochim URSS 10 (1939), 583; Thiele, E. W.: Ind. Engr. Chem. 31 (1939), 916; Wicke, E.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 60 (1956), 774.
15. Wicke, E., und K. Hedden: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 57 (1953), 636.
16. Knacke, O., und M. Lemperle: Kinetics of Graphite Oxidation, private Mitteilung, veröffentl. demnächst; Lemperle, M.: Massenspektrometrische Untersuchungen zur Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff, Dissertation, RWTH Aachen, 1977.

ie  
(3)  
  
en-  
im  
ies  
der  
in-  
oll-  
vie-  
ei-  
igt,  
zeit  
  
che  
ns-  
Die  
im  
vor-  
  
mit-  
din-  
teil  
nie-  
der  
xid-  
ks-  
  
[9]  
  
che  
eu-  
ine  
gibt

## Einfluß der Karbide auf den Verschleiß ledeburitischer Kaltarbeitsstähle

Hans Berns, Werner Trojahn, Bochum\*)

Der Verschleiß im Schleifpapier- und im langsamen Drehversuch sinkt mit zunehmendem Karbidgehalt, steigender Karbidgröße und gleichmäßigerer Karbidverteilung. Im Gußzustand sind die  $M_7C_3$ -Karbide ungleichmäßig in Netzform ausgeschieden. Eine gleichmäßige Dispersion kann durch Umformung

erreicht werden, wobei eine Ausrichtung gleichzeitig die Verschleißabnahme mindert. Der Vorteil von Niob- und Titankarbid gegenüber den  $M_7C_3$ -Ledeburitkarbiden ist in ihrer regellosen Verteilung im Gußgefüge begründet. Ihre kompakte Form wird durch eine Umformung nicht verändert.

### Influence of the carbides on the wear of tool steels with 12% Cr

In the pin-on-disc and in the slow turning test wear is decreased by an increasing amount and size of sufficiently large carbides and by an even carbide distribution. In the as cast condition the eutectic  $M_7C_3$ -carbides are unevenly distributed and form a network. An even distribution can be adjusted by hot

working, while at the same time the alignment of the carbides reduces the decrease of the wear rate. The advantage of the niobium and titanium carbides in comparison to the eutectic  $M_7C_3$ -carbides is based on their even distribution in the as cast condition. Their compact form is not changed by hot working.

### Influence des carbures sur l'usure des aciers lédéburitiques pour travail à froid

L'usure déterminée au moyen du papier émeri et de l'essai de torsion lente, diminue avec l'accroissement de la teneur en carbures, l'augmentation de la grosseur des carbures et une distribution plus régulière de ces derniers. A l'état coulé, les carbures de  $M_7C_3$  se séparent irrégulièrement sous forme de réseau. Une dispersion régulière peut être obtenue par défor-

mation, un dressage réduisant en même temps la diminution d'usure. L'avantage des carbures de niobium et de titane par rapport aux carbures  $M_7C_3$  de la lédéburite est dû à leur distribution irrégulière dans la structure de la pièce coulée. Leur forme compacte n'est pas modifiée par une déformation.

### 1. Einleitung

Ledeburitische Kaltarbeitsstähle mit 1,5 bis 3% Kohlenstoff und 12% Chrom finden als Formguß oder Stabstahl Anwendung bei der Verarbeitung von Mineralien (1), als Kaltumform- oder Preßstempel (2) und als Schneidwerkzeuge (3). Für die Paarungen Metall/Mineral und Metall/Metall wird für einen steigenden Gehalt an  $M_7C_3$ - und VC-Sonderkarbiden ein abnehmender Verschleiß gefunden (3), (4), (5). Gegenüber den  $M_7C_3$ -Chromkarbiden mit einer Härte von 1200 bis 1600 HV besitzen die Karbide des Typs MC mit 2000 bis 3000 HV insbesondere bei Angriff harter Minerale den Vorteil der höheren Härte (6). Im Vergleich zum Vanadin, das sich bis zu einem Gehalt von 2% in  $M_7C_3$  löst, führen bereits kleine Zusätze an Niob und Titan zur Ausscheidung von MC-Karbiden (7), (8). Ebenso wie die Gefügezusammensetzung wirken sich die Größe und die Verteilung der einzelnen Gefügebestandteile auf den Verschleiß aus (9).

Beide Gefügeparameter werden durch die Erstarrungs- und Umformbedingungen vorgegeben. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher neben dem Einfluß von Niob- und Titankarbid die Abhängigkeit des Verschleißes von den Gefügekenngößen untersucht werden.

### 2. Versuchsdurchführung

Untersucht wurden 36 unterschiedliche Legierungen. Sie stammten aus Schmelzen mit Gewichten zwischen 4 und 1000 kg. In Tabelle 1 sind die Legierungsgruppen und die zugehörigen Symbole aufgeführt. Die Proben aus X 165 Cr V 12 gehören zu einer Gußwalze mit rund 800 mm  $\varnothing$  und wurden zur Simulation abnehmender Erstarrungsgeschwindigkeit in zunehmendem Oberflächenabstand entnommen. An drei Proben wurde die Verschleißfläche mit einem 5-kW-Laser 1,5 bis 2,5 sec lang aufgeschmolzen. Bei den niob- und titanhaltigen Legierungen betrug der Umformgrad  $\lambda = 6$  bis 8, bei den übrigen 6 bis 100. Die Legierung X 225 CrV Mo 13 4 war im HIP-Verfahren hergestellt und nicht umgeformt. Alle Proben erhielten durch Härten und Anlassen eine Härte von

\*) Prof. Dr.-Ing. Hans Berns und Dipl.-Ing. Werner Trojahn, Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität, D-4630 Bochum-Querenburg, Universitätsstraße 150

**Tabelle 1**  
Untersuchte Legierungen

Legierungstyp	Symboltyp	Zustand	Bemerkung
X 165 Cr V 12	⊗ ⊗	G	Einfluß des Erstarrungsquerschnitts
X 155 Cr V Mo 12 1	X <sub>n</sub>	G, u	n = 1-3, 6, 7
X 155 Cr Mo V 12 1	X <sub>n</sub>	u	n = 4, 5, 8-14
X 210 Cr 12	+ <sub>n</sub>	G, u	n = 3, 4 mit 1% Mo
X 290 Cr 12	*	u	
X 225 Cr V Mo 13 4	○	PM	
X 210 Cr 12+NbC	○	G, u	1-7% NbC
X 210 Cr 12+TiC	□	G, u	1-5% TiC
X 210 Cr 12+(Nb, Ti) C	◇	u	2,5% (Nb, Ti) C
S-6-5-2	△	u	

<sup>1)</sup> Guß = G, umgeformt = u, Herstellung im HIP-Verfahren = PM

<sup>2)</sup> offene Symbole ≙ 1% MC, halbgefüllte Symbole ≙ 2,5% MC, gefüllte Symbole ≙ 5-7% MC

770 HV. Ihr Restaustenitgehalt wurde mit Hilfe eines Röntgenoniometers nach Bierwirth (10), die Karbidgehalte mit der Treffermethode und die Karbidgrößen und -verteilungen mit der Linearanalyse bestimmt.

Die Verschleißprüfung für die Paarung Metall/Mineral erfolgte im Schleifpapierversuch anhand von Stiftproben mit einem Ø von 6 mm, deren Längsachse bei umgeformten Proben mit der Verformungsrichtung zusammenfällt. Die Stifte wurden überdeckungsfrei über Schleifpapier der Körnungen 220 oder 80 bewegt (Abb. 1). Zum Einsatz

kamen Flint (900 HV), Korund (2050 HV) und SiC (2600 HV). Zur Umrechnung des gemessenen Gewichtsverlustes Δ m in die dimensionslose Verschleißrate W<sub>ab</sub> diente die Formel

$$W_{ab} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot l \cdot A}$$

(ρ = Dichte der Probe, l = Laufweg, A = Probenquerschnitt)

Zur Prüfung des Metall/Metall-Verschleißes wurden Wendeschneidplatten im langsamen Drehversuch (Abb. 1) benutzt. Bei den umgeformten Proben weist ihre kürzeste Achse in Umformrichtung. Aufgrund von Vorversuchen wurde der Freiflächenverschleiß B<sub>f</sub> nach 15 min Drehdauer lichtmikroskopisch gemessen. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse aus dem Schleifpapier- und dem Drehversuch sind Mittelwerte aus mindestens zwei Versuchen.

Zur Beurteilung der Verschleißmechanismen kam das Rasterelektronenmikroskop (REM) zum Einsatz.

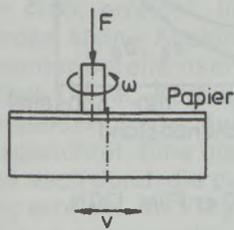
### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Gefüge

Zwei mögliche Anordnungen der Karbide in ledeburitischen Chromstählen sind in Abb. 2 gezeigt. Im gegossenen Zustand (Abb. 2a) liegen die M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Ledeburitkarbide in einem netzartig ausgebildeten Eutektikum vor, während die kubisch erstarrten MC-Karbide regellos verteilt sind. Nach einer Umformung mit niedrigem Umformgrad sind die M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Karbide in Umformrichtung ausgerichtet und in Zeilen angeordnet (Abb. 2b). Die zur Kennzeichnung des Gefüges benutzten Bezeichnungen sind in Abb. 3 zusammengefaßt.

Eine Verringerung der Erstarrungsgeschwindigkeit durch eine Zunahme des Erstarrungsquer-

a) Schleifpapierversuch



F = 37 N (18N, 120N)  
 A = 28,3 mm<sup>2</sup>  
 ω = 47,8 min<sup>-1</sup>  
 v = 4,78 mm/sec  
 Papier: 80-er (220-er)  
 Flint (900 HV)  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2050HV)  
 SiC (2600HV)

b) Drehversuch

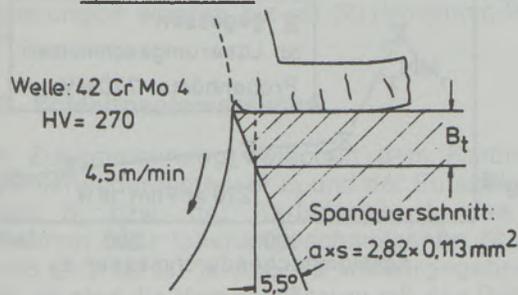
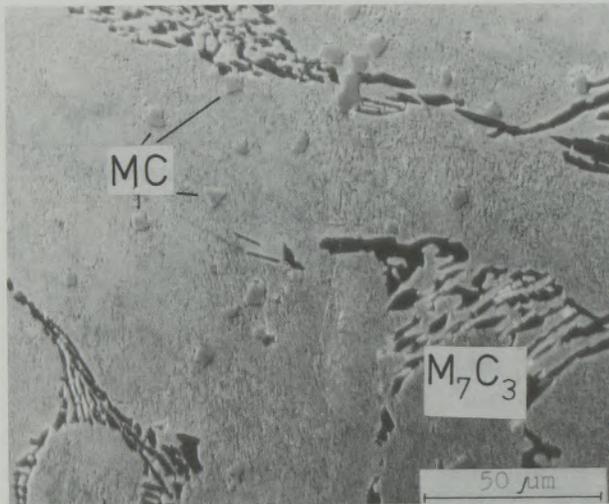


Abb. 1

Schematischer Aufbau der Verschleißversuche.



a) X 210 Cr 12 + 5 % NbC, Guß, 4 kg, potentiostatisch geätzt (●)

b) X 210 Cr 12 (+) Guß, 4 kg, umgeformt,  $\lambda = 6,4$ , Längsschliff, geätzt: HNO<sub>3</sub>, weiß: M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

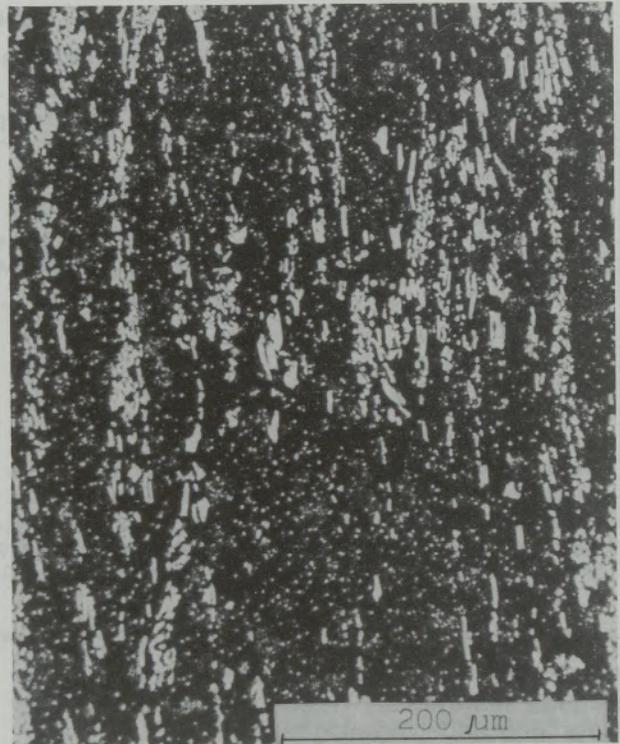


Abb. 2

Gefüge ledeburitischer Kaltarbeitsstähle.

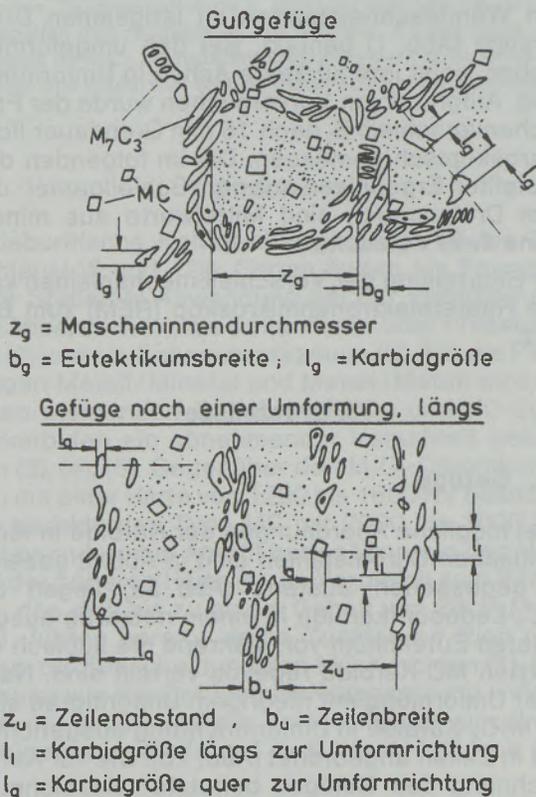


Abb. 3

Benennung der Gefügeparameter.

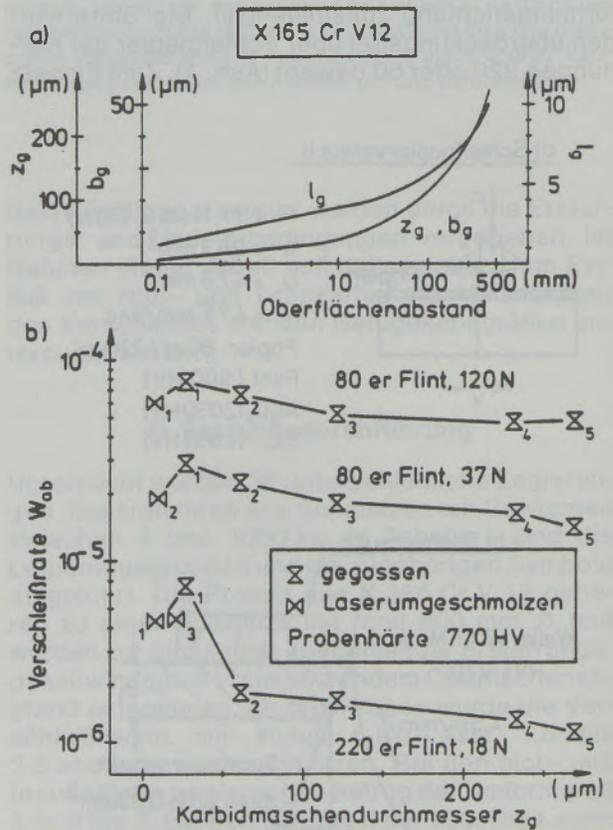


Abb. 4

Gefüge und abrasive Verschleißrate  $W_{ab}$  in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand im Guß.

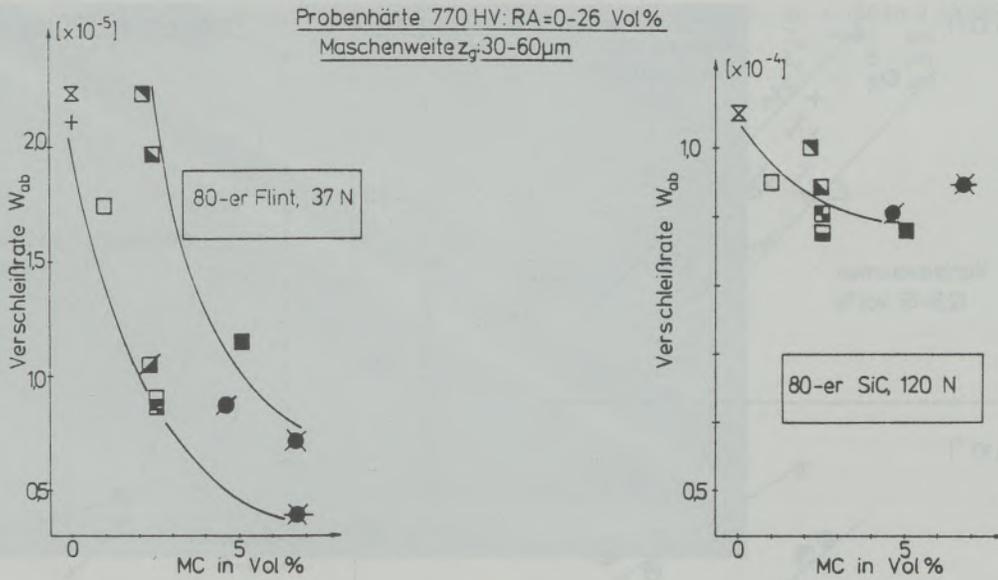


Abb. 5  
Verschleißraten  $W_{ab}$  in Abhängigkeit vom MC-Gehalt gegossener Legierungen.

schnittes bedingt einen größeren Karbidmascheninnendurchmesser  $z_g$ , ein breiteres Eutektikum ( $b_g$ ) und eine Vergrößerung des Ledeburitkarbids ( $l_g$ ). Während mehr Kohlenstoff im Stahl eine Vergrößerung des  $M_7C_3$ -Ledeburitkarbids und der Eutektikumsbreite bei sinkendem Mascheninnendurchmesser zur Folge hat, werden alle Parameter mit zunehmendem MC-Gehalt kleiner. Die Einflüsse auf die Gefügeparameter im umgeformten Stahl entsprechen bei gleichem Umformgrad denen im gegossenen Zustand (6). Eine gleichmäßige Verteilung der  $M_7C_3$ -Ledeburitkarbide wird erst nach hohen Umformgraden, z. B.  $\lambda = 100$ , erreicht. In MC-haltigen Legierungen werden kleine Abstände der groben Karbide zueinander bereits nach geringeren Umformgraden erzielt. Die MC-Karbide selbst werden wegen ihrer kompakten Form durch eine Umformung nicht ausgerichtet. Eine gleichmäßige Karbidverteilung wird auch durch die pulvermetallurgische Herstellung erreicht. Im Vergleich zu den schmelzmetallurgisch hergestellten Stählen weisen die Ledeburitkarbide dort eine kleinere und einheitlichere Größe auf.

Die ermittelten Restaustenitgehalte bewegen sich zwischen 0 und 20 Prozent. Lediglich in vier Legierungen werden bis zu 30 Prozent gemessen.

**3.2. Schleifpapierversuche**

Der Zusammenhang zwischen dem Karbidmascheninnendurchmesser  $z_g$  und der Eutektikumsbreite  $b_g$  bzw. der Karbidgröße  $l_g$  des gegossenen oder laserumgeschmolzenen Stahles X 165 Cr V 12 ist in Abb. 4a wiedergegeben. In Abb. 4b sind die Verschleißraten mit den Gefügeparametern verknüpft. Für alle Belastungen gibt es in Abhängigkeit vom Mascheninnendurchmes-

ser einen Höchstwert der Verschleißrate, gefolgt von einem Steilabfall und einem weiteren langsamen Absinken der Kurve. Mit steigender Belastung nehmen die Verschleißbeträge zu und die Unterschiede zwischen Höchst- und Tiefstwert ab. Bei niedriger Belastung und weichem Abrasivkorn senkt ein MC-Zusatz die Verschleißrate gegossener Legierungen stärker als eine Erhöhung des  $M_7C_3$ -Gehaltes (Abb. 5). Gleichzeitig sind bei iden-

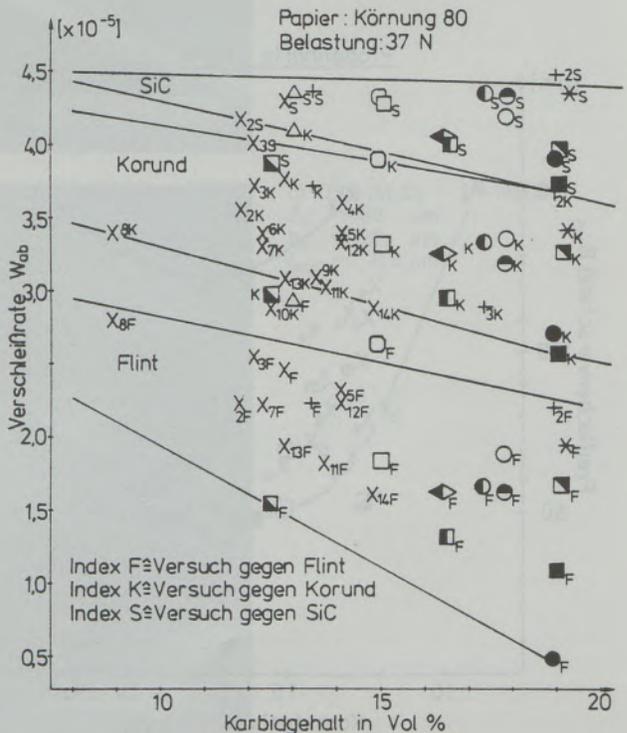


Abb. 6  
Verschleißraten  $W_{ab}$  umgeformter Legierungen in Abhängigkeit vom Karbidvolumen.

Index F  $\hat{=}$  Versuch gegen Flint  
Index K  $\hat{=}$  Versuch gegen Korund  
Index S  $\hat{=}$  Versuch gegen SiC

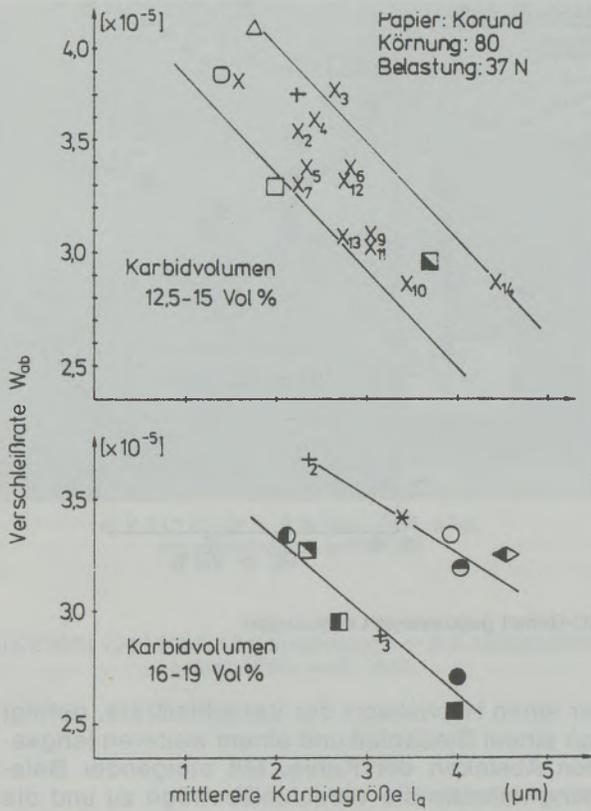


Abb. 7

Verschleißrate  $W_{ab}$  im Versuch gegen 80er Flint, Belastung 37 N, in Abhängigkeit von der Karbidgröße  $l_q$  bei einer Probenhärte von 770 HV.

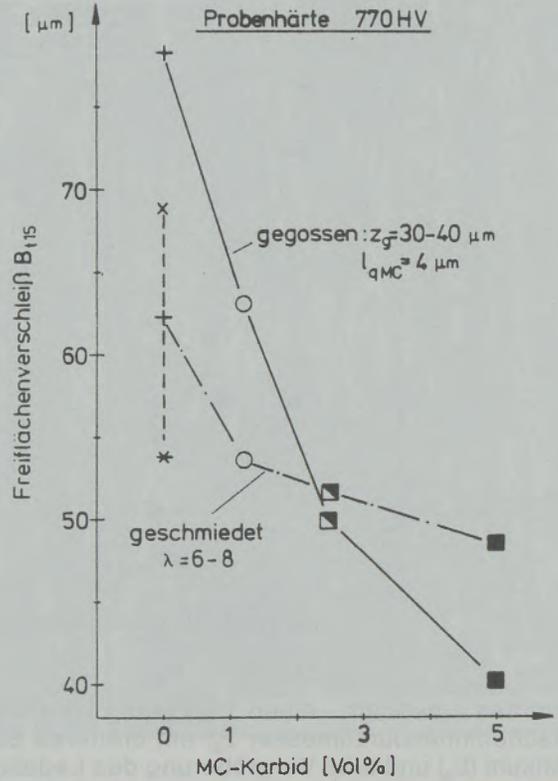


Abb. 9

Einfluß von C- und MC-Zusatz auf den Freiflächenverschleiß  $B_{115}$  gegossener und umgeformter Legierungen.

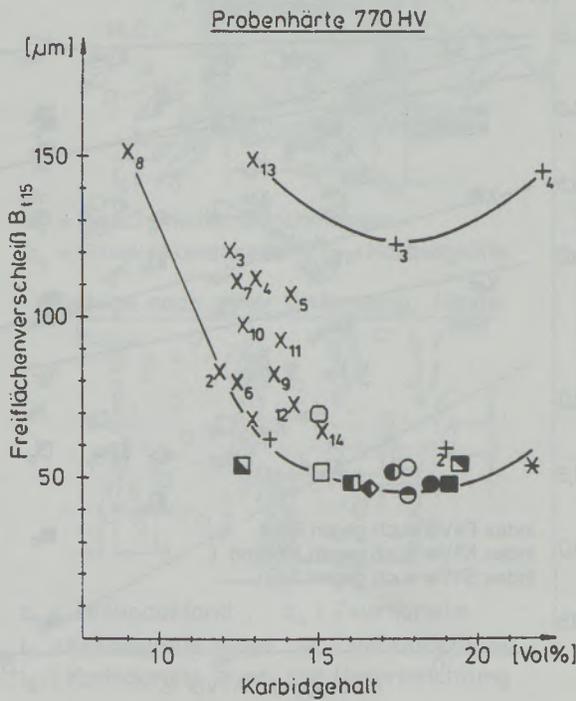


Abb. 8

Freiflächenverschleiß  $B_{115}$  in Abhängigkeit vom Karbidvolumen umgeformter Legierungen.

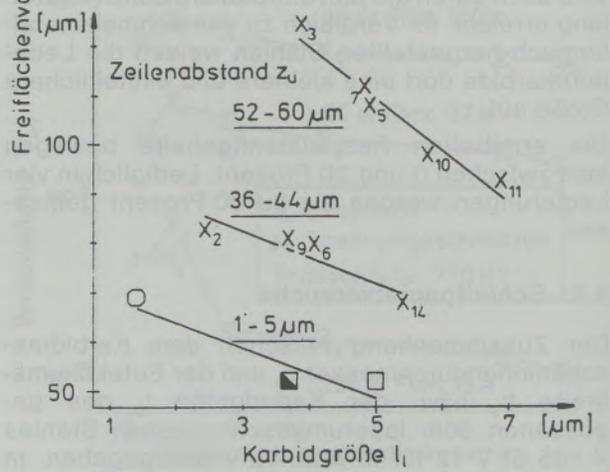
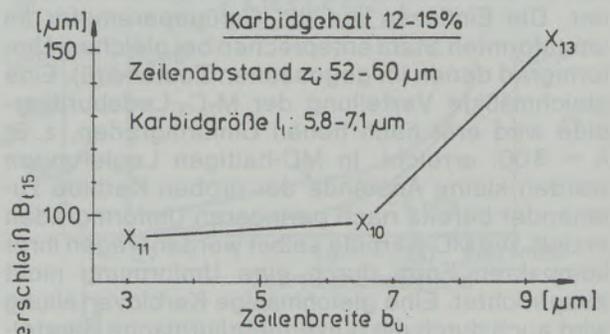
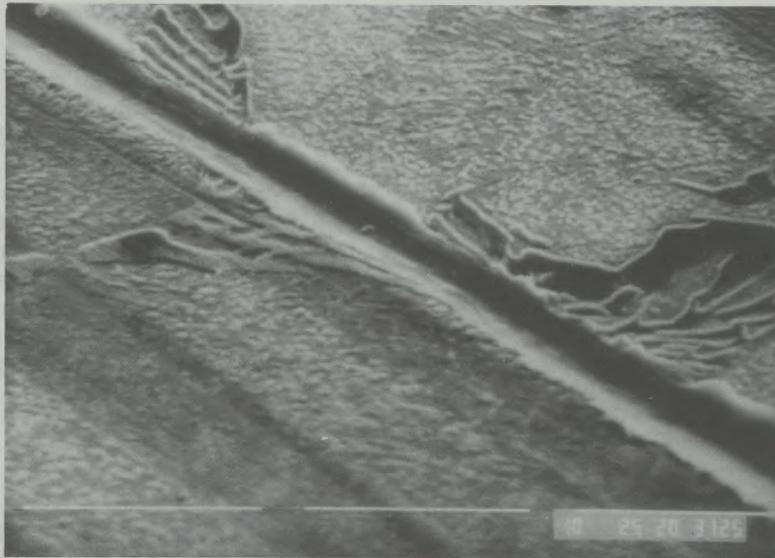
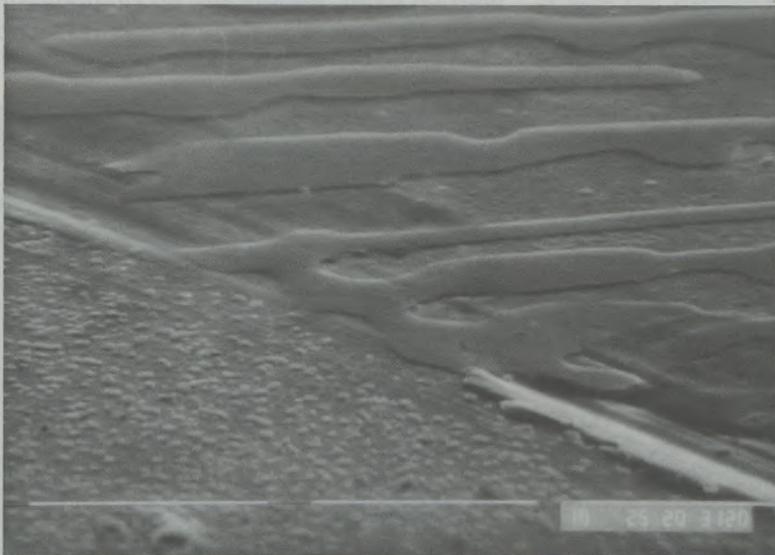


Abb. 10

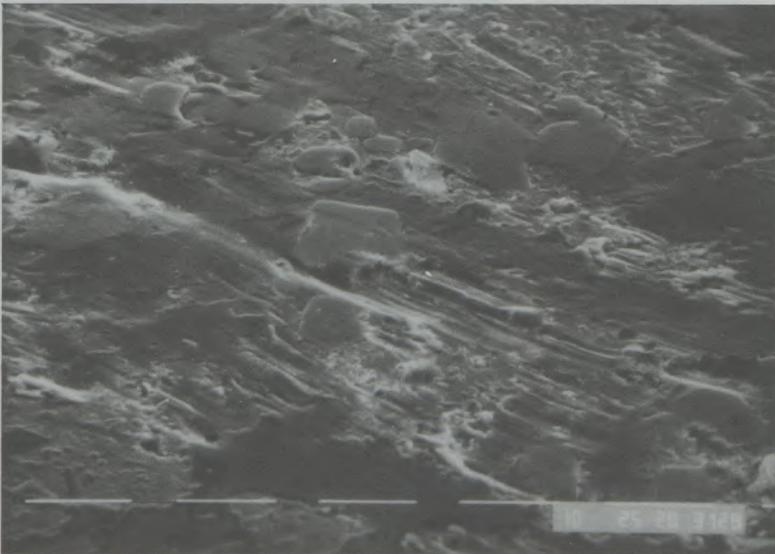
Freiflächenverschleiß  $B_{115}$  in Abhängigkeit von den Karbidparametern.



a) X 165 Cr V 12 (GC)  
 $Z_0 = 27 \mu\text{m}$   
 $b_0 = 5 \mu\text{m}$   
 $l_0 = 1,4 \mu\text{m}$



b) X 165 Cr V 12 (G4)  
 $Z_0 = 269 \mu\text{m}$   
 $b_0 = 52 \mu\text{m}$   
 $l_0 = 10 \mu\text{m}$



c) DVN ( $M_7C_3 + 7\% NbC$ )  
 $Z_0 = 33 \mu\text{m}$   
 $b_0 = 28 \mu\text{m}$   
 $l_{0,MC} = 6,6 \mu\text{m}$

Abb. 11  
 Ritzversuche mit Flint an Gußproben.  
 770 HV

tischen  $M_7C_3$ -Gehalten Unterschiede in den Verschleißraten bis zu 300% festzustellen. Im Versuch gegen SiC-Papier verringert sich bei hoher Belastung die durch MC erzielbare Verschleißminderung. Für umgeformte Legierungen tendiert die Verschleißrate für jeweils gleichbleibende Versuchsbedingungen mit steigendem Karbidgehalt zu kleineren Werten, und das Streuband wird weiter (Abb. 6). Werden die Verschleißraten für annähernd gleiche Karbidgehalte über der Karbidgröße in der Verschleißfläche  $I_q$  aufgetragen, ergibt sich eine Verschleißminderung durch eine Karbidvergrößerung (Abb. 7). Insbesondere für höhere Karbidgehalte ist eine Anordnung der Verschleißergebnisse um zwei Ausgleichsgeraden festzustellen. Bei jeweils gleicher Karbidgröße weisen die Legierungen mit niedrigerer Verschleißrate im Längsschliff eine gleichmäßigere Karbidverteilung auf als die mit höherer Verschleißrate.

### 3.3. Langsamer Drehversuch

Der Freiflächenverschleiß  $B_{115}$  von Wendeschneidplatten aus umgeformten Legierungen nimmt mit zunehmendem Karbidgehalt zunächst ab und steigt bei hohen Anteilen erneut an (Abb. 8). Bei gleichem Karbidvolumen werden Unterschiede von 300% gemessen. Alle MC-haltigen Legierungen liegen an der unteren Streubandgrenze. Bei jeweils gleichen Schmelzgewichten und späteren Umformgraden wird der Freiflächenverschleiß umso kleiner, je mehr MC-Karbid zulegiert wird (Abb. 9). Die gegossenen Legierungen reagieren stärker auf MC-Gehalte als die umgeformten. An der Probe aus dem geschmiedeten Stahl X 210 Cr 12, dem 1% Niobkarbid zulegiert wurde, wird bereits ein kleinerer Freiflächenverschleiß ermittelt als an dem umgeformten Stahl X 290 Cr 12. Für einen Karbidgehalt von 12 bis 15% ist in Abb. 10 der Freiflächenverschleiß in Abhängigkeit von den Gefügeparametern aufgetragen. Der Verschleiß nimmt umso mehr ab, je länger die Karbide und umso kleiner die Zeilenabstände sind (Abb. 10, unterer Teil). Bei annähernd gleich großen Karbiden und Zeilenabständen führt eine Verbreiterung der Zeile zu mehr Verschleiß (Abb. 10, oberer Teil).

### 3.4. REM-Untersuchungen

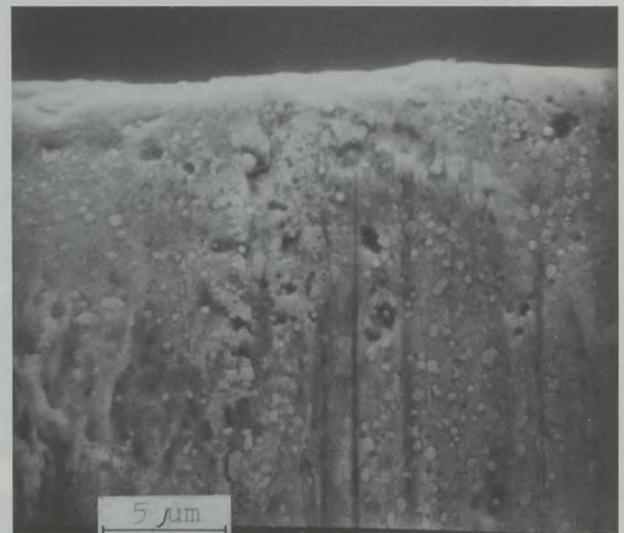
An polierten und durch Flint der Körnung 80 geritzten Oberflächen werden in Abb. 11 die verschleißmindernden Ursachen verdeutlicht. Der vorherrschende Verschleißmechanismus ist Mikrofurden (9). Ein zu kleines Karbid wird von einem furchenden Abrasiv ausgespart oder durchschlagen (Abb. 11a). Ausreichend große Karbide führen dagegen zu einem Anheben des angreifenden Minerals, das erst nach dem Passieren einer Karbidanhäufung – z. B. des Eutektikums – wieder tiefer in die Grundmasse eindringen kann, falls es nicht unter der Belastung abgebrochen ist (Abb. 11b). Stehen ausreichend große Karbide eng zusammen, wird dem Abrasiv ein tiefes Ein-

dringen in die Matrix vollständig verwehrt (Abb. 11c).

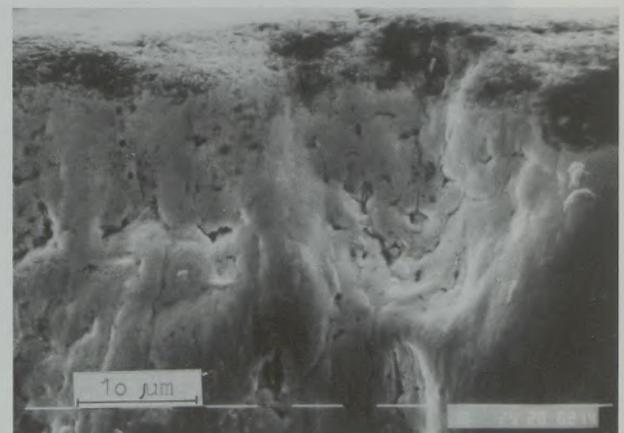
Die im langsamen Drehversuch an der Freifläche sichtbaren Verschleißerscheinungen sind in Abb. 12 zusammengefaßt. Die mit V2A-Beitze 2 sec lang geätzte Freifläche des Stahles X 210 Cr 12 läßt Furchungen erkennen. Im Bereich der Schneidkante sind einzelne Karbide ausgebrochen. Proben aus anderen Legierungen lassen größere Anteile von Kantenbruch erkennen (Abb. 12b). Innerhalb des Verschleißstreubandes finden sich die Proben mit starken Kantenausbrüchen an der oberen Grenze, die mit wenig Kantenbruch an der unteren Grenze wieder.

## 4. Diskussion

Die REM-Untersuchungen zeigen, daß der Verschleiß im Schleifpapierversuch auf Furchung beruht und durch steigende Karbidgehalte gesenkt werden kann. Anders als an Dualphasenstählen, in denen eine Zunahme der harten und großen Martensitkörner zu einer proportionalen Ver-



a) X 210 Cr 12 (+), 770 HV, geätzt



b) X 155 Cr Mo V 12 1 (X<sub>13</sub>), 770 HV

Abb. 12

Freiflächenverschleiß im langsamen Drehversuch im REM.

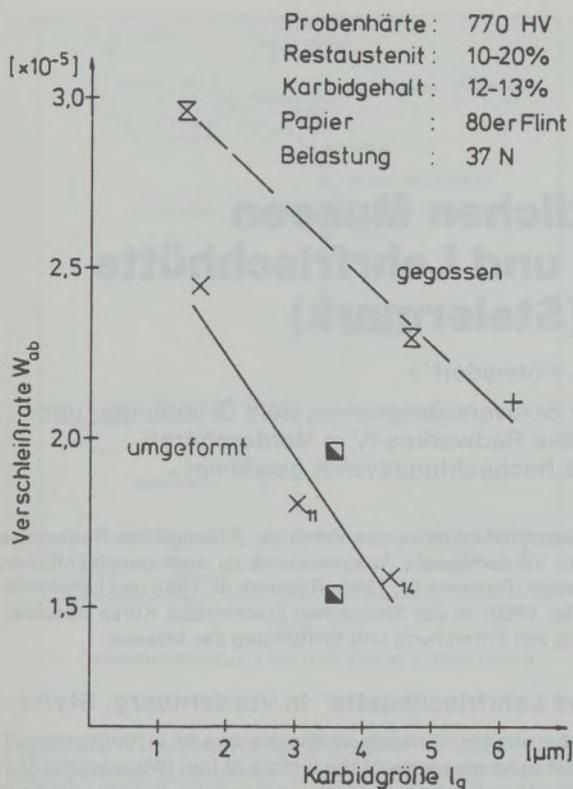


Abb. 13

Einfluß einer Umformung und eines MC-Zusatzes auf die Verschleißrate  $W_{ab}$ .

schleißminderung führt (11), wird an den ledeburitischen Chromstählen eine starke Abhängigkeit der Verschleißrate von Karbidgröße und -verteilung gefunden. Im Vergleich zu den Martensitkörnern in den Dualphasenstählen sind die Karbide klein. Aus den Ritzversuchen geht hervor, daß nur die im Verhältnis zum Furchenquerschnitt großen Karbide verschleißmindernd wirken. Hieraus erklärt sich der Größeneinfluß. Eine Erhöhung der im Versuch aufgetragenen Last führt zu einem tieferen Eindringen des Abrasivs und zu einer breiteren Furche, so daß selbst größere Karbide nur noch eine geringe Abnahme des Verschleißes bewirken

können (Abb. 4 und 5). Die Verschleißminderung durch ein wirksames Karbid beruht auf dem Anheben des Abrasivs mit der damit verbundenen Verkleinerung der Verschleißfurche (Abb. 11b). Da das Abrasivkorn zum erneuten vollständigen Eindringen Zeit benötigt, kann der Furchenquerschnitt und damit die Verschleißrate (9) dauerhaft verkleinert werden, wenn unter der ausgeführten Bewegung des Abrasivs das nächste große Karbid bereits vorher erreicht ist. Im Vergleich gegossener und umgeformter Legierungen zeigt sich bei gleichem Karbidgehalt und gleicher Größe bei den umgeformten Stählen ein geringerer Verschleiß (Abb. 13), da durch das Umformen eine Verringerung der Karbidabstände erreicht wird. Für den Einsatz ist jedoch zu berücksichtigen, daß die  $M_7C_3$ -Karbide durch Schmieden ausgerichtet werden und im Querschleif kleinere Karbidgrößen  $I_q$  vorliegen, so daß die Verschleißrate dadurch wieder steigt. Eine Möglichkeit, den Verschleiß auch in Guß bei gegebenen Herstellungsbedingungen zu verringern, bietet das Legieren mit MC-Karbid, da diese Karbide primär gleichmäßig verteilt erstarrten und eine ausreichende Größe besitzen. Ein Umformen führt nicht zur Ausrichtung oder Streckung dieser Karbide, so daß der auf ihnen beruhende Vorteil erhalten bleibt.

Der Freiflächenverschleiß im langsamen Drehversuch wird bestimmt durch die Anteile von Abrasion und Kantenbruch (Abb. 12). Wie im Schleifpapierversuch wird auch hier der Abrasionsanteil von Karbidmenge, -größe und -verteilung beeinflusst. Ein hoher Anteil von Kantenbruch wird bedingt durch eine Anhäufung von  $M_7C_3$ -Karbiden in Zeilen. Wegen der regellosen Verteilung der MC-Karbide tritt eine Zunahme von Kantenbruch durch Legieren mit Niob- oder Titankarbid nicht auf.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des BMFT unterstützt, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt wird. Für die Bereitstellung der Legierungen danken wir den Firmen Böhler, Thyssen Gießerei AG (Ennepetal), Dörrenberg, Seilstorfer und Thyssen Edelstahl sowie der Firma MAN Neue Technologie für die Durchführung der Laserbehandlung.

#### Literaturverzeichnis

- Uetz, H., K. Sommer, H.-J. Becker, H.-W. Westerdorf, A. Majdic, O. Grewen: Verschleißverhalten von Werkstoffen für Preßmatrizen bei der Herstellung feuerfester Steine, Sprechsaal 2 (1978).
- Biermann, R.: Werkzeugstähle f. Kaltarbeit, Thyssen Edelst. Techn. Bericht 9 (1983), 2, S. 129-139.
- Bühler, H.: Verschleißversuche an Schnitt- und Stanzstählen, Werkstatt und Betrieb 84 (1951), 6, S. 264-266.
- Berns, H., A. Kulmburg, E. Staska: Ledeburitisches Chromstähle für Schneidwerkzeuge, VDI-Z 114 (1972), 16, S. 1229-1233.
- Staska, E., A. Kulmburg: Werkstoffeigenschaften eines neuen warmumformbaren ledeburitischen Stahles mit 12% Chrom und 30% Kohlenstoff. Z. f. Werkstofftechnik 4, (1973) 1, S. 41-49.
- Berns, H., W. Trojahn: Verschleißverhalten ledeburitischer Kaltarbeitsstähle mit Niob und/oder Titan, Z. f. Werkstofftechnik 14 (1983), S. 382-389.
- Gorskiy, V. V., Ye. K. Ivanova, V. V. Nemoshkalenko: X-Ray Spectral micro-Analysis of Carbidephases in C-Fe-Cr-V and C-Fe-Cr-Nb Alloys, Fizimetal. metalloved 46 (1978), 1, S. 82-85.
- Staska, E., R. Blöch, A. Kulmburg: Untersuchungen an Fe-Cr-C-Legierungen mit Zusätzen von karbidbildenden Elementen, Mikrochimica Acta, suppl. IV (1979), S. 62-74.
- Zum Gahr, E.-H.: Abrasiver Verschleiß metallischer Werkstoffe, Fortschr.-Bericht VDI-Z, Reihe 5, Nr. 57, 1981.
- Bierwirth, H.: Die röntgenographische Bestimmung des Restaustenits in gehärteten Stählen, Materialprüfung 3 (1961), 6, S. 228-231.
- Hornbogen, E., K. Rittner, J. Becker: Abrasiver Verschleiß von Stählen mit Dualphasen-Gefüge, Metallographie-Tagung 21.-23. 9. 1983, Sonderband Praktische Metallographie 15, 1984.

## Die eisengeschichtlichen Museen Radwerk IV, Radwerk III und Lehrfrischhütte in Vordernberg (Steiermark)

Hans Jörg Köstler, Fohnsdorf\*)

Herrn emer. o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Erich Schwarz-Bergkampf, dem Gründungs- und Ehrenpräsidenten des Vereines „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“, zur Vollendung seines 80. Lebensjahres hochachtungsvollst gewidmet.

Entwicklung der Roheisenerzeugung in Vordernberg (Steiermark) bis Stilllegung des letzten Holzkohlenhochofens (1922). Verfall oder Abtragung aller vierzehn Hochöfen (Radwerke). Durch Denkmalschutz bzw. Restaurierung der Radwerke IV und III sowie der Lehrfrischhütte (Schmiede) Rettung dieser

Anlagen auf Initiative des Vereines „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“. Ausgestaltung zu eisengeschichtlichen Museen (Radwerk IV: 1959, Radwerk III: 1983 und Lehrfrischhütte: 1966) an der Steirischen Eisenstraße. Kurze Beschreibung von Entstehung und Einrichtung der Museen.

### Iron-History Museums "Radwerk IV, Radwerk III and Lehrfrischhütte" in Vordernberg, Styria

Development of pig iron production in Vordernberg (Styria) until the closure of the last charcoal blast furnace (1922). Disintegration or dismantling of all 14 blast furnaces (Wheelworks). The rescue, by a monument protection ordinance and restoration of Wheelworks IV and III, as well as the Practizing Refining Works (Smithy), of these installations by the initiative

of the society "Friends of Wheelworks IV in Vordernberg". Developing museums of the history of iron (Wheelworks IV in 1959, Wheelworks III in 1983 and Practizing Refining Works in 1966) along the Styrian Iron-Road. Short descriptions on the establishment and contents of the museums.

### Les musées retraçant l'histoire du fer, usine à roue IV, usine à roue III et forge, de Vordernberg (Styrie)

Développement de la production de fonte à Vordernberg (Styrie) jusqu'à la mise à l'arrêt du dernier haut fourneau chauffé au charbon de bois (1922). Abandon ou démolition des quatorze hauts fourneaux (usines à roue). A l'initiative de l'association des «Amis de l'usine à roue IV de Vordernberg», sauvetage de ces installations au moyen de la protection de

monuments ou de la restauration des usines à roue IV et III et de la forge. Présentation en tant que musées retraçant l'histoire du fer (usine à roue IV: 1959, usine à roue III: 1983 et forge: 1966) dans la rue du fer de Styrie. Brève description de la création et de l'aménagement de ces musées.

### Die ehemalige Eisenindustrie in Vordernberg

Die Eisenerzeugung in Vordernberg (1) geht auf Schmelzplätze nahe der Erzlagerstätte des Steirischen Erzberges zurück, wobei der Beginn dieser Verhüttung im endenden ersten Jahrtausend n. Chr. als wahrscheinlich anzunehmen ist. Eine Datierung zweier auf der Feistawiese (Abb. 1) 1929 ausgegrabener Schmelzöfen (2) in die Römerzeit läßt sich nach gegenwärtigem Forschungsstand nicht mehr aufrechterhalten. Zunehmender Eisenbedarf bewirkte eine Vergrößerung der Öfen (3), deren Blasbälge nun die Wasserkraft erforderten, so daß die Schmelzhütten ab dem 12. Jh. am Oberlauf des Vordernberger Baches erbaut wurden. Die Talwanderung des Hüttenbetriebes setzte sich über Steinhaus in das Gebiet der St. Laurentius-Kirche fort.

Als typisches Element der Hütten bzw. der Stucköfen galt das Wasserrad für den Gebläseantrieb, wovon sich die in Vordernberg bis heute übliche Bezeichnung „Radwerk“ ableitet.

Zu Anfang des 14. Jhs. begann eine deutliche Trennung zwischen Eisenerz (Innerberg) und Vordernberg Platz zu greifen; gleichzeitig festigte sich die in der geografischen Situation begründete Lieferung Innerberger Eisens nach Norden und Vordernberger Eisens nach Süden. Die endgültige Teilung trat 1453 ein, als Vordernberg das Marktrecht erhielt.

Wahrscheinlich noch vor Mitte des 15. Jhs. kam es zur letzten Standortverlegung der Hütten, nämlich in das heutige Vordernberg. Hier sind spätestens an der Wende zum 16. Jh. vierzehn Radwerke entlang dem Vordernberger Bach nachweisbar. Alle Eigentümer der Radwerke – die Radmeister – schlossen sich um 1510 zur Radmeister-Communität (4) zusammen, die 1759 das

\*) Anschrift des Verfassers:  
Dr.-Ing. Hans Jörg Köstler, Grazer Straße 27,  
A-8753 Fohnsdorf

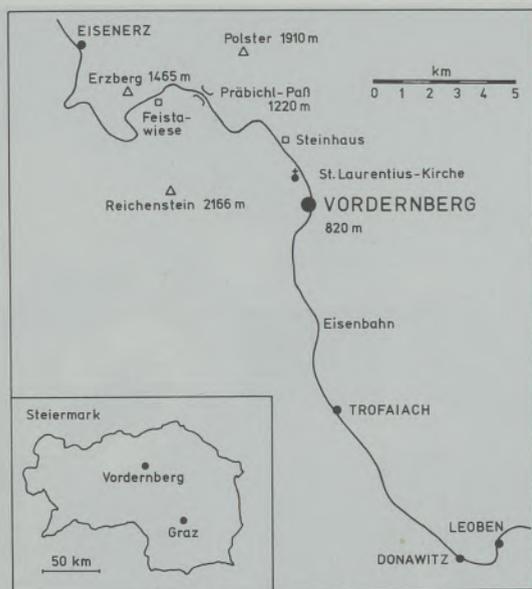


Abb. 1

Orientierungskarte für den Raum Vordernberg

Radwerk VI ankauft und dessen Stuckofen versuchsweise zu einem Floßofen umbaut; der Floßofen erschmolz in kontinuierlichem Betrieb flüssiges Roheisen, wobei sein spezifischer Holzkohlenverbrauch um ein Drittel niedriger und seine Tagesleistung um die Hälfte höher lag als beim Stuckofen. Die Erfolge bei der Flossenerzeugung veranlaßten alle Radmeister, ihre Stucköfen innerhalb weniger Jahre zu Floßöfen umzugestalten.

Die Wirtschaftskrise zu Anfang des 19. Jhs. brachte auch die Vordernberger Eisenindustrie in arge Bedrängnis; dabei trat aber die eigentliche Ursache der Schwierigkeiten klar zutage, nämlich sowohl die jedem einzelnen Radmeister überlassene Erzversorgung (5) als auch die Rückständigkeit des Schmelzbetriebes. Beispielsweise stagnierte die jährliche Roheisenproduktion seit Jahrzehnten bei ungefähr 10.000 t. In dieser bedrohlichen Situation erwarb Erzherzog Johann (6) 1822 das Radwerk II, das er bald darauf grundlegend modernisierte, und veranlaßte die Communität zu einem (1829 geschlossenen) Vertrag über den gemeinsamen Bergbau und Erztransport, für dessen Verwirklichung der Kärntner Oberhutmann Johann Dulnig (7) nach Vordernberg berufen wurde. J. Dulnig erbaute 1831–1836 Schrägaufzüge und Schienenbahnen vom Bergbau zum Präbichl sowie 1844–1847 eine Erzförderanlage vom Präbichl nach Vordernberg. Zu dem nun einsetzenden Aufschwung der Vordernberger Eisenindustrie haben auch ein von Eduard Fillafer entwickeltes Erzröstverfahren mit Gichtgas und die 1840 eröffnete Montan-Lehranstalt (8), aus welcher die Montanuniversität Leoben hervorgegangen ist, beigetragen.

Die Vordernberger Hochöfen (9) arbeiteten nach wie vor mit Holzkohle, obwohl sich das mit Koks

erblasene Roheisen in steinkohlereichen Ländern immer mehr durchsetzte. Daher erbaute die Radmeister-Communität in Niklasdorf (bei Leoben) einen Kokshochofen, der aber infolge der Wirtschaftskrise von 1873 und einer sich anbahnenden Umstrukturierung des alpenländischen Eisenwesens (10) nie in Betrieb gegangen ist. Die im Jahre 1881 gegründete Österreichisch-Alpine Montangesellschaft (ÖAMG) übernahm auch einige Vordernberger Radwerke, gestaltete aber in der Folgezeit ihr Werk Donawitz großzügig aus und errichtete hier 1891 sowie 1899 je einen Kokshochofen, deren Erzversorgung seit 1891/92 über die Zahnradbahn Eisenerz–Präbichl–Vordernberg (11) ablief.

Die Kokshochöfen in Donawitz und seit 1901 auch in Eisenerz ließen die Vordernberger Roheisenerzeugung mit ihren veralteten Anlagen mengenmäßig in die Bedeutungslosigkeit absinken, so daß ein Radwerk nach dem anderen stillgelegt werden mußte. In den Jahren 1921 und 1922 stellten schließlich das Radwerk III der ÖAMG sowie das Radwerk XIV der Fa. Gebr. Böhler & Co. AG als letzte Holzkohlenhochöfen der Steiermark (12) ihre Produktion ein.

Nach einer längeren Phase des Verfalles aller Radwerke ist es gelungen, die Radwerke IV und III sowie die Lehrfrischhütte der ehemaligen Montan-Lehranstalt zu restaurieren und zu Museen des alten steirischen Eisenhüttenwesens umzuwandeln (13). Über Entwicklung und Zustand dieser weit über Österreich hinaus bekannten Stätten der Montangeschichte an der Steirischen Eisenstraße (14), (15) wird im folgenden kurz berichtet.

#### Radwerk IV

Der im Zentrum Vordernbergs am Hauptplatz gelegene Holzkohlenhochofen Radwerk IV (16) – in der vierzehngliedrigen Reihe talauswärts die vierte Schmelzanlage – gelangte nach mehrmaligem Besitzerwechsel 1759 an den Radmeister M. J. Stegmüller, der um 1761 den Floßofenbetrieb



Abb. 2

Radwerk IV (Bildmitte) und Radwerk V (links) in Vordernberg. Nach einem Gemälde von Johann Max Tendler, 1848

eingeführt hat. Durch die Ehe der Therese Stegmüller mit Franz Steyrer sen. kam das Radwerk 1805 in das Eigentum der Familie Steyrer. Franz Steyrer jun. ließ 1846 das Hüttengebäude samt Hochofen durch eine neue, wegen ihres monumentalen Aussehens bemerkenswerte Anlage (Abb. 2) ersetzen, die in ihrer Bausubstanz vollständig erhalten werden konnte.

Im Jahre 1877 ging das inzwischen kaum veränderte Radwerk IV an Otto Mayr v. Melnhof über, der im folgenden Jahre den Hochofen auf 11,2 m erhöhen sowie eine gichtgasbeheizte Erzröstanlage und einen Verbindungstrakt zwischen Röstanlage und Hüttengebäude erbaute (Abb. 3). Das Radwerk wurde 1877 an J. N. Erbprinzen zu Schwarzenberg verkauft und 1899 an die Fa. Schoeller & Co. verpachtet bzw. 1905 veräußert. 1911 stellte das „Vierer-Werk“, das zuletzt durchschnittlich 4000 t Roheisen pro Jahr erschmelzen hatte, die Produktion ein. Die ÖAMG übernahm zwar nun die Anlage, um ihre Erzrechte auf dem Steirischen Erzberg auszuweiten, gab den Hochofen jedoch dem Verfall preis.

Das Erlöschen der Vordernberger Eisenindustrie ließ bald den Wunsch aufkommen, wenigstens das Radwerk IV museal zu erhalten, und so konnte diese Hütte dank Bemühungen Wilhelm Schusters (17) 1926 unter Denkmalschutz gestellt werden. Trotzdem verfielen Gebäude und Einrichtungen – soweit sie überhaupt noch vorhanden waren – zusehends; Abb. 4 zeigt z. B. die baufällige Röstanlage und den eingestürzten Dachstuhl des Hüttengebäudes.

Erst Ende 1938 erlaubte eine zwischen der ÖAMG und dem damaligen Reichsgau Steiermark getroffene Vereinbarung mehrere, dringendst notwendige Instandsetzungsarbeiten, z. B. Erneuerung von Dachstuhl und Deckung sowie Verputzen aller Außenwände (Abb. 5). Die Restaurierung mußte jedoch bald nach Ausbruch des Zweiten Weltkrieges eingestellt werden, und das Radwerk erlitt wieder teils schwere Schäden.



Abb. 3

Radwerk IV. Längsschnitt durch die Ofenachse.  
Nach W. Schuster (16)



Abb. 4

Radwerk IV. Ansicht von Norden, Bauzustand um 1930 (?).  
Links vorne: Schmelzerhaus; in der Bildmitte: Hüttengebäude  
(mit Rauchhaube), Verbindungstrakt und Röstanlage  
(vgl. Abb. 3 und 6).

Undatiertes Foto im Archiv des Vereines „Freunde des  
Radwerkes IV in Vordernberg“



Abb. 5

Radwerk IV (Südfassade) während der ersten Renovierung,  
Frühjahr 1941.

Undatiertes Foto im Archiv des Vereines „Freunde des  
Radwerkes IV in Vordernberg“



Abb. 6

Radwerk IV. Ansicht von Nordosten, Bauzustand 1984  
(vgl. Abb. 3 und 4).  
Foto: H. J. Köstler



Abb. 7

Südfassade des Radwerkes IV.  
Foto: H. J. Köstler, 1983

Im Jahre 1955 bildete sich ein Proponenten-Komitee, aus dem 1956 der Verein „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“ mit Professor E. Schwarz-Bergkampf, dem damaligen Rektor der Montanistischen Hochschule Leoben, als erstem Präsidenten hervorging (18). E. Schwarz-Bergkampf leitete den Radwerksverein bis 1978, worauf ihm die neue Vereinsführung in dankbarer Würdigung seiner Verdienste die Ehrenpräsidentenschaft verliehen hat.

Der Verein (19) – seit 1957 Eigentümer der Hochofenanlage – konnte nun mit der Restaurierung und der Wiederbeschaffung der Inneneinrichtung beginnen, wobei viele finanzielle und technische Probleme zu überwinden waren. Am 16. Mai 1959 wurde das Radwerk IV als bislang für Österreich einzigartiges Museum des Eisenhüttenwesens eröffnet (Abb. 6 und 7).

Eine Besichtigung des Radwerkes IV (20) gibt einen guten Einblick in die ältere Eisenerzeugung von der Erz- bzw. Kohlenanlieferung über die Erzröstung und die Vorgänge im Hochofen bis zum Abstich des Roheisens. Erzwagen, Werkzeuge, Arbeitsgeräte, Fotografien, grafische Darstellungen usw. ergänzen den Rundgang, der bei einer Auffahrt für Kohlenfuhrwerke (Abb. 8) beginnt und beim Abstichgewölbe (Abb. 9) endet.

### Radwerk III

Die Geschichte dieser Vordernberger Schmelzhütte läßt sich bis zum beginnenden 16. Jh. zurückverfolgen; sie erlebte jedoch erst ab 1814 einen gewissen Aufschwung, als der Mürztaler Gewerke Josef Seßler das Radwerk erworben hatte. Sein Enkel und Erbe, Viktor Felix Seßler (ab 1869 Freiherr v. Seßler-Herzinger) bzw. dessen Vormund, Johann Steiger v. Amstein, ließen 1852/54 die Anlage von Grund auf neu erbauen (21), so daß das Seßlersche Werk nun zu den modernsten Betriebsstätten Vordernbergs zählte;



Abb. 8

Westseite des Radwerkes IV. Vorne: Auffahrt für  
Holzkohlenfuhrwerke; in der Bildmitte: Verbindungstrakt;  
rechts: Hüttengebäude mit Rauchhaube.  
Foto: H. J. Köstler, 1984



Abb. 9

Abstichgewölbe des Hochofens im Radwerk IV. Links vorne: Flossenbett (Erstarren des Roheisens); in der Bildmitte: Teile der Zustellung und einer der vier Düsenstöcke.

Foto: J. Weigl, 1978

so verfügte der Hochofen über fünf Blasformen sowie über ein zweizylindriges Gebläse mit Wasserrad- und Dampftrieb (22). Die Dampfmaschine des Radwerkes III war die erste in Vordernberg und außerdem eine der ersten im alpenländischen Eisenwesen. Der Dampfkessel wurde mit Gichtgas beheizt – auch dies gilt als beachtenswerter Fortschritt in der für Vordernberg immer kritischen Energiefrage.

Nach einigen Zubauten, z. B. einer gichtgasbeheizten Röstanlage, verkaufte V. F. v. Seßler-Herzinger sein Radwerk 1870 an die Vordernberg-Köflacher Montanindustriengesellschaft, die 1873 einen vollständigen Umbau durchführte. Unter anderem wurden im alten Ofenstock ein 16 m hoher Hochofen errichtet und das Gebläse mit einer neuen, ebenfalls gichtgasbeheizten Dampfmaschine sowie einem dritten Windzylinder ausgestattet.

Als 1881 die ÖAMG auch die Montanindustriengesellschaft übernommen hatte, legte sie das Schwergewicht ihrer Roheisenerzeugung in Vordernberg auf ihr Radwerk III. Neue Gasröstöfen und vor allem eine Gestellvergrößerung erlaubten bald eine Tagesproduktion von durchschnittlich 50 t Roheisen; trotzdem übertrafen die Donawitzer Kokshochöfen das Radwerk III bei weitem, wie sich überhaupt das Ende der Vordernberger Eisenindustrie um die Jahrhundertwende bereits abzeichnete. Seit 1917 ruhte das „Dreier-Werk“, dessen Ofen erst im Oktober 1920 wieder ange-

blasen, aber im Mai 1921 für immer stillgelegt wurde (Abb. 10).

Im Hinblick auf den Denkmalschutz für das Radwerk IV erfolgte 1937 eine weitgehende Abtragung des Radwerkes III, wobei man das 1853 erbaute Gebläsehaus verkleinerte und die als technisches Denkmal ersten Ranges (23) erkannte Gebläsemaschine (allerdings ohne Kessel) stehen ließ. Außerdem blieben der Ofenstock und Wände des Holzkohlenmagazins (Kohlbarren) bestehen; Abb. 11 gibt den Zustand um 1955 wieder. Die Erhaltung wenigstens der Gebläsemaschine an Ort und Stelle geht ebenfalls auf W. Schuster zurück, doch gelang es damals nicht, Restaurierungen vorzunehmen.

Fortschreitender Verfall der Gebäudereste erforderte Ende der sechziger Jahre weitere Schleifungen, so daß nur noch das Gebläsehaus, der Ofenstock und belanglose, aber einsturzgefährdete Mauern übrigblieben (Abb. 12). Dank großzügigem Entgegenkommen der VOEST-Alpine AG war es dem Radwerksverein 1982 möglich, das Radwerk III zu übernehmen und sodann erste Restaurierungsarbeiten ausführen zu lassen. Eine namhafte Geldspende des Rotary Clubs Leoben (Club-



Abb. 10

Radwerk III in Vordernberg, Bauzustand um 1925 (?). Links hinten: Röstanlagen; in der Bildmitte: Möllergebäude und Hüttengebäude mit (rundem) Hochofen; rechts: Roheisenaufzug zur Bahn nach Donawitz.

Undatiertes Foto im Archiv des Vereines „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“



Abb. 11

Radwerk III, Bauzustand um 1955 (?). Hinten: Kohlbarren; rechts: Ofenstock; links daneben: Gebläsehaus.

Undatiertes Foto im Archiv des Vereines „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“

projekt 1983), der beispielhafte Einsatz des Zahnradbahnvereines „Erzbergbahn“ und anderer Helfer aus Vordernberg sowie Unterstützungen durch das Land Steiermark und die Marktgemeinde Vordernberg erlaubten schließlich eine vollständige Instandsetzung des Gebläsehauses und der Gebläsemaschine; außerdem erhielt das Grundstück ein entsprechendes Aussehen (Abb. 13), wofür



Abb. 12

Radwerk III, Bauzustand im Juli 1982. Links: Gebläsehaus; rechts: Ofenstock (vgl. Abb. 13).  
Foto: H. J. Köstler



Abb. 13

Radwerk III, Bauzustand im Juni 1983 nach Renovierung des Gebläsehauses.  
Foto: H. J. Köstler



Abb. 14

Abtransport einer „Ofensau“ aus dem Radwerk III im Jahre 1914 (?).  
Undatiertes Foto im Archiv des Vereines „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“

kostspielige Abtragungen notwendig waren. Am 10. Juni 1983 fand die Eröffnung des Gebläsehauses als weiteres Museum statt, das mit seinem reichen Bildmaterial (Abb. 14) eine anschauliche und wichtige Ergänzung des Radwerkes IV bildet.

Das Gebläse (Abb. 15) umfaßt eine liegende Dampfmaschine, die über Kurbeltrieb und Schwungrad ein Zahnradvorgelege antreibt. Die Kolben der drei senkrechten Gebläsezyylinder (Abb. 16), die auf einem erhöhten Plateau stehen, werden über weitere Kurbeltriebe bewegt; die Windleitungen von diesen Zylindern zum Winderhitzer bzw. zu den Düsenstöcken des Hochofens sind nur teilweise noch vorhanden. Um die Arbeitsweise des Gebläses vorführen zu können, läßt sich die aus den Jahren 1853 und 1873 stammende Anlage mittels eines (nicht sichtbaren) Elektromotors in Gang setzen.

Südlich des Gebläsehauses steht als letzter Teil des Hochofens (9) der 1853 erbaute Ofenstock, dessen schöne Bruchsteinmauern durch Bewuchs und Frost starke Schäden erlitten. Mit Hilfe der Arbeitsmarktverwaltung (Beschäftigungsprogramm) konnte im Jahre 1984 auch der Ofenstock restauriert werden, womit die Instandsetzung aller wesentlichen Anlagen des Radwerkes III ihren Abschluß gefunden hat.

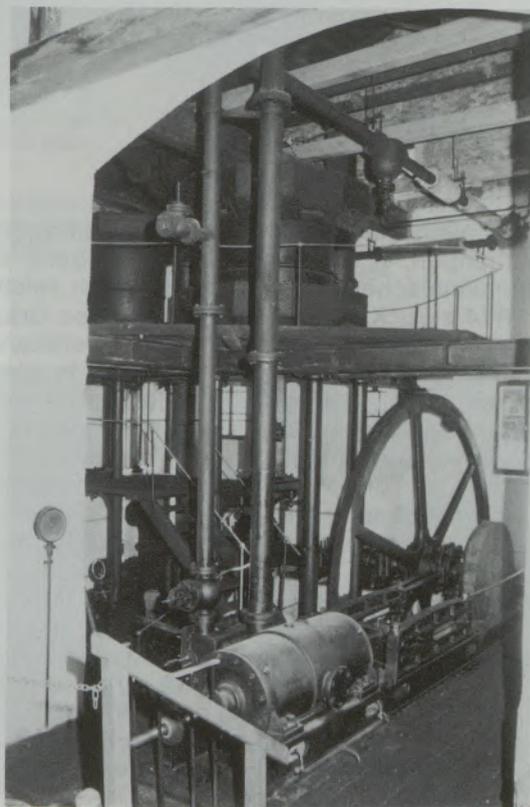


Abb. 15

Gebläse für Hochofenwind beim Radwerk III. Vorne: Dampfmaschine (1873); rechts: Kurbeltrieb und Schwungrad (4300 mm Außendurchmesser); oben: drei Gebläsezyylinder (vgl. Abb. 16) auf einem Plateau.  
Foto: K. Reisner, 1983

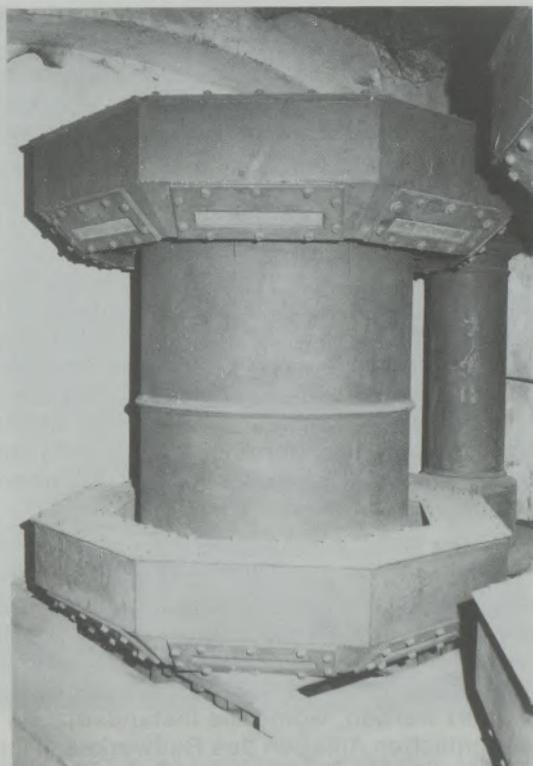


Abb. 16

Gebläsezylinder (1100 mm Durchmesser) aus dem Jahre 1853; in den achteckigen Kränzen oben und unten befinden sich die Klappenventile.

Foto: H. J. Köstler, 1983

### Lehrfrischhütte

Die vor allem von Erzherzog Johann getragenen Bemühungen, in der Steiermark einen berg- und hüttenmännischen Unterricht zu schaffen, reichen bis 1814 zurück, als das Kuratorium des Grazer Joanneums um die Einrichtung einer Lehrkanzel für Eisenhüttenkunde angesucht hat. In einem weiteren Antrag wurde 1830 dafür Vordernberg als Standort vorgeschlagen, weil hier eine praxisnahe Ausbildung möglich wäre. Im Jahre 1835 erhielt Peter Tunner (24) sein Anstellungsdekret als erster Professor an der geplanten montanistischen Schule, doch traten wieder Verzögerungen ein, so daß die „Steiermärkisch-Ständische berg- und hüttenmännische Lehranstalt“ (Montan-Lehranstalt) erst 1840 eröffnet werden konnte; die Zeit zwischen Ernennung und Beginn des Lehrbetriebes nützte P. Tunner zu Studienreisen in alle Industrieländer Europas. Aus der kleinen Vordernberger Schule entwickelte sich über Berg-Akademie und Montanistische Hochschule (8) die heutige Montanuniversität Leoben.

P. Tunner hatte schon 1837 gefordert, der Montan-Lehranstalt eine „Lehrfrischhütte“ anzuschließen, in welcher er seine Studenten das Frischen, d. h. die Stahlerzeugung aus Roheisen (im Frischherd), lehren wollte (25). Aber erst 1840 be-



Abb. 17

Lehrfrischhütte (Schmiede) in Vordernberg. Bauzustand 1963, vor der Renovierung.

Foto: H. J. Köstler



Abb. 18

Lehrfrischhütte während der Renovierung 1965.

Foto: E. Schwarz-Bergkamp



Abb. 19

Lehrfrischhütte, Bauzustand 1978.

Foto: J. Weigl

gann der von P. Tunner konzipierte Umbau einer Schmiede nahe der Montan-Lehranstalt in eine sowohl mit Frischherd als auch mit Hämmern ausgestattete Hütte, und im Studienjahr 1843/44 fand hier der erste Frisch-Unterricht statt.

Die Verlegung der Montan-Lehranstalt nach Leoben 1849 und nicht zuletzt die sinkende Bedeutung des Frischherdstahles zugunsten des Puddelverfahrens bewirkten 1855 die Auflassung der Lehrfrischhütte, die J. A. Fürst zu Schwarzenberg im nächsten Jahr zu einer Zeug- und Reparatur-smiede für seinen Bergbau und sein Radwerk XII umgestalten ließ. 1896 kaufte F. Ettl die Werkstätte und veräußerte sie 1913 an den Schmiedemeister A. Schmida. Nach dessen Tod 1957 wäre die Anlage sicher verfallen (Abb. 17), hätte sie nicht der Verein „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“ erworben (1961) und von 1964 bis 1966 eine Renovierung des Gebäudes vorgenommen (Abb. 18 und 19) (26). Eine vom Bundesdenkmalamt, Landeskonservatorat Steiermark, unterstützte weitere Instandsetzung erfolgte 1983/84, welche den Neubau der Westwand, des Wasserrades (Abb. 20) und des Grindels sowie die zweckmäßige Aufstellung vieler Arbeitsgeräte, Werkzeuge usw. umfaßte.

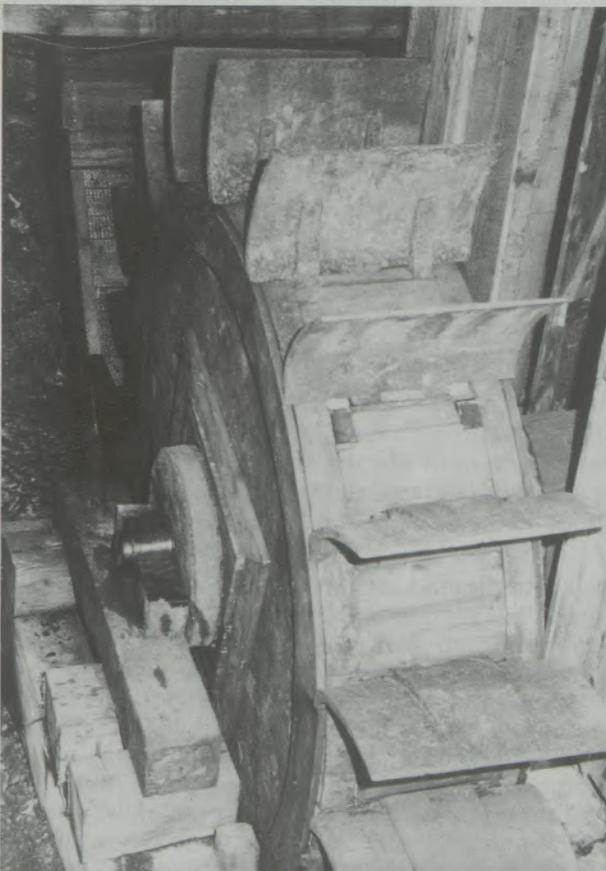


Abb. 20

Rückenschlächtiges Wasserrad („Stockrad“, Außendurchmesser 2950 mm) für den Antrieb des Schwanzhammers in der Lehrfrischhütte.

Foto: H. J. Köstler, 1984

Der zu Schauzwecken betriebsbereite Schwanzhammer (Abb. 21 und 22), zwei Gebläse und die Schmiedeplätze vermitteln eine gute Vorstellung von der Arbeit in einer alten Schmiedewerkstätte, deren reichhaltige Werkzeugsammlung auch das Können der hier beschäftigten Handwerker dokumentiert.

\*

Anmerkung: Führungen durch die Eisenmuseen Radwerk IV, Radwerk III und Lehrfrischhütte: Mittwoch bis Sonntag, 9.30 Uhr, Dienstag bis Freitag, 14.30 Uhr, und nach Voranmeldung. – Verein „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“, Peter-Tunner-Straße 2, A-8794 Vordernberg, Telefon (0 38 49) 283.



Abb. 21

Schwanzhammer in der Lehrfrischhütte. Holzwelle („Grindel“) mit Stahlring („Pauke“ links), dessen Zapfen („Ertel“) einen „Pröllring“ auf dem Hammerstiel („Holm“) nach unten drücken.

Foto: H. J. Köstler, 1984



Abb. 22

Schwanzhammer in der Lehrfrischhütte. Schabotte mit Amboß (links); Hammerkopf auf dem Hammerstiel, der mittels „Waagring“ im „Gerüststock“ (hinten rechts) drehbar gelagert ist.

Foto: H. J. Köstler, 1984

## Literaturverzeichnis

1. Köstler, H. J., u. J. Slesak: Führer durch Vordernberg und seine montanhistorischen Stätten. Vordernberg 1984.
2. Schmid, W.: Norisches Eisen. Beitr. Geschichte österr. Eisenwesen. Abtlg. I, Heft 2. Wien – Berlin 1932.
3. Schaur, R.: Streiflichter auf die Entwicklungsgeschichte der Hochöfen in Steiermark. In: Stahl u. Eisen 49 (1929), S. 489–498.
4. Walzel, R.: Die Radmeister-Communität in Vordernberg. In: Vita pro ferro, Festschrift für Robert Durrer. Schaffhausen 1965, S. 259–272.
5. Schuster, W.: Die Erzbringung zu den alten Radwerken in Vordernberg. In: Obersteirische Volkszeitung (Leoben), Nr. 57, 58 und 62, 1959.
6. Walzel, R.: Erzherzog Johann und das steirische Eisenhüttenwesen. In: Berg- u. Hüttenmänn. Monatshefte 104 (1959), S. 100–115.
7. Köstler, H. J., u. A. Weiß: Johann Dulnig (1802–1873) und die Erzförderanlagen vom Steirischen Erzberg zu den Vordernberger Radwerken. In: Berg- u. Hüttenmänn. Monatshefte 125 (1980), S. 579–582.
8. Walzel, R.: Hundert Jahre Montanistische Hochschule Leoben. In: Die Montanistische Hochschule Leoben 1849–1949. Wien 1949, S. 1–23.
9. Köstler, H. J.: Die Hochofenwerke in der Steiermark von der Mitte des 19. Jahrhunderts bis zur Wiederaufnahme der Roheisenerzeugung nach dem Zweiten Weltkrieg. In: Radex-Rdsch. 1982, S. 789–852.
10. ders., Das steirische Eisenhüttenwesen von den Anfängen des Floßofenbetriebes im 16. Jahrhundert bis zur Gegenwart. In: Erz und Eisen in der Grünen Mark. Beitr. zum steirischen Eisenwesen, Graz 1984, S. 109–155.
11. Bleiweis, W.: Die Zahnradbahn Eisenerz–Vordernberg. Hamburg 1981.
12. Rinner, O.: Erinnerungen an den letzten Holzkohlen-Hochofen in Vordernberg. In: Österr. Berg- u. Hüttenkalender, Wien 1973, S. 77–82.
13. Semetkowski, W.: Wirtschaftsgeschichtliche und technische Kulturdenkmale in Steiermark. In: Aufsätze und Zeichnungen. Graz 1968, S. 256–263.
14. Andel, A., u. W. Dabringer: Die Steirische Eisenstraße. Ein Reisebuch. Eisenerz 1983.
15. Sperl, G.: Ein Führer durch die Steirische Eisenstraße, Leoben 1984.
16. Schuster, W.: Vordernberg und seine technischen Denkmale. Leobener Grüne Hefte, Nr. 37, 2. Aufl., Wien 1978.
17. Köstler, H. J.: Wilhelm Schuster – Leben und Werk. Vielfältiges Manuskript. Vordernberg 1983.
18. ders., 25 Jahre Verein „Freunde des Radwerkes IV in Vordernberg“. In: Österr. Kalender für Berg, Hütte und Energie. Wien 1981, S. 122–128.
19. Schwarz-Bergkamp, E.: Situation und Probleme des Radwerkes IV in Vordernberg. In: Montangeschichte des Erzberggebietes. Leoben 1979, S. 175–178.
20. Köstler, H. J.: Führer durch das Radwerk IV in Vordernberg. Vordernberg 1982.
21. ders., Der Neubau des Holzkohlenhochofens Radwerk III in Vordernberg (Steiermark). In: Der Anschnitt 36 (1984), S. 72–78.
22. ders., Das Radwerk III und sein Dampfgebläse. In: Industriearchäologie 8 (1984), Nr. 1, S. 7–11.
23. Riehl, H.: Kunst im Bannkreise des Steirischen Erzberges. In: Obersteirische Volkszeitung (Leoben), Nr. 103, 1962.
24. Lackner, H.: Peter Tunner, 1809–1897. Ein Leben für das innerösterreichische Eisenwesen. In: Der Leobener Strauß 8 (1980), S. 245–296.
25. Tunner, P.: Die Stabeisen- und Stahlbereitung in Frischherden oder Der wohlunterrichtete Hammermeister, 2. Aufl., Freiberg 1858.
26. Schwarz-Bergkamp, E.: Die alte Schmiede in Vordernberg. In: Glück auf (Zeitschr. Österr. Hochschülerschaft an der Mont. Hochschule Leoben), 1967, S. 34–35.

## FÜR DEN PRAKTIKER:

# Das Radex-Winkelnoppenblech für die Zustellung von Rotieröfen

Friedrich Dobrowsky, Radenthein

Die Zustellung von Rotieröfen ist aus verschiedenen Gründen nicht einfach und muß mit größter Sorgfalt durchgeführt werden. Je größer der Durchmesser eines Rotierofens wird, umso größer muß auch die Genauigkeit der Ausmauerungsarbeiten werden. Hat man bei Drehrohröfen anfänglich einer Zustellung mit Mörtel den Vorzug gegeben, so hat sich die Art der Zustellung mit zunehmenden Ofendurchmessern auf verschiedene Weise geändert.

Kleinere Ofeneinheiten werden auch heute noch sehr häufig nach der Spindelmethode zugestellt. Hierbei wird die Ausmauerung durch Stützspindeln, die meist über Schraubengewinde, manchmal aber auch durch Federspannung wirken, gegen den Ofenmantel gepreßt und stabil festgehalten. Dieser Methode, bei welcher sowohl eine Verlegung mit Mörtel als auch mit Blechen oder anderem Fugenbaustoff möglich ist, sind aber durch den Ofendurchmesser Grenzen gesetzt.

Vor einigen Jahren ging die Entwicklung der Zementrotieröfen zu immer größeren Durchmessern, was mit sich brachte, daß auch die Zustellmethoden sich ändern mußten. Wie bereits erwähnt, läßt sich die Spindelmethode für Ofendurchmesser über 4,5 m kaum mehr anwenden.

Öfen mit größerem Durchmesser werden je nach Gegebenheit heute meist mittels Klebemethode oder mittels Zustellmaschine ausgemauert. Bei diesen Arten der Zustellung ist die Verwendung von Mörtel kaum möglich.

Wird die Zustellung nach der Klebemethode, bei welcher verschiedene Klebebalken zur Fixierung der Ausmauerung angelegt werden, durchgeführt, so birgt eine Verwendung von Mörtel, welcher ja durchwegs nach der Zubereitung Wasser enthält, die Gefahr in sich, daß die Klebestellen durch die Feuchtigkeit in der Abbindung gestört werden und die Festigkeit verlieren, wodurch es zu Störungen bei der Zustellung kommen kann, welche im Extremfall sogar dazu führen, daß der Kleber ausläßt und die Zustellmannschaft gefährdet wird.

In vielen Werken wird aus Sicherheitsgründen und aus Gründen einer raschen Zustellung eine Zustellmaschine verwendet. Hierbei kann vorerst die untere Ofenhälfte vermauert werden, die Ma-

schine dient lediglich zur Verlegung der Steine in der oberen Ofenhälfte. Diese Methode verlangt nach einer sogenannten „trockenen“ Zustellung, bei welcher kein Mörtel, sondern Blech als Fugenbaustoff verwendet wird.

Da mit Zustellmaschinen hauptsächlich über Kopf gearbeitet werden muß, ist naturgemäß eine Verwendung von Mörtel insofern schwierig, als es bei den Ausmauerungsarbeiten zu Verschmutzungen der Maschine und durch herabtropfenden Mörtel zu Belästigungen der Ofenmaurer kommen kann. Die einzelnen Steine müssen ja vor dem Einpassen mit einer Mörtelschicht versehen und an Ort und Stelle gebracht werden. Auch hier empfiehlt sich eine sogenannte trockene Zustellung, bei welcher üblicherweise Blech oder Blech und Karton als Fugenbaustoff Verwendung finden.

Eine derartige Zustellung, bei welcher vorzugsweise einbaufertige Steine, d. h. Steine mit aufgeklebten Blechen und Kartons, verwendet werden, hat den Nachteil, daß die Dehnungskartons schon bei relativ geringen Temperaturen ausbrennen. Es ist auch zu bedenken, daß in den einzelnen Ofenbereichen unterschiedliche Temperaturen herrschen und demgemäß die Dehnungsvorgabe der entsprechenden Temperatur angepaßt sein müßte, um während des Betriebes einen optimalen und festen Sitz zu gewährleisten.

Kartonbeilagen brennen bereits bei der Inbetriebnahme aus, so daß die Dehnungsvorgabe nicht unbedingt den Erfordernissen entsprechen muß.

Speziell bei Neu- oder Wiederinbetriebnahmen von Ofenanlagen kommt es häufig zu Stillständen aus verschiedensten Gründen, so daß die Ausmauerung mehr oder weniger abkühlt. Da die Kartoneinlagen bereits ausgebrannt sind, setzt sich das Mauerwerk und senkt sich im oberen Scheitel durch. Bei Drehung öffnen sich Fugen, und Staub oder Klinkergranalien dringen in die offenen Fugen ein, wodurch eine neuerliche Dehnungsmöglichkeit verhindert wird.

Bei Wiederaufheizung verspannt sich das Mauerwerk ungleichmäßig, was in ungünstigen Fällen zu partiellen Abplatzungen infolge der so entstehenden zu hohen Spannung führen kann. Wegen der fehlenden axialen Verspannung neigt die Aus-

mauerung weiters zu spiraligen Verdrehungen, welche ja den meisten Betreibern von Großöfen hinlänglich wegen des dadurch hervorgerufenen voreilenden Verschleißes bekannt sind.

Eine Mörtelzustellung ist in der Lage, derartige Nachteile auszuschalten, doch birgt eine Mörtelzustellung für Großöfen, wie bereits erwähnt, gewisse Probleme in sich, obwohl die Mörtel ständig verbessert wurden. Während des Betriebes verfrachtet der Mörtel gut mit den Steinen, bildet ein kompaktes Mauerwerk und gleicht demnach die Dehnung gut aus, wenn die Mörtelfuge richtig und nicht zu dünn ausgeführt wurde.

Um nun die Vorteile einer Trockenverlegung ohne deren Nachteile, bedingt durch das Ausbrennen der Kartons, mit den Vorteilen einer Mörtelzustellung ohne deren Nachteile in Einklang zu bringen, hat Radex ein spezielles Blech als Fugenbaustoff entwickelt. Dieses Blech ist so konstruiert, daß es um 90° abgewinkelt und besonders verformt ist. Die größere Fläche dient als Fugenbaustoff für die Lagerfuge, der kleinere, gerippte Teil bedeckt die Stoßfuge.

Wie ersichtlich, weist das Radex-Winkelnoppenblech im Bereich der heißen Seite Verformungen in Form von Ausdellungen auf, welche bei rein mechanischer Belastung stabil bleiben, bei Temperaturbeaufschlagung jedoch soviel nachgeben, daß nur die benötigte Dehnung kompensiert und nicht zu viel Spielraum frei wird. An der der schmalen Steinseite zugekehrten Kante sind zwei Ausnehmungen zu erkennen, welche dazu dienen, daß man die der Ofenachse zugekehrte Seite des Steines und des Bleches sofort erkennt und somit eine einfache und sichere Kontrollmöglichkeit gegeben ist.

Stoßfugenseitig dient die wellenförmige Verformung des Bleches dazu, sowohl die erforderliche Dehnung als auch die Schubkräfte aufzunehmen.

Da die axiale Schubbeanspruchung äußerst stark sein kann, wurde hier eine gewisse Reserve eingebaut, in der die Verformungsmöglichkeit größer angesetzt wurde, als für die Dehnungsaufnahme erforderlich wäre.

Es soll hier auch darauf hingewiesen werden, daß die zur Verwendung gelangenden Bleche vor der Konfektionierung zu Winkelnoppenblechen entspannt werden, damit diese völlig plan auf dem Stein aufliegen. Dies ist deshalb von besonderer Bedeutung, da bei federnden und nachgebenden Blechen eine gute und festsitzende Auskleidung nicht möglich ist, was leicht – speziell bei Drehung des Ofens im kalten Zustand – zu erheblichen Lockerungen und Verdrehungen führen kann.

Die entspannten und ausgerichteten Bleche weisen auf beiden Seiten eine leichte Noppung auf, was einerseits speziell lagerfugenseitig eine zusätzliche Sicherheitsreserve darstellt, andererseits haben diese punktförmigen Verformungen den positiven Nutzeffekt, daß die Steine nicht auf einer Kleberschicht aufschwimmen, sondern daß

diese Schicht durch die raue Blechoberfläche durchgedrückt wird. Der direkte Kontakt vom Blech zum Stein garantiert gleichbleibende Fugenstärke und gleichmäßige Dehnungsgebung.

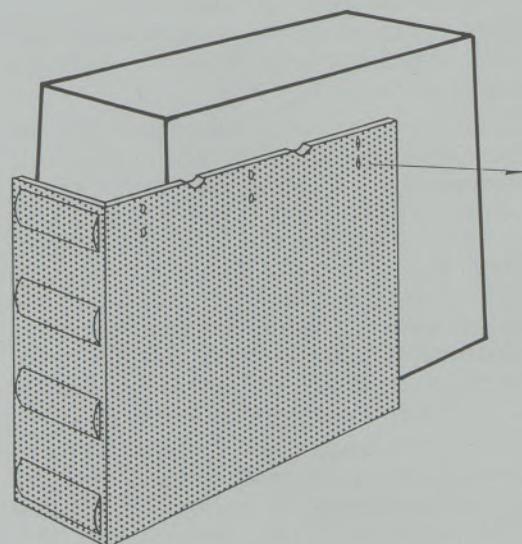
Die Radex-Winkelnoppenbleche eröffnen neue Möglichkeiten bei der Zustellung, insbesondere bei der von Großöfen. Sie bieten, ebenso wie eine Mörtelzustellung, den Vorteil einer exakten Dehnungsaufnahme, das heißt, daß nur so viel Dehnung als erforderlich ist durch den Fugenbaustoff kompensiert wird, die Steine sitzen fest und dennoch elastisch im Ofen.

Bei Kleberzustellung gibt es keine Sorgen mehr wegen Gefährdung der Klebestellen durch Feuchtigkeit, eine Maschinenzustellung läßt sich sicher, sauber, rasch und unbeschwerlich durchführen, es tritt kein unnötiger Zeitverlust durch zusätzliches Einlegen von Kartons oder losen Blechen mehr auf.

Während des Betriebes verfrachten die Bleche am heißen Ende mit den Steinen sowohl stoß- als auch lagerfugenseitig, wodurch sich eine kompakte Stabilität mit genügend Elastizität – ähnlich einer Mörtelzustellung – ergibt. Die stoßfugenseitige Verfrichtung wirkt sich auch insofern positiv aus, als dadurch Verdrehungen und Verschraubungen der Ausmauerung größtenteils verhindert werden können, wie es durch die Praxis bewiesen wurde.

Die Verwendung der Radex-Winkelnoppenbleche mit entsprechenden Radex-Qualitäten für Rotieröfen erlaubt eine rasche und sichere Zustellung, ergibt optimale Ergebnisse und hohe Verfügbarkeit der Ofenanlage.

Fragen Sie doch einmal bei Radex an, wir informieren Sie gerne über unsere Produktpalette und unsere Erfahrungen.



1985  
3

*ly*

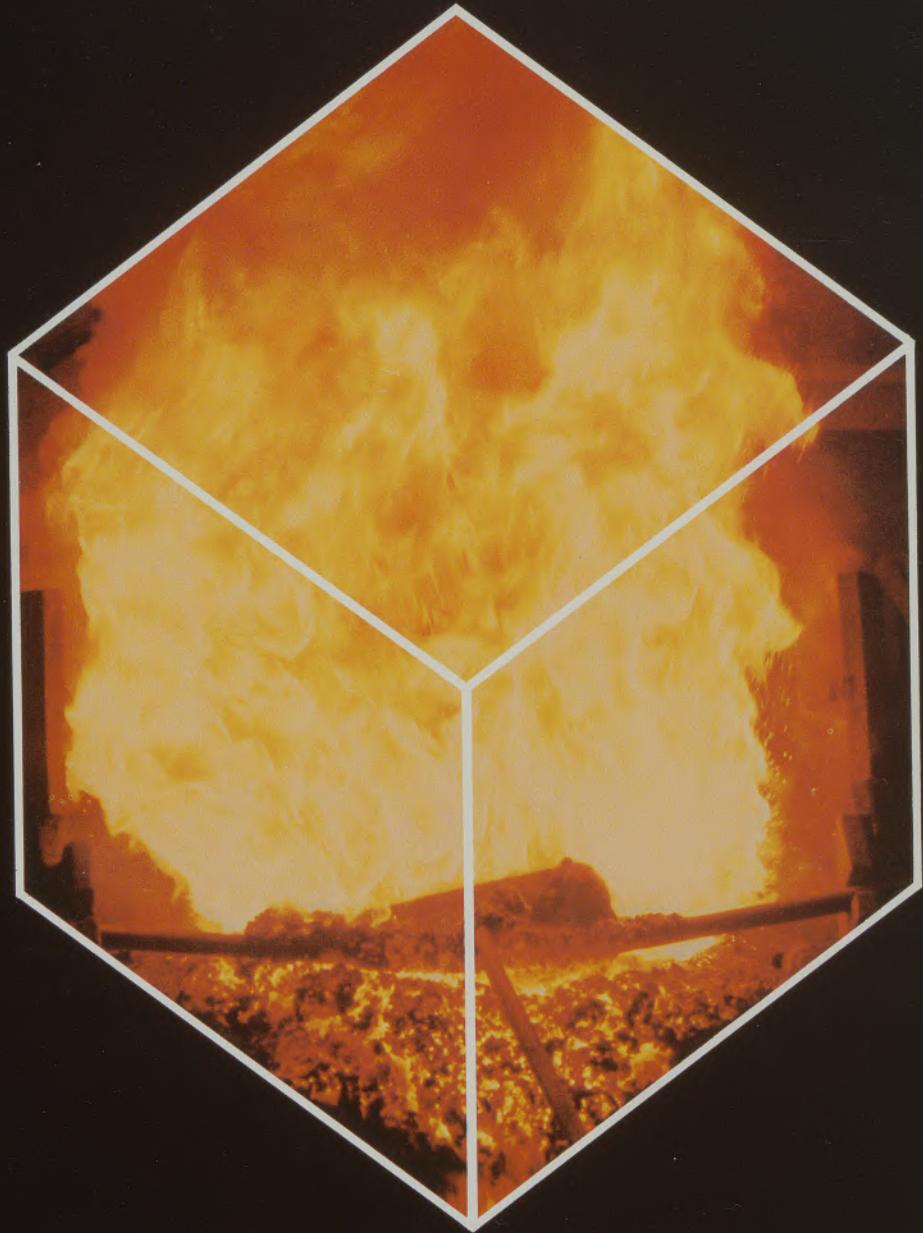
# radex

## RUNDSCHAU



75  
JAHRE  
**R**  
radex

**Qualität, die  
im Feuer besteht  
The quality  
that stands the heat**



1.5. 429, 7

# radex RUNDSCHAU

RADENTHEIN, IM SEPTEMBER 1985

Inhalt

Heft 3

Application and Wear of Porous Plugs in Secondary Metallurgy  
*Bernd Grabner, Radenthein, and Hans Höffgen, Urmitz* 581

Eigenschaften und Verhalten isostatisch gepreßter Feuerfestprodukte für den Strangguß auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grafit- und MgO-Grafit-Basis  
Properties and Behaviour of Isostatically Pressed Refractories for the Continuous Casting Process on Alumina-Graphite and MgO-Graphite Basis  
*Otto Krause, Günther Mörtl, Radenthein, and Christian Weidemüller, Urmitz* 611

Primärenergie-Substitution und SO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung bei Sauerstoffzusatz im Drehrohrofen  
Substitution of primary energy and decrease of SO<sub>2</sub>- and NO<sub>x</sub>-emission by addition of Oxygen in rotary kilns  
*Heinz Jungmeier, Radenthein* 624

Untersuchungen des Verdichtungsprozesses von Stoffen in einer Einwalzenpresse unter pulsierender Druckkraft  
Investigations on the Densification Process of Materials in a Mono-roller Press under Pulsating Pressure  
*Zygmunt Drzymala, Krakau* 638

FÜR DEN PRAKTIKER:  
Radex Angled Knub Plate for Lining Rotary Kilns  
*Friedrich Dobrowsky, Radenthein* 647



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.

# Application and Wear of Porous Plugs in Secondary Metallurgy

Bernd Grabner, Radenthein\*), and Hans Höffgen, Urmitz\*\*)

The present situation of secondary steelmaking and a survey of various metallurgical processes as well as the support of these processes by gas purging are described. The amounts of purge gas according to the known literature and the technology of injection of gas by lances or purge plugs as well as plugs with "directed porosity" based on magnesia resp. magnesia chrome or high alumina materials are discussed. The

bubbling characteristics, physical testing methods like spalling resistance are described. Devices against break-throughs and for measurement of the minimal residual thickness of the plug are reported. The operation and wear behaviour of various purge plugs in ladles with different metallurgical processes are described and the results are discussed.

## Einsatz und Verschleiß von Spülsteinen in der Sekundärmetallurgie

Der Stand der Entwicklung der sekundärmetallurgischen Verfahren wird beschrieben. Eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren wird gegeben und die Unterstützung der metallurgischen Prozesse durch Inertgasbehandlung diskutiert. Weiters werden die in der Literatur angegebenen Gasmengen angeführt und die Technologie des Einbringens von Inertgasen über Spülsteine und Spüllanzen beschrieben. Die Möglichkeiten, Gas über keramische Steine sowohl mit erhöhter offener Porosität als auch mit „gerichteter“ Porosität in eine Schmelze einzubringen, die technologischen und Gefüge-

eigenschaften auf der Basis MgO, Magnesia-Chromerz und Tonerde sowie das Spülverhalten dieser Steine wird diskutiert. Testeinrichtungen zur Prüfung von verschleißbestimmenden Eigenschaften, wie z. B. Temperaturwechselbeständigkeit, sowie sicherheitstechnisch wichtige Zusatzvorrichtungen, wie z. B. Durchbruch Sicherungen und Reststärkenanzeige, werden beschrieben. Der Einsatz und Verschleiß von Spüfelementen in Pfannen mit unterschiedlichen metallurgischen Verfahren und die daraus entstehenden Schlußfolgerungen werden diskutiert.

## Emploi et usure des briques pour injection de gaz inerte en métallurgie secondaire

On décrit l'état de développement actuel des procédés de métallurgie secondaire. Après avoir donné un aperçu des divers procédés, on discute le soutien apporté aux processus métallurgiques par les traitements par gaz inerte. On indique ensuite les quantités de gaz figurant dans la littérature et on décrit la technologie d'injection de gaz inertes au moyen de briques ou de lances. Les possibilités d'introduire du gaz dans un bain à travers des briques céramiques à porosité ouverte élevée ou à porosité «dirigée» ainsi que les propriétés technologiques et structurales et le comportement d'injection de ces

briques à base de MgO, magnésie-chrome ou d'alumine, sont discutées. On décrit des installations d'essai pour le contrôle des propriétés déterminant l'usure, comme par exemple la résistance aux chocs thermiques, ainsi que des dispositifs complémentaires importants du point de vue de la sécurité d'utilisation, comme par exemple les sécurités de rupture et l'indication d'épaisseur résiduelle. Enfin, on discute l'utilisation et l'usure d'éléments d'injection dans les poches employées dans divers procédés métallurgiques et on donne les conclusions qui en découlent.

### 1. Development of the different secondary metallurgical procedures

In the last 20 years, development in steel production can be mainly characterized by the term "secondary metallurgy". This term comprises the division of the steel production into several steps, the ladle being no longer a mere transport device, but has become the most important reaction vessel. This development leads to the fact, that we now distinguish between primary melting units

and after-treatment vessels, a fact, which has increased productivity and reduced melting and refining times. A wider range of qualities, which has become rather independent from the primary molten steel, as well as a higher flexibility with respect to the use of raw materials and productivity have supported the enormous success of the secondary metallurgy. The demand for constant analysis and temperature was increased through continuous casting regarding the production of construction steel.

This development has been described by many authors. Principal essays were written by R. Baum et al (1), H. Graf (2) and H. Gotthelf et al. (3) the latter took the multiple questions regarding

\*) Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Bernd Grabner,  
ÖAMAG, A-9545 Radenthein

\*\*\*) Dipl.-Ing. Hans Höffgen,  
Brohltal-Deumag AG, D-5401 Urmitz

refractory products into consideration. This development was especially advantageous for the production of refined steel. As representatives for various dissertations on this field, several authors like W. Holzgruber (4), E. Plöckinger (5) and W. Schlagger et al. (6) have to be mentioned. The role of elementary sciences was described by H. Staube (7).

This development has led to a variety of partly competing treatment procedures (1–15) all over the world and the range of application of well-known units such as RH was increased (11), (16), (17), (18) through the use of O<sub>2</sub> and inert gases. Additionally there is the possibility to combine two or more secondary metallurgical procedures, in particular the application of a vacuum with different treatment and heating variations. Alternatives to the secondary metallurgical procedures, which are carried out in the ladle itself are the refining vessels AOD or CLU especially for the production of stainless steel. The application of the vacuum technology is also possible in these two aggregates which is reported by H. Meyer and M. Walter (20).

Two factors have influenced the development of the ladle metallurgy positively and have been the precondition for the practicability of many procedures:

- a) The substitution of the stopper head through the slide gate system.
- b) The purging of inert gas to cause metallurgical reaction and a safe circulation of the steel bath.

The first measurement eliminated the increased stress of the ceramic material due to the wear reactions caused by metallurgical operations, slag attack, treatment times and high temperature, through the use of an external closing system. The fact that use of the sliding gate system is so widespread, proves that it is advantageous to separate the closing system from the operation in the ladle itself.

The situation for purging gas into the steel bath is completely different. All gas purging systems are fully exposed to the stress which results from metallurgical operations. We must treat these systems, as well as the ladle lining, with the utmost attention.

As shown in Fig. No. 1 – a survey of the majority of applied metallurgical processes (1–22), there is no treatment process, working without an enforced circulation of the steel bath, which can be achieved by:

- a) Treating a part of the steel bath,
- b) inductive mixing,
- c) mechanical or pneumatic mixing (23),
- d) purging inert gases through special systems.

A combination of two systems is of course also possible depending on the metallurgical aims.

## 2. Effects of metallurgical processes by treatment with inert gas

We may repeat our aims, which can be reached by purging inert gas into the steel bath of a steel ladle and the additional metallurgical advantages (23), (24), (25):

- a) Decrease of the temperature level in the ladle (especially regarding continuous casting) respectively quick regulation of the optimal casting temperature.
- b) Homogeneous distribution of the alloy compounds resp. desoxidation compounds in the ladle (often added in the purge spot).
- c) Increase of the degree of steel purity through the transport of non-metallic contaminations into the slag and the partial remove of gases.
- d) Help to stir up the steel bath to support metallurgical reactions to achieve an equal concentration of the steel bath.
- e) At partial degassing units support of the process by reduction of the partial pressure of gases to be reduced.
- f) Decrease in the number of larger skulls.

In the ladle metallurgy, argon is usually used for the purging to avoid pick-up tendencies, which may occur when using nitrogen (N<sub>2</sub>). The type of gas for different steel qualities depends however on the admissible content of nitrogen.

A lot of different data regarding pressure and gas quantities are mentioned in the technical literature, i.e. Sperl et al. (28) mention a pressure limit of 5–11 bar and required quantities between 10 and 80 l/t pig iron, if porous plugs are installed into the ladle bottom.

If injection lances are applied, requirements of 30 l Argon per ton steel are quoted R. Barker (9) reports on a decrease in the number of oxide inclusions depending on purging time and gas quantities of 22–100 l/min and on the desulphurization process with the same gas quantities and the addition of desulphurization agents. K. Nakanaishi et al. (10) and Y. Suzuki et al. (12) describe the influence on the degree of circulation, degassing and decarburization. G. Stolte (13) mentions the dependence of the requirements of inert gases on different pressure conditions with respect to the H<sub>2</sub> reduction. H. Vorwerk et al. (17) report also on a faster H<sub>2</sub> reduction and an accelerated decarburization during the degassing process by purging with 100–400 l Argon/min. G. Rentzels et al. (29) report on the influence of alloy compounds on the degassing of the steel bath through the purging of inert gas, where in case of rather long purging times, a N<sub>2</sub> reduction was achieved with required purge gas quantities of appr. 0,045 Nm<sup>3</sup>/ton/min. W. Pluschkell et al. (30) examined the kinetics of the Al oxidation using argon for the purge process, purging 0,75 m<sup>3</sup> Ar/min by means of an injection lance into a steel bath of 185 tons. S. V. Kolpakov et al. (26)

# SECONDARY STEELMAKING VERFAHREN DER SEKUNDÄRMETALLURGIE

Einschmelzaggregat  
Furnace

Ladle Metallurgy  
Pfannenmetallurgie

Special Treatment Units  
Spezielle Nachbearbeitungsaggregate

Stahlpfannen ohne Vakuumbehandlung  
Ladles without Vacuum Treatment

Decarburisation Kohlung  
Desulphurisation Schwefelung  
Dephosphorisation Phosphorung  
Degassing Entgasung  
Desoxidation Oxidation  
Stainless Steel stofffreie Stähle (Tiefenkohlung)

Stahlpfannen mit Vakuumbehandlung  
Ladles with Vacuum Treatment

ohne metallurgische Arbeit  
ev. Analysenkorrektur und  
Argon - Spülung  
Stahlgieß- u. Transportpfannen  
üblicher Art

Without met. Treatment  
Homogenisation, Ar-bubbling  
Casting & Transport Ladles

mit metallurgischer Arbeit  
With metall. Treatment

mit Teilmengen - Entgasung  
Partial Degassing

ohne Zusatzbeheizung  
Without add. Heat

Entgasung allgemein  
Gießstrahl - bzw.  
Durchlaufentgasung  
Various Degassing Processes  
zum Beispiel (f.e.)

mit Zusatzbeheizung  
With add. Heat

Konverter

LF (Ladle Furnace)  
TN (Thyssen Niederrhein)  
SAB (sealed Argonbubbling)

DH (Dortmund-Hörde)  
RH (Rührstahl-His)

VOD (Vacuum Oxygen Decarburisation)  
Stokes-Verfahren

BV (Bochumer Verein)

FM (Finkl - Mohr - Pfanne)

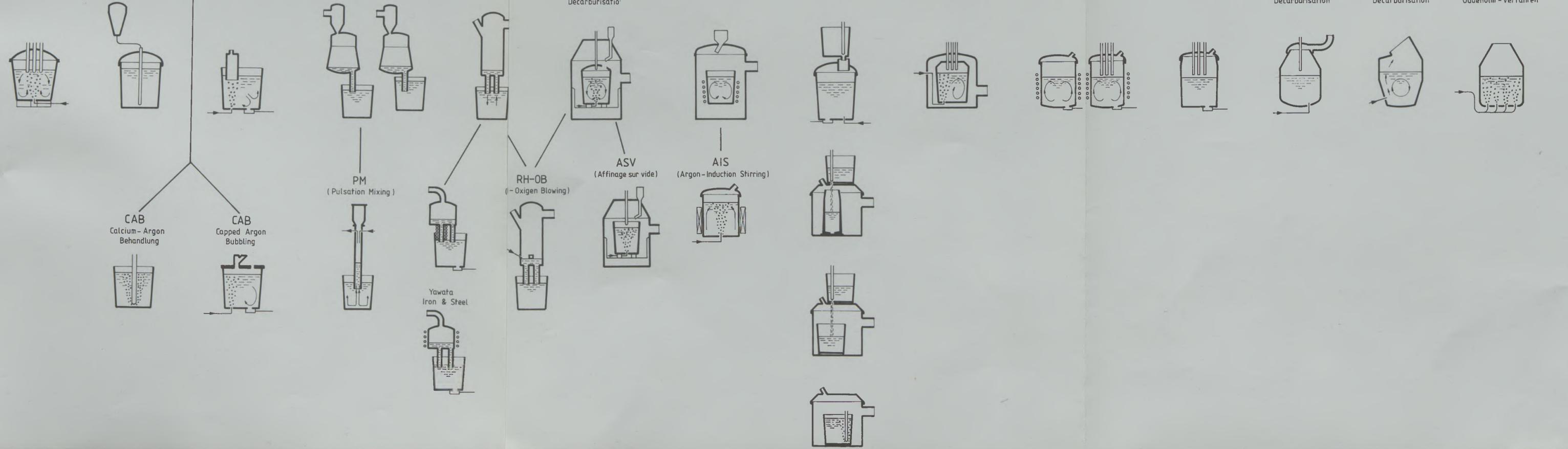
Asea-SKF-Verfahren

Stein-Heurty-Pfanne

VODC (Vacuum Oxygen Decarburisation)

AOD (Argon Oxygen Decarburisation)

CLU (Creusot-Loire Uddeholm-Verfahren)



indicate a requirement of 0,66–2,33 m<sup>3</sup> Ar/min/ton using the technique of an injection lance for a 160-t-ladle, 0,046 m<sup>3</sup>/t in case of a treatment time of 6–11 minutes for the treatment of low alloyed, high-grade steel. According to the concept of E. G. Peterkov et al. (31) a decrease of the N<sub>2</sub> content from 0,25 m<sup>3</sup>/t steel, a deoxidation from 0,30 m<sup>3</sup>/t and a reduction of the N<sub>2</sub> content from 0,55 m<sup>3</sup> Ar/t steel are possible, which means that remarkable degassing reactions need a minimum quantity of appr. 0,4 m<sup>3</sup> Ar/t at atmospheric pressure. W. Deilmann (27) mentions that a reduction and a decrease of non-metallic inclusions is reached by purging 2 Nm<sup>3</sup> inert gases for 10 minutes into a 70-t-ladle. C. E. Grip et al. (32) quote flow quantities of 250–300 l/min for porous plugs and injection lances based on trials which were carried out in 3 Swedish steel plants.

Especially for steel desulphurization, H. Gruner et al. (33), (42) recommend to use 0,2 Nm<sup>3</sup> Ar/t steel for a purging time of 14 minutes with slag work for the use of porous plugs. W. Schlager (34) and A. Eggenhofer (35) mention a requirement of 15–20 NI Ar/min for a vacuum treatment in a Finkl-Mohr ladle and 2,5 m<sup>3</sup> Ar for a VOD process for 50-t-steel-ladles. According to the concept by A. Meyer et al. (36) quantities of 0,1–0,6 Nm<sup>3</sup> Ar/t steel are sufficient for VOD-ladles depending on the refining process. R. Baum et al. (37) mentions an Ar requirement of 0,3–0,4 Nm<sup>3</sup>/t for VOD ladles. For porous plugs in VOD ladles M. Zörcher (38) quotes a minimum of 20 Nm<sup>3</sup>/h and a maximum of 50 Nm<sup>3</sup>/h at 5 bar as technological standard values. G. I. Kotelnikov et al. (39) indicates a value of 0,4 Nm<sup>3</sup> Ar/t/min for the purging of a mixture of argon and oxigen through porous plugs into the ladle. The highest values were achieved in ladles with VOD-SS process (11), i.e. 1,2–2,7 Nm<sup>3</sup> Ar/min were purged into a 50-t-ladle through 3–6 porous plugs, which corresponds to 0,01–0,02 m<sup>3</sup> Ar/t/min (11), (38). According to D. H. Houseman (41), 20–30 m<sup>3</sup>/h are purged into a 300-t-ladle during tapping, during the slag work, this rate is increased up to 60 Nm<sup>3</sup>/h. The required quantities per ton steel range from 0,0015 and 0,045 Nm<sup>3</sup>/t, for an American purge technique with argon requirements between 0,03 and 0,3 Nm<sup>3</sup>/t resp. flow quantities between 1,5 Nm<sup>3</sup>/h and 17 Nm<sup>3</sup>/h have been reported. For the desulphurization in a 50-t-VAD-ladle requirements of 0,6–1,7 NI/min/t for a 250-t-ladle 8 l/min/t at 0,5 Torr are quoted (42).

These values represent requirements for different processes, which were found out and standardized in laboratories but especially in various steel plants.

The technical demands on purge elements become more complex depending on an increased number of metallurgical processes, but the energy necessary for the circulation of the steel bath is decisive for every process being moved by the rising gas bubbles. The majority of the authors,

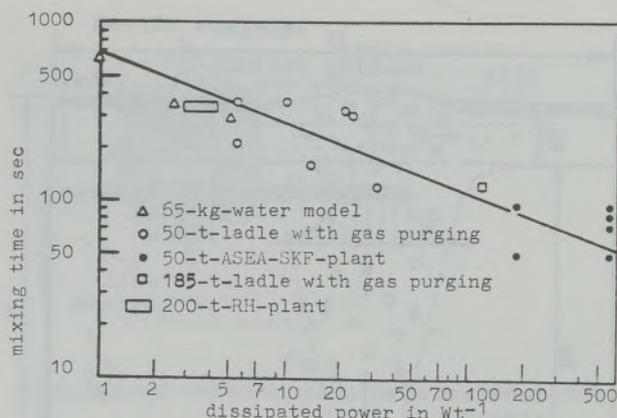


Fig. 2  
Mixing time at secondary steelmaking processes according to W. Pluschkell (46)

which examined the flow conditions of the gases in the ladle, assume that the usual activities of the gas quantity depend on the bubble flow conditions (41)–(48). The bubbles which emerge from the porous plug expand within 0,1–0,3 sec depending of the pressure drop and the thermal expansion of the gases and build a range of a lot of bigger and smaller bubbles (45), (46) their buoyancy causing the vertical circulation of the steel bath. Examination revealed that the purge zone shows a zone geometry with an angle of 20° but this was measured at ambient temperature. The transition to a straighter line flow with bubbles which emerge from a gas cavity is said to be reached when the gas purges at sound speed out of the porous plug. Many authors have analysed the problems of the movement and circulation of the steel bath in theory and in practice (41)–(48), (39). W. Pluschkell (46) developed the following equation for the relation between circulation period (time) and dissipated performance through purging:

$$P = 0,029 \cdot \frac{T \cdot V}{M} \cdot \log \left( 1 + \frac{H}{1,48} \right) \text{ (in W/t)}$$

- M = steel bath quantity in tons
- V = gas quantity (NI/min)
- H = height of the steel bath (m)
- T = temperature of the steel bath (°K)

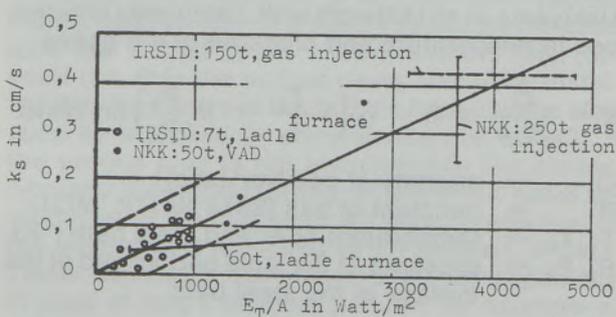
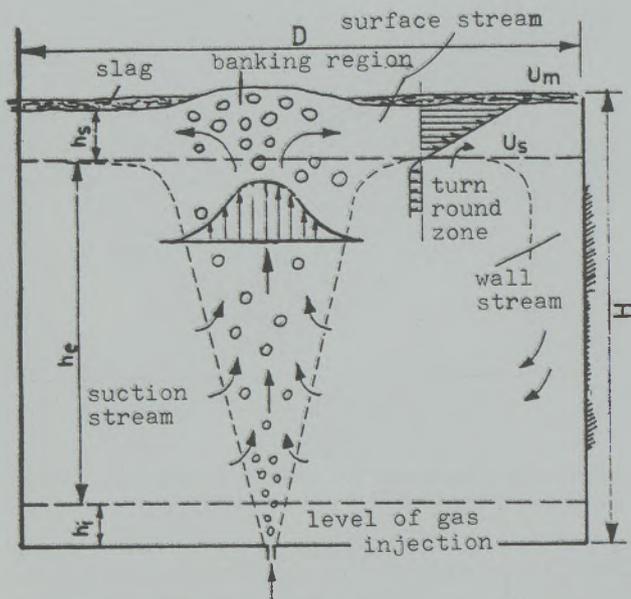


Fig. 3  
Relation between calculated purging energy and mass transfer coefficient of sulfur acc. to K. Kawakami et al (44)



- H = height of steel bath
- Um, Us = stream velocities
- hi, he = heights of porous plugs
- hs = height of surface stream

Fig. 4

Flow conditions in a ladle with purge gas injection acc. to W. Pluschke (46) and Hsiao Tse Chiang et al (45)

The first factor differs from author to author. The circulation time depending on the performance is according to (46) shown in Fig. No. 2 for 2 different melts with 2 different sizes. Similar relations exist (44) for the ladle desulphurization between the calculated purging performance and the mass transfer coefficient (Fig. 3). In this essay the purging performance  $E_T$  is calculated based on the Sundberg equation:

$$E_T = \left\{ 11,6 \ln \left( \frac{148 P_2 + Z_1}{148 P_2} \right) + 9,69 \right\} \cdot q_{Ar} \text{ (Watt)}$$

- $Z_1$  = depth of the steel bath (cm)
- $P_2$  = vacuum pressure (bar)
- $q_{Ar}$  = gas quantity (NI/min)

The principal equation, Y. Naruse et al. (48) and H. Ushiyama et al. (43) work with, calculates differences in temperature and pressure of the gases:

$$E = \frac{Q}{22,4} \cdot R \cdot T_2 \left( 1 \frac{T_1}{T_2} + \ln \frac{P_1}{P_2} \right) \text{ (in Watt)}$$

- Q = quantity of gas  $Nm^3$  (sec)
- R = constant of gas (8314  $Nn/^\circ K$ , MO1)
- $T_1, T_2$  = temperature of Ar and steel bath ( $^\circ K$ )
- $P_1, P_2$  = pressure at the ladle bottom and at the surface of the steel bath

Assuming that ( $T_1 = 298^\circ K$ ,  $T_2 = 1873^\circ K - 1600^\circ K$ ;  $P_2 = 1$  at,  $q$  (l/min), energy by isobare expansion: 0,841, energy by isothermal expansion:

2,303  $\log P_1 - 11,58$ ) H. Ushiyama et al. (43) develops the following equation:

$$E_{(w)} = 11,58 \cdot [q \cdot 0,841 + (2,303 \log P_1 - 11,58)].$$

Thus the purging performance of 200 l Ar/min would be 4480 W resp. 215  $W/m^3$  for a 150-to-ladle. According to the reaction  $P_1 : P_2$  the performance increases considerably when vacuum technology is applied, which is reflected in a nomogram for different pressure conditions depending on the Ar purging quantity and the height of the steel bath (43).

In most cases a purging element which is installed into the bottom of the ladle, serves as the basis for the calculation of flow conditions in a ladle (Fig. 4 (43), (44)). Hsiao Tse Chiang et al. (45) have determined the flow velocity depending on the gas quantity at the purge spot close to the surface with 0,1-0,4 m/sec in theory and practice with a steel bath of 60 to (Fig. 5) and the velocity flow from the centre of the purge spot to the wall. The mixing times, which result from this method correspond with those of the diagram (Fig. 2 (44)). For a 60-to-ladle the recirculation cycle could be reduced from 50 sec at 25 l/min to 20 sec at 200 l/min. For the time being, intensive research especially with the help of models is being made in this field (41), (50), taking also into account the size of the bubbles and their influence on the decrease of non-

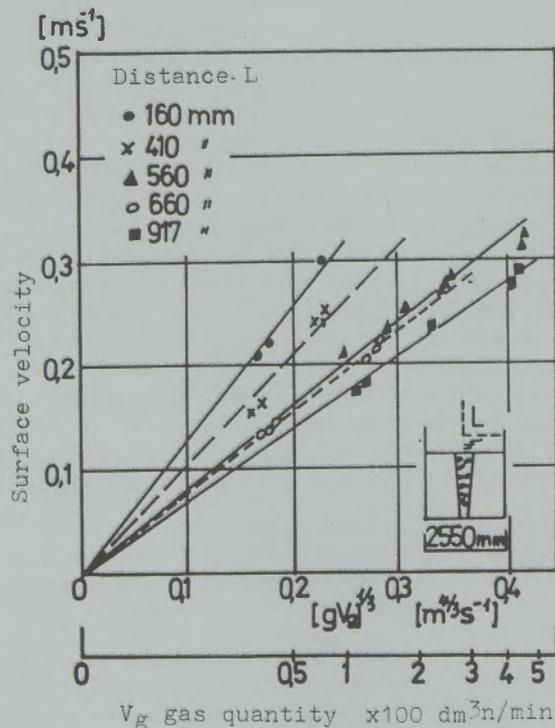


Fig. 5

Relation between surface velocity of the melt and amount of gas in a 60-to-ladle to Hsiao Tse Chiang et al (45)

metallic inclusions and the support of degassing reactions into consideration. According to D. H. Houseman (41) a large number of small bubbles is advantageous for both procedures. V. M. Shirin et al. (47) examined the influence of the gas quantity and distribution of the bubbles on the degassing reaction with a simulation method. The size of the surface from which the gas escapes in case of a constant gas quantity is considered to be important. In case of average gas quantities of 32 l/min, they measured diameters of 8–9 mm till 45–50 mm depend on the size of the emission surface. The size of the gas bubbles varies of course according to the metallurgical aims – smaller bubbles show a decreased ascending velocity according to the principle of Stock which is proportional to the square of the bubble radius, on the other hand, the surface which serves for the exchange of components through diffusion is the bigger, the smaller the diameter of the gas bubbles in case of a certain given gas quantity.

### 3. Technology of the purging inert gases

In principal there are 2 main procedures for the purging of inert gases:

- a) Purging through a lance.
- b) Purging through porous plugs.

#### a) Purging through a lance (28):

In some cases the principle of a stopper rod with a porous top is applied, but in most cases internally reinforced, monolithic lances which are either rammed, cast or moulded by vibration on the basis of high alumina (rarely on basic) raw material are used. This appliance is either coupled with a pipe for the addition of alloy compounds or it is put directly into the steel bath with the gas flow. The advantage of this procedure is a better addition of these compounds (alloy compounds resp. flux for desulphurization) by purging them under the slag. The distance between ladle wall and lance comes up to appr. 0,3–0,5 m of the ladle radius the immersion depth is generally appr. 50 cm from the ladle bottom. An additional advantage is the fact that this system avoids weak points in the ladle bottoms equipped with porous plugs. It should be pointed out, however that due to the present state of the ceramic technology, a break-through is only caused by neglect of installation and operation instructions. Disadvantages are, however, the relatively high initial costs for a purge stand, and also the fact, that such a stand is fixed locally and therefore purging during tapping or casting is impossible. For special treatment possibilities a desulphurization method with by means of a lance and a vacuum procedure for a degassing through purging of inert gases through porous plugs, can be combined. Reaction powders can be added through systems with a pressure of 2–4 bar over the ferrostatical height using 4–6 NL gas/kg of added powder (55).

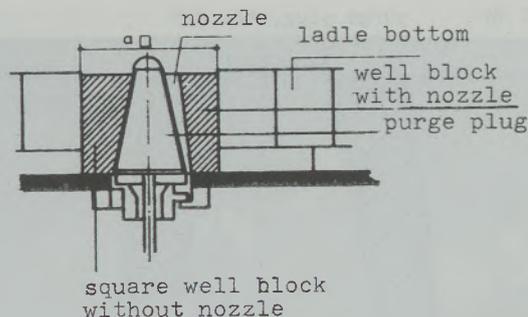


Fig. 6

Purge plug with well block for installation in a ladle bottom

#### b) Purging with porous plugs:

Regarding the purging through plugs, which are installed in the refractory lining of the ladle, we can distinguish 2 different types, a) the purging through the ladle bottom which is predominant, b) porous plugs installed into the side walls, which is rather rare.

#### Purging through porous plugs in the ladle wall:

Steel-cased porous plugs or standardized ladle bricks are installed into the 1–3 layer from the ladle bottom. Disadvantageous effects compared with bricks which are installed in the bottom were difficult to define. A disadvantage is however the early wear of the porous plug, because it can only be changed from the interior of the ladle (the operation stops and the ladle must cool down before a repair can be carried out). But conical porous plugs with well blocks, the so-called changeable systems are also used. The installation of several porous plugs, for example 6 into ladle wall was also tested and was possible without weakening the ladle wall (27).

#### Purging through the ladle bottom:

There are of course different opinions regarding the size and the place of installation of the porous plugs. In most cases (25), (27) porous plugs are installed in the area of  $\frac{1}{2}$  or  $\frac{2}{3}$  of ladle radius, mostly on the same or a similar radius as the slide gate but shifted by  $90^\circ$ . Other authors (36), (38) point out, that the porous plugs should be installed into the centre of the bottom because the slag zone be attacked by components rich in  $\text{SiO}_2$ . If the porous plug is not installed into the centre, whereby a central purging results in an equal distribution of the slag resp. an equal protection of the ladle wall is achieved by an addition of  $\text{CaO}$ . These difficulties have been observed especially in case of long treatment periods, for example in vacuum refining ladles.

Due to the fact, that in most cases purging is carried out through the ladle bottom great atten-

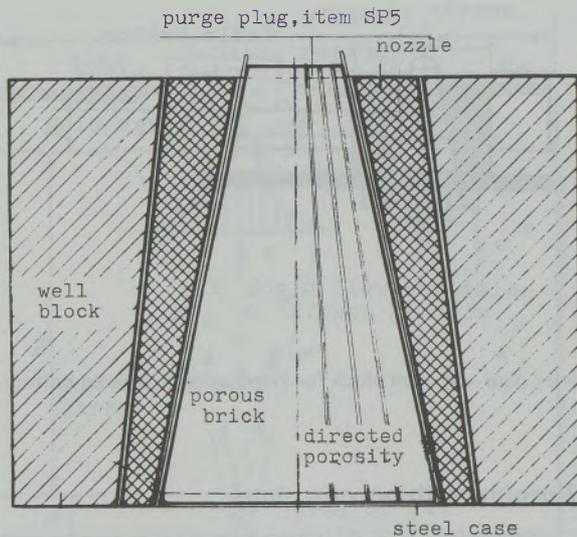


Fig. 7

Purging system for frequent charge of the purging plug

tion has been paid to the design and the quality of the purging ceramics for this field of application. After rather complicated shapes and constructions susceptible to troubles, the modern, conical shaped porous plug with corresponding well block has become the most common system (Fig. 6). In case of a frequent change of the porous plug, it is recommended to use nozzle (38) to avoid damage to the well block when changing the plug (Fig. 7).

In principle, there are several possibilities to produce refractory ceramics for the purging of gas. It can be achieved as follows:

By change of the structure (25), (41), (48), (53) as well as partly through diminishing the press pressure (which is often not sufficient to achieve higher permeability).

Gaps in the grain structure, i. e. decreased number of small grains.

Addition of burn out compounds lead to higher porosity after firing (87).

Small gaps or channels in a dense body, for example in the ring gap between a dense ceramic cone and the surrounding steel case respectively through the division of bricks into several parts resp. slices and the assembly of these parts with metal insets to increase the number of joints (88), (89). Some other examples show that combinations of different procedures are possible refractory mixes in the ladle.

To insert channels with a low diameter ("directional porosity") (51), (52), (54) in dense refractory bricks.

Principally every pressed and burnt refractory brick is porous and permeable to gas under the influence of an inclination of pressure. According

to DIN 51058 the permeability to gas of a ceramic body can be determined by the equation

$$P_s = \eta \cdot \frac{V}{t} \cdot \frac{h}{A \cdot sp} \quad nPm \text{ determined,}$$

whereby

$V$  = amount of gas in  $cm^3$   
 $t$  = time of trial in min  
 $h$  = thickness of the test specimen in cm  
 $A$  = cross section of test specimen in  $cm^2$   
 $sp$  = difference of pressure (const.) in cm WS  
 $\eta$  = dyn. viscosity of gas in poise

For the open porosity of 15–22% which is typical for ceramic parts, the permeability to gas comes appr. to 2–15 nPm for magnesia and magnesia chrome-products, less than 5 nPm for high alumina brick. For all concepts of permeable bricks, the type of the raw material is of great importance besides the open porosity and the size of the pores. On the one hand the flow of a maximum of gas should be guaranteed, on the other hand an infiltration of steel or slag into the ceramic structure in case of a loss of pressure should be avoided. This attitude depends on the ferrostatic pressure from the viscosity of the steel bath, and thus on the temperature and the wetting angle of contact between the steel bath and the refractory material. According to information from Nippon Steel (54) the maximum pore diameter comes up to 20–50  $m\mu$  (Fig. 8) in the area of the determined heights of the steel bath 20  $m\mu$  lie within the average datas of a dense burnt magnesia-chrome ore product. Several calculations dealing with the equation of the dimensions and proportions of the pores, have come to similar results.

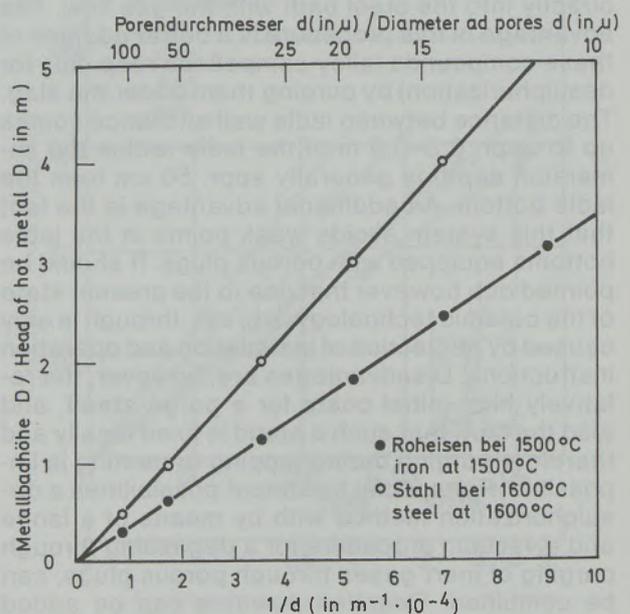


Fig. 8

Relation between height of metal bath and max. diameter of pores to prevent infiltration of metal (54)

**Table 1**

Porous plug with high open porosity –  
Addition of burn out materials

BD, g/cm <sup>3</sup>	2,69
o.Por, %	29,3
CCS, N/mm <sup>2</sup>	26,8
Permeability nPm	99,7
-----	
BD, g/cm <sup>3</sup>	2,63
o.Por, %	30,8
CCS, N/mm <sup>2</sup>	20,0
Permeability nPm	118
-----	
BD, g/cm <sup>3</sup>	2,71
o.Por, %	28,7
CCS, N/mm <sup>2</sup>	26,7
Permeability nPm	118

**Chemical analysis:**

SiO <sub>2</sub>	1,3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,6	CaO	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1	MgO (Diff.)	62,6

6X

Nr. 27022

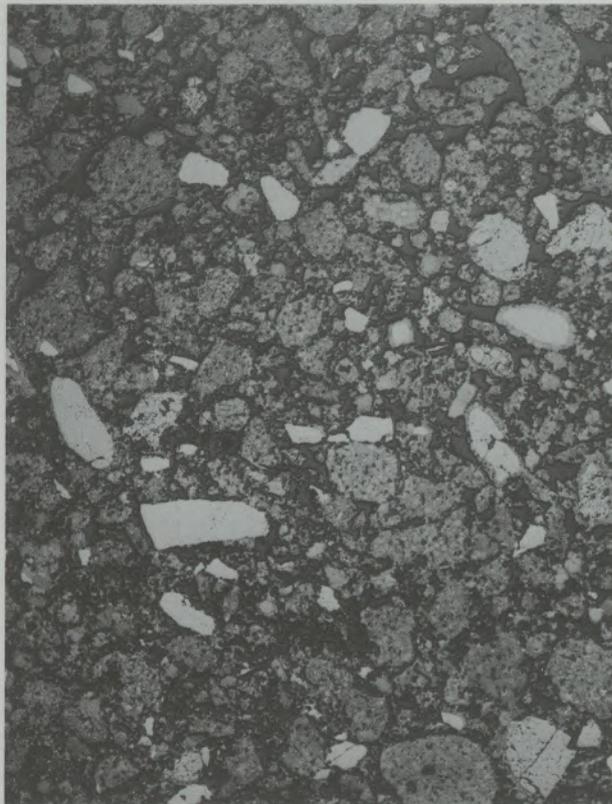


Fig. 9

Structure of porous plug with high open porosity with addition of burn out materials

20X

REM



Fig. 11

SEM-fig. of the structure of porous plug

75X

Nr. 27025

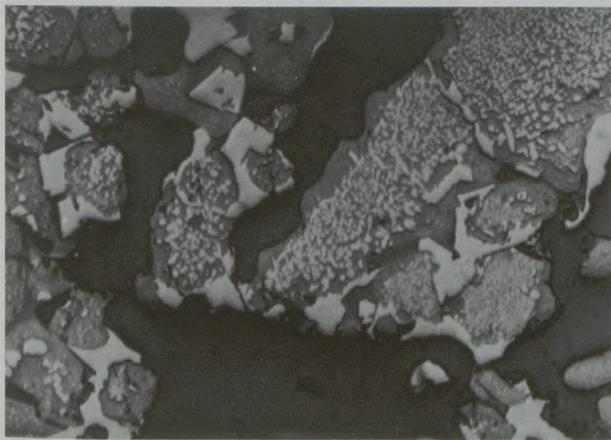


Fig. 10

Structure of the fines of a porous plug

6X

Nr. 41435



Fig. 12

Structure of a porous plug with high open porosity – produced by means of a gap of grain

Table 2

Porous plug with high open porosity with grain gap

BD, g/cm <sup>3</sup>	2,84
o. Por, %	25,0
CCS, N/mm <sup>2</sup>	25,6
Permeability nPm	426
-----	
BD, g/cm <sup>3</sup>	2,73
o. Por, %	27,9
CCS, N/mm <sup>2</sup>	12,8
Permeability nPm	304
-----	
BD, g/cm <sup>3</sup>	2,71
o. Por, %	28,7
CCS, N/mm <sup>2</sup>	10,0
Permeability nPm	307

Chemical analysis:

SiO <sub>2</sub>	0,6	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4	CaO	1,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,1	MgO (Diff.)	53,9

75X

Nr. 41342

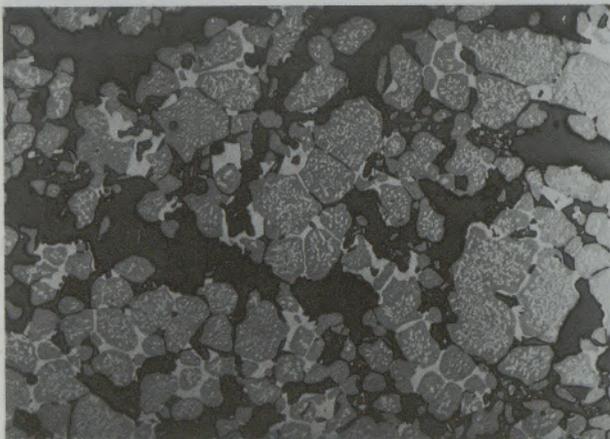


Fig. 13

Structure of the fines of a porous plug

20X

REM



Fig. 14

SEM-fig. of the structure of a porous plug

If we start from the test results which are discussed in the following paragraph and from the fact that the porous plug as well as other ladle brick are subject to a temperature inclination, the maximum channel diameter should be between 0,6–1 mm.

W. T. Bakker et al. (53) determined the influence of grain size and compacting pressure on porosity and permeability of high alumina bricks. Y. Naruse et al. (48) examined the influence of the average grain diameter on the gas permeability and on the average pore radius. In his essay D. H. Houseman (41) mentions previous examinations according to which appr. 80% of the flow resistance in porous plugs with increased porosity are due to the pore structure and 20% are due to the viscosity; therefore an equal pore radius is advantageous.

The discussion about the question which refractory product should be used as a purging ceramic should start from the fact, that this ceramics should be part of a wide range of brick which can be installed into numerous secondary metallurgical processes.

The development on refractories shows, parallel to the requirements which have been modified by the metallurgical work, a tendency towards high-grade, basic and high alumina materials. Representative for numerous studies on this field W. Deilmann et al. (59), (60), Ch. Knoche et al. (57), S. Alcock et al. (72), G. P. Carswell et al.

(64), H. Zörcher et al. (38) and D. Ameling et al. (66) and H. Comes et al. (58) should be mentioned here. Intensive research has been carried out by the refractory industry, as can be learned from numerous publications e. g. by A. Majdic (77), (81), W. Deilmann et al. (76), (78), F. Hauck et al. (75).

Although there are only a few uniform lining techniques for some processes, we can assume as described by G. Mörtl et al. (83) and W. Zednick (84) that magnesia chrome ore brick as "simultansinter products" as well as direct bonded magnesia chrome-brick cannot only be used successfully in ladles with magnesite lining, but also in the bottom and slag zone in case of a mixed installation with dolomite and high alumina bricks. This is why different concepts of porous plugs have been developed in these ceramic qualities.

#### 4. Properties and structures of porous plug with directional and non-directional porosity on magnesia resp. magnesia chrome ore basis

According to the common procedure to increase open porosity and thus the gas permeability of a brick, we produced bricks with the following technical data on the basis of a simultansinter brick under the brand name Radex-CMS adding pore forming compounds with the following technological data which are compared with the data of a

6X

Nr. 36095

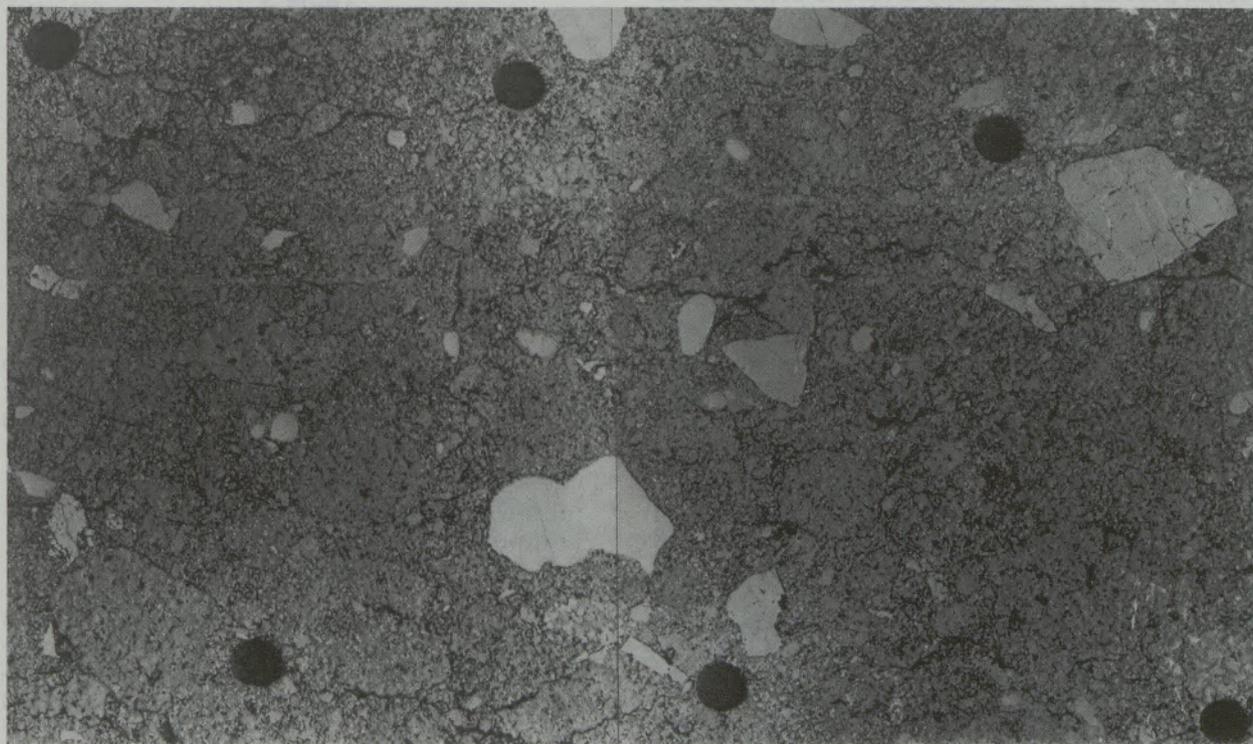


Fig. 15

Structure of porous plug with directed permeability

55X

Nr. 27019

REM

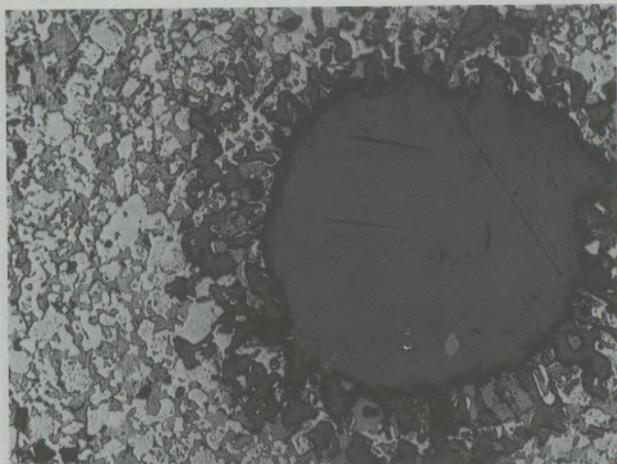


Fig. 16  
Magnificated fig. of a channel

brick with a special grain structure produced on the basis of quality Radex-DB-605 PU. The bricks were divided into 3 parts to check the homogeneity (table 1, 2 (95)).

As shown in Fig. 9–14 these bricks have pores of max. 0,5 mm in the fine grain structure which as revealed by the wear examinations show a steel infiltration of appr. 10–20 mm in the test series.

To be able to purge the gas into the steel bath with a minimum loss of pressure, the principle of "directed porosity" especially after the experiences with the converter bottom purge plug (51), (52) seemed to be advantageous. According to this system the gas is purged from the cold end to the hot face through channels of appr. 0,7–1 mm, seldom with a bigger diameter for ladles. The advantages of this system are the favourable flow conditions and the fact, that the remaining brick structure corresponds to the structure of a common ladle brick. This is the reason why this brick has properties like high hot compression strength and high erosion and slag resistance, which are important to achieve a long service life. The following schedule shows the properties of a brick in quality Radex-CMS parallel and vertical to the direction of the "mini nozzles" resp. pore channels which confirm the quality level of the porous plug compared with the data of sinter bricks mentioned in the technical literature.

The Fig. No. 15–17 show the micro structure of this type of brick, whereby the channels were inserted with the help of a special production technology without weakening the remaining brick structure. As shown in the following schedule, the data of a porous plug with directional porosity on the basis of a sinter brick are in and vertical to the channels absolutely comparable to the data of a dense pressed brick of the same conception.



Fig. 17  
Structure of porous plug with directed permeability – SEM-fig.

Table 3

SP-B2	in flow direction	in flow direction
bulk density G/cm <sup>3</sup>	3,23	3,25
porosity %	17,4	16,6
GDL, nPm	120	1,2
cold crushing strength N/mm <sup>2</sup>	91,4	90,2

Chemical composition (average data) %

SiO <sub>2</sub>	1,5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0	CaO	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	MgO	60,8

5. Property and structure of bricks with non-directional and directional porosity on high alumina basis

The purge characteristics of porous plugs with directional porosity on magnesite resp. magnesite chrome oxide basis are of course fully applicable for porous plugs with directional porosity on high alumina basis.

High alumina porous plugs with directional porosity are exclusively produced according to a cast-



Fig. 18

Sample of the hot face of a purge plug with exposed channel

ing-vibration procedure with clearly defined technical know-how. The raw material is sinter alumina either with a hydraulic or a chemical bond. There is a trend towards low-cement-castables with a special binding system. The multiple experiences with dense high alumina refractory products are very useful for the production of porous plugs with directional porosity. The following table shows the technological properties of porous plugs with directional and non-directional porosity compared with common ladle bricks.

Table 4

	porous plugs with		ladle bricks
	directional porosity	non-directional porosity	
bulk density g/cm <sup>3</sup>	2,2	2,95	2,7
porosity %	25-35	18	23
cold crushing strength N/mm <sup>2</sup>	30	50	60
purging capacity at 3 bar l/min	500	500	—
Chemical analysis %			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	97	82
TiO <sub>2</sub>	0,1	traces	3,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,1	1,5
CaO + MgO	0,5	2,6	0,3
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,5	0,3	0,5

As already explained, porous plugs with non-directed porosity consist of a refractory ceramic with increased porosity, which reduces considerably the erosion and infiltration resistance of the product during application and which results in shorter service lives. Porous plugs with directed porosity have the advantage that the gas is purged through special small channels and the surrounding refractory ceramic has a high wear resistance; this means that it has the same properties as the remaining refractory material of the vessel (e. g. the bottom ladle bricks) as shown in the a. m. table.

The data mentioned in the table for porous plugs with directed porosity is based on the examination

of normal cylinders which were drilled out of a part of the porous plug which contains no channels. Besides erosion and infiltration resistance of the porous plug, the purging performance of the complete steel-cased set, which as already mentioned can be varied and chosen in accordance with the customer's requirements through the diameter and the number of the channels, is important for the application of porous plugs. The purging performance of every porous plug is tested by a special control equipment, a 100% control is thus guaranteed.

The dense, refractory ceramic avoids infiltration and erosion, which is shown in the following Fig. 18, 19 and 20. Fig. 18 shows the section of a



Fig. 19

Penetration zone of appr. 2-3 mm at the hot face of a purge plug

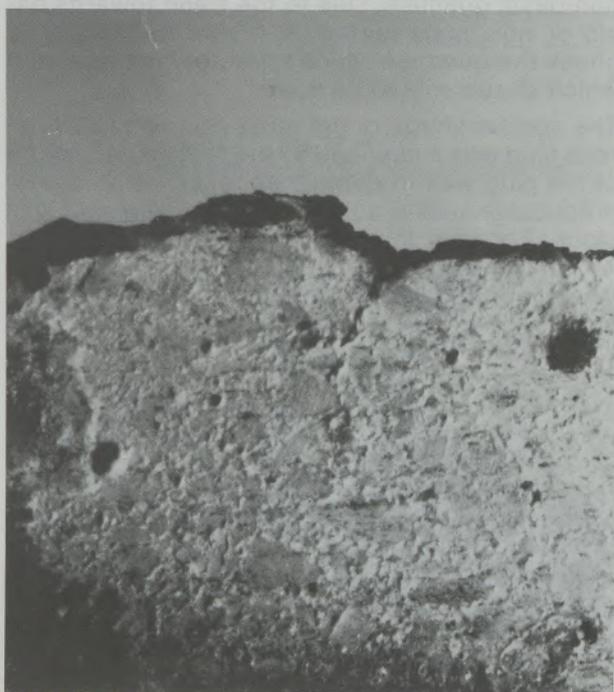


Fig. 20

Infiltration zone

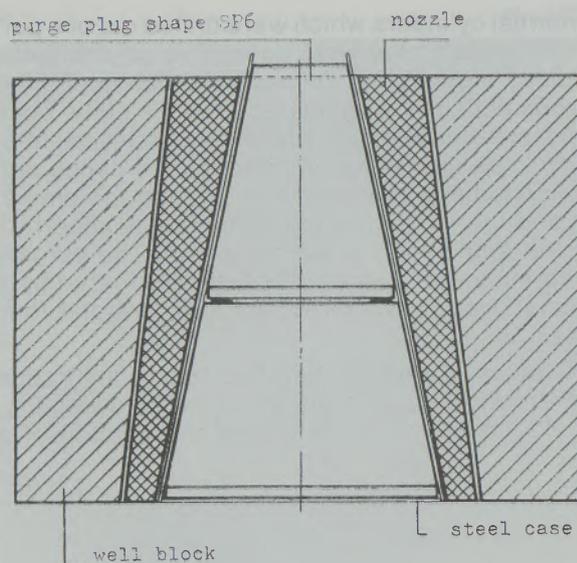


Fig. 21

Two piece purge plug with increased porosity

high alumina porous plug in the area around the small channels. Fig. No. 19 and 20 illustrate the small infiltration layer of 1–3 mm.

### 6. Shapes of porous plugs and installation examples

Due to the fact that the shapes of purging ceramics especially the shapes of well blocks, are among the most complicated forms of the refractory technique, it is easier to produce them in non-basic qualities. Due to the trend towards basic or non-basic materials it was necessary to check the question which refractory material and which shape should be used.

The conical shape of the most common used porous plug was influenced by the fact that a change of the plug was frequently necessary and easier practicable with a nozzle between plug and well block. For your information the different shapes which are usually applied are shown in Fig. 7, 21–25. Fig. 21 shows a common porous plug with non-directional porosity which is divided into 2 parts; Fig. No. 7 shows the undivided porous plug which can be produced with directional and with non-directional porosity. In a few trial installations it was possible to achieve the same service life as the bottom without an intermediate repair by increasing the quality level through the principle of directed porosity, a frequent change of the porous plug was no longer necessary. This is the reason why the ladle shape B2 and not a conical shape was chosen for this porous plug. The exact installation into the ladle bottom is therefore decisive for the security at work, because without a cone, a rigid insertion of the porous plug into the remaining brickwork must be guaranteed, although it disposes of a special holding equip-

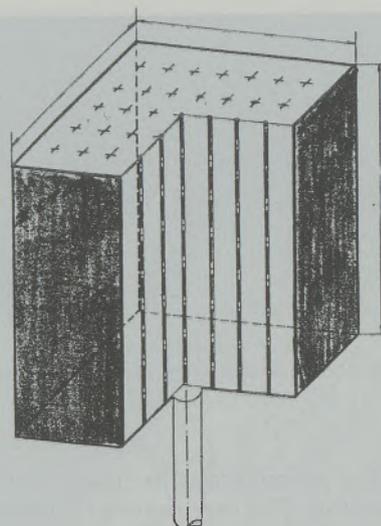


Fig. 22

Rectangular purge plug for ladles in B<sup>2</sup>-shape

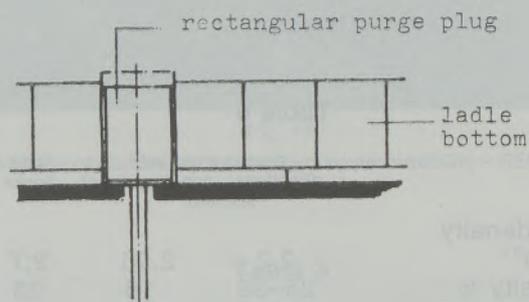


Fig. 23

Installation of a purge plug of B<sup>2</sup>-shape without well block in a ladle bottom

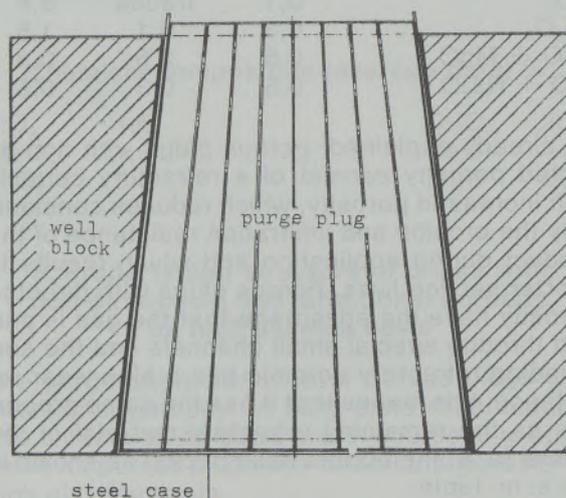


Fig. 24

Cone shaped purge plug without nozzle

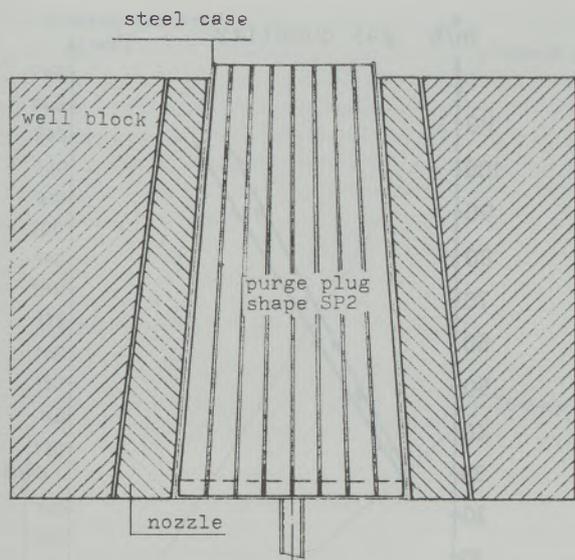


Fig. 25  
Cone shaped purge plug with nozzle

ment. Taking these measures into consideration, the conventional system consisting of well-block and porous plug can be substituted by a single brick in case of various applications with average purging times (Fig. 22, 23).

In some cases these rectangular porous plugs with directional porosity of B2-shape achieved the same service life as the bottom lining which consisted of dolomite, magnesia-chrome ore or green sand brick. As already explained, these brick must be installed exactly, either without mortar or with a very thin mortar joint. The different expansion coefficient of dolomite and green sand bricks must be taken into consideration.

Although the porous plugs achieved the same service life as the bottom in several plants, some steel workers prefer nevertheless changeable systems. This is the reason why the conical shapes shown in Fig. 24 und 25 were developed. Corresponding to the rectangular B2 shapes, the distance between the dense ceramic and the channels was increased, which is shown in these sketches. This measure leads to the fact that the porous plug achieved the service life of the ladle bottom. It is however a changeable system.

To improve the working conditions the withdrawal jacket as shown in Fig. No. 26 was developed. The connection pipe must be reinforced, so that with the help of a special supporting frame the porous plug can be withdrawn hydraulically.

The steel case of the porous plug should also be mentioned. Trials revealed that the steel case supports the porous plug; it decreases the tendency of cracking of the porous plug and guarantees that the gas immerges only through the brick into the steel bath. An exact welding connection between steel case and porous plug is absolutely

necessary. The standard steel quality RRST 14 and stainless material DIN 4301, resistant to high temperature oxidation, are used. The thickness comes up to 0,8–1,8 mm in the shell and 1,5–3 mm in the bottom. The connection pipes are seamless threaded pipes as per DIN 2240 of 1/2" and 3/4" in any available desired length depending on the individual operation conditions. The exact mortar lining between steel case and porous plug and between well block and well block insert is also a decisive factor for the service life of the porous plug. It guarantees an exact purging performance and a safe connection between the ceramic parts. A special high-grade mortar, which avoids an infiltration of slags and steel resp. an erosion, is therefore used.

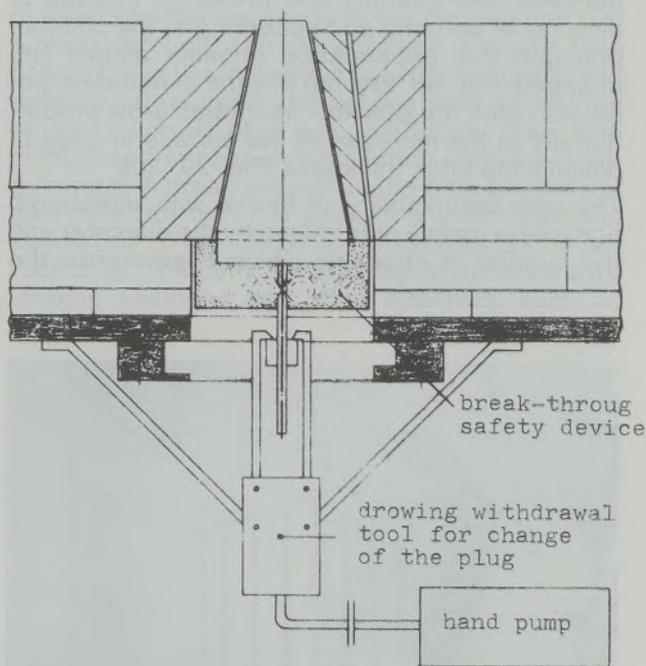


Fig. 26  
Purge system with drawing tool for quick changing

Nr. 41436

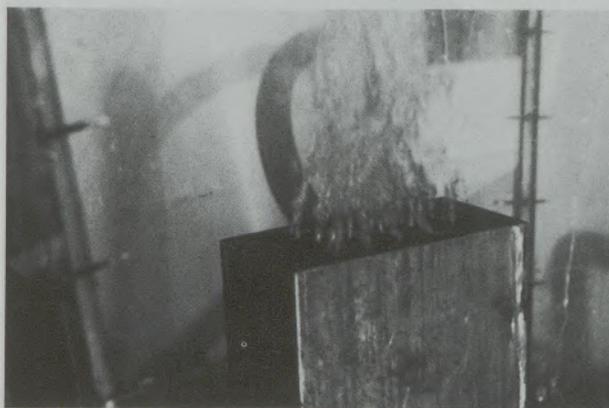


Fig. 27  
Bubble formation of a porous plug with directed porosity at 0,3 bar

### 7. Purging characteristics of porous plugs

The purging performance and the formation of the gas bubbles, which are achieved by this type of brick, were already described in connection with the purging through the converter bottom (52). Fig. No. 27 and 28 show the immersion of multiple small bubbles, in case of increased pressure, an observation was no longer possible due to the model geometry.

Another problem regarding the use of extremely conical shapes (Fig. No. 7, 21) is the change of the gas flow depending on the remaining thickness. As the comparison of the purge characteristics of a porous plug with directional and another with non-directional porosity depending on the prevailing pressure shows, there is a linear correlation between flow quantity and pressure. In case of directional porosity and according to the channel principle this dependence remains almost unchanged (Fig. No. 29), but in case of non-directional porosity, the gas flow quantities grow proportionally to the increase of the surface in case of diminishing brick thickness (Fig. 29, 30).

The gas permeability of bricks with directional porosity is mainly determined by the diameter and the number of channels which characterize the

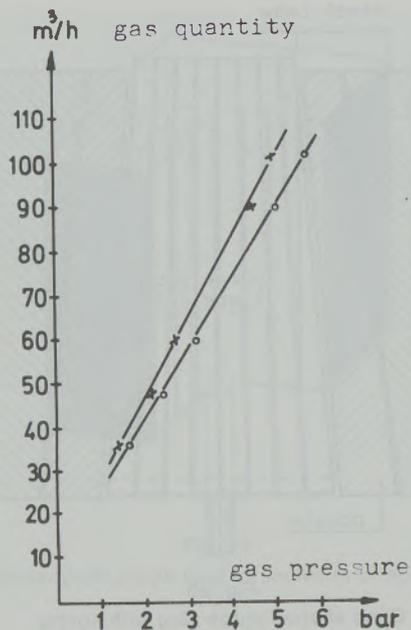


Fig. 29

Gas quantities depending on the pressure of a SP-65G-purge plug

Nr. 41437

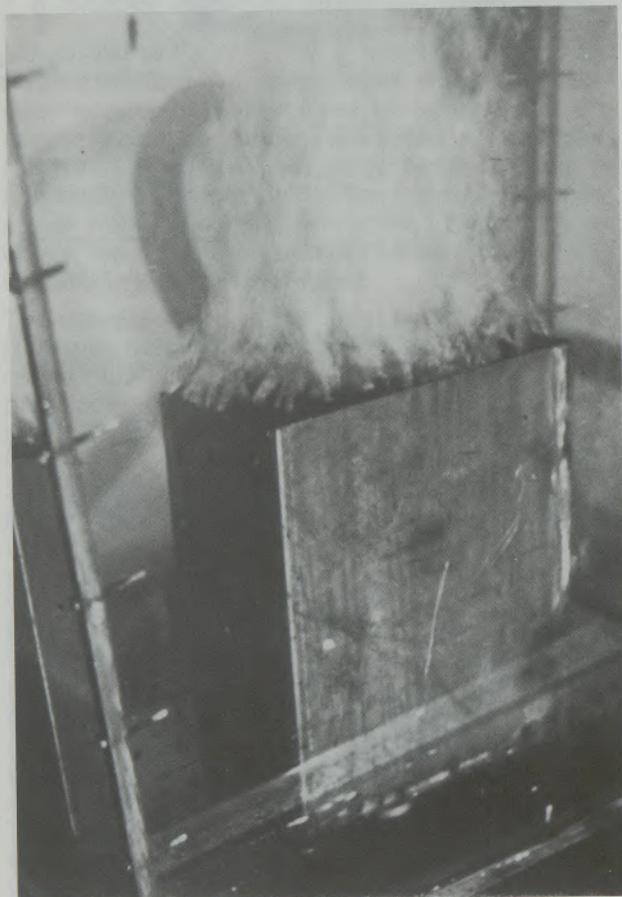


Fig. 28

Like fig. 27, at 1,5 bar

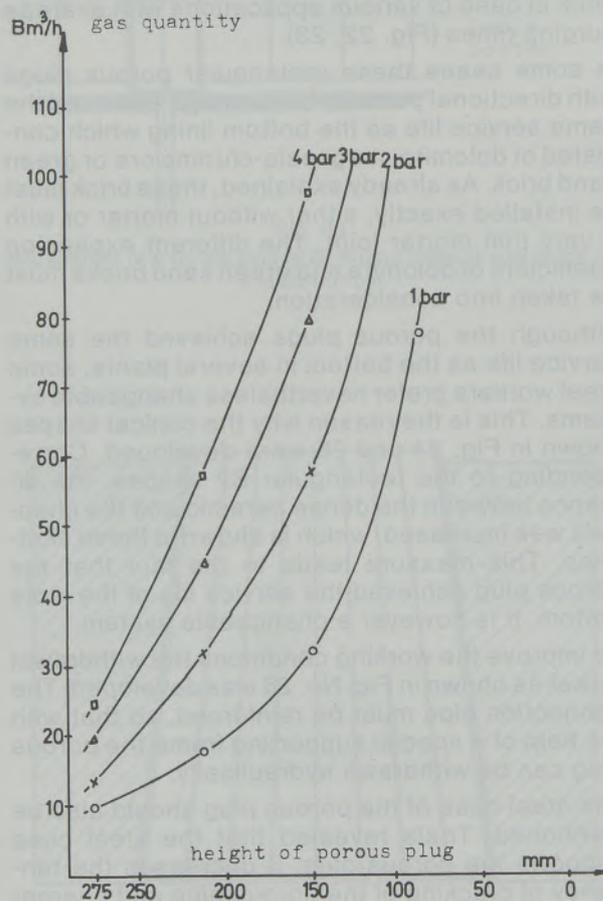


Fig. 30

Variation of gas quantities at different pressures of a conical SP-5-shape depending on the plug height

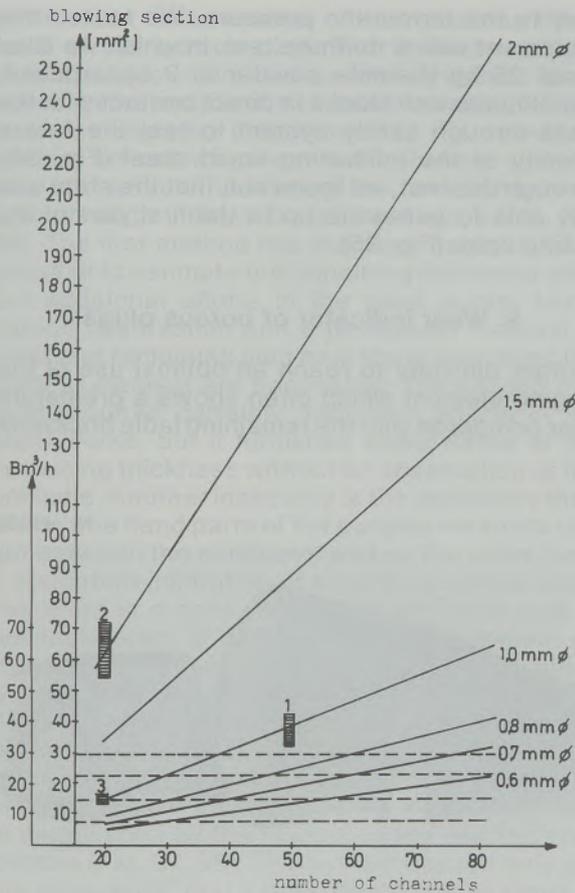


Fig. 31

Relation between diameter and number of channels as referende for the workable cross section. Data fields of purge plugs with directed and high porosity at 1 bar

whole flow section. In general this flow section can well be correlated with the measured  $Bm^3$  values. Fig. No. 31 shows that an increase of the gas flow can only be reached by increasing the diameter of the channels as it influences the flow section with the square. The fields 1-3 show purging averages of tested bricks, whereby fields 2 and 3 represent channels with 1 mm diameter, field 2 channels with 2 mm diameter.

**8. Break-through safety mechanisms for porous plugs**

One argument against the use of porous plugs in ladle bottom, which is often put forward is the existence of a weak point and thus the possibility of a break-through at this point. A deep infiltration of steel into the area around the purging unit i. e. a break-through, can have several reasons. One possibility is the infiltration of steel into the joints between steel case and porous plug as well as between porous plug and well block, resp. well block insert in case of installation contrary to regulations. A break-through in the area around the gas pipe can occur in case of a over optimistic estimation of the remaining thickness of the porous plug. The common practice of throwing slag forming additions and other additives, such as

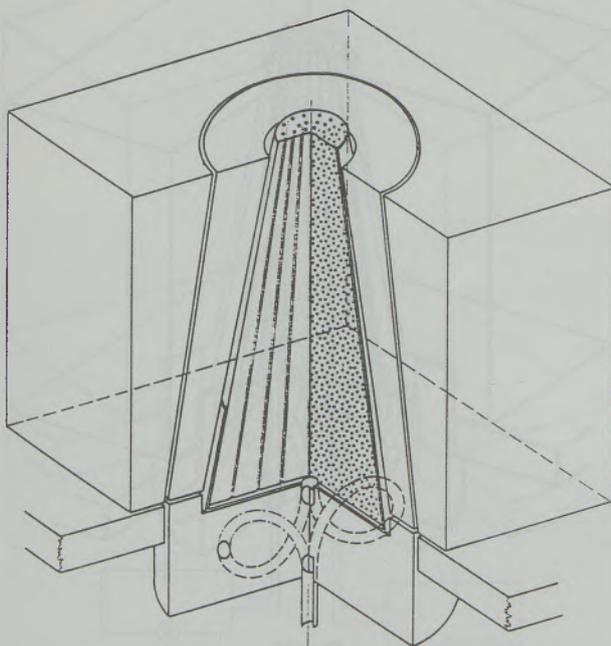


Fig. 32

Purge plug with nozzle and break through device

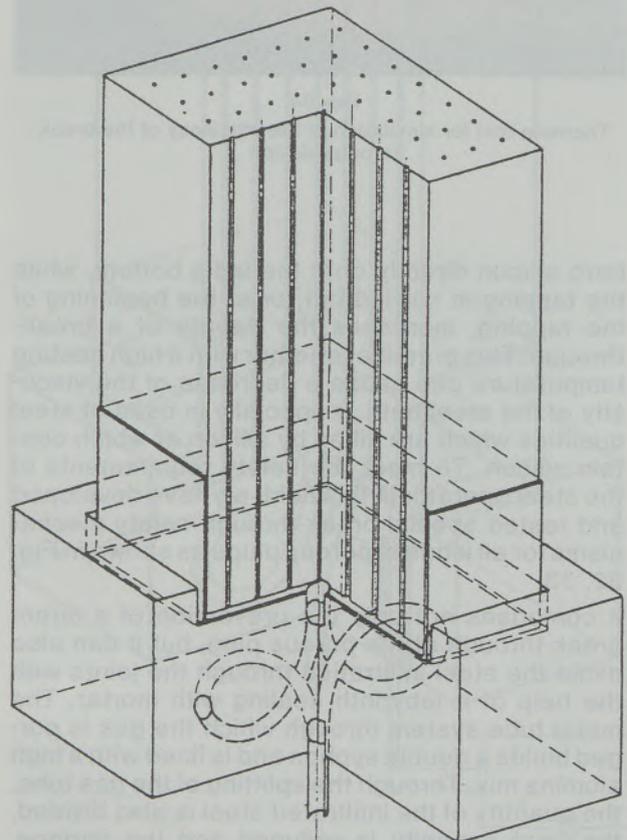


Fig. 33

SP-B2-plug with a break through device



Fig. 34

Thermite test for simulation of the efficiency of the break through device

ferro silicon directly onto the ladle bottom, while the tapping is carried out, or at the beginning of the tapping, increases the danger of a break-through. This practice together with a high casting temperature can cause a decrease of the viscosity of the steel bath., especially in case of steel qualities which are killed by silicon or which contain silicon. To meet the safety requirements of the steel operator in this field, we have developed and tested special break-through safety mechanisms for all kinds of porous plugs as shown in Fig. 32, 33.

It comprises not only the prevention of a direct break-through at the porous plug, but it can also avoid the steel infiltration through the joints with the help of a labyrinth sealing with mortar. The metal tube system through which the gas is purged builds a double syphon and is lined with a high alumina mix. Through the splitting of the gas tube, the quantity of the infiltrated steel is also divided, the heat capacity is reduced and the surface, which supports the quicker freeze of the steel is increased. In addition, the syphon is installed con-

trary to the ferrostatic pressure. We tested this equipment with a thermite test, in which we filled about 25 kg thermite powder in 2 superposed, homologous well blocks in direct contact with the break-through safety system to test the freeze velocity of the infiltrating liquid steel (Fig. 34). Through this test, we found out, that the steel was only able to penetrate up to the first part of the raising spire (Fig. 35).

### 9. Wear indicator of porous plugs

Another difficulty to reach an optimal use of the purging element which often shows a premature wear compared with the remaining ladle brickwork

Nr. 41438



Fig. 35

Break through device after thermite test – the dark cone representing the steel rest

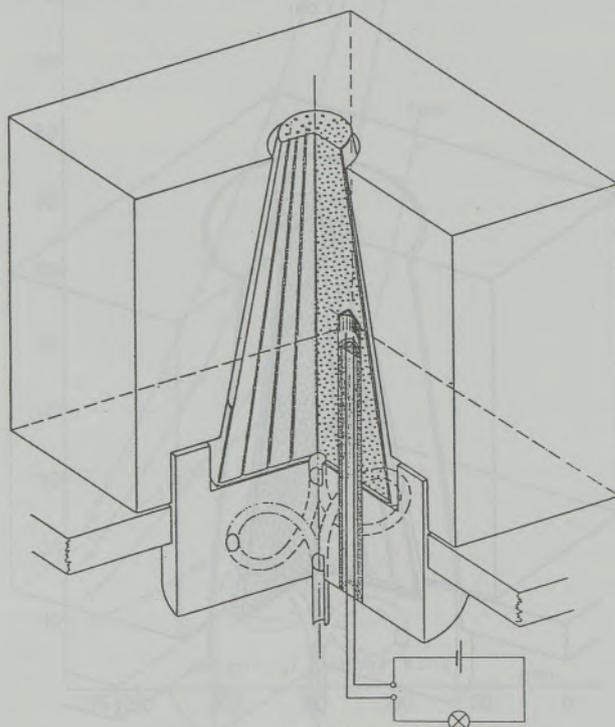


Fig. 36

Method for wear indication for purge plugs by a short circuit of two conductors caused by metal penetration

is the exact determination of the remaining thickness of the porous plug. The literature on the patent subject mentions several systems, some based on the installation of ceramics with different emission capacity (95), others on the use of an electric indicator by means of a thermal element or a short circuit indicating the remaining thickness through infiltrated steel and slags (Fig. No. 36). The first method has the advantage that it is possible to estimate the remaining thickness without additional efforts in the steel works, but a careful observation and a permanent removal of steel and remaining slag from the area around the purging element are necessary. The second method requires certainly additional efforts in the steel works, but it furnishes exact datas of the remaining thickness without an observation at the hot ladle. Another insecurity is the possibility that, on the one hand parts of the purging ceramics can get between the conductor and on the other hand a premature infiltration of steel for example along the joints or cracks outside the indicator area is not registered. In the course of development on this field, an indicator system was tested which works on the basis of melting fuses i. e. it is hardly depending on external influences. If a certain temperature is reached, which is not only caused by a low remaining thickness but also by sporadic premature steel infiltration, the electrical contact is established by the melting of the electric conductors (Fig. 37, 38). This system has not only got the advantage, that it is applicable for all types of

porous plugs, but in case of an adequate choice of conductors with a low melting point, this system could also be used for the area of the break-through safety mechanism. This does not only diminish the efforts regarding the gas-tight installation of these elements into the porous plugs, but excludes also a weakening of the brick structure. At present trial installations of these systems are being carried out in different steel plants.

**10. Test procedures and wear characteristics of porous plugs with directed and non-directed porosity, development of purging technology**

In this respect it should be mentioned that a "post mortem examination" does not often reveal the condition after the end of the purging and the infiltrations do not always characterize the situation after tapping. Starting from the usual practice, that only in the area of the purging (stand) or during metallurgical works, the brick is exposed to a certain pressure there are still 40-60 min cast-

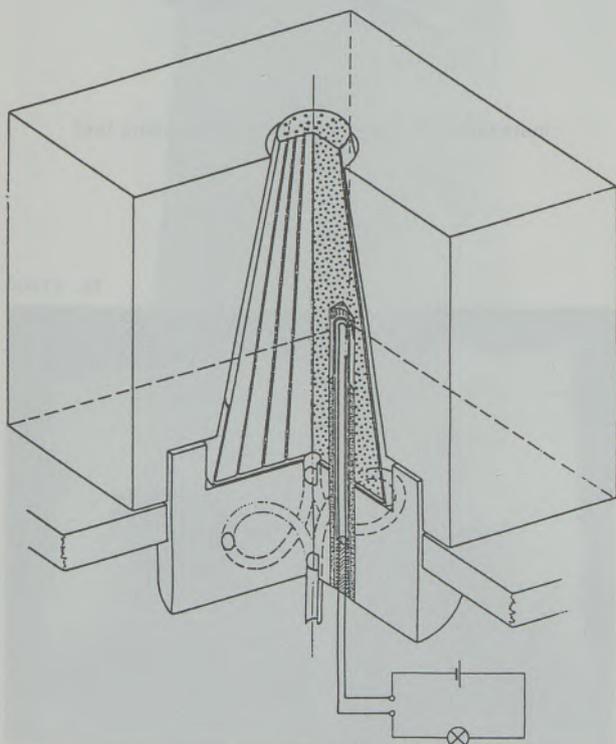


Fig. 37

Wear indication for purge plugs

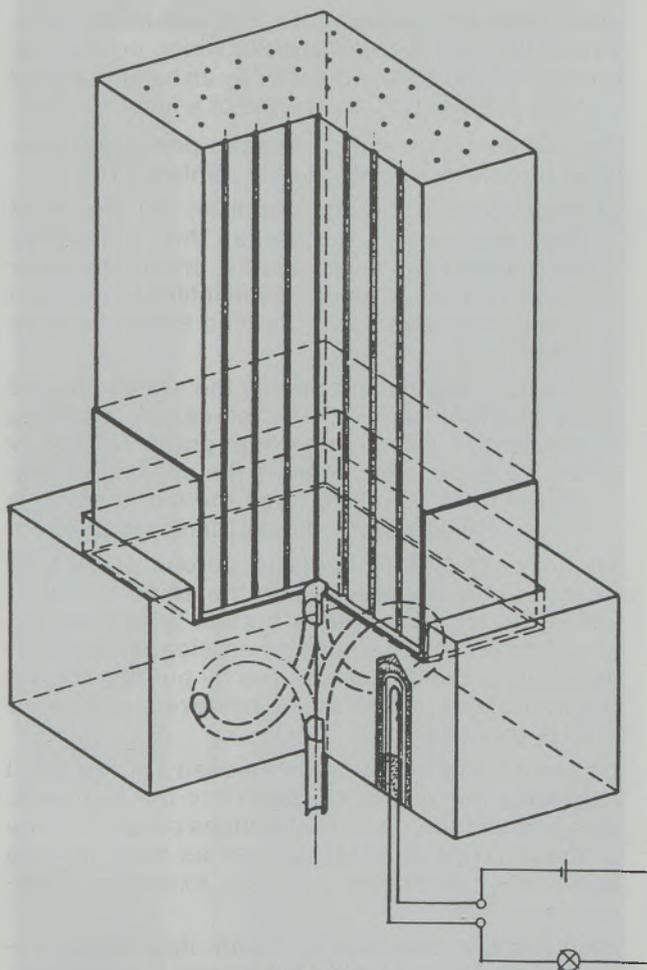


Fig. 38

Method for wear indication by low temperature melting wires for a B2-plug to shape

ing time and abt. 5–15 min time for tapping and transport in which the brick is exposed without pressure to attack resp. infiltration of steel and slags. The frequent practice to wash out the brick under pressure with oxygen or air, is applied to keep the porous plugs ready for purging for the next heat. Although this method is often necessary, it has got negative influences on the wear attitude and thus on the service life.

In general wear factors for ladle bricks can be defined as follows (59), (60), (64), (69), (72), (76):

#### Chemical:

By means of steel compounds resp. their oxide phases reduction and alloy compounds, cover mixes, etc.;

depending on: temperature, treatment time in the ladle and reciprocal effects of refractory material and these compounds;

#### Physical:

Regarding erosion during the filling of the ladle, during purging, casting, etc.;

depending on: temperature and treatment time, stress through thermal shocks which occurs during filling and casting but which can be diminished through pre-heating, by means of a ladle roof etc.

For porous plugs with increased porosity, these wear factors are considerably reinforced,

- a) because the reasons which on the one hand are necessary to press the necessary amounts of gas into the ladle, are on the other hand the reason for an easier infiltration of slag components and a decreased erosion resistance;
- b) because purging increases the stress caused by thermal shocks. The so-called "spalling tendency" which most high-grade refractory bricks show, which means the spalling of infiltrated brick layers through thermal tension in case of temperature shocks, can be increased.

These wear factors apply to porous plugs with directed porosity only and to the same extent to which the remaining ladle bottom bricks are exposed to chemical wear and erosion. The aggravated wear conditions caused by purging for the thermal shock stress must however be applied also in this case.

Of great importance is the viscosity of the steel regarding the infiltration depth into the channels, as a further factor which influences purging safety of these types of bricks as well as their spalling behaviour, as shown in some examples afterwards.

Slag tests in crucibles (91) with steel-cased porous plugs did not yield positive results regarding either directional nor non-directional porosity, because the most important parameter, i.e. the

Nr. 41404

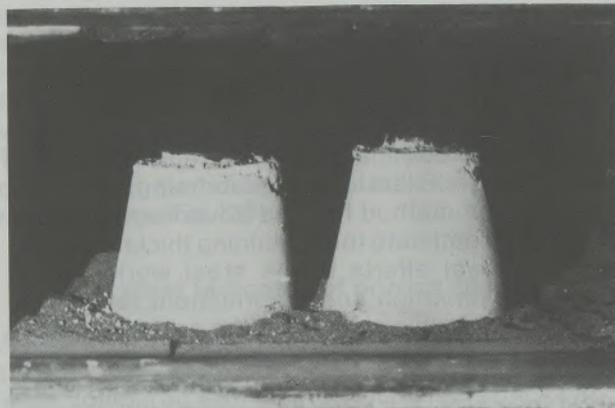


Fig. 39  
Arrangement of purge plugs at the spalling test

Nr. 41400

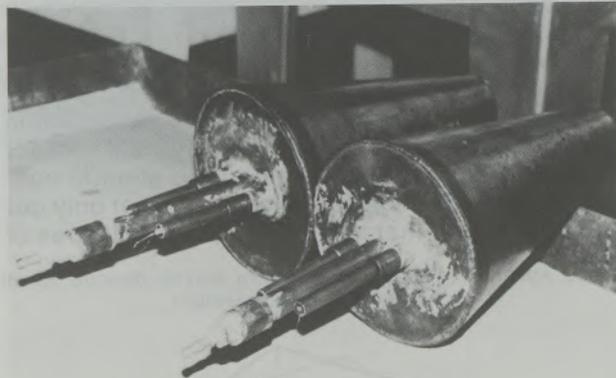


Fig. 40  
Installation of thermocouples at the spalling test

Nr. 41403

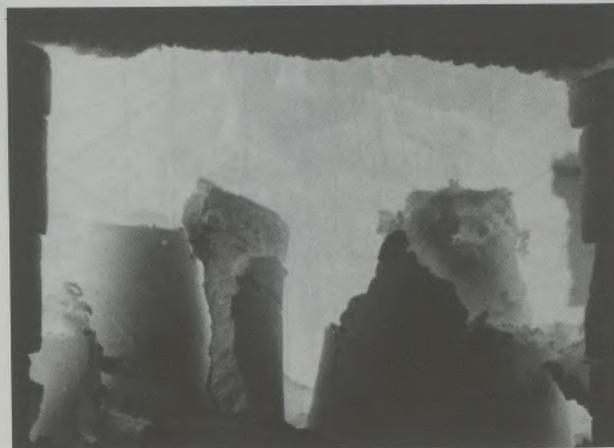


Fig. 41  
Samples of purge plugs after the spalling test

ferrostatic pressure could not be simulated by means of the available technical devices.

A further parameter which influences the wear of the plugs is the temperature shock resistance. Whereas for usual ladle bricks, examinations and tests regarding their spalling behaviour (82), (92) are well-known, and the thermal oscillation of the ladle brickworks was examined by several authors (60), (65), (92), (94), only minimal data is available with respect to the changes in temperature, which occur when gas is purged through a porous plug under service conditions.

In tests, 2 thermo elements were installed into steel-cased porous plugs of different shapes in particular at half of the brick height and abt. 5 mm from the hot face. The opening for the thermo elements were gas-tight lined with mortar and the gas permeability of the bricks was tested. In each test 2 porous plug which had been prepared in such a manner, were installed into a laboratory furnace and a high alumina mix was cast round. One half of the brick was put into the furnace to avoid a premature oxidation of the steel case (Fig. No. 39). After pre-heating up to 1600°C, nitrogen was purged through the connection pipe under a pressure of 3 bar for a period of max. 5 minutes. First results, which could be achieved with the help of this test equipment (Fig. No. 39-41), showed very interesting conclusions on the tempera-

ture oscillations of the individual type of porous plugs. At the same time it revealed, that an exact measuring of the gas quantity and a slight modification of the test equipment was necessary (96).

At present, trials with reproduceable marginal conditions are carried out about which full particulars will be given after completion and evaluation.

### 11. Results under service conditions

During the last few years porous plugs with directed and non-directed porosity have been installed into several ladles of different sizes and with different metallurgical treatments. When possible they were carefully withdrawn after use and examined.

A first trial installation of a porous plug with non-directed porosity on simultan sinter basis showed positive results. It was installed into the bottom of

Nr. 28251

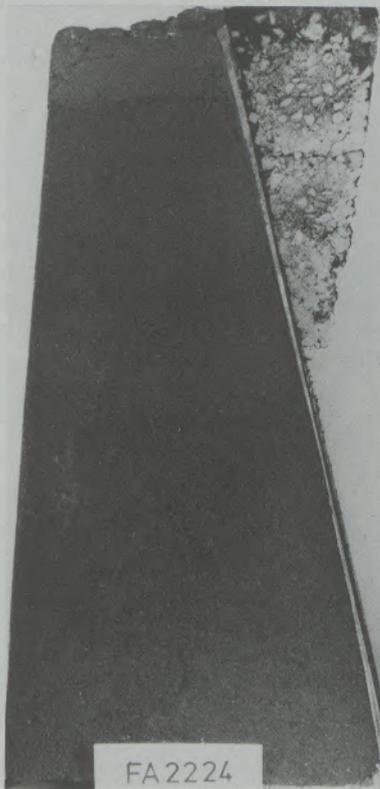


Fig. 42

Purge plug after 15 heats in a 60-to-OHF-ladle

6X

Nr. 28252

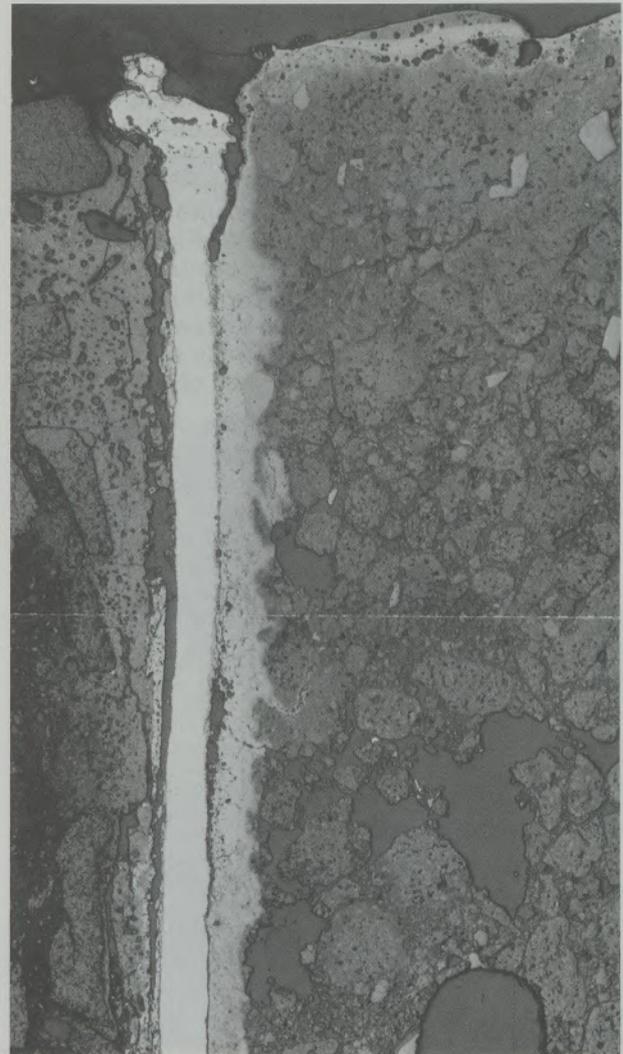


Fig. 43

"Hot face" of the purge plug

a 60-t-SM-ladle. The average purging time was approximately 10 minutes, purging was carried out with nitrogen. As can be learned from Fig. No. 42, which shows the remaining thickness of the porous plug, which was withdrawn after 15 heats, it had still about  $\frac{3}{4}$  of the original height. The brick structure on the hot face was densified but despite this structural change the purging performance was preserved until withdrawal. The reaction zone in the contact area between steel case and brick, mainly consisting of  $MgO \cdot FeO$ -magnesia shows that gas emerges between porous plug and steel case. At the hot face (Fig. No. 43) a reaction of the brick material with Fe oxides can be observed, a slag infiltration did not occur. The strict demarcation of the slag coating from the reaction layer which is rich in Fe oxides is remarkable (Fig. No. 44).

A comparative trial with porous plugs of different sizes was carried out in a 60-t-OBM-ladle. Porous plugs on simultan sinter basis (bricks 1, 2 and 4 – Fig. No. 45, 47) with addition of compounds which burn out and MgCr bricks on monograin basis (Fig. No. 45 – brick 3, Fig. No. 46) were used. Always two porous plugs were installed into the ladle bottom and used alternatively. With this method, 54 heats, the same service life as the bottom, were achieved. As can be learned from the comparison of the remaining thicknesses (Fig. No. 45), there are no significant differences between these two concepts. The hot face of both bricks shows a rather deep infiltration of steel into the free pore area (Fig. No. 46 – brick No. 3, Fig. 47 – brick No. 4). Similar to the results of numerous post mortem examinations (60), (61), (76), (85), cracks parallel to the hot face, which are partly filled with steel, can also be observed. These cracks lead to the spalling of the infiltrated part of the bricks.

While in general the service life of the purging element is a valuation factor besides other requirements, the optimal purging performance and the absolute purging security of the permeable brick is necessary on case of special metallurgical processes eg. VOD. This is why the conical brick is changed after each heat, independent from the remaining thickness. To check the

35X

Nr. 28254

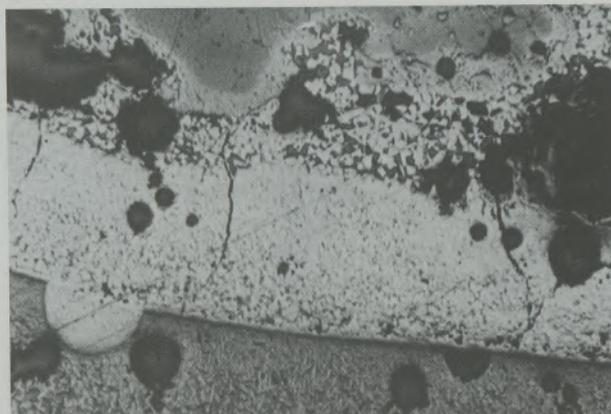


Fig. 44

Slag coating and reaction zone of a purge plug at the "hot face"

wear of a porous plug on simultan sinter basis under these conditions, this type of bricks was installed into a 50-t-VOD-ladle of a refined steel plant. Before the installation, the customer determined the gas quantity of 130–170 l/min, which was found to be sufficient. The brick, which was removed after one heat, corresponding to 60 minutes of purging, showed a wear of 25–30 mm (Fig. No. 48). The steel had infiltrated about 5 mm into the remaining brick structure (Fig. No. 49), whereby the casting time came up to approximately 45 minutes. Further installations of porous plugs with non-directional porosity are at present carried out, and according to the particular circumstances, the used bricks are removed and examined and their applicability for different metallurgical processes regarding purging safety, purging performance and service life is checked.

After the first successful installations of porous plugs with directed porosity into LD-converters (51), (52), (97), (98), it was tried to apply this system also for steel ladles. According to the different requirements, the diameter, the number of pores and the shape, as described in paragraph 4 of this publication, were adapted to the conditions of the ladle metallurgy.

Nr. 39427

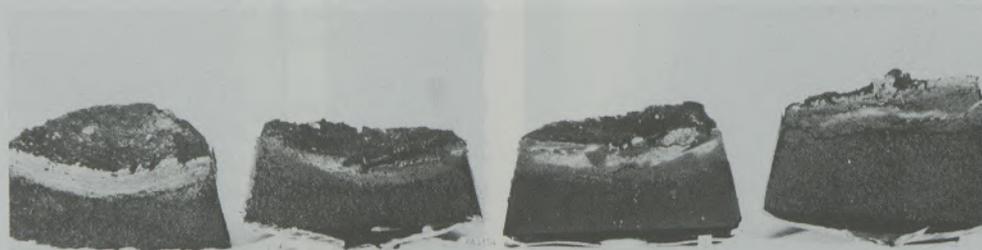


Fig. 45

Purge plugs after 54 heats in a 60-to-OBM-ladle – alternative use of 2 installed plugs

A first trial installation was carried out in a 210-t-ladle of a LD-steel-plant. The pressure during purging came up to 5–6 bar, the applied bricks could achieve the same service life as the bottom, i.e. 19 heats. Fig. No. 50 and 51 show one of these test samples, which in general still had a remaining thickness of 40–60% of the original thickness. Most of the channels were free from steel and slag infiltration (Fig. No. 51). The following mineralogical examinations revealed the remarkable fact, that the channels in the area of the coating resp. of the hot face were not, as expected, uniformly filled up with steel or slag infiltrations. Photographs of sections of the samples shown in Fig.

No. 50 and 51 show that the individual channels were infiltrated by steel and slag. The infiltrations generally reached a depth of 5 mm, in some places, as shown in Fig. No. 53, the slag infiltrated even deeper into the channel area. But contrary to Fig. No. 52, it did not jam the whole channel on the hot face, but it built several layers of a maximum depth of 20 mm. It can be assumed that this small number of infiltrations into the channel area is due to the fact, that the steel was already viscous when infiltrating and it could easily be removed out of the channels through the applied gas pressure.

The following trials in a 130-t-TN-ladle had positive results, 24 heats were achieved and, as shown in Fig. No. 54 and 55, the remaining thickness was relatively high. In the area about one third of the remaining thickness, the sample showed a steel infiltrated spalling crack parallel to the hot face (Fig. No. 55). The steel had only infiltrated into several channels. The samples of this series of trials, just like the first applied porous plugs of this type, had jamming steel infiltrations, rarely by turns slag infiltrations, of a depth of 15 mm on the hot face (Fig. No. 56).

Another sample with directed porosity, which was installed into a 50-tons-ladle of an E. A. steel

6X

Nr. 41439

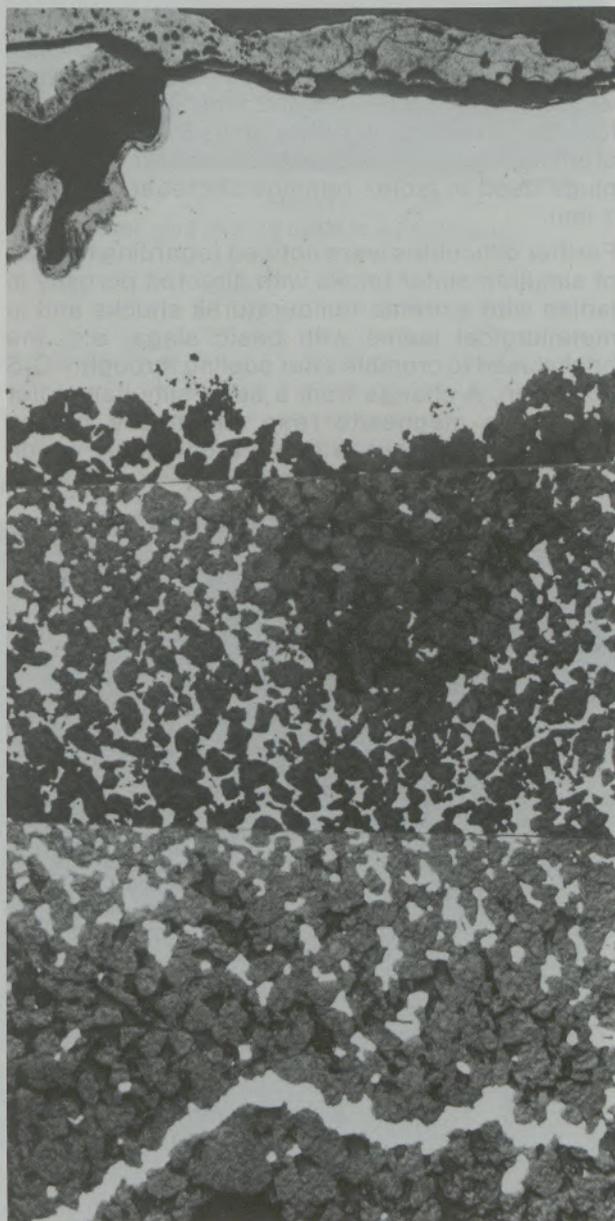


Fig. 46  
"Hot face" of plug No. 3

5X

Nr. 39428

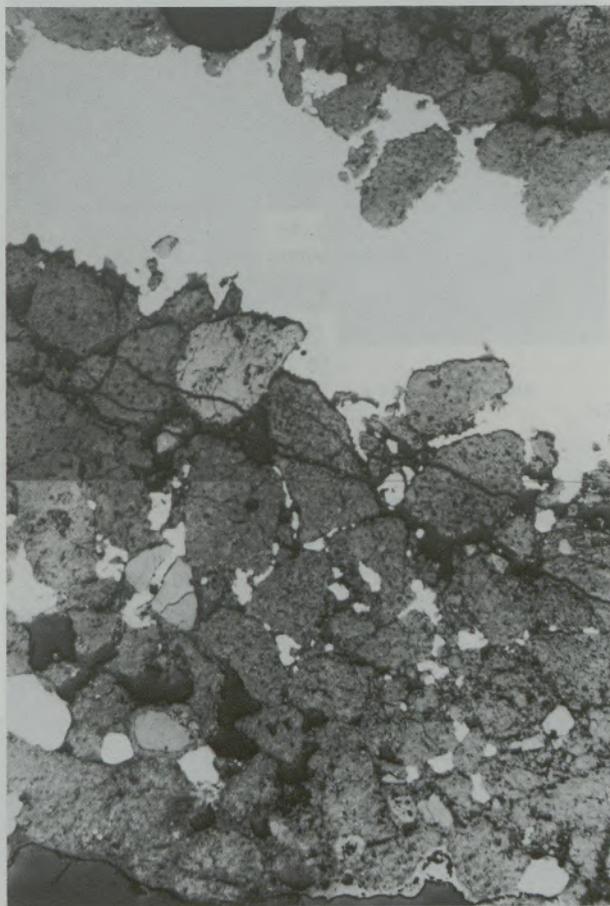


Fig. 47  
"Hot face" of plug No. 4

Nr. 39429

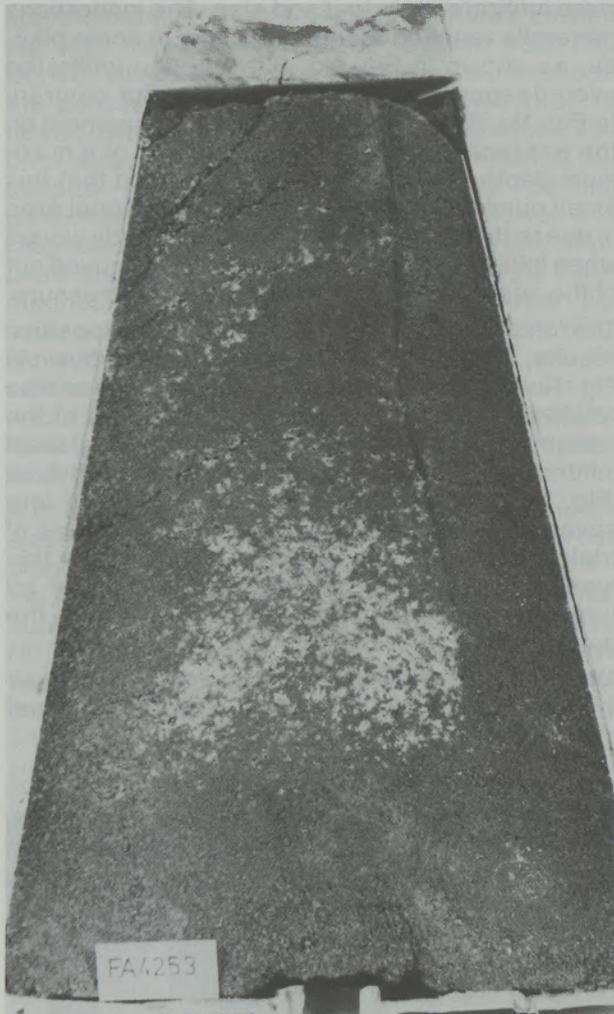


Fig. 48

Purge plug after 60 min. bubbling in a 50-t-VOD-ladle

plant, achieved at the beginning of the ladle campaign during the first 6 heats a wear ratio of 8 mm/heat, whereas during the first 6 heats, the melt to which 3% Si had been added due to high tapping temperatures and the viscosity had been decreased through FeSi additives, had filled the channels up to the cold face and even the connection pipe (Fig. No. 57). This experience shows an application limit of this porous plug with a channel diameter of 1 mm in case of Si containing steel melts. The non-return valves could probably solve this problem.

Additionally, porous plugs with a channel diameter of 2 mm to purge maximum gas quantities, were tried in several steel works. Although some trials with this type of bricks could be carried out without any difficulties, it was noticed, that a relatively high number of porous plugs failed to procure the desired purging performance and that the service life decreased. These observations lead to the assumption, that the applicability of bricks with a channel diameter of 2 mm, which is usual for LD-converters, is rather limited for the use in steel ladles, and the channel diameter of porous plugs used in ladles remains decreased to max. 1 mm.

Further difficulties were noticed regarding the use of simultan sinter bricks with directed porosity in ladles with extreme temperatures shocks and in metallurgical ladles with basic slags, e.g. the bricks used to crumble after cooling through  $\gamma$ - $C_2S$  formation. A change from a burnt simultan sinter brick to a magnesite resp. magnesite carbon brick, was tried out in these problematic condi-

5X

Nr. 39430

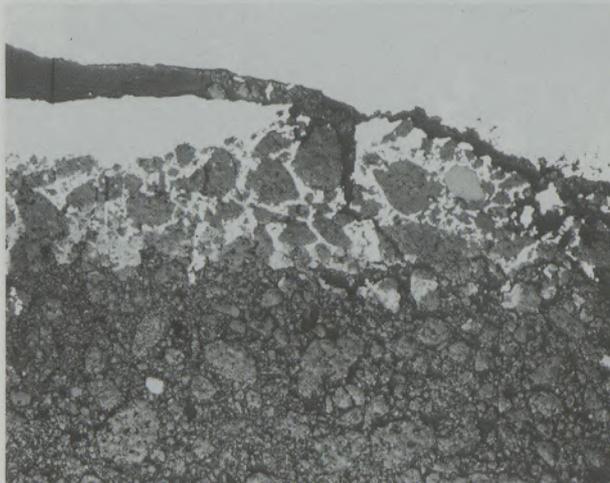


Fig. 49

"Hot face" of the purge plug

Nr. 37633

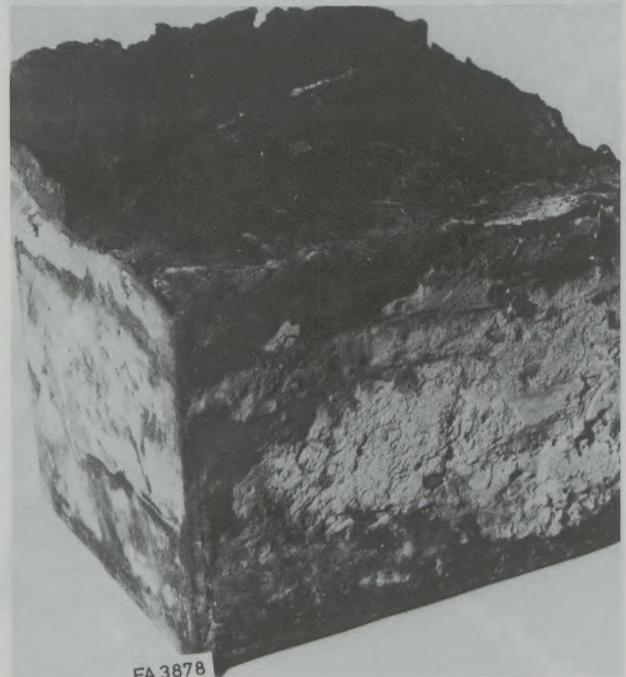


Fig. 50

Purge plug after 19 heats in a 210-t-ladle

Nr. 37634 4X

Nr. 37636



Fig. 51  
Purge plug after 19 heats in a 210-to-ladle



Fig. 53  
"Hot face" of a purge plug

Nr. 39435



Fig. 54  
Purge plugs after 24 heats in a 130-to-TN-ladle

Nr. 39436

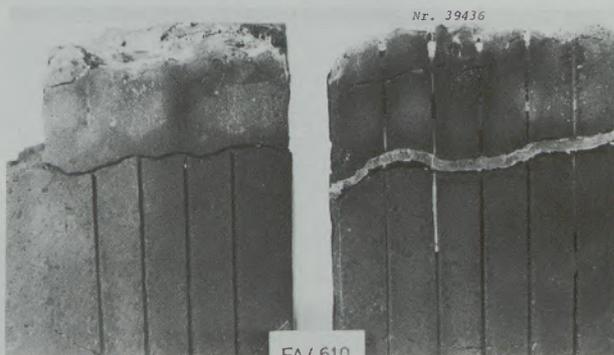


Fig. 55  
Formation of cracks and penetration of steel

4,5X

Nr. 37637



Fig. 52  
"Hot face" of a purge plug

3,5X

Nr. 39438

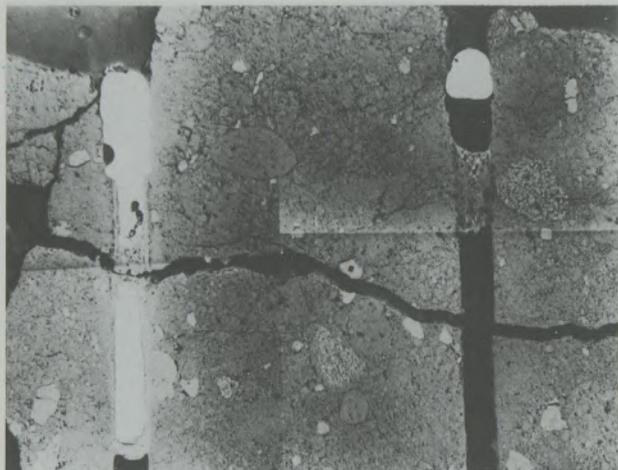


Fig. 56  
"Hot face" of a purge plug

tions, and several steel works are at present testing this new quality.

The influence of high gas pressure and volumes is shown in Fig. No. 58–60. Samples were taken from a 200-ton-ladle of a SM steel plant after 11 heats, which revealed a considerable erosion in the channel area on the hot face (Fig. No. 58, 59). Due to the operational conditions, the channel diameter was 5–10 times higher than usual at the start. Remarkable too, that the remaining material showed only a small number of deep slag and steel infiltrations in the channels (Fig. No. 58). As illustrated in Fig. No. 60 – an enlarged photograph of the section of the hot face – the channels obviously grew wider due to the attack of a combi-

nation of corrosive factors, such as slag compounds rich in ferrous oxide together with the erosive effect of the purging gas. A spalling of weak layers in the channel area can be excluded due to the lack of decisive cracks parallel to the channels. There were only a few formations of shelves mainly containing magnetite spinel (Fig. No. 61).

Another reason, which was not determinable, could be the frequent use of air or oxygen, which is purged through the channels to clean them from infiltrations. Another possibility is the chemical composition of the purging gas, because a weakening of the brick structure in the channel area, which could be caused by frequent reduction-oxidation processes, could be observed.

Another sample was removed from a 65-ton-steel-ladle of a E. A. steel plant producing structural steel, which achieved the same service life as the bottom, i.e. 52 heats, corresponding to 155 minutes of purging, the remaining thickness was 150 mm (Fig. No. 62). Similiar to already described examples, an infiltration of steel into the channels could not be observed (Fig. No. 63). Along the channel walls slag compounds ( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ )( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) with sulphide inclusions infiltrated up to 25 mm deep into the bricks (Fig. No. 64).

A comparative series of trials was carried out in a 40-ton-steel-ladle of an E. A. steel plant with a continuous casting concrete-steel production. In this plant, the side walls of the ladle are lined with dolomite, the bottom is lined with high alumina brick. In this trial, 1 porous plug on high alumina basis (UREX-ARCO 90 PU) and on magnesite chrome basis (RADEX-DB-605 PU) with non-direc-

Nr. 37640



Fig. 57  
Penetration of a Si-containing melt into the channels reaching the "cold end" – 50-to-ladle-EAF

tional porosity and 1 porous plug with directional porosity URBLOCK 1850 W-PG were tested. In all 3 cases, the same conical shape with a height of 270 mm, corresponding to Fig. No. 7, was used. The tapping temperature came up to appr. 1690 °C and the casting time was 65 minutes. The porous plug on high alumina basis with non-directional porosity achieved a service life of 4 heats and the remaining thickness was 80 mm. The porous plug on magnesite chrome basis also achieved 4 heats with 100 mm remaining brick thickness the same type of porous plug on high alumina basis but with directional porosity achieved a service life of 10 heats, also under the same operating conditions and the remaining thickness was 120 mm. Fig. No. 65 shows the bricks used in this trial after their removal.

Nr. 41440



Fig. 58

Parts of a purge plug after 11 heats in a 200-to-ladle widening by erosion of the channels at the "hot face"

Nr. 41441

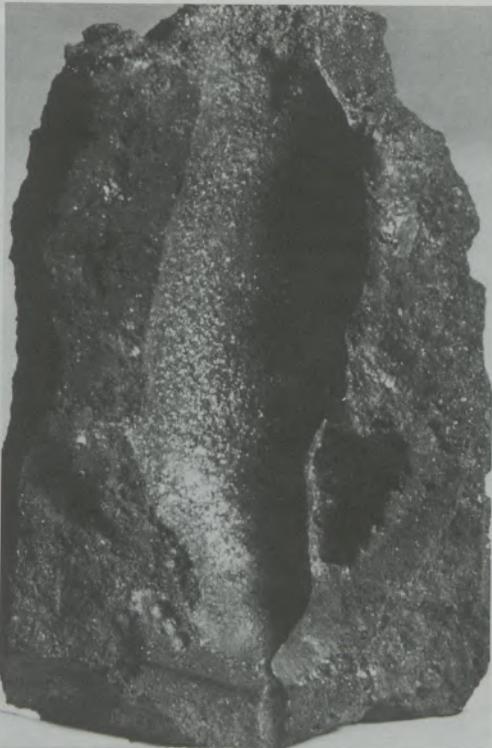


Fig. 59

Part of a purge plug with widening of the channels

Another comparative series of trials was carried out in a LDAC steel plant with a production programme of killed and semi-killed steel in ladles with a capacity of 165 t. In the ladles lined with sand brick for the semi-killed steel, the conical porous plugs shown in Fig. No. 7 on magnesite chrome basis achieved 10–12 heats with a total purging time of appr. 70 minutes. The tapping temperature was abt. 1600–1620 °C and the casting time was abt. 30 minutes/heat for ingot casting. In the ladles lined with dolomite for killed steel, in which the steel temperature remains constant, the same porous plugs achieved a service life of 4–5 heats. Rectangular (corresponding to Fig. No. 22) and conical (corresponding to Fig. No. 25) porous plugs on high alumina basis with directed porosity achieved 19–21 heats under the same operation conditions with a total casting time of 120 minutes. The remaining thickness was 100–140 mm, while the original brick height was 270 mm. Fig. No. 66 shows the purging pressure applied in these steel plants.

Trials in a LDAC-converter steel plant with comparable production programme but with vacuum treatment and continuous casting plant confirmed the increase in service life of these porous plugs.

The tests described in this report shall represent various other comparable trials, which in every case revealed the same wear structures. It was noticed, that the porous plugs with high open porosity have a "concave" and those with directed porosity have a "convex" wear structure, as illustrated in Fig. No 67, which confirms the theory of a better service life of the dense ceramic of porous plugs with directional porosity, i.e. when the gas is purged through channels.

The described examples show principally, that porous plugs with increased open porosity as well as porous plugs with channels of mostly 1 mm diameter, on MgCr or high alumina basis, can be

135X

Nr. 41443

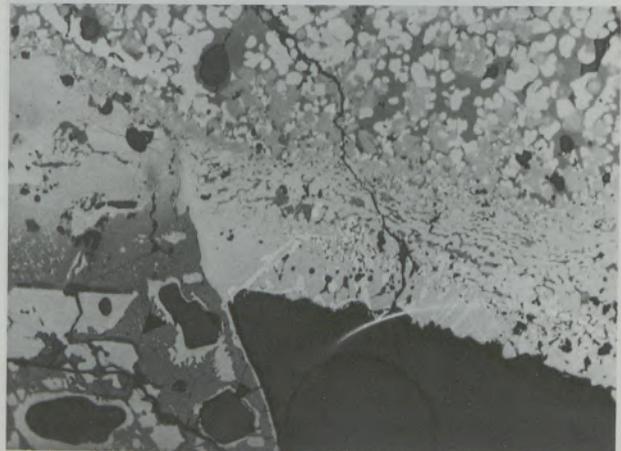


Fig. 60

Bridge formation and coating in the channels caused by spinels

5X

Nr. 41442

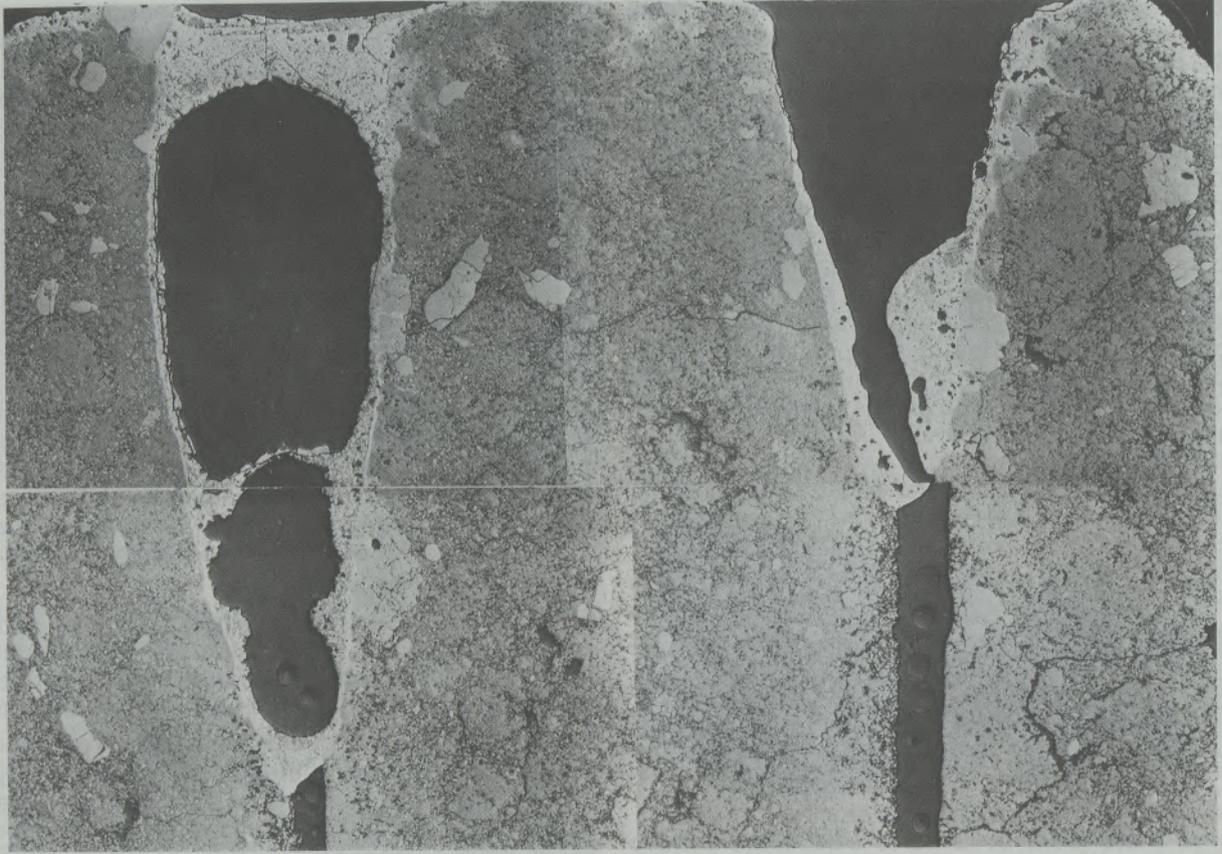


Fig. 61  
"Hot face" of a purge plug

Nr. 41444

4,5X

Nr. 41445



Fig. 62  
Purge plug after 52 heats in a 65-to-ladle

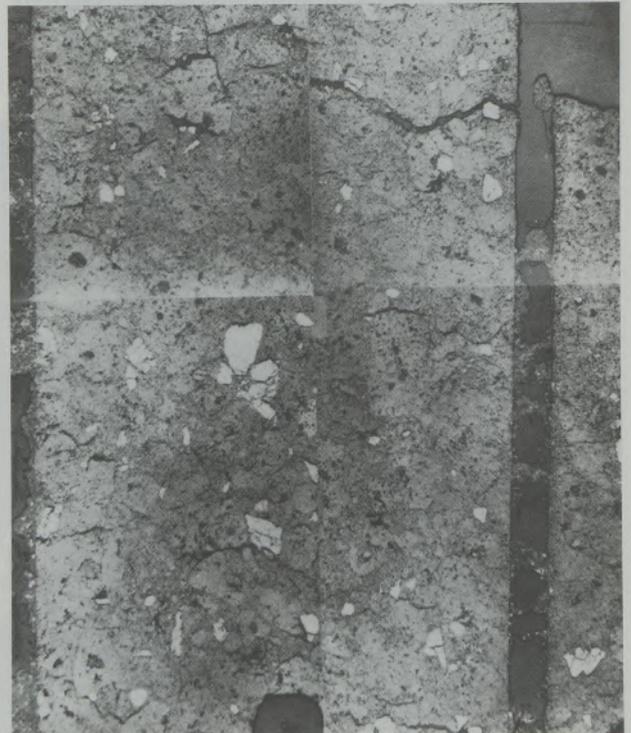


Fig. 63  
"Hot face" of a purge plug

used successfully in steelmaking and ladle operation. Especially in case of ladles with short purging times, the porous plugs achieved in many cases the same service life as the ladle bottom. This progress in the purging technique made it possible to use besides the well-known conical purging system with well block and well block insert, porous plugs with the same shape as the bottom bricks eg. shape B2. The costs for purging ceramics could thus be reduced.

Due the question of costs, the tendency in the field of purging ceramics seems to go towards a "long-live porous plug" with adequate safety equipment and to the decrease of the number of porous plugs, which fail to supply the desired purging performance.

Although it was not possible to test all marginal conditions for the use of optimal purging systems, the results prove, that the steel producer can dispose of an adequate purging system for all different operation conditions. The cooperation and information supplied by the consumers, who recorded operation conditions and removed sample bricks and thus support a continuous development of this field, is of great importance.



Fig. 65  
High alumina purge plugs of a trial series

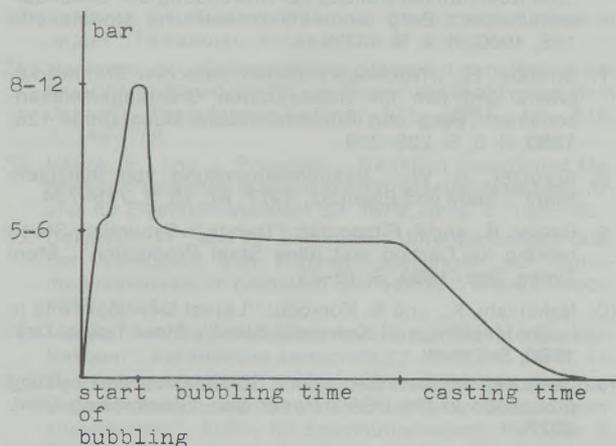


Fig. 66  
Course of gas pressure in a 165-to-ladle during bubbling

135X

Nr. 41446

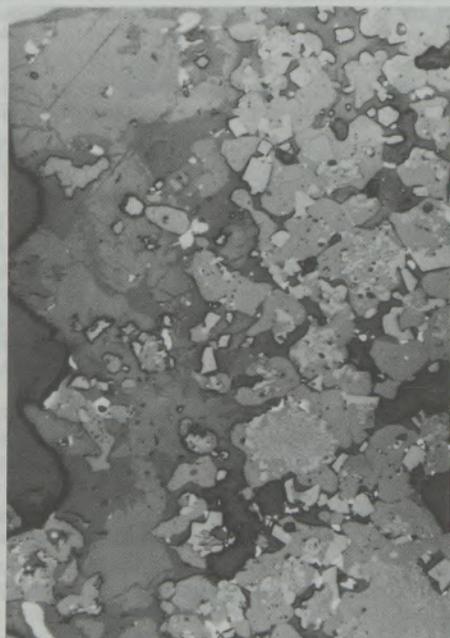


Fig. 64  
Penetration of slag components along the inner surface of the channels

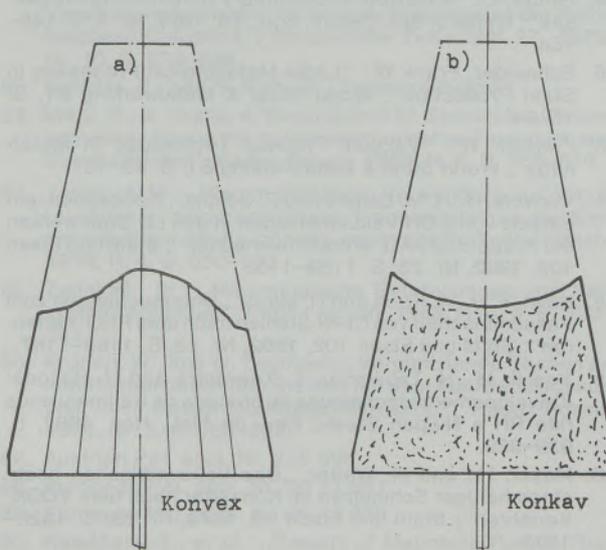


Fig. 67  
Wear characteristic of purge plugs – plug with directed porosity (a) plug with high open porosity (b)

## References

1. Baum, R., K. Schäfer, H. W. Kreutzer and H. Sperl: „Verlagerung metallurgischer Verfahrensschritte in nachgeschaltete Anlagen“; Stahl und Eisen 95, Nr. 21, 1975, S. 973–981.
2. Graf, H.: „Entwicklung auf dem Gebiet der metallurgischen Verfahrenstechnik“; Stahl und Eisen 96, 1976, Nr. 3, S. 117–123.
3. Gotthelf, H., R. Klages, H. W. Kreutzer, K. Nürnberg, H. Schäfer and Ch. Weidemüller: „Stand und Entwicklungstendenzen der europäischen Stahlindustrie unter Berücksichtigung der Feuerfestprobleme“; Schweizerische Techn. Zeitschrift Nr. 10, 1973, S. 193–203.
4. Holzgruber, W.: „Entwicklungstendenzen bei der Erschmelzung von Edelmetallen“; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 120, 1975, H. 9, S. 407–415.
5. Plöckinger, E.: „Die Sekundärmetallurgie des Stahles“; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 121, 1976, H. 9, S. 340–348.
6. Schlager, W., G. Kühnelt, P. Machner and A. Eggenhofer: „Die Edelstahlherstellung bei Anwendung der Sekundärmetallurgie“; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 125, 1980, H. 9, S. 437–445.
7. Straube, H.: „Wechselwirkungen zwischen Stahlwerkspraxis und den ihr zugeordneten Grundlagenwissenschaften“; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 125, 1980, H. 5, S. 228–239.
8. Kreutzer, K. W.: „Vakuumbehandlung von flüssigem Stahl“; Stahl und Eisen 92, 1977, Nr. 15, S. 716–724.
9. Barker, R., and F. Fitzgerald: “Trends in Secondary Steelmaking for Carbon and Alloy Steel Production”; Steel Times, Dez. 1980, S. 12–21.
10. Nakanishi, K., and K. Komoda: “Latest Developments in Ladle Metallurgy at Kawasaki Steel”; Steel Times, Dez. 1980, S. 24–28.
11. Orehoski, M. A.: “Secondary Steelmaking and refining processes in the USA”; Paper Sec. Steelmaking Conf. 1977.
12. Suzuki, Y., and T. Kuwabara: “Secondary Steelmaking: Review of present situation in Japan”; Ironmaking and Steelmaking 1978, H. 2, S. 80–88.
13. Stolte, G., and P. Binder: “Vacuum degassing processes for hydrogen removal and their industrial significance”; Steel Times, Aug. 1982, S. 456–459.
14. Pinder, E.: “A Review of Secondary Steelmaking Processes”; Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 76, 1977, Nr. 6, S. 148–154.
15. Schneider, Frank W.: “Ladle Metallurgical Processes in Steel Production”; World Steel & Metalworking 81, S. 75–84.
16. Pietsch, W.: “Vacuum Process Technology in Metallurgy”; World Steel & Metalworking 81, S. 93–101.
17. Vorwerk, H., H. M. Delhey and P. Schütz: „Konzeption und Einsatz von 2 DH-Vakuumanlagen in den LD-Stahlwerken der Krupp-Stahl AG, Werk Rheinhausen“; Stahl und Eisen 102, 1982, Nr. 23, S. 1159–1162.
18. Hahn, F. J., K. Koch and H. Maas: „Untersuchungen zum Vakuumfrischen von Cr-Ni-Stählen nach dem RHO-Verfahren“; Stahl und Eisen 102, 1982, Nr. 23, S. 1163–1167.
19. Yoshii, M., H. Tabamoto, T. Kuwabara and H. Hosoda: „Developments techniques du procede de traitement sous ride RH a Nippon Steels“; Rev. de Mat., Nov. 1982, S. 929–939.
20. Meyer, H., and M. Walter: „Das Vakuumfrischen hochchromhaltiger Schmelzen im Konverter nach dem VODK-Verfahren“; Stahl und Eisen 99, 1979, Nr. 23, S. 1325–1328.
21. Anonym: „Das Uddeholm-Verfahren, eine neue und verbesserte Methode zur Herstellung erstklassigen, rostbeständigen Stahles“; Schweizerische Techn. Zeitschrift 1973, Nr. 11, S. 234.
22. Reiner, G., and G. Mörtl: „Feuerfestfragen und Betriebe von AOD-Konvertern“; Radex-Rdsch. 1973, H. 4, S. 630–651.
23. Steinmetz, E.: „Einige verfahrenstechnische Prinzipien für metallurgische Reaktionen und ihre Konsequenzen für den Anlagenbau“; Stahl und Eisen, 102, 1981, Nr. 8, S. 391–395.
24. Steinmetz, E.: „Strömungs- und Mischungsprobleme in flüssigen Phasen bei metallurgischen Reaktionen“; Arch. für Eisenhüttenwesen 43, 1972, H. 2, S. 151–158.
25. Oberbach, M., and V. Muschner: „Feuerfeste Werkstoffe für den Einsatz von Spül- und Trägergasen in der Metallurgie“; Techn. Mitteilungen, H. 12, 1976, S. 620–628.
26. Kolpakow, S. V., A. Shalimov, A. Pozhiranov, P. Yugov, S. Afonin and P. Klimashin: “Argon treatment of basic oxygen furnace steel”; Stahl 1979, Nr. 3, S. 177–179.
27. Deilmann, W., and E. Klimanek: „Erfahrungen bei der Spülgasbehandlung des Stahles in der Pfanne“; Radex-Rdsch. 1968, H. 2, S. 127–137.
28. Sperl, H., R. A. Weber, and H. E. Wiemer: „Betriebsergebnisse mit der Spülgasbehandlung von Stahl in der Gießpfanne“; Stahl und Eisen 96, 1976, Nr. 21, S. 1056–1060.
29. Rentzelas, G., K. W. Lange and D. Papamantellos: „Einfluß von Legierungselementen auf die Spülgasung von Stahlschmelzen mit Argon“; Arch. Eisenhüttenwesen 48, 1977, 5, S. 261–266.
30. Pluschkell, W. B., Redenz and E. Schürmann: “Kinetics of aluminium oxidation during argon injection into liquid steel”; Arch. Eisenhüttenwesen, 52, 1981, Nr. 3, S. 85–90.
31. Peterkov, E. G., and S. I. Filippov: “Principles of supplementary refining of steel by argon injection”; Steel in the UdSSR, 1975, 3, S. 152–153.
32. Grip, C. E., B. Tivelius, T. Sohlgren and P. Gossas: “Ladle Metallurgy in SSAB”; Scand. Journ. of Metallurgy 9, 1980, S. 121–127.
33. Gruner, H., F. Bardenheuer, H. W. Rommerswinkel and H. Schulte: „Entschwefelung des Stahles im Anschluß an den Erschmelzungsprozeß“; Stahl und Eisen 96, 1976, Nr. 20, S. 960–964.
34. Schlager, W., A. Eggenhofer, G. Kaiser, F. Bauer: „Erster Erfahrungsaustausch über die Vakuum-Lichtbogenbeheizung von 50-to-Schmelzen in einer Finkl-Mohr-Anlage“; Vortrag Stahlwerksausschuß-Sitzung 1973.
35. Eggenhofer, A., G. Kaiser and F. Bauer: „Einführung der Vakuumtechnologie im Elektrostahlwerk“; Vortrag.
36. Meyer, H., M. Walter, R. Baum and H. Zörcher: „Das Frischen hochchromhaltiger Schmelzen unter Vakuum“; Stahl und Eisen 99, 1979, Nr. 23, S. 1315–1318.
37. Baum, R., R. Hentrich, Z. Yun and H. Zörcher: „Das Frischen rost- und säurebeständiger Stähle mit einer Vakuumsfrisanlage“; Stahl und Eisen 95, 1975, Nr. 1, S. 8–10.
38. Zörcher, H., and M. Walter: „Zustellung von Pfannen für das Vakuumfrischen hochchromhaltiger Schmelzen nach dem VOD-Verfahren“; Stahl und Eisen 99, 1979, Nr. 23, S. 1318–1321.
39. Kotelnikov, G. I., A. Stomakhin, V. Grigoryan, N. Pozdeev, I. Donets and Y. Shelgaev: “Oxidation of Carbon and Chromium with Argon-Oxygen injection of the ladle”; Steel in the UdSSR, 1977, 1, S. 31–33.
40. Iwaoka, S., H. Kaito, T. Ohtani, N. Ohashi, M. Takeda and N. Kinoshita: “Development of modified VOD-process”; Stainless Steel Conf. 1977.
41. Housemann, D. H.: „Ladles and Ladle Control System – 3“; Steel Times, April 1976, S. 315–322.
42. Gruner, H., H. E. Wiemer, F. Bardenheuer and W. Fix: „Metallurgische Maßnahmen und Bedingungen zur Stahlentschwefelung über das Schlackenreaktionsverfahren“; Stahl und Eisen 99, 1979, Nr. 14, S. 725–736.

43. Ushiyama, Hiromi, G. Yuosa, and T. Yagima: "Ladle Furnace Process in Japan"; Sec. Steelmaking Conf. 1977.
44. Kawakami, K., Y. Kikuehi, Y. Kawai and M. Tate: „Entwicklung eines Pfanne-Entschwefelungsverfahrens bei Nippon Kokan“; Stahl und Eisen 102, 1982, Nr. 5, S. 227–232.
45. Tse-Chiang, Hsiao, T. Lehner and B. Kjellberg: "Fluid Flow in Ladles – Experimental Results"; Scand. Journal of Metallurgy 9, 1980, S. 105–110.
46. Pluschkell, W.: „Grundoperationen pfannenmetallurgischer Prozesse“; Stahl und Eisen 101, 1981, Nr. 13/14, S. 97–103.
47. Shifrin, V. M., and E. I. Kadinov: "Investigating by the cold simulation method the effectiveness of metal degassing by injection with Argon in the ladle", Steel the USSR, Dez. 1975, S. 662–664.
48. Naruse, Yoichi, et al.: "Porous plugs for agitation of molten steel by bubbling"; Taikabutsu, Vol. 33, No. 282, S. 20–26.
49. Tse-Chiang, Hsiao, and Xu Kwang-Di: "Discharging and mixing behaviours of gas jets in liquids", Ber. Injection Phenomena in Extraction and Refining"; Univ. of Newcastle upon Tyne.
50. Kaddah, N. El., and G. Szekely: "Physical and mathematical modelling of ladle metallurgy operations"; Ber. R – Steel the USSR, Dez. 1975, S. 662–664.
51. Hütter, U., B. Grabner and M. Heinricher: „Konverterspülsteine mit gerichteter Porosität. Ein Beitrag zur Verbesserung der Metallurgie und Wirtschaftlichkeit der Sauerstoffaufblasverfahren zur Stahlherstellung“; Radex-Rdsch. 1981, H. 3, S. 499–517.
52. Weidner, A., U. Hütter and B. Grabner: „Konverterbodenspüler – ein weiterer Schritt zur Perfektion des LD-Verfahrens“; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 127, 1982, H. 11, S. 415–420.
53. Bakker, W. T., and G. E. D. Snyder: "Permeable Alumina Refractories"; Amer. Ceram. Soc. Bull. 49, 1970, S. 664–669.
54. "Micro Pore Refractories": Information of Nippon Steel Corporation.
55. Holt, J. and M. Fenne: „Metallurgische Einblastechnik – Praktische Hinweise“; Fachber. Hüttenpr. Metallver., Vol. 20, Nr. 10, 1982, S. 773–778.
56. Klose, G. R., and D. Kaboth: „Feuerfeste Baustoffe für Vakuumöfen“; Keramische Zeitschrift 22, 1970, Nr. 10, S. 623–633.
57. Knoche, Ch., M. Koltermann and G. Stolte: "Refractories for Vacuum Steelmaking"; Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 76, 1977, Nr. 6, S. 141–149.
58. Comes H., and H. Wagemann: „Betriebserfahrungen mit basisch ausgemauerten Pfannen bei der Nachbehandlung von Stahl“; Stahl und Eisen, 1974, Nr. 9
59. Deilmann, W.: „Beitrag zur Frage der Gießpfannenzustellung“, Radex-Rdsch. 1969, H. 1, S. 402–415.
60. Deilmann, W., and W. Zednicek: „Versuchsergebnisse bei Gießpfannenzustellungen mit Magnesitprodukten und Steinen auf Basis Magdol-Simultansinter“; Radex-Rdsch. 1979, Nr. 4, S. 1139–1155.
61. Papst, K., and W. Zednicek: „Basische Steine in Gefäßen von Vakuumentgasungsanlagen“; Tonindustrie-Zeitung 95, 1971, Nr. 7, S. 199–206.
62. Abele, K. H., B. Bauer, E. Höffken and G. Klages: „Feuerfeste Zustellung von Stahlgießpfannen“; Stahl und Eisen 94, 1974, Nr. 6, S. 213–217.
63. Bauer, G., E. Hees, E. Eisermann und G. König: „Moderne Gießpfannenzustellungen“, Sprechsaal 111, S. 202–206.
64. Carswell, G. P., M. P. Crosby and D. R. F. Spencer: "Development of high performance ladle linings"; Refractories Journal 1/2, 1980, S. 9–21.
65. Bauer, K. H., and R. Quinten: „Betriebsergebnisse mit dolomitischen und bauxitischen Pfannenzustellungen im Blasstahlwerk der Dillinger Hüttenwerke AG“; Stahl und Eisen 100, 1980, Nr. 18, S. 1045–1050.
66. Ameling, D., K. Walden and H. Wethkamp: „Der Einsatz von dolomitisch zugestellten Pfannen in einem Hochleistungs-Elektrostahlwerk“; Stahl und Eisen 101, 1981, Nr. 15, S. 35–39.
67. Metzling, J., and W. Landt: „Einsatz von Stahlgießpfannen mit hochwertigen feuerfesten Stoffen im Stahlwerk der Thyssen-Henrichshütte AG in Hattingen“; Stahl und Eisen 99, 1977, Nr. 1, S. 13–17.
68. Basic Steel Ladles in Japan: 1981, Information of Harima Refractories Co. Ltd.
69. Hargreaves, J.: "The evolution of ladle lining refractories"; Refractories Journal 11/12, 1978.
70. Zingel, G., W. Bade, A. Hohberg and G. Wlach: „Beitrag zur sekundärmetallurgischen Behandlung von Stahlschmelzen“; Fachber. Hüttenpr. Metallweiterverarbeitung, Vol. 20, 1981, Nr. 1, S. 39–47.
71. Fujiwara, T.: „Betriebsversuche mit basischen Gießpfannensteinen“; Taikabutsu 27, 1975, Nr. 3, S. 113–115.
72. Alcock S., and D. R. F. Spencer: "The applications and performance of basic refractories in secondary steelmaking ladles"; Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 77, 1978, Nr. 2, S. 45–47.
73. Yoshino, S.: "Recent Trends in Steel Ladle Linings in Japan"; Taikabutsu, Vol. 1, Nr. 1, S. 49–55.
74. Nameishi, N.: „Gegenwärtiger Stand auf dem Gebiet der feuerfesten Baustoffe für die Eisen- und Stahlindustrie in Japan“; Tonindustrie-Zeitung 101, 1977, Nr. 516, S. 149–172.
75. Hauck, F., and J. Pötschke: „Reaktion feuerfester Magnesitchromsteine in desoxidierten Eisenschmelzen“; Archiv für Eisenhüttenwesen 50, 1979, Nr. 4, S. 145–150.
76. Deilmann, W., and W. Zednicek: „Untersuchungen über den Verschleiß von Pfannenzustellungen auf Sintermagnesiabasis im normalen Gießbetrieb“; Radex-Rdsch. 1975, Nr. 4.
77. Majdic, A.: „Das Verhalten feuerfester Baustoffe unter Vakuum“; Keramische Zeitschrift 22, 1970, Nr. 10, S. 11.
78. Deilmann, W., and G. König: „Untersuchungen über den Verschleißmechanismus unterschiedlicher Gießpfannenzustellungen“; Archiv für Eisenhüttenwesen 1976, Nr. 4, S. 217–222.
79. Münchberg, W.: „Verschleißablauf in VOD-Pfannen“; Stahl und Eisen 99, 1979, Nr. 23, S. 1322–1325.
80. Sjödin, K., and K. O. Jonson: „Schlackenangriff im ASEA-SKF-Pfannenofen“; Tonindustrie-Zeitung 95, 1971, Nr. 12, S. 341–351.
81. Majdic, A.: „Stand und Tendenzen der Entwicklung und Verwendung basischer feuerfester Erzeugnisse der Reihe Magnesit-Chromerz“; Keramische Zeitschrift 27, 1975, Nr. 10, S. 534–539.
82. Harders, F., and S. Kienow: „Feuerfestkunde“.
83. Mörtl, G., N. Skalla, A. Weidner and W. Zednicek: „Chromerzhaltige Steine mit hoher mechanischer Festigkeit aus Simultansinter“; Radex-Rdsch. 1965, H. 4, S. 559–576.
84. Zednicek, W.: „Warum wird durch Verwendung von Simultansinter in chromerzhaltigen Magnesitsteinen der Verschleißablauf häufig günstig beeinflusst?“ Radex-Rdsch. 1976, H. 4, S. 850–863.
85. Zednicek, W.: „Mineralogische Beurteilungen von Verschleißvorgängen“; Radex-Rdsch. 1968, H. 4/5, S. 323–341.
86. Krönert, W., and W. Zednicek: „Vergleichende Studien an feuerfesten basischen Steinen mit dem Auflichtmikroskop und dem Raster-Elektronenmikroskop“; Radex-Rdsch. 1974, Nr. 3, S. 160–203.
87. Austrian Pat. appl. Nr. 228 696.
88. European Pat. appl. Nr. 00 21 861.
89. European Pat. appl. Nr. 00 43 338.
90. Kawahara, T., et al.: „Results of Magnesite Porous Plug Tests in a Ladle“; Taikabutsu, Vol. 33, Nr. 282, S. 28–29.
91. Starzacher, A.: „Verschlackungsprüfung mittels modifizierter DIN-1069-Methode und erweiterter Spallingtest“; Radex-Rdsch. 1970, H. 2, S. 140–157.

92. Starzacher, A.: „Prüfung des mechanisch-thermischen Verhaltens von Magnesitsteinen bei hohen Temperaturen“; Radex-Rdsch. 1968, H. 4/5, S. 285-293.

93. Overhoff, G.: „Wärmedämmung von Stahlgießpfannen“; Sprechsaal 108, S. 615-616.

94. Knop, K., H. Richter, H. W. Rommenwinkel and J. Wendorff: „Wärmetechnische Überlegungen an basisch zugestell-

ten Stahlpfannen“; Tonindustrie-Zeitung 98, 1974, H. 2, S. 26-29.

95. German Pat. appl. Nr. 31 42 989.

96. Interned report of ÖAMAG and Brohltal-Deumag AG.

97. European Pat. appl. Nr. 0060 069.

98. Austrian Pat. appl. A 81/82 - Purge plugs.

## Eigenschaften und Verhalten isostatisch gepreßter Feuerfestprodukte für den Strangguß auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grafit- und $\text{MgO}$ -Grafit-Basis

Otto Krause, Günther Mörtl, Radenthein, und Christian Weidemüller, Urmitz

Es wird über die Untersuchungsergebnisse der GSR mit verschiedenen Quarzgehalten berichtet. Es wurde festgestellt, daß – wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist – das Quarzglas sich in Cristobalit umwandelt. Hierdurch wird das GSR gegenüber Hitzeschocks empfindlich. Weiterhin ist das Quarzglas die Komponente, die den geringsten Verschleißwiderstand aufweist, da es besonders mit  $\text{MnO}$  niedrige schmelzende Mangansilikate, die wegen ihrer Dünflüssigkeit in das Stahlbad tropfen, bildet.

Die Magnesit-Grafit-Verstärkungen widerstehen dem Verschleiß, der durch hohen Schwefel-, Sauerstoff- und mangan-

enthaltenden Stahl verursacht wird, besser als die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grafit- und  $\text{ZrO}_2$ -Grafit-Keramiken.  $\text{MnO}$  wird als feste Lösung im  $\text{MgO}$  eingebaut, das eine höhere Feuerfestigkeit als die Mangansilikate hat, die im Falle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C- oder  $\text{ZrO}_2$ -C-Keramiken durch Reaktion des  $\text{SiO}_2$  mit dem  $\text{MnO}$  gebildet werden. Die Verunreinigungen des Grafites reagieren mit dem  $\text{MgO}$ , bilden aber feuerfeste Verbindungen. Diese Reaktionsprodukte werden jedoch bei höherer Reinheit des  $\text{MgO}$  wie auch des Grafites anteilmäßig geringer. Eine Produktverbesserung ist damit gegeben.

## Properties and Behaviour of Isostatically Pressed Refractories for the Continuous Casting Process on Alumina-Graphite and $\text{MgO}$ -Graphite Basis

Results of investigations about the behaviour of air seal pipes with varying amounts of fused silica were reported. It was found out that in accordance with previous investigations fused silica is transformed into cristobalite which makes the air seal pipes sensitive against thermal shocks. Further on fused silica is the least wear resistant component of the ceramic body and reacts especially with  $\text{MnO}$  to low melting manganese silicates which are dropping off into the steel bath due to their fluidity.

Magnesia graphite reinforcements resist the wear of high sulphur, high oxygen and manganese containing steel better than alumina graphite or zirconia graphite materials.  $\text{MnO}$  is absorbed in the  $\text{MgO}$  into solid solution, which has a higher refractoriness as the manganese silicates formed by reaction with the  $\text{MnO}$  in either alumina-graphite or zirconia graphite materials. The reaction products of the silicates of the graphite with  $\text{MgO}$  are refractory too, nevertheless a high purity of the  $\text{MgO}$  as well as of the graphite is advantageous.

## Propriétés et comportement de réfractaires de coulée continue à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ -graphite et de $\text{MgO}$ -graphite, façonnés par pressage isostatique

On donne les résultats d'essais effectués sur des réfractaires de coulée continue à base de graphite à teneurs variables en silice. Il a été constaté que, comme l'ont déjà montré de précédents essais, la silice se transforme en cristobalite. Il en résulte une sensibilité aux chocs thermiques de ces réfractaires. De plus, la composante silice est celle dont la résistance à l'usure est la plus faible, car elle forme, surtout avec  $\text{MnO}$ , des silicates de manganèse à bas point de fusion formant en raison de leur fluidité de gouttes qui tombent dans le bain d'acier.

Les renforcements en magnésie-graphite résistent mieux à la

corrosion résultant de l'action d'un acier à fortes teneurs en soufre, oxygène et manganèse que ceux à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ -graphite et  $\text{ZrO}_2$ . Le  $\text{MnO}$  s'introduit sous forme de solution solide dans le  $\text{MgO}$  dont la réfractarité est supérieure à celle des silicates de manganèse qui se forment, dans le cas des réfractaires d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C- ou de  $\text{ZrO}_2$ -C-, par suite de la réaction de  $\text{SiO}_2$  avec  $\text{MnO}$ . Les impuretés du graphite réagissent avec  $\text{MgO}$  mais elles forment des composés réfractaires. Cependant la proportion de ces produits de réaction diminue si la propriété du  $\text{MgO}$  et du graphite est élevée. On obtient ainsi une amélioration de la qualité du produit.

Der Stranggußprozeß hat zu einer deutlichen Verbesserung der Stahlqualitäten geführt. Es wurde dabei notwendigerweise eine neue Generation Feuerfestprodukte entwickelt und bei den Stahl-

The continuous casting process has contributed very much to the improvement of the steel quality. A new generation of refractories was developed necessarily and introduced to steelmakers to

herstellern eingeführt, damit der Stranggußprozeß betrieben und die Vorteile der Stahlqualität voll genutzt werden konnten.

Obwohl die ersten Stranggußanlagen schon in den frühen sechziger Jahren in Betrieb gingen, gibt es nicht sehr viel Literatur über den Verschleißmechanismus isostatisch gepreßter Feuerfestprodukte.

H. Nagai und Y. Kuba (1) berichten über die Verbesserung von Tauchrohren, die sie als 2-Schicht-Keramik mit einer  $ZrO_2$ -C-Verstärkung und einer erhöhten Wandstärke auslegten. Weiterhin wurde die Wirkung der Ar-Spülung durch den Monobloc-Stopfen erwähnt, um die Al-Ansätze zu verhindern.

S. Fujimoto, H. Shikano und T. Kaneko (2) beschreiben das TWB-Verhalten für Gießstrahlenschutzrohre (GSR) und Tauchrohre. Es wird über eine lineare Korrelation zwischen den Quarzgehalten und dem TWB-Verhalten in Magnesit-Grafit-Rohren berichtet.

J. Piret und B. Mairy (3) finden eine Verringerung des Verschleißes durch Bornitridzusatz in  $Al_2O_3$ -Grafit-Keramiken.

K. Oki, M. Sugie, K. Kurihara und Y. Aiba (4) beschreiben den Verschleißmechanismus von stabilisiertem Zirkonoxid in  $ZrO_2$ -Grafit-Verstärkungen von Tauchrohren. Das kubisch stabilisierte Zirkonoxid wird in monoklines Zirkonoxid und eine Glasphase umgewandelt.

H. Kyoden, Y. Namba und N. Tsukamoto (5) machten petrografische Untersuchungen an gebrauchten GSR und Tauchrohren. Der Verschleiß der Rohrwand wird vorwiegend durch die Oxidation des Kohlenstoffes und die Kieselsäureverdampfung über SiO aus dem Quarzgut bewirkt. Dies führt dann zu einer Auflockerung der Struktur an der Feuerseite. Der Verschleiß der Zirkonoxid-Grafit-Rohre wird als eine teilweise Oxidation des Grafites und ein Zerfall des stabilisierten Zirkonoxidkornes beschrieben. Es wird weiterhin berichtet, daß mit steigendem  $SiO_2$ -Gehalt die Korrosion wächst. Je höher der Mn-Gehalt ist, desto deutlicher wird der Verschleiß des Quarzgutes.

N. Reitsma und P. W. Wright (6) berichten anhand theoretischer Erläuterungen, belegt durch Laborergebnisse, über das Verhalten von Silika-Feuerfestprodukten im Kontakt mit Stahl.

G. J. Mackie, S. Szadkowski und R. W. Brook (7) erwähnen die Möglichkeit, Magnesiteinsätze in Tauchrohren zu verwenden, um Automatenstähle mit hohem S-Gehalten vergießen zu können.

In der hier vorgelegten Arbeit werden folgende Themen behandelt:

1. Ist der Zusatz von Quarzgut in den GSR notwendig und wie reagiert es im betrieblichen Einsatz?
2. Entwicklung einer Magnesit-Grafit-Verstärkung und ihre Prüfung im betrieblichen Einsatz.

make the continuous casting process possible and to fully utilize the steel quality advantages.

Although the first commercial continuous casting machines went on stream in the early 60's, not too much literature exists about the wear mechanisms of isostatically pressed refractories.

H. Nagai and Y. Kuba (1) report about the improvement of submerged nozzles by using a double layer nozzle with  $ZrO_2$ -C-reinforcements and increased wall thickness. Furthermore the effect of argon injection through the stopper against alumina depositions is mentioned.

S. Fujimoto, H. Shikano and T. Kaneko (2) describe spalling test methods for air seal pipes and submerged nozzles. A linear correlation between the amount of fused silica in magnesia/graphite nozzles and the spalling resistance is reported.

J. Piret and B. Mairy (3) demonstrate the improvement of wear resistance of submerged nozzles by boron nitride additions to alumina/graphite bodies.

K. Oki, M. Sugie, K. Kurihara and Y. Aiba (4) describe the wear mechanism of stabilized zirconia in zirconia/graphite reinforcements of submerged nozzles. Stabilized cubic zirconia is transformed into monoclinic zirconia and a glassy phase.

H. Kyoden, Y. Namba and N. Tsukamoto (5) carried out petrographic examinations on used air seal pipes and submerged nozzles. Wear of the inner nozzles is considered to be mainly caused by the oxidation of carbon and volatilization of silica via SiO from fused silica present, which then leads to loosening of the structure of the hot face. Wear of zirconia/graphite nozzles is described as partial oxidation of graphite and decomposition of the stabilized zirconia grain.

It is further reported that the corrosion rate is the higher the higher the silica content of the nozzle is. The higher the manganese content is the more pronounced is the wear via fused silica.

N. Reitsma and P. W. Wright (6) present theoretical explanations and laboratory results about the behaviour of silica refractories in contact with molten steel.

G. J. Mackie, S. Szadkowski and R. W. Brook (7) mention the possibility of using magnesite inserts in submerged nozzles for the casting of high sulphur free machining steel.

The objective of our work now was:

1. to look whether fused silica is necessary in air seal pipe compositions and how it reacts in service,
2. to develop magnesia/graphite reinforcements and observe the behaviour in practice.

Petrographic examinations were carried out in order to define the wear mechanism.

Um den Verschleißmechanismus beschreiben zu können, wurden mineralogische Untersuchungen durchgeführt.

### 1. Quarzglas in Gießstrahlenschutzrohren (GSR)

Gemäß der erwähnten japanischen Literatur (2) besteht eine Abhängigkeit zwischen dem TWB-Verhalten und dem Gehalt an Quarzglas in den GSR, d. h. je höher der Quarzglasgehalt, desto besser ist das TWB-Verhalten. Wir stellten daher GSR-Rohre mit Quarzglasgehalten von 0–25% her. Die Eigenschaften von drei dieser Rohre können aus der Tabelle 1 entnommen werden. Diese GSR wurden in einem Stahlwerk in Österreich eingesetzt.

**Tabelle 1**

Eigenschaften des GSR, Qualität GAD-P100 mit unterschiedlichen Quarzglasgehalten

Nr.	1	2	3
Quarzglas, %	–	10	25
RD, g/cm <sup>3</sup>	2,43	2,30	2,20
Porosität, %	17,1	17,7	18,5
KBF, N/mm <sup>2</sup>	6,87	6,51	4,44
E-Modul, kg/mm <sup>2</sup>	703	698	557

Die Gießtemperatur lag zwischen 1575°C und 1600°C, das Chargengewicht zwischen 50 und 63 t. Die durchschnittliche Gießzeit dauerte 33 Minuten und variierte zwischen 25 und 42 Minuten. Der Stahl enthielt teilweise bis zu 1,5% Mn. Tabelle 2 gibt die durchschnittlich erzielten Haltbarkeitsergebnisse der oben beschriebenen GSR wieder.

**Tabelle 2**

Erzielte Ergebnisse der Gießstrahlenschutzrohre, Qualität GAD-P100

Nr.	1	2	3
Quarzglasgehalt, %	0	10	25
GSR-Nr.	23	8	3
Durchsatz, t/GSR	580	384	277
Pfannen/GSR	10,6	7,7	4,7

Wir beobachteten bei keiner der drei GSR-Qualitäten die Ausbildung von Hitzeschockrisen. Dies bedeutet, daß der Zusatz von Quarzglas nicht notwendig ist, um das Hitzeschockverhalten zu verbessern. Dagegen wurden jedoch teilweise Risse während der 2. Aufheizperiode beobachtet, die sich zuerst beim GSR Nr. 3 mit 25% Quarzglas ausbildeten. Weiterhin kann festgestellt werden, daß der Verschleiß an den Innenwänden des Rohres ebenso wie an den Außenwänden mit wachsendem Quarzglasgehalt steigt. Daher wurden Proben von allen drei GSR-Qualitäten nach dem betrieblichen Einsatz für die mineralogischen Un-

### 1. Fused silica in air seal pipes

According to the mentioned Japanese literature (2) a dependence between thermal shock resistance and the content of fused silica in air seal pipes exists. The thermal shock resistance should be the better the higher the fused silica content in the material is. We therefore produced air seal pipes with different amounts of fused silica from 0 to 25%. The properties of three of these products can be seen from table 1. These air seal pipes were field tested in a steel plant in Austria:

**Table 1**

Properties of ASP, Type GAD-P100, with different amounts of fused silica

No.	1	2	3
fused silica, %	–	10	25
BD, g/cm <sup>3</sup>	2,43	2,30	2,20
open porosity, %	17,1	17,7	18,5
cold bending strength, N/mm <sup>2</sup>	6,87	6,51	4,44
MOE, kg/mm <sup>2</sup>	703	698	557

The casting temperature was between 1575 and 1600°C. The charge weight was between 50 and 63 tons. The average casting period lasted 33 minutes varying between 25 and 42 minutes. The steel contained partially up to 1,5% Mn. Table 2 gives the average performance results of the above described air seal pipes.

**Table 2**

Performance results of ASP, Type GAD-P100

No.	1	2	3
amount of fused silica, %	0	10	25
No. of ASP, tested	23	8	3
throughput, tons/ASP	580	384	277
ladles/ASP	10,6	7,7	4,7

We observed no heat shock crack formation during the first heat up in any of the three types of air seal pipes. This leads to the conclusion that fused silica is not necessary to increase the thermal shock resistance. But cracks were observed partially during the second heat up period starting the second casting sequence with ASP No. 3 with 25% fused silica. Further on the wear internally as well as externally is the higher the higher the amount of fused silica is. Therefore samples were taken from all three types of ASP after service for petrographic examinations in order to explain the wear mechanism.

It consists of two components

- slag attack and
- erosion,

of which the wear by erosion predominates. Therefore the infiltration zone is normally very small

tersuchungen gezogen, um den Verschleißmechanismus klären zu können.

Der beobachtete Verschleißmechanismus besteht aus 2 Komponenten:

- dem Schlackenangriff und der
- Erosion,

wobei die Erosion überwiegt. Deshalb ist die Infiltrationszone normalerweise sehr schmal, d. h. kaum wahrnehmbar, falls sie nicht völlig fehlt. Es wurden daher sehr sorgfältig rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen von dem Ansatz, der auf den Gießstrahlschutzrohren nach dem betrieblichen Einsatz haftet, und im Übergang Ansatz/Rohr durchgeführt, um den chemischen Angriff beschreiben zu können. Die Zusammensetzung des anhaftenden äußeren bzw. inneren Ansatzes am GSR ist verschieden (Abb. 1). Die aussagekräftigsten Beobachtungen wurden am Ende des in den Stahl und die Tundishschlacke eingetauchten GSR gemacht. Abb. 2 zeigt eine schematische Zeichnung des GSR und Mikrofotos (Abb. 2.1.–2.7.) der einzelnen Reaktionszonen, die vom Eintauchende aus gesehen nach oben detailliert beschrieben werden. Der Ansatz der Außenwand besteht aus einer Glasphase mit anorthitischer Zusammensetzung und Korund, während die Innenwand weniger Glasphase, dafür vorwiegend Spinell enthält (Abb. 2.1. und 2.2.). Die Spinelle werden gebildet, wenn der Sauerstoffpartialdruck ausreichend hoch ist. Sie bestehen vorwiegend aus manganhaltigen Hercyniten, jedoch auch aus MA-Spinell der allgemeinen Formel

and hardly to be seen if not absent at all. Careful SEM investigation have therefore to be made of the crust that sticks to the air seal pipe at the end of service and the ceramic/crust interface in order to be able to describe the chemical attack. Composition of the adherent crust externally and internally to the isostatically pressed ceramic body is different (Fig. 1). The best observation comes from the end of the air seal pipe dipping into steel and tundish powder. Fig. 2 shows a schematic drawing of the air seal pipe with photomicrographs (Fig. 2.1.–2.7.) of the single reaction zones which have to be described in more detail from top to bottom. The outer zones mainly consist of glassy phases of an anorthitic composition and corundum. Inner zones contain much less glassy phase, but mainly spinels (Fig. 2.1. and 2.2.). Spinel is formed if the oxygen partial pressure is high enough. The spinel mainly consists of a Mn-containing hercynite but also magnesium aluminate of the general formula  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ . Glassy phases always also contain manganese (Fig. 2.3.).

The Mn-level is higher in the outer zones and nearly zero in the thin, penetrated alumina/graphite body (Fig. 2.4.). The reason for this can be the formation of low melting manganese silicates which are very fluid at casting temperatures and are dropping out of the wearing ceramic material into the steel bath. A diffusion into the air seal pipe is not possible because of the adverse temperature gradient of inside being hotter than

43.566

6X

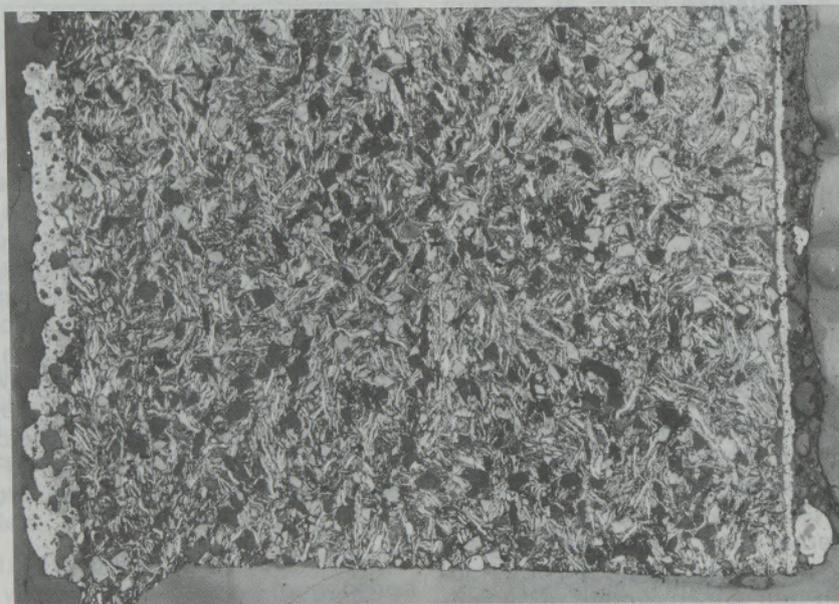


Abb./Fig. 1

Querschnitt der GSR-Wand mit unterschiedlicher Ausbildung des äußeren und inneren Ansatzes  
Section of the GSR-wall, showing the different composition of the adherent external and internal crust

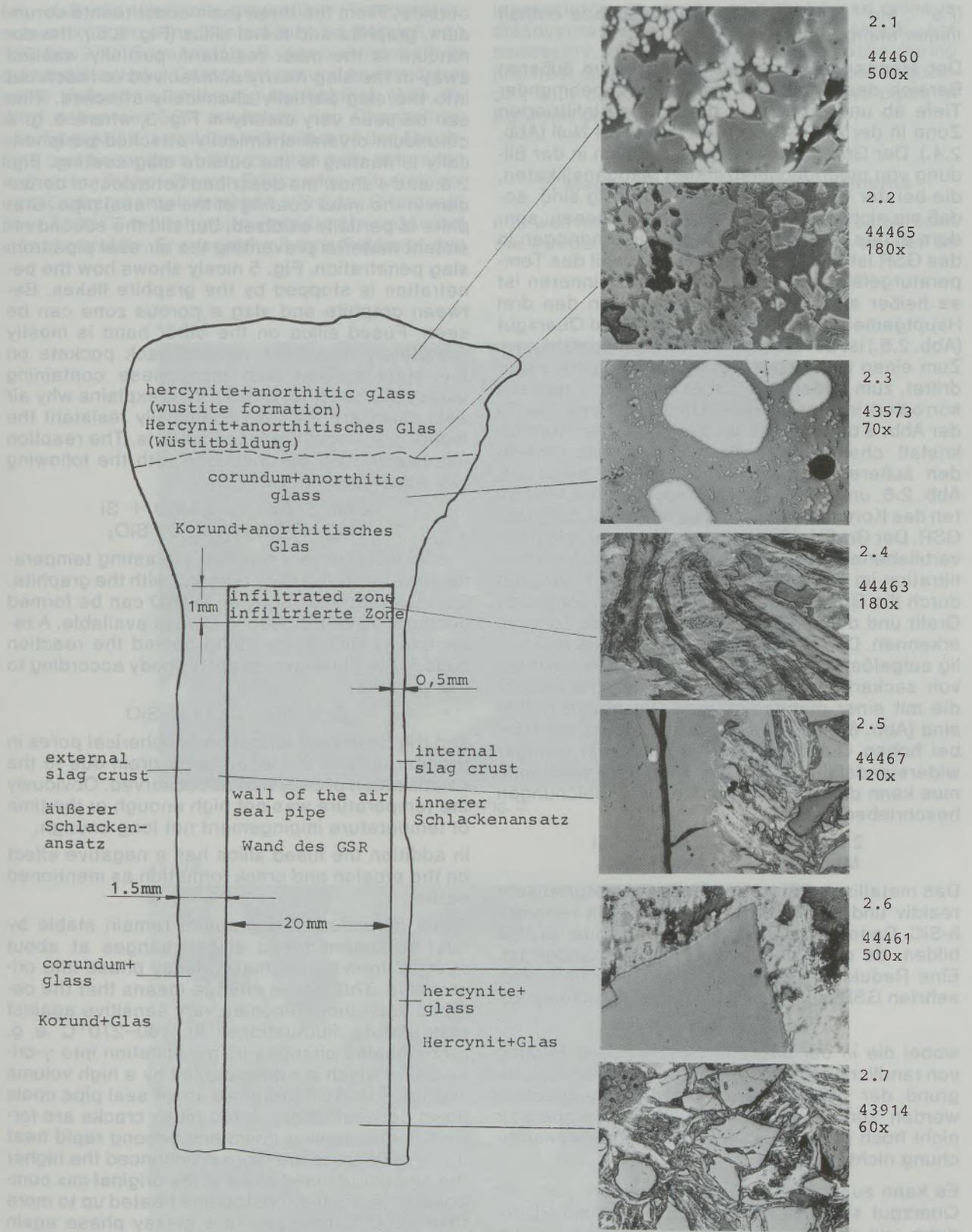
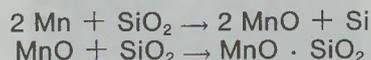


Abb./Fig. 2

Übersichtszeichnung eines petrografisch untersuchten Gießstrahlenschutzrohres (eintauchseitig)  
Overview drawing from the petrographic examination of the air seal pipe (dipping end)

( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ ) ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Glasphase enthält immer Mangan (Abb. 2.3.).

Der Mangengehalt ist am höchsten im äußeren Bereich des Ansatzes, nimmt mit zunehmender Tiefe ab und erreicht in der dünnen infiltrierten Zone in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Keramik den Wert Null (Abb. 2.4.). Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Bildung von niedrigschmelzenden Mangansilikaten, die bei der Gießtemperatur sehr flüssig sind, so daß sie nicht in das Rohr infiltrieren können, sondern in das Stahlbad abfließen. Ein Eindringen in das GSR ist deshalb nicht möglich, weil das Temperaturgefälle invers ist, d. h. im Rohrinne ist es heißer als an der Außenseite. Von den drei Hauptgemengeteilen Korund, Grafit und Quarzgut (Abb. 2.5.) ist der Korund der widerstandsfähigste. Zum einen ist er ungelöst in die Schlacke abgedriftet, zum anderen reicht er teilweise chemisch korrodiert in diese hinein. Dies kann sehr gut in der Abb. 3 beobachtet werden, in der der Korundkristall chemisch randlich angegriffen und in den äußeren Schlackenbereich abgedriftet ist. Abb. 2.6. und 4 zeigen das beschriebene Verhalten des Korunds im Ansatz der Innenwandung des GSR. Der Grafit ist teilweise oxidiert, der reliktsch verbliebene Teil verhindert aber die Schlackeninfiltration im GSR. Abb. 5 zeigt, wie die Infiltration durch die Grafitflocken verhindert wird. Zwischen Grafit und der Schlacke ist eine poröse Zone zu erkennen. Das Quarzgut ist andererseits fast völlig aufgelöst, und es kommt dabei zur Ausbildung von sackartigen Einbuchtungen der Oberfläche, die mit einer manganhaltigen Glasphase gefüllt sind (Abb. 6 und 7). Dies erklärt, warum die GSR bei hohen Quarzgutgehalten chemisch weniger widerstandsfähig sind. Der Reaktionsmechanismus kann durch die folgenden zwei Gleichungen beschrieben werden:



Das metallische Si ist bei Gießtemperaturen sehr reaktiv und bildet, indem es mit Grafit reagiert,  $\beta$ -SiC. Daneben kann sich auch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  bilden, da stets etwas Stickstoff vorhanden ist. Eine Reduktion des  $\text{SiO}_2$  durch Grafit im unversehrten GSR läuft gemäß folgender Gleichung ab:

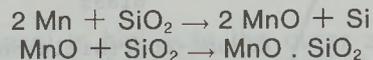


wobei die in der Literatur beschriebene Bildung von randlichen Poren in den Quarzgutkörnern aufgrund der  $\text{SiO}_2$ -Verdampfung nicht beobachtet werden konnte. Scheinbar war die Temperatur nicht hoch genug bzw. die Temperaturbeanspruchung nicht lang genug.

Es kann zusätzlich festgestellt werden, daß das Quarzgut sich bezüglich der Erosion und Ribbildung, wie oben schon erwähnt, negativ auswirkt.

Während der Korund und der Grafit bei Temperaturbehandlung stabil bleiben, verändert sich das Quarzgut etwa bei  $1200^\circ\text{C}$  von seinem glasigen in einen kristallinen Zustand, d. h. Umwandlung zu Cristobalit. Diese Phasenumwandlung bedeu-

outside. From the three main constituents corundum, graphite and fused silica (Fig. 2.5.), the corundum is the most resistant, partially washed away in the slag nearly undissolved or reach out into the slag partially chemically attacked. This can be seen very clearly in Fig. 3, where e. g. a corundum crystal chemically attacked peripherically is floating in the outside slag coating. Fig. 2.6. and 4 show the described behaviour of corundum in the inner coating of the air seal pipe. Graphite is partially oxidized, but still the second resistant material preventing the air seal pipe from slag penetration. Fig. 5 nicely shows how the penetration is stopped by the graphite flakes. Between graphite and slag a porous zone can be seen. Fused silica on the other hand is mostly completely dissolved, leaving back pockets on the surface filled with manganese containing glassy phases (Fig. 6 + 7). This explains why air seal pipes are the less chemically resistant the higher the amount of fused silica is. The reaction mechanism can be described with the following two equations:



The Si-metal is very reactive at casting temperature and forms  $\beta$ -SiC by reacting with the graphite. Besides that also  $\text{Si}_3\text{N}_4$  or  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  can be formed because some nitrogen is always available. A reduction of  $\text{SiO}_2$  by graphite behind the reaction zone in the aluminum/graphite body according to the equation



and the described formation of spherical pores in the literature in the fused silica grain due to the volatilization of  $\text{SiO}_2$  was not observed. Obviously the temperature was not high enough or the time of temperature impingement not long enough.

In addition the fused silica has a negative effect on the erosion and crack formation as mentioned earlier.

While corundum and graphite remain stable by heat treatment fused silica changes at about  $1200^\circ\text{C}$  from its originally glassy phase into cristobalite. This phase change means that the ceramic body then becomes very sensitive against temperature fluctuations. At  $180$ – $270^\circ\text{C}$  e. g.  $\alpha$ -cristobalite changes its modification into  $\gamma$ -cristobalite which is accompanied by a high volume change (Fig. 6). If therefore an air seal pipe cools down between charges too much cracks are formed during cooling down and second rapid heat up. This effect is the more pronounced the higher the amount of fused silica in the original mix composition is. Further cristobalite heated up to more than  $1500^\circ\text{C}$  changes to a glassy phase again which is very reactive. It reacts with the feldspar of the graphite forming molten particles especially in the fines, causing a densification of the air seal pipe that then is sensitive to temperature shocks. Fig. 2.7 shows the unaffected structure of the alumina graphite air seal pipe.

tet, daß die Keramik gegenüber Temperaturschwankungen sensibilisiert wird. Im Bereich von 180 bis 270°C wandelt z. B. der  $\alpha$ -Cristobalit in die Modifikation  $\gamma$ -Cristobalit um und ändert dabei seine Volumenausdehnung beträchtlich (Abb. 6). Wird daher ein GSR zwischen den Chargen zu sehr abgekühlt, so bilden sich während der Abkühlung und besonders beim zweiten sehr schnellen Aufheizen Risse. Dieser Effekt wird mit steigendem Quarzgutanteil verstärkt. Wird der Cristobalit über 1500°C erhitzt, dann verglast er wieder und ist sehr reaktiv. Er reagiert mit dem Feldspat des

In conclusion it can be said that fused silica is disadvantageous against chemical attack, not necessary to prevent heat shock cracks during first heat up and disadvantageous if more sequences with cooling down of the air seal pipes in between occurs.

## 2. Magnesia/graphite reinforcements

It is well known to use zirconia reinforcements in the powderline of submerged nozzles as well as

44.447

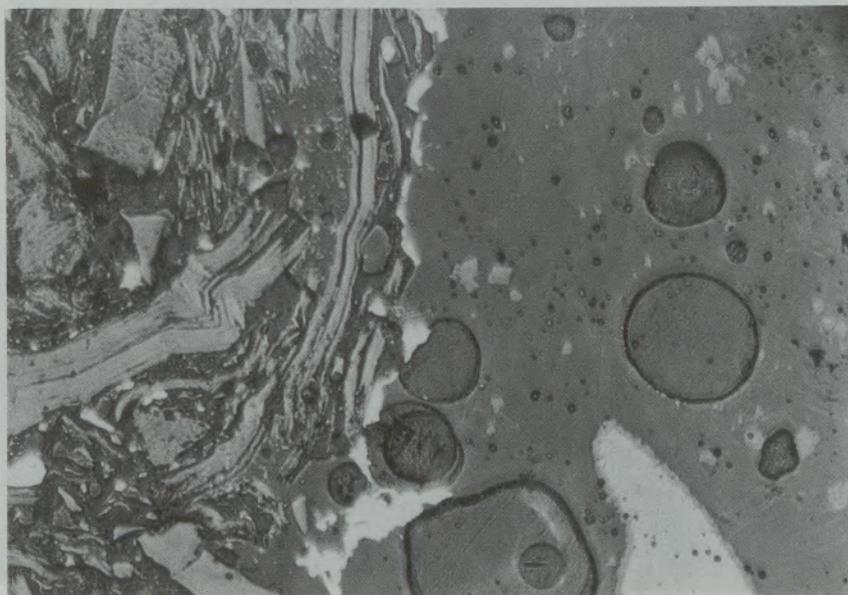


Abb./Fig. 3

43.576

155X

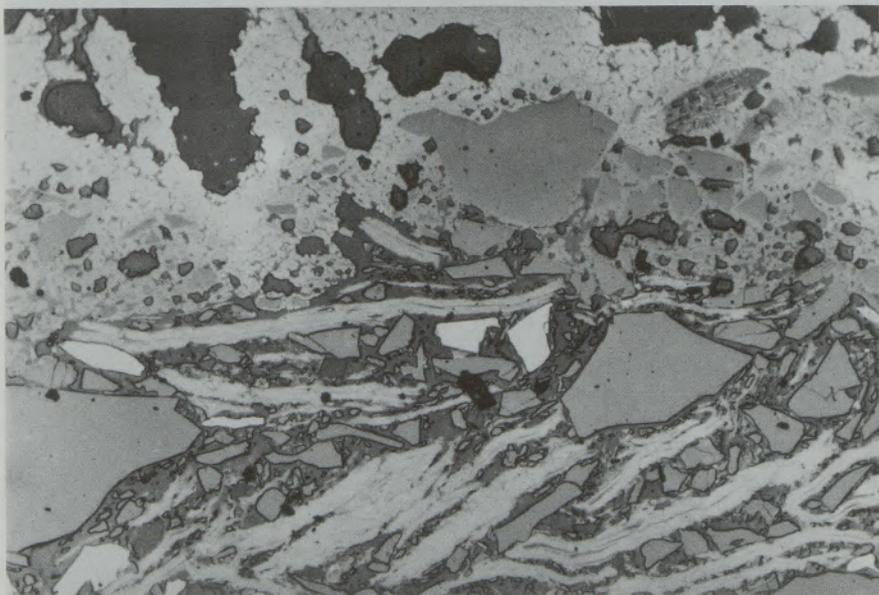


Abb./Fig. 4

Grafites und bildet besonders im Mehlbereich Schmelzphasen. Dadurch wird das GSR verdichtet und wiederum sensibler gegenüber Hitzeschocks. Abb. 2.7. zeigt die Struktur des unveränderten  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-GSR}$ .

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Quarzgut sich bei chemischem Angriff nachteilig verhält, keinen Vorteil beim ersten Aufheizen bringt und beim Abgießen mehrerer Chargen nicht Hitzeschockbeständig ist. Dies muß als weiterer Nachteil gewertet werden.

in the monobloc stopper heads in order to get better slagging resistance and increased sequence pouring. CaO or MgO stabilized zirconia is attacked under reducing atmosphere not only by the oxides and suboxides of aluminium, manganese, iron and silicon but also by the metals (4). Especially silicon decomposes the stabilized cubic zirconia very easily into the monoclinic modification.  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissolve the stabilising agents CaO of the zirconia by forming liquid phases of pseudowollastonite and anorthite com-

43.913

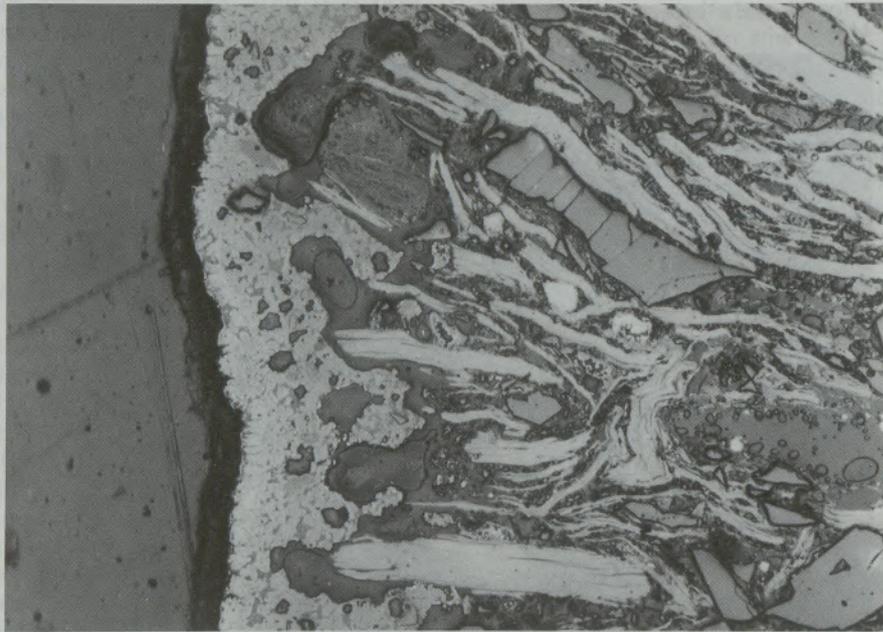


Abb./Fig. 5

43.574

155X

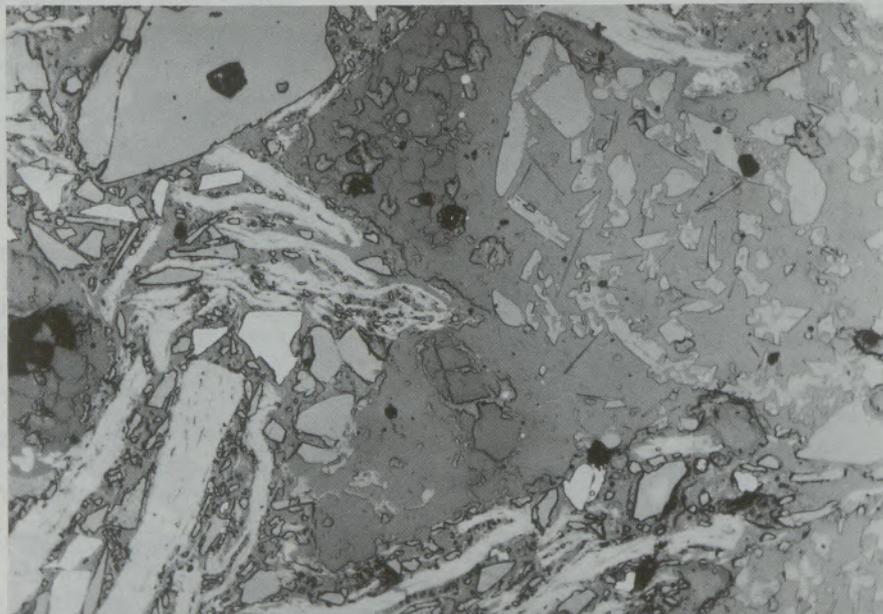


Abb./Fig. 6

## 2. MgO-Grafit-Verstärkungen

Zirkonoxidverstärkungen, eingesetzt in der Schlackenzzone von Tauchrohren, sind bereits gut bekannt. Verstärkungen sind ebenfalls in den Köpfen der Monobloc-Stopfen eingesetzt worden, um besseres Verschlackungsverhalten zu erzielen. CaO- oder MgO-stabilisiertes Zirkonoxid wird bei reduzierender Atmosphäre nicht nur von den Oxiden, sondern auch von den Suboxiden des Aluminiums, Magnesiums, Eisens und Sili-

sitionen. The texture of the zirconia grains is loosened and turns into fine zirconia particles which break off and are washed away by the molten steel. Therefore magnesium oxide is an alternative for reinforcing graphite-alumina powder because it exists only in one modification. The corrosion resistance of magnesia-carbon products is influenced by the chemistry and bulk density of the magnesia, purity of the used flake graphite and the so-called antioxidantizing agents. The reactions with  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}$  are slow and the reac-

774/83



Abb./Fig. 7

44.633

6X

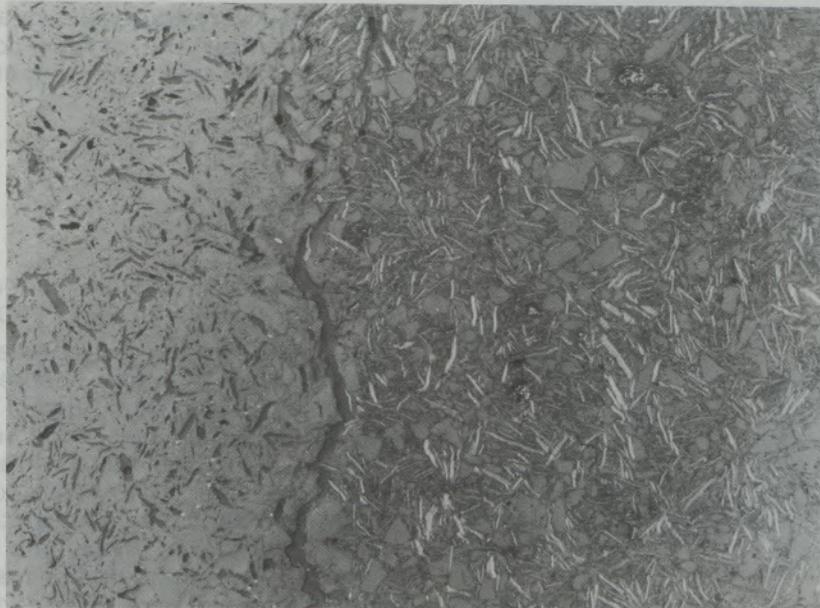


Abb./Fig. 8

zioms sowie auch von deren Metallen angegriffen (4). Besonders Silizium bewirkt ein sehr schnelles Zerfallen des kubisch stabilisierten Zirkonoxids in die monokline Modifikation.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lösen die Stabilisierungskomponente  $\text{CaO}$  des  $\text{ZrO}_2$ , indem sie eine Schmelzphase der Zusammensetzung des Pseudo-Wollastonits oder Anorthits bilden. Die Struktur des  $\text{ZrO}_2$ -Kornes wird gelockert, indem sich feine Zirkonoxidteilchen bilden, die dann leicht von dem Stahl abgewaschen werden können. Da das Magnesiumoxid dagegen nur in einer Modifikation existiert, kann es als Alternative für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grafit-Verstärkung angesehen werden. Die Korrosionsbeständigkeit der MgO-Kohlenstoff-Produkte wird durch die chemische Zusammensetzung und die Dichte des MgO, die Reinheit der eingesetzten Flockengrafite und die sogenannten oxidationshemmenden Zusätzen beeinflusst. Die Reaktionen mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$  gehen sehr langsam vor sich, und die Reaktionsprodukte sind vorwiegend hochfeuerfest, wie z. B. der Forsterit oder der MA-Spinell.

Da Manganoxid weiters eine feste Lösung mit dem Magnesiumoxid bildet, beeinflusst es die Feuerfestigkeit der Periklase nur sehr gering.

Als Folge dieser Betrachtungen entwickelten wir aus geschmolzener und gesinteter Magnesia MgO-Grafit-Verstärkungen für Monobloc-Stopfen und Tauchrohre. Wie aus den beiden Zeichnungen zu ersehen ist, wurden basische Verstärkungen im Eingußbereich der Tauchrohre, wie am Kopfende der Monobloc-Stopfen, eingesetzt (Abb. 10). Tabelle 3 beschreibt die Eigenschaften der MgO-Grafit-Verstärkungen im Vergleich zu der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Keramik.

**Tabelle 3**

Typische Eigenschaften der Verstärkungen auf Magnesium-Grafit-Basis (GMD100, A/B) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Träger-Keramik (GAD400, C) für Tauchrohre

Qualität	MgO-Grafit-Verstärkungen		$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grafit-Tauchrohre C
	A	B	
Magnesit	geschmolz.	gesintert	—
$\text{SiO}_2$	—	—	13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	52
MgO	73	73	—
C	20	20	20
RG, g/cm <sup>3</sup>	2,56	2,51	2,33
P, %	16,2	17,8	18,0
KBF, N/mm <sup>2</sup>	7,8	6,9	6,5
E-Modul, kg/mm <sup>2</sup>	1100	750	700

Betriebsversuche wurden vorrangig in einem deutschen Stahlwerk durchgeführt, wobei Automatenstähle mit hohem Schwefel- und Mangan gehalten vergossen wurden.

Dieser Stahl ist wegen seiner niedrigen Viskosität, den Mangan- und Sauerstoffgehalten sehr ag-

tion products are mainly highly refractory like forsterite or MA-spinel.

Manganese oxid forms solid solutions with MgO which influences the refractoriness of the periklase only to a very small amount.

With respect to these considerations we produced out of fused and sintered MgO magnesia-graphite reinforced monobloc stoppers and submerged nozzles. As seen in the 2 drawings the basic reinforcement was applied in the bell end area of the submerged nozzles and the monobloc stopper head (Fig. 10). Table 3 describes the properties of the MgO-graphite reinforcements:

**Table 3**

Typical properties of MgO-graphite reinforcements (GMD100 A/B) and alumina graphite-base body (GAD400, C)

Type	magnesia / graphite reinforcements		alumina / graphite submerged nozzle C
	A	B	
type of MgO	fused	sintered	—
$\text{SiO}_2$	—	—	13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	52
MgO	73	73	—
C	20	20	20
BD, g/cm <sup>3</sup>	2,56	2,51	2,33
app. por., %	16,2	17,8	18,0
cold bending strength, N/mm <sup>2</sup>	7,8	6,9	6,5
MOE, kg/mm <sup>2</sup>	1100	750	700

Field trials were carried out in a German steel plant especially when pouring free machining steel with high sulphur and manganese content.

This steel is very aggressive due to low viscosity, the manganese and oxygen content. A typical analysis of the free machining steel is:

C	0,06–0,1%
Si	0,01–0,1%
Mn	1,05–1,3%
Al	0,004%
S	0,29–0,43%
$\text{O}_2$	50–70 ppm

The pouring temperature varied between 1545 and 1560°C, ladle size was 150 tons.

With normal isostatically pressed alumina graphite products problems occurred during the first cast because high wear rates of the stopper head and of the conical inlet of the submerged nozzle took place. With the reinforced stoppers and submerged nozzles 2 to 3 casts could be achieved which represented a casting time up to about 4 hours. In order to investigate the wear mechanism of the magnesia-carbon material samples of the stopper head were taken and examined petrographically.

gressiv. Eine typische Analyse des Automatenstahls ist:

C	0,06–0,1%
Si	0,01–0,1%
Mn	1,05–1,3%
Al	0,004%
S	0,29–0,43%
O <sub>2</sub>	50–70 ppm

Die Gießtemperatur schwankte zwischen 1545 °C und 1560 °C, die Pfanne hatte 150 t Inhalt.

Mit den üblichen isostatisch gepreßten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grafit-Produkten hatte man schon während des

In general the stopper has lost about 5 to 10 mm from the surface resulting in an elongated nose-like wear profile. It could be observed that in the nose area where the highest speed of the steel stream occurs only a thin reaction zone of about 1 mm is observed.

In the upper part we found a reaction zone of some millimeters. At the reaction front the carbon was totally burned out leaving behind a pore structure in form of the original graphite flakes. This carbon free zone was separated by a crack from the unaltered brick structure. The crack certainly occurred when cooling down the stopper after the

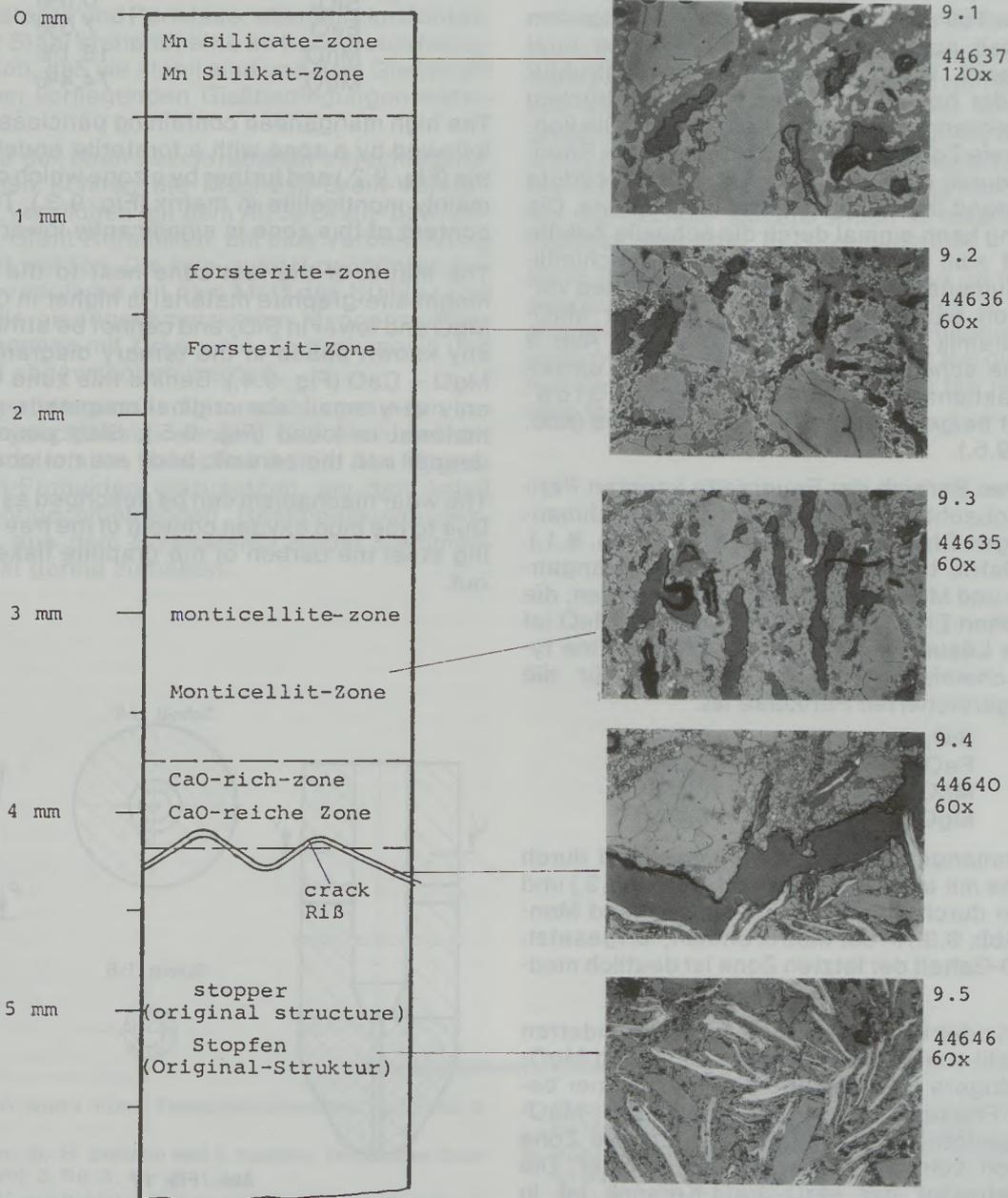


Abb./Fig. 9

Reaktionszone des Monobloc-Stopfens  
Reaction zone of the monobloc stopper

ersten Abgusses Probleme, da der Verschleiß der Stopfenköpfe und des konischen Eingusses der Tauchrohre sehr hoch war. Mit dem verstärkten Stopfen und den Tauchrohren konnten 2 bis 3 Abgüsse erreicht werden, die einer Gießzeit von ungefähr 4 Stunden entsprachen. Um den Verschleißmechanismus der MgO-C-Materialien zu untersuchen, wurden von den Stopfenköpfen Proben gezogen und diese petrografisch untersucht.

Durchschnittlich hatten die Stopfen an der Oberfläche einen Abtrag von 5 bis 10 mm und bildeten ein birnenähnliches Profil. Es konnte beobachtet werden, daß in diesem Bereich, in dem die höchste Stahlgeschwindigkeit vorkommt, nur eine dünne Reaktionszone von ungefähr 1 mm auftrat.

Im oberen Teil weist die Reaktionszone einige mm Mächtigkeit auf. In ihr ist der Kohlenstoff total ausgebrannt, wobei sich eine Grobkornstruktur ausgebildet hat, die von den Negativabdrücken der ausgebrannten Grafitflocken stammt. Die kohlenstofffreie Zone ist von der unveränderten Steinstruktur durch einen Riß getrennt. Der Riß bildete sich während der Abkühlphase des Stopfens. Die Rißbildung kann einmal durch die schnelle Abkühlung und zum anderen durch die unterschiedlichen Volumenausdehnungskoeffizienten des verschlackten basischen Materials und der MgO-Grafit-Keramik erklärt werden (Abb. 8). Abb. 9 zeigt eine schematische Darstellung der einzelnen Reaktionszonen des Monobloc-Stopfens mit beigefügten typischen Mikrofotos (Abb. 9.1. bis 9.5.).

Im äußeren Bereich der Feuerseite konnten Periklase beobachtet werden, die von einer hochmanganhaltigen Glasphase umgeben sind (Abb. 9.1.). Diese Matrix besteht vorwiegend aus Mangansilikaten und Mangan-Sulfid-Ausscheidungen, die einen hohen Eisengehalt haben können. MnO ist als feste Lösung im Periklas eingebaut. Eine typische chemische Zusammensetzung für die MnO-angereicherten Periklase ist:

SiO <sub>2</sub>	0,5%
FeO	7,0%
MnO	18,1%
MgO	74,4%

Die hochmanganhaltige Periklaszone wird durch eine Zone mit einer Forsteritmatrix (Abb. 9.2.) und weiterhin durch eine Zone, die vorwiegend Monticellit (Abb. 9.3.) in der Matrix enthält, fortgesetzt. Der MnO-Gehalt der letzten Zone ist deutlich niedriger.

Die Matrix der Übergangszone zur unveränderten MgO-Grafit-Keramik hat erhöhte CaO- und MgO- und niedrigere SiO<sub>2</sub>-Gehalte und kann keiner bekannten Phase des ternären Systems SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO zugeordnet werden (Abb. 9.4.). Diese Zone ist jedoch sehr geringmächtig ausgebildet. Die Originalstruktur der MgO-Grafit-Keramik ist in Abb. 9.5. dargestellt. Schlackeninfiltrationen, die tiefer in das GSR gehen, konnten nicht beobachtet werden.

casting period. The cracking can be explained by the high cooling down rate due to differing expansion coefficients of the slagged basic material and the magnesite-graphite product (Fig. 8). Fig. 9 shows a schematic drawing of the single reaction zones of the monobloc stopper with photo micrographs (Fig. 9.1.–9.5.).

In the outer part near the hot zone relics of periclase were observed surrounded by a high manganese containing glassy matrix (Fig. 9.1.). This matrix consists mainly of manganese silicates and MnS-exsolutions which can be high in iron content. MnO is dissolved in the periclases as solid solution. A typical chemical composition of the MnO enriched periclases is:

SiO <sub>2</sub>	0,5%
FeO	7,0%
MnO	18,1%
MgO	74,4%

The high manganese containing periclase zone is followed by a zone with a forsterite enriched matrix (Fig. 9.2.) and further by a zone which contains mainly monticellite in matrix (Fig. 9.3.). The MnO content of this zone is significantly lower.

The matrix of the last zone next to the original magnesite-graphite material is higher in CaO and MgO and lower in SiO<sub>2</sub> and cannot be attributed to any known phase in the ternary diagram SiO<sub>2</sub> – MgO – CaO (Fig. 9.4.). Behind this zone which is only very small, the original magnesite-graphite material is found (Fig. 9.5.). Slag penetrations deeper into the ceramic body are not observed.

The wear mechanism can be described as follows: Due to the high oxygen content of the free machining steel the carbon of the graphite flakes burns out.

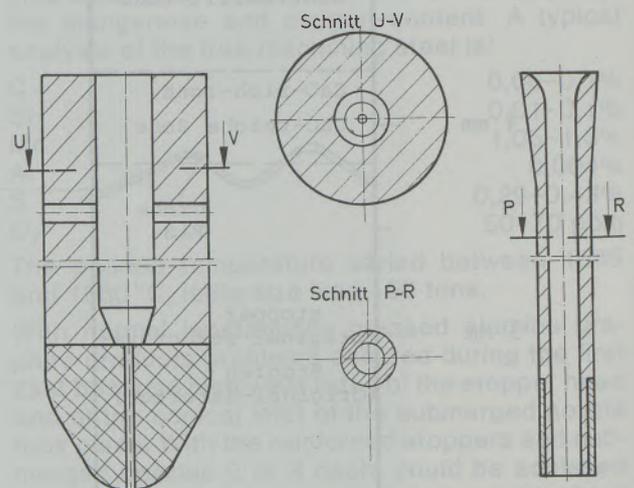


Abb./Fig. 10

Schematische Darstellung des Monobloc-Stopfens bzw. des Tauchrohres und seine Verstärkungen  
Schematic sketch of the monobloc stopper resp. the submerged nozzle and their reinforcements

Der Verschleißmechanismus kann wie folgt beschrieben werden: Aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes des Automatenstahles brennen die Grafitflocken aus. Die Silikate des Grafites reagieren mit dem Periklas und bilden Forsterit sowie zusammen mit dem CaO des Magnesits auch Monticellit. Da Monticellit in diesem System die niedrigstschmelzende Phase ist, befindet sie sich im tieferen Teil der Reaktionszone, gemäß dem Temperaturgradienten. Das MnO des Stahles infiltriert in die kohlenstofffreie Zone und bildet Mangansilikate sowie feste Lösungen mit Forsterit und Periklas. Die Konzentration des MnO nimmt von der Feuerseite zum Ende der Reaktionszone ab. Der größte Teil der Mangansilikate wird vom Stahlstrang erodiert, während die manganhaltigen Forsterite und Periklase, ebenfalls im Kontakt mit dem Stahl stehend, eine so hohe Feuerfestigkeit haben, daß sie stabil sind und dem Gießstrahl unter den vorliegenden Gießbedingungen widerstehen.

Aufgrund der oben beschriebenen Verschleißmechanismen können die Magnesit-Grafit-Verstärkungen, verglichen mit dem  $Al_2O_3$ -Grafit- bzw. Zirkonoxid-Grafit-Keramiken, als eine Verbesserung gewertet werden. Die zwei zuletzt genannten Keramiken reagieren mit dem MnO des Stahles und bilden die niedrigschmelzenden Mangansilikate, die zusammen mit Zirkonoxid, Aluminiumoxid und Hercynit abgewaschen werden.

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann zusätzlich geschlossen werden, daß es vorteilhaft ist, Rohmaterialien hoher Reinheit in den Magnesit-Grafit-Produkten einzusetzen, um den Anteil der niedrigschmelzenden Reaktionskomponenten, die aus dem Rohmaterial selbst stammen, möglichst gering zu halten.

The silicates of the graphite react with the periclase and form forsterite and together with the CaO of the magnesite also monticellite. As monticellite is the lowest melting phase in this system it is located in the inner parts of the reaction zone according to the temperature gradient. MnO from the molten steel infiltrates into the carbon free material and forms manganese silicates as well as solid solutions with forsterite and periclase. The concentration of MnO decreases from the hot surface to the end of the reaction front. Most of the manganese silicates are washed away by the steel stream while the MnO-containing forsterite and periclase which are also in contact with the molten steel are still so high in refractoriness that they are stable and are able to withstand the molten steel under the pouring condition.

For this reason the magnesite-graphite reinforcements are an advantage as far as wear resistance and performance results compared to alumina-graphite respectively zirconia-graphite materials are concerned. The two latter products react with the MnO of the molten steel forming the low melting manganese silicate which is washed away together with  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  or hercynite.

From these investigations we also came to the conclusions that it is advantageous to use raw materials with high purity in the magnesite-graphite products in order to minimize the quantity of reaction components coming from the raw materials themselves.

#### Literaturverzeichnis/References

1. Nagai, H., and Y. Kuba: Taikabutsu Overseas, Vol. 3, No. 3, 22-26.
2. Fujimoto, S., H. Shikano and T. Kaneko: Taikabutsu Overseas, Vol. 3, No. 3, 12-15.
3. Piret, J., and B. Mairy: Taikabutsu Overseas, Vol. 4, No. 1, 22-24.
4. Oki, K., M. Sugie, K. Kurihara and Y. Aiba: Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Refractories, Tokyo, Nov. 1983, 721-735.
5. Kyoden, H., Y. Namba and N. Tsukamoto: Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Refractories, Tokyo, Nov. 1983, 751-764.
6. Reitsma, N., and P. W. Wright: Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Refractories, Tokyo, Nov. 1983, 795-810.
7. Mackie, G. J., S. Szadkowski and R. W. Brook: Proc. CC-Congress 82, May 1982, London.

## Primärenergie-Substitution und SO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung bei Sauerstoffzusatz im Drehrohrofen

Heinz Jungmeier, Radenthein

Beim Magnesit-Drehrohrofen erweist sich die Anreicherung der Verbrennungsluft mit technisch reinem Sauerstoff, der in den letzten Jahren billiger geworden ist, als geeignete Möglichkeit, um die Durchsatzleistung des Ofens zu erhöhen und die temperaturabhängige Sammelkristallisation zu verbessern.

Bereits geringer Sauerstoffzusatz von 500–1000 Nm<sup>3</sup>/h, entsprechend einer Anreicherung des Verbrennungsluft-Sauerstoffes von 21% auf 22,5% bzw. 24%, ergibt eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit. Diese wird unter Beachtung der Sauerstoffkosten, durch eine Erniedrigung des spezifischen Primärenergieverbrauches (Rückzug aus dem Erdöl) und Senkung der spezifischen Ofenkosten erreicht.

Gleichzeitig ergeben sich Auswirkungen auf die Emissionen. In

gleichem Maß wie der Verbrauch an Heizöl schwer zurückgeht, sinken auch die Gesamt-SO<sub>2</sub>-Emissionen.

Mit steigenden Prozeßtemperaturen erfolgt eine Zunahme der Stickoxidbildung. Es konnte jedoch gefunden werden, daß durch geringe Änderungen der Prozeßführung die Stickoxidemissionen stark zu beeinflussen sind.

Schon geringe CO-Konzentrationen im Ofeneinlauf bewirken starke Reduktionen bei den Stickoxiden; sie können nahezu den Nullwert erreichen. Produktverträglichkeit vorausgesetzt, könnten demnach, bei genauer Kenntnis der Gefährlichkeit der Schadstoffe NO<sub>x</sub> einerseits und CO andererseits (nur sehr kurze Beständigkeit in der Atmosphäre), ohne zusätzliche Anlagenteile kurzfristig Minimierungen des Gesamt-Schadstoffausstoßes allein durch die Prozeßführung erreicht werden.

## Substitution of primary energy and decrease of SO<sub>2</sub>- and NO<sub>x</sub>-emission by addition of Oxygen in rotary kilns

Concerning magnesite rotary kilns, the enrichment of combustion air with pure oxygen – which has become cheaper in the recent years – is an effective method to increase the throughput and to improve the temperature-dependent recrystallization.

Already small oxygen-additions of 500–1000 Nm<sup>3</sup>/h – which means an increase of combustion air oxygen from 21% to 22.5 or 24%, respectively – considerably improves the kiln efficiency. This efficiency is reached under consideration of oxygen costs by the reduction of primary energy supply (= reduction of heavy-oil imports) and by a decrease of the specific costs resulting from kiln operation.

Simultaneously, the emission situation is changed. The overall SO<sub>2</sub>-emissions are decreased equally to the resulting heavy-

oil reductions. Rising operating temperatures promote an increased development of nitric oxides. It was possible to find out the parameters governing the kiln operation and which, slightly adjusted, bring about changes in the emission of nitric oxides.

Already very low CO-concentrations in the kiln feed end, for instance, effect a considerable reduction of nitric oxides, sometimes almost reaching zero values. Presuming an appropriate product consistency it is therefore possible – under consideration of the dangerous properties of the hazardous substances NO<sub>x</sub> and CO (short-term stability in the atmosphere) – to reach optimum reduction of emissions within a short period of time by adequate operation control only, without the installation of additional aggregates.

## Substitution d'énergie primaire et diminution de l'émission de SO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>- lors de l'insufflation d'oxygène au four tubulaire tournant

Dans le cas du four tubulaire tournant utilisé pour la production de magnésie, l'enrichissement de l'air de combustion avec de l'oxygène techniquement pur, dont le prix a baissé au cours des dernières années, est un moyen approprié pour augmenter le rendement du four et pour améliorer la cristallisation en masse dépendant de la température.

En effet, même une faible addition d'oxygène de 500–1000 Nm<sup>3</sup>/h, correspondant à un enrichissement de l'air de combustion par l'oxygène de 21% à 22,5 ou 24%, entraîne une amélioration de rentabilité. Celle-ci est obtenue, compte tenu du prix de l'oxygène, grâce à une diminution de la consommation spécifique d'énergie primaire (laissant de côté le pétrole) et à l'abaissement des frais spécifiques d'exploitation du four.

On observe en même temps des conséquences sur les émis-

sions. Les émissions totales de SO<sub>2</sub> baissent en rapport avec la forte diminution de consommation de mazout. Mais à mesure que les températures d'exploitation s'élèvent, la formation d'oxydes d'azote augmente. On a pu toutefois établir que des petites modifications dans la conduite du four pouvaient fortement influencer les émissions d'oxydes d'azote.

Dès la mise en marche du four, de petites concentrations de CO provoquent de fortes réductions des oxydes d'azote et peuvent les éliminer presque complètement. A condition que la produit le supporte, on pourrait donc, en connaissant exactement le danger des substances nocives NO<sub>x</sub> d'une part et CO d'autre part (très faible stabilité dans l'atmosphère), réaliser, sans pouvoir l'installation de pièces supplémentaires, une optimisation de courte durée de l'émission de substances nocives, uniquement grâce à la conduite appropriée du four.

## 1. Einleitung

Es gilt als Stand der Technik, daß die Anreicherung der Verbrennungsluft mit technisch reinem Sauerstoff die Flammentemperatur (Abb. 1) erhöht, da dadurch das mitzuerwärmende Stickstoffvolumen – das als reiner Ballast anzusehen ist – abnimmt. Die durchgesetzte Gesamtmenge an Feuerungsgasen sinkt, die Zündgeschwindigkeit steigt, damit tritt eine Veränderung des Ausbrandverhaltens zu höherer Wärmekonzentration im Ofen auf. Der Wärmeübergang zwischen Flamme und Brennstoff erhöht sich, die Abgasverluste werden gesenkt, und eine bessere Ausnutzung des Heizwertes ist möglich.

## 1. Introduction

As is generally known, an enrichment of the combustion air with technically pure oxygen causes a rise of the flame temperature (Fig. 1) because the nitrogen content, which must be heated up simultaneously – and which is considered an unnecessary ballast of the primary air – becomes relatively smaller. A change in the burn-up behavior concerning the heat development in the kiln can be observed as the result of a decrease of the overall firing-gas throughput and an increased flame propagation. The heat transmission between flame and fuel is increased, waste-gas losses are reduced, and an improved yield of the calorific value becomes possible.

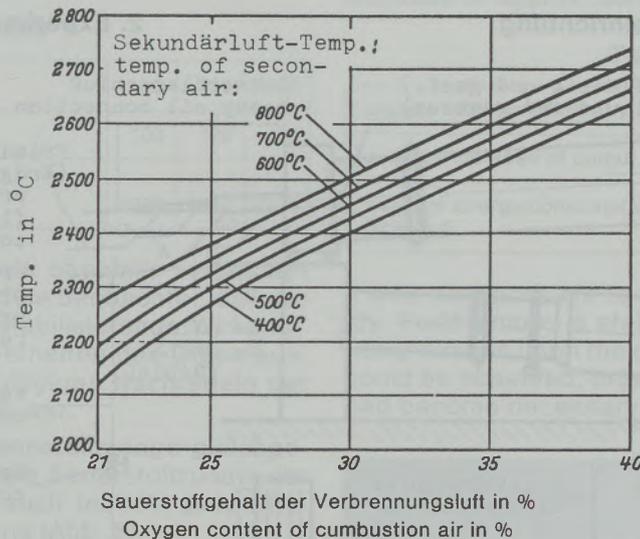


Abb./Fig. 1

Mittlere theoretische, adiabatische Flammgastemperatur bei Berücksichtigung der Dissoziation in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft und deren Temperatur  
 Mean theoretical, adiabatic flame-gas temperature under consideration of dissociation dependent on oxygen content and temperature of combustion air

Sauerstoff wird vorteilhaft in denjenigen Ofensystemen verwendet, die hohe Abgas- und Strahlungsverluste durch den Mantel haben. Dort, wo Abgasverluste niedrig sind und der Taupunkt nicht unterschritten werden darf, führt die Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff nur zu einer Durchsatzsteigerung, nicht aber zu einer Verminderung des Wärmeverbrauches. Bei gleichbleibender Leistung kann mit Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft der Brennstoffverbrauch gesenkt oder bei gleichbleibendem Brennstoffverbrauch die Durchsatzleistung erheblich gesteigert werden. Eine bessere Ausnutzung des Brennstoffes ist möglich, ebenso höhere Betriebstemperaturen (1), (2), (3). Tatsächlich können aber erst Betriebsversuche am speziellen Aggregat über die genauen technologischen und ökonomischen Auswirkungen Aufschluß geben.

In den letzten Jahren wurde in Zusammenhang mit dem Bau großer Luftzerlegungsanlagen billiger Sauerstoff auf den Markt gebracht. Der Transport großer Mengen erfolgt in tiefkaltem, verflüssigtem

The addition of oxygen is advantageously applied in kilns with high waste-gas and thermal radiation losses through the kiln shell. In systems with low waste-gas losses and where a dropping below the point of condensation is not allowed, an enrichment of the combustion air with oxygen would increase the throughput but not influence the heat consumption. With the output remaining constant, the addition of oxygen to the combustion air will reduce the fuel consumption; with constant fuel consumption the addition of oxygen will increase the throughput considerably. An improved utilization of the fuel is possible, also the achievement of higher operating temperatures (1), (2), (3). Plant tests carried out in the unit concerned are necessary to gain information about exact technological and economical effects.

Due to the installation of large air separation plants during the recent years, oxygen has become available at economical prices. Large quantities of oxygen are transported at deep temperatures as a liquid in tank trucks.

Zustand mittels Tankwagen. Andererseits sind die Preise für Heizöl schwer und Erdgas stark gestiegen (Abb. 6), sodaß der Einsatz von technisch reinem Sauerstoff als teilweiser Brennstoffersatz noch attraktiver wurde.

Da aber auch Umweltprobleme und damit die Emissionen mehr und mehr in den Vordergrund treten, mußte diesem Umstand Rechnung getragen werden.

Es wurden deshalb bei einem Drehrohrföfen zur Erzeugung von Sintermagnesia, neben den ökonomischen Aspekten der Sauerstoffanreicherung, auch die Auswirkungen auf die Emissionen in einer Versuchsreihe erfaßt und diskutiert.

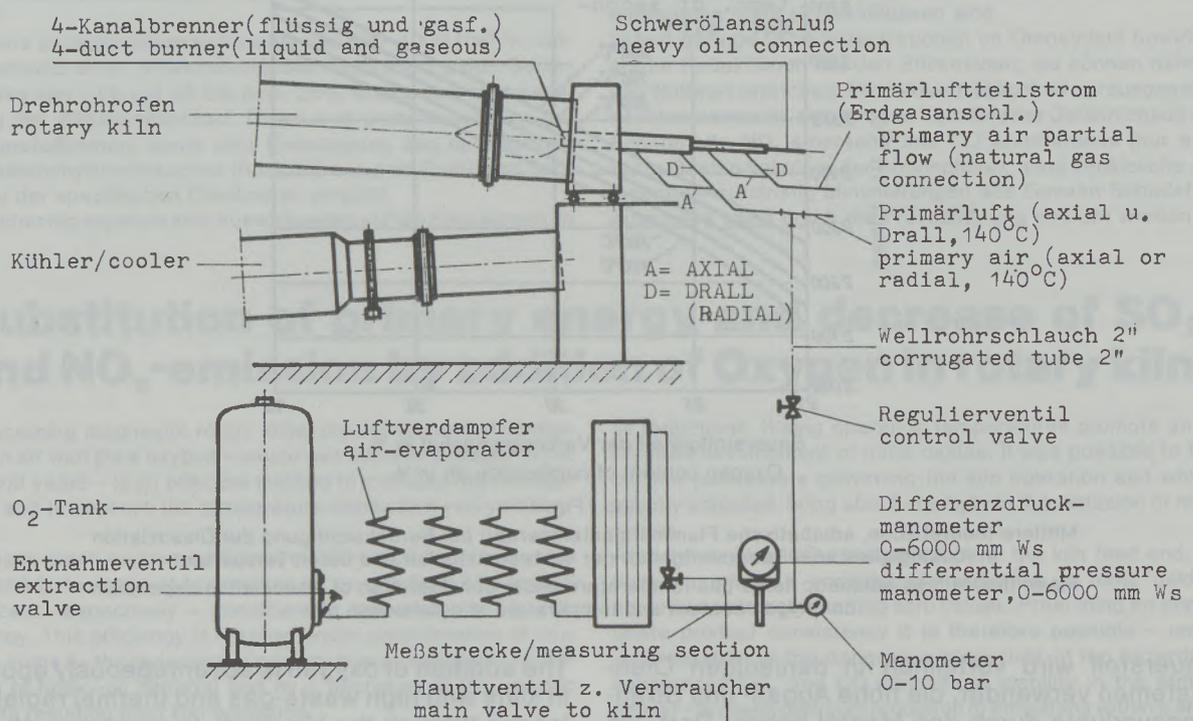
On the other hand, the prices of heavy fuel and natural gas have increased considerably (Fig. 6), a factor which made the use of pure oxygen as a partial fuel-substitute even more attractive.

But also environmental control problems have gained increasing importance in the course of the last years; the problem of emissions must therefore be duly considered.

Experimental runs with a rotary kiln producing dead burned magnesia were carried out and both the economical aspects of oxygen enrichment as well as the eventually changed emission behavior resulting from such enrichment have been measured and discussed.

## 2. Versuchseinrichtung

## 2. Experimental set-up



Der Sauerstoff wurde der Primärluft zugeführt  
Oxygen was added to primary air

Abb./Fig. 2  
Versuchseinrichtung  
Experimental set-up

## 3. Die Versuche

Zielsetzung der Versuche war es, bei gleichbleibender Zufuhr von Heizöl schwer, durch Anreicherung der Primärluft mit technisch reinem Sauerstoff den Durchsatz des Ofens bis zur Grenze der thermischen Belastbarkeit zu steigern. Die Einhaltung der Produktqualität – die Kornrohddichte – mußte dabei gewährleistet sein.

Da die Ofenverhältnisse sehr unterschiedlich sein können – bedingt durch den Zustand der feuerfesten Ausmauerung, Raudenbildung, Produktqualität –, wurden die Versuche bei direkt vergleich-

## 3. Tests

All performed tests aimed at raising the kiln throughput to the maximum thermal load by the addition of pure oxygen to the primary air at constant fuel consumption. A uniform product quality – characterized by the grain density – had to be maintained.

As the kiln operating conditions vary – resulting from the state of the refractory lining, the formation of incrustations, or the type of product – the tests were carried out successively, under di-

baren Verhältnissen, mit gleichbleibender Sintersorte, hintereinander gefahren.

Alle Ofeneinstellungen wurden, wie bei der Fahrweise ohne Sauerstoff, beibehalten und bei gleichbleibender Brennstoffmenge Sauerstoff der Primärluft über Axial- und Radialkanal zugeführt.

In weiterer Folge wurde der Ofendurchsatz – unter Beobachtung des Kornrohdichtelimits – soweit als möglich erhöht.

Bei einem Sauerstoffzusatz von 500 Nm<sup>3</sup>/h wurden – abhängig vom Produkt – Leistungssteigerungen im Durchschnitt von 20% (11% bis 25%), je nach Produkt, gegenüber dem Standard erreicht; sie stiegen bei Zusatz von 1000 Nm<sup>3</sup>/h auf durchschnittlich 30% (Tab. 1).

Tabelle 1

Sauerstoffzusatz (Nm <sup>3</sup> /h)	0	500	1000
∅ Leistungssteigerung (%)	100	120	130
∅ spez. Energieverbrauch (kcal/kg)	2225	1850	1710

Die Produktqualität konnte ebenfalls verbessert werden. Es wurde außerdem beobachtet, daß der Sauerstoffzusatz eine „stabilisierende Wirkung“ auf das gesamte Regelverhalten des Ofens ausübt, demnach nur geringfügiges Nachregeln der Ofendrehzahl erforderlich war.

Da die eingebrachte Brennstoffmenge gleichgehalten wurde, sank mit dem Sauerstoffzusatz der spezifische Wärmeverbrauch indirekt proportional zur Durchsatzerhöhung (Abb. 5).

Die Erklärung für diese außergewöhnliche Verbesserung ist in der höheren Flammentemperatur zu finden, die einen positiven Einfluß auf die temperaturabhängige Sammelkristallisation ausübt.

Die mit O<sub>2</sub> angereicherte Flamme verkürzte sich gegenüber der Nulleinstellung von ca. 6–7 m auf 4–5 m Länge und hat eine höhere Wärmestromdichte (Abb. 3). Dementsprechend wurde auch die Sinterzone kürzer, und die Abgastemperaturen sanken beim Ofeneinlauf um ca. 50–80 °C.

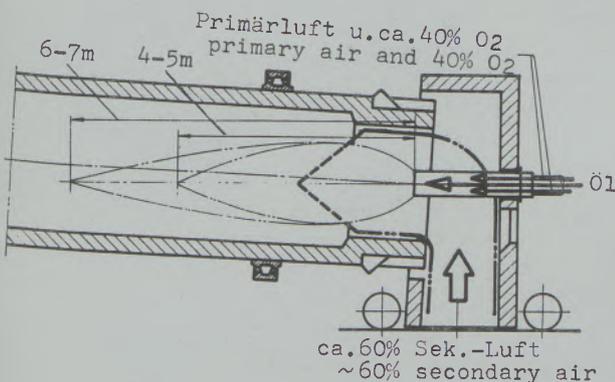


Abb./Fig. 3

rectly comparable conditions and with the same type of dead burned magnesia.

The kiln was adjusted for these tests as for standard operation without additional oxygen; the fuel consumption was kept constant, and oxygen was added to the primary air via axial or radial flow channels.

Then the kiln throughput was – under consideration of the grain bulk density limits – raised as far as possible.

With an oxygen addition of 500 Nm<sup>3</sup>/h, output increases of approx. 20% (ranging from 11%–25%, depending on the product) of the standard level could be reached; a further raise of the oxygen addition to 1000 Nm<sup>3</sup>/h brought about an increase of approx. 30% (Tab. 1).

Table 1

oxygen addition (Nm <sup>3</sup> /h)	0	500	1000
average increase of output (%)	100	120	130
average energy consumption (kcal/kg)	2225	1850	1710

It was also possible to improve the product quality. Furthermore, a stabilizing effect of the additional oxygen upon the control behavior of the kiln could be observed; only slight rotation regulation had become necessary.

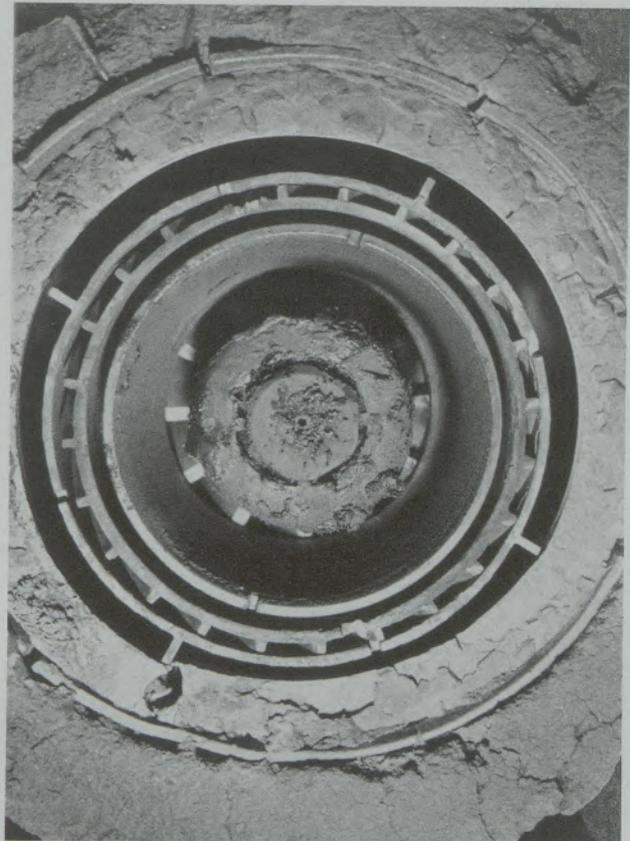


Abb./Fig. 4

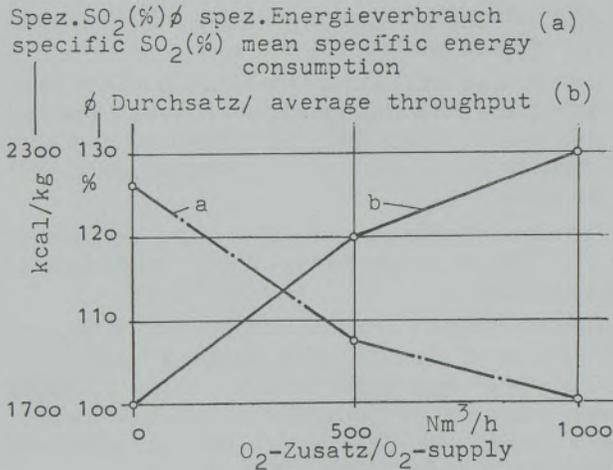


Abb./Fig. 5

Bei Erhöhung des Sauerstoffzusatzes über 1000 Nm<sup>3</sup>/h hinaus stellte sich durch das höhere Wärmeangebot in der Sinterzone eine Neigung zum Verkracken der Brennerdüse ein (Abb. 4).

Eine weitere Steigerung des Sauerstoffzusatzes wurde unterlassen, weil für den Dauerbetrieb die thermische Belastbarkeit der Konstruktion erreicht war.

#### 4. Wirtschaftlichkeitsüberlegungen

Mit Sauerstoffzusatz in den untersuchten Mengen sinkt der spezifische Energieverbrauch indirekt proportional zur Durchsatzsteigerung, damit sinken aber auch – unter Berücksichtigung der Sauerstoffkosten (Abb. 6) – die spezifischen Energiekosten und damit die Produktionskosten.

Due to the fact that the fuel quantity remained constant, the oxygen addition caused a decrease of the specific heat consumption which was indirectly proportional to the output increase (Fig. 5).

This unusual improvement is due to the higher flame temperature which positively influences the temperature-dependent recrystallization.

At zero-adjustment, the flame has a length of 6–7 m; the O<sub>2</sub>-enrichment shortens the flame to 4–5 m and increases the heat flux density (Fig. 3); the sintering zone is shortened correspondingly, and the waste-gas temperatures measured at the kiln feed end are decreased by approx. 50–80 °C.

If the oxygen addition exceeds the amount of 1000 Nm<sup>3</sup>/h, a tendency of cracking at the burner jet, caused by the increased heat supply in the sintering zone can be observed (Fig. 4).

No further increase of the oxygen addition was attempted because for continuous operation the maximum thermal load of the kiln had already been reached.

#### 4. Economical considerations

The addition of oxygen in the quantities indicated above, effected a decrease in the specific energy consumption which was indirectly proportional to the throughput increase; this means that an enrichment with pure oxygen – under consideration of the price (Fig. 6) – cuts the specific energy- and production costs.

Oxygen enrichment does not only increase the throughput but also indirectly reduces the heat losses through the kiln shell as the average loss per unit of time is not changed.

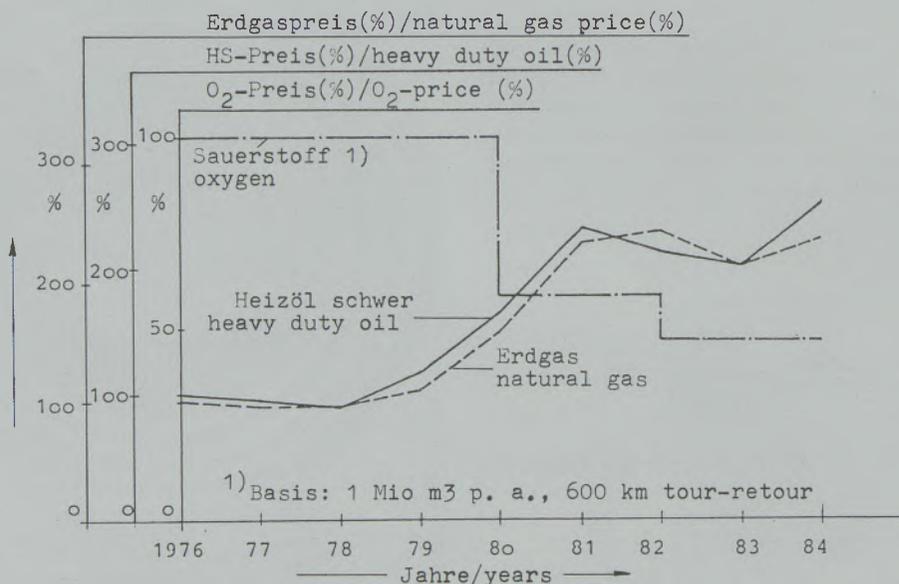


Abb./Fig. 6

Preisrelation zwischen Heizöl schwer, Erdgas und Sauerstoff (1976 = 100%)  
 Pricerelation between heavy duty oil, natural gas and oxygen (1976 = 100%)

Die Wärmeverluste durch den Ofenmantel können während des Brennens mit Sauerstoff mit der Durchsatzsteigerung des Ofens indirekt gesenkt werden, da die Verluste über den Ofenmantel je Zeiteinheit annähernd gleichbleiben.

Mit der Durchsatzserhöhung nehmen aber auch die variablen Kosten je Betriebsstunde, wie Personalkosten, Energiekosten für Saugzugventilator und Entstaubung, Primärluft etc., ab. Bei steigendem O<sub>2</sub>-Zusatz über 500 Nm<sup>3</sup>/h werden die Einsparungen bei den Energiekosten kleiner, die Einsparungen an variablen Kosten aus der Durchsatzsteigerung größer. Der Einsatz von Sauerstoff ist demnach eine Alternative, um teure Importenergie wie Erdöl oder Erdgas teilweise zu ersetzen (= Rückzug aus dem Erdöl).

## 5. Die Emissionssituation von SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>

Nachdem sich die Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff als wirtschaftlich erweist, sollte untersucht werden, welche Auswirkungen sich auf die Emissionen zeigen.

### 5.1. Schwefeldioxid-Emissionen

Im Heizöl schwer sind 2% Schwefel enthalten (ab Juli 1984); bei der Verbrennung wird er frei und vorwiegend als SO<sub>2</sub> in die Umgebungsluft emittiert. Wird nun, bei gleichbleibender Brennstoffzufuhr, durch Zugabe von O<sub>2</sub> der Durchsatz des Ofens erhöht, so vermindert sich indirekt proportional dazu der spezifische Energieverbrauch von Heizöl schwer (Abb. 5). In gleichem Maße sinkt demnach auch der über das Heizöl schwer eingebrachte Schwefel und verringern sich die spezifischen SO<sub>2</sub>-Emissionen. Beispielsweise sinken bei einer Leistungssteigerung auf 130% der spezifische Energieverbrauch und das spezifische SO<sub>2</sub> auf 77% (Abb. 5). Vernachlässigt wurde hierbei der Umstand, daß durch die O<sub>2</sub>-Anreicherung der Primärluft Stickstoff verdrängt wird, weil bei dem relativ geringen O<sub>2</sub>-Zusatz dies meßtechnisch nicht nachweisbar war und im Bereich der Meßgenauigkeit lag.

Somit erweist sich die Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff als wirksame Methode zur Senkung der Gesamt-Brennstoff-SO<sub>2</sub>-Emission, bezogen auf eine bestimmte Produktionsmenge.

### 5.2. Stickoxid-Emissionen (4) bis (22)

#### 5.2.0. Allgemeines

Die Stickoxid-Emissionen haben in letzter Zeit, in Zusammenhang mit dem Waldsterben, dem Ferntransport von Luftschadstoffen und der Bildung von gesundheits- und floragefährdenden aggressiven Oxidantien, zunehmend an Bedeutung gewonnen. Stickoxide haben Schädigungen, die u. a. durch die Absorption der ultravioletten Strahlung des Sonnenlichtes und durch aktive Wirkung

But also the variable costs per operating hour, such as labor expenses, energy costs for induced draught fan and precipitation, primary air and others, are reduced as the result of an increased throughput.

If the O<sub>2</sub>-addition exceeds the amount of 500 Nm<sup>3</sup>/h the energy cost savings become smaller, the savings of the variable costs resulting from increased throughput, however, increase. The use of oxygen is therefore one alternative to partially substitute imported energy like mineral oil or natural gas (= retreat from mineral-oil).

## 5. SO<sub>2</sub>- and NO<sub>x</sub>-emission

Having discussed the favorable economical aspects of oxygen supply the influences exerted upon emission should also be investigated.

### 5.1. Sulfur dioxide emissions

Heavy duty oil has a sulfur content of 2% (since July 1984); during combustion this sulfur is set free and emitted as SO<sub>2</sub> into the environment.

If at constant fuel consumption O<sub>2</sub> is added, the specific energy consumption of heavy duty oil is decreased indirectly proportional to the corresponding increase of the kiln throughput (Fig. 5). Consequently the sulfur-content of heavy duty oil is decreased, and the SO<sub>2</sub>-emissions are reduced. If, for example, the output is raised to 130%, the specific energy consumption as well as the SO<sub>2</sub>-content drop to 77% (Fig. 5). O<sub>2</sub>-supply of primary air displaces nitrogen, a fact which has been neglected in this consideration because, due to the relatively small amount of added O<sub>2</sub>, the nitrogen content was under the detection limit ranging within the level of measuring inaccuracy.

The enrichment of combustion air with oxygen turns out to be an effective method to decrease the overall SO<sub>2</sub>-emission of fuel, referring to a defined output.

### 5.2. Nitric oxide-emission (4) – (22)

#### 5.2.0. General remarks

Recently nitric oxide-emissions have gained increasing importance in connection with dying forests, long-distance transfer of atmospheric pollutants, and the formation of oxidants harmful to our flora and to our health.

Nitric oxides are harmful substances which become effective for instance after the absorption of ultraviolet solar radiation and the reaction thereto in the form of photochemical processes in the atmosphere; they are toxic. NO<sub>2</sub> is of major importance in this process.

auf fotochemische Reaktionen in der Atmosphäre gegeben sind, und sich durch direkte Toxizität ausdrücken. Hierbei kommt dem NO<sub>2</sub> vorrangige Bedeutung zu.

NO<sub>2</sub> ist ein stark giftiges Gas, dessen Farbgrenze bei 0,5 mg/m<sup>3</sup> liegt und somit auch in geringer Konzentration als brauner Dunst auf weite Strecken sichtbar ist. Die steigende Tendenz in die Hochtemperaturtechnologie – wie hier am Beispiel der Temperaturerhöhung mit technisch reinem Sauerstoff – erhöht zusätzlich die Bedeutung des Problems.

Folgende Bildungsmechanismen sind heute bekannt:

**thermisches NO<sub>x</sub>:** Die Bildung hängt von den Parametern Flammentemperatur, Verweilzeit und Sauerstoffpartialdruck ab.

**promptes NO<sub>x</sub>:** Quelle des Stickstoffes ist die Verbrennungsluft. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen Zwischenprodukte, die mit dem Luftstickstoff reagieren.

**Brennstoff NO<sub>x</sub>:** Stickstoffquelle sind die vielen organischen Stickstoffverbindungen des Brennstoffes.

Alle Reaktionen, die die Bildung und auch den Zerfall von Stickoxiden beeinflussen, sind sehr temperaturabhängig. Eine nennenswerte thermische NO<sub>x</sub>-Bildung setzt, je nach den üblichen Verweilzeiten, bei Temperaturen oberhalb von 1300–1600 °C ein. Danach steigt sie exponentiell sehr stark an, um bei 1975 °C ein Maximum zu erreichen; dann fällt die NO<sub>x</sub>-Bildung infolge Dissoziation stark ab.

### 5.2.1. Möglichkeiten zur Verminderung der Stickoxid-Emissionen

Die wichtigsten Einflußgrößen:

- Art des Brennstoffes
- Luftüberschuß
- Verbrennungstemperatur
- Aufheizgeschwindigkeit
- Feuerführung

Der Brennstoffwahl sind im allgemeinen engste Grenzen gesetzt. Eine Herabsetzung des Luftüberschusses bewirkt eine Verminderung des NO<sub>x</sub>-Anteils im Abgas bei ölbeheizten Kesseln. Als besonders wirksam wird eine gleichzeitige Verminderung der Temperatur und der Konzentration der Sauerstoffatome durch Eindüsen von Wasser und Wasserdampf empfohlen; hier muß eine zum Teil merkbare Herabsetzung des Wirkungsgrades in Kauf genommen werden. Als weitere Möglichkeit zur Senkung der NO<sub>x</sub> gilt die zweistufige Verbrennung. In der ersten Stufe wird der gesamte Brennstoff unter Luftabschluß (Pyrolyse) ver-

NO<sub>2</sub> is a highly toxic gas with a color limit of only 0.5 mg/m<sup>3</sup> which means visibility at far-distance as brown haze at already very low concentrations.

Today's increased tendency towards high-temperature technology – just think of the temperature rise by addition of pure oxygen we are presently discussing – attributes even more importance to this problem.

Following types of NO<sub>x</sub>-formation are known today:

**thermal NO<sub>x</sub>:** The formation of this type depends on parameters such as flame temperature, retention time and partial pressure of oxygen.

**prompt NO<sub>x</sub>:** Origin of this nitrogen compound is the combustion air. During the combustion of hydrocarbons intermediates are developed which react with the atmospheric nitrogen.

**fuel-NO<sub>x</sub>:** Source of fuel-NO<sub>x</sub> are the multiple organic nitrogen compounds of fuel.

All reactions influencing formation as well as disintegration of nitric oxides are highly temperature-dependent. Observing the appropriate retention times, a recognizable formation of thermal NO<sub>x</sub> begins not under temperatures of 1300–1600 °C. The formation increases exponentially until the maximum level is reached at 1975 °C; due to dissociation the NO<sub>x</sub>-formation decreases rapidly if the temperature is further increased.

### 5.2.1. Possibilities to reduce nitrogen emissions

The major influencing parameters:

- kind of fuel
- excess air
- combustion temperature
- rate of heating
- flame control

As to the kind of fuel applied, there is hardly any choice because of the limited range of fuels available. Concerning oil-fired boilers, a limitation of the excess air brings about a decrease of the NO<sub>x</sub>-content in the waste-gas. A recommended simultaneous decrease of temperature and concentration of oxygen-atoms by blowing in water or steam turns out highly effective; in this case the combustion efficiency is, however, decreased, sometimes quite considerably. Two-stage combustion is a further possibility to reduce NO<sub>x</sub>-emissions: in the first stage the fuel is burned under air seal (pyrolysis), in the second stage a complete combustion is effected by secondary-air addition. Thus the NO<sub>x</sub>-development in the first

brannt, in der zweiten erfolgt durch Zugabe von Zweitluft eine vollständige Verbrennung. Dadurch wird in der ersten Stufe wegen fehlendem Sauerstoffangebot die NO<sub>x</sub>-Bildung weitgehend unterdrückt. Infolge Wärmeabgabe zwischen den beiden Verbrennungsstufen können Temperaturspitzen nicht mehr auftreten, sodaß in der zweiten Stufe die NO<sub>x</sub>-Bildung ebenfalls unterdrückt wird. Die nahstöchiometrische Verbrennung ist eine sehr effiziente Möglichkeit zur Minderung der Stickoxidbildung.

Lange, weiche Flammen ergeben wegen des flachen Temperaturprofils weniger NO<sub>x</sub> als kurze, intensive Flammen. Neue Brenntechnologien, wie die in zirkulierender Wirbelschicht, kommen dem Idealfalle schon sehr nahe; die thermische Stickoxidbildung ist fast ausgeschlossen, nur geringe NO<sub>x</sub> sind aus dem Brennstoff möglich.

Die Bildung von Stickoxiden ist demnach ein sehr komplexer Vorgang, andererseits ergeben sich dadurch zahlreiche Ansatzpunkte, um ihre Entstehung und ihren Abbau gezielt beeinflussen zu können.

Bei einem Magnesit-Drehrohrföfen sind jedoch wegen möglicher schädlicher Einflüsse auf das Produkt Grenzen vom Brennprozeß her gesetzt; eine Minderung der Stickoxidentstehung durch Senken der Flammentemperatur scheidet demnach aus.

Prozeßtechnische Maßnahmen können sich daher nur auf die Drehföfenfeuerung beziehen. Es ist bekannt, daß Stickoxidemissionen beim Zement-Drehrohrföfen sehr große Unterschiede aufweisen und sich auch beim gleichen Ofen in einem verhältnismäßig weiten Bereich verändern können.

Die wesentlichen Ursachen solcher Unterschiede und Schwankungen sind zwar der Tendenz nach bekannt, die qualitativen weniger (17). Aus der Literatur weiß man, daß die Brennstoff-NO<sub>x</sub>-Bildung bereits kurz hinter der Flammenfront abgeschlossen ist. Katalytische Einflüsse, z. B. über die Ofenwand, kommen bei der NO<sub>x</sub>-Bildung dazu. Bereits gebildetes Stickoxid kann aber sowohl am Brennstoff als auch an den gasförmigen Zwischenprodukten, die während der Verbrennung entstehen (H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, HCN), wieder abgebaut werden.

Ziel der nachstehenden Versuche war es, bei einem Magnesit-Drehrohrföfen diejenigen Parameter zu finden, die eine Minimierung der Stickoxide zulassen, ohne den Prozeß und die Produktqualität negativ zu beeinflussen.

Da mit dem Zusatz von Sauerstoff eine Temperaturerhöhung angestrebt wurde, war auch eine Erhöhung der thermischen NO<sub>x</sub> zu erwarten. Es sollte versucht werden, diese Erhöhung zumindest teilweise zu kompensieren. Vor und während der Sauerstoffversuche wurden deshalb kontinuierliche Konzentrationsmessungen (NO, NO<sub>2</sub>) mit dem schreibenden Chemolumineszenz-Gerät der Fa. Thermoelektron, Mod. 10 AR (Vakuum-Me-

stage is greatly prevented because of lack of oxygen. Due to the heat loss occurring between the two combustion stages the temperature reached in the second stage remains below the maximum level and again the NO<sub>x</sub>-formation is suppressed. This near-stoichiometric combustion is a highly efficient procedure to reduce the development of nitric oxides.

Long, soft flames have a flat temperature profile and therefore produce less NO<sub>x</sub> than short, intensive flames. New combustion technologies, such as the fluidized bed combustion, bring about almost ideal results: nitric oxides developed during thermal processes are hardly formed, and the fuel provides only small amounts of NO<sub>x</sub>.

The formation-process of nitric oxides is a very complex one but it is due to this complexity that it is possible to influence their development and decomposition by means of concerted methods.

Concerning a magnesite rotary kiln the application of all these methods on the combustion process is limited, because of possible simultaneous harmful effects on the product; decrease of NO<sub>x</sub>-development by lowering the flame temperature, for instance, thus is impossible.

In the case of rotary kilns measures influencing the process technology are restricted to the furnace firing. As is known, nitric oxide-emissions of cement rotary kilns are subject to considerable variations; variations within relatively wide limits are observed also with the same kiln.

The main reasons for such differences and fluctuations are already known as to their tendency but not the more qualitative reasons (17). As is known from literature, the formation of fuel-NO<sub>x</sub> is complete already immediately after the flame front. Catalytic influences, e.g. through the furnace wall, are an additional factor in the formation of nitric oxides. Once developed, nitric oxides can again be disintegrated by fuel-components or by gaseous intermediates developed during the combustion process (H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, HCN).

The tests described below have been carried out to define the parameters allowing a minimization of NO<sub>x</sub>-development without exerting a negative influence on combustion process and product quality for a magnesite rotary kiln.

An increase of thermal NO<sub>x</sub> had to be expected after the addition of oxygen to raise the temperature. It should be tried to, at least partly, compensate for this increased NO<sub>x</sub>-development. Before and during the tests with elevated oxygen, measurements as to concentrations (NO, NO<sub>2</sub>) were carried out continuously with the recording Thermoelektron chemoluminescence-equipment Mod. 10 AR (vacuum-method), to receive practical information about different operating conditions. The tests corresponded to VDI-standard 2456, sheets 5, 6.

thode), entsprechend der VDI-Richtlinie Nr. 2456, Blatt 5, 6, durchgeführt, um praktische Aufschlüsse bei diversen Betriebszuständen zu erhalten.

### 5.2.2. Emissions-Grenzwerte NO<sub>x</sub>

Nachstehend die heute bekannten Grenzwerte:

#### Begrenzung der $\Sigma$ (NO, NO<sub>2</sub>)-Emission neuer Erdgasfeuerungen in der Bundesrepublik Deutschland

Vorschrift	Geltungsbereich	$\Sigma$ (NO, NO <sub>2</sub> )-Emission mg/m <sup>3</sup>	g/GJ
TAL 1974	$\geq 2$ TJ/h = 555 MW	Verminderung, soweit wie möglich, z. B. durch Stufenverbrennung oder Abgasrückführung	
Großfeuerungsanlagen-VO, Entwurf	> 100 MW	350	109
VDI 2445-Entwurf	> 10 MW	310	97
	25 MW	370	116
	50 MW	450	141
	75 MW	530	166
	$\geq 100$ MW	600	186

#### $\Sigma$ (NO, NO<sub>2</sub>)-Emissionsgrenzwerte in Japan und den USA für Neuanlagen

Geltungsbereich	NO <sub>2</sub> -Emission	
	mg/m <sup>3</sup>	g/GJ
Japan		
< 5000 m <sup>3</sup> /h <sup>1)</sup>	307 <sup>2)</sup>	108
(5-10) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	307	108
(10-40) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	267 <sup>2)</sup>	94
(40-100) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	205 <sup>2)</sup>	72
(100-500) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	205	72
> 500.000 m <sup>3</sup> /h	123 <sup>2)</sup>	43
USA		
$\varnothing > 75$ MW	300 <sup>3)</sup>	86

<sup>1)</sup> Abgasvolumenstrom

<sup>2)</sup> Im Normzustand, bezogen auf 5% O<sub>2</sub>

<sup>3)</sup> Im Normzustand, bezogen auf 3% O<sub>2</sub>

### 5.2.2. NO<sub>x</sub>-emission limits

Today's known limits:

#### Limit of $\Sigma$ (NO, NO<sub>2</sub>)-emission of new natural-gas firing equipments in the Federal Republic of Germany

regulation	area of application	$\Sigma$ (NO, NO <sub>2</sub> )-emission mg/m <sup>3</sup>	g/GJ
TAL 1974	$\geq 2$ Tj/h = 555 MW	reduction as far as possible, e.g. by two-stage combustion or recycling of waste gas	
large-size firing equipment regulation, draft	> 100 MW	350	109
VDI-draft 2445	> 10 MW	310	97
	25 MW	370	116
	50 MW	450	141
	75 MW	530	166
	$\geq 100$ MW	600	186

#### $\Sigma$ (NO, NO<sub>2</sub>)-emission limits in Japan and USA for new plants

area of application	NO <sub>2</sub> -emission	
	mg/m <sup>3</sup>	g/Gj
Japan		
< 5000 m <sup>3</sup> /h <sup>1)</sup>	307 <sup>2)</sup>	108
(5-10) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	307	108
(10-40) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	267 <sup>2)</sup>	94
(40-100) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	205 <sup>2)</sup>	72
(100-500) · 10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	205	72
> 500.000 m <sup>3</sup> /h	123 <sup>2)</sup>	43
USA		
$\varnothing > 75$ MW	300 <sup>3)</sup>	86

<sup>1)</sup> waste gas volume

<sup>2)</sup> in normal state, referring to 5% O<sub>2</sub>

<sup>3)</sup> in normal state, referring to 3% O<sub>2</sub>

Tabelle 2

Vergleich japanischer und deutscher Emissionsgrenzwerte für NO<sub>x</sub> (10% O<sub>2</sub> im Abgas)

Öfen für Zementherstellung	Emissionsgrenzwerte für NO <sub>x</sub>		
	Japan		Bundesrepublik Deutschland
	Grenzwerte in ppm NO	Umrechnung in mg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> <sub>n, tr</sub>	Grenzwerte in mg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> <sub>n, tr</sub>
Zyklonvorwärmeröfen mit Abgasverwertung	480	952	1300
ohne Abgasverwertung	480	1216	1800
Rostvorwärmeröfen	480	1224	1500

Österreich: DKEG 2. DVO ab 50 MW, HS: NO<sub>x</sub> = 450 mg/Nm<sup>3</sup> bei 3% O<sub>2</sub>

**Table 2**  
Comparison of Japanese and German NO<sub>x</sub>-emission limits

kilns for cement production	NO <sub>x</sub> -emission limits		
	limits in ppm NO	converted into mg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> <sub>n, tr</sub>	Federal Republic of Germany limits in mg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> <sub>n, tr</sub>
kilns with cyclone preheater with waste-gas utilization	480	952	1300
no waste-gas utilization	480	1216	1800
kilns with grate-type preheater	480	1224	1500

Austria: DKEG 2. DVO from 50 MW, HF: NO<sub>x</sub> = 450 mg/Nm<sup>3</sup> at 3% O<sub>2</sub>

5.2.3. Versuche mit diversen  
Einstellungen

Es wurde versucht, bei verschiedenen Ofeneinstellungen einen Zusammenhang zwischen den einzelnen Einflußgrößen herzustellen. Dabei konnte gefunden werden, daß Produktqualität, Höhe der Sauerstoffanreicherung und vor allem der CO-Gehalt am Drehrohrofenlauf in direkter Abhängigkeit zum Gehalt an Stickoxiden im Rauchgas – gemessen am Kamineintritt – stehen. Der Gehalt an organ. C lag im Bereich von wenigen mg/Nm<sup>3</sup> und wurde deshalb weitgehend vernachlässigt.

Mangels geeigneter Meßgeräte konnten die Veränderungen der Flammentemperatur bzw. Spitzentemperaturen in der Flamme selbst, die, wie allgemein bekannt, zu erhöhter NO<sub>x</sub>-Bildung führen, nicht erfaßt werden. Die mit dem Pyrometer gemessenen Prozeß-(Sinter-)Temperaturen sind mit Meßungenauigkeiten behaftet (Pyrometer). Die Werte für NO<sub>x</sub> sind gemittelt, da sie im allgemeinen ca. ±200 mg/Nm<sup>3</sup> um den Mittelwert schwanken (siehe Original-Schreiberstreifen; Abb. 7). Gleichermaßen gemittelt sind auch die zugehörigen CO-Werte. Größtenteils beruhen die Schwankungen auf ungleichmäßiger Ölzuführung, welche durch den Anschluß zusätzlicher Verbraucher am gleichen Strang hervorgerufen wurden.

Wie aus Tabelle 3 für Produkt A ersichtlich ist, steigen die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen mit Erhöhung des Sauerstoffzusatzes. Bei höheren Prozeßtemperaturen waren wohl höhere Stickoxidwerte er-

5.2.3. Tests carried out with varying  
adjustments

The kiln was adjusted in different ways and then the interrelation of the individual influencing parameters was observed. Obviously the factors: product quality, level of oxygen supply, and especially the CO-content in the rotary kiln feed end are directly dependent on the NO<sub>x</sub>-content of the flue gas measured at the stack connection. The evaluated organic carbon-content ranged within few mg/m<sup>3</sup> and was greatly neglected. Lack of suitable measuring devices prevented the determination of changes of maximum temperatures as well as of flame temperature, -factors which, as is generally known, cause increased NO<sub>x</sub>-generation. The process (sintering-)temperatures, measured with a pyrometer, are within the range of measuring inaccuracy. The NO<sub>x</sub>-values showing fluctuations of ~200 mg/Nm<sup>3</sup> are average values (see also the included original plot, Fig. 7). The appropriate CO-values are also mean values. The observed fluctuations are mostly caused by varying mineral-oil supply due to the fact that additional installations had been connected to the same string.

Table 3 shows that, in the case of product A, the NO<sub>x</sub>-concentrations rise together with the oxygen addition. Increased nitric oxide-formation had been expected as a consequence of higher operating temperatures – but the 10fold increase of the zero value following a relatively slight temperature rise of approx. 150°C was not explicable at first sight.

**Tabelle 3**

Produktqualität	Produkt A				
	-	750	1000		
Sauerstoffzusatz (Nm <sup>3</sup> /h)	-	750	1000		
∅ Sintertemperatur (°C)	1860	1980	2000		
∅ Stickoxide (mg/Nm <sup>3</sup> )	400	400	2700	1700	1000
CO (Vol.-%)	0,6	0,9	0,0	0,4	0,7

**Table 3**

Type of product	product A				
	-	750	1000		
oxygen added (Nm <sup>3</sup> /h)	-	750	1000		
mean sintering temp. (°C)	1860	1980	2000		
mean nitric oxides (mg/Nm <sup>3</sup> )	400	400	2700	1700	1000
CO (vol. %)	0.6	0.9	0.0	0.4	0.7

wartet worden. Dennoch war vorerst unerklärbar, daß die NO<sub>x</sub>-Konzentrationswerte trotz relativ geringer Temperaturerhöhungen von ca. 150 °C bis zum 10fachen des Nullwertes steigen konnten.

Betrachtet man jedoch gleichzeitig den Gehalt an Kohlenmonoxid, so erkennt man eine sehr starke Abhängigkeit von dieser Größe.

Im weiteren wurden diverse Ofenparameter, wie Saugzug, Axial- und Radialluft, geändert bzw. der Sauerstoffzusatz weggelassen. Als Grundeinstellung zu diesem Versuch, der ca. 100 Minuten dauerte, wurden folgende Werte gewählt:

Produkt A, O<sub>2</sub>-Zusatz = 750 Nm<sup>3</sup>/h  
 Saugzug = 44%  
 Axial- und Radialluft 100% offen  
 Sintertemperatur ≈ 1980 °C = konstant  
 organ. C ≈ 5 mg = konstant

Alle Einstellungsänderungen (Abb. 8) beeinflussten den CO-Gehalt und hatten eine dazu gegenläufige Entwicklung der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen zur Folge.

Zu beachten ist hierbei, daß der Versuch nur Tendenzen aufzeigen konnte, da die Veränderungen zu rasch aufeinanderfolgten. Dadurch fehlte die für das Erreichen eines stabilen Ofenzustandes notwendige Zeit, was sich u. a. dadurch ausdrückte, daß bei gleicher Grundeinstellung unterschiedliche Werte für NO<sub>x</sub> und CO registriert wurden.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen wurde eine Versuchsserie gefahren, bei der unter Beibehaltung aller Ofenparameter und der Produktqualität – bei unterschiedlichem Sauerstoffzusatz – die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen am Kamin und der CO-Gehalt am Drehrohrföfeneinlauf erfaßt wurden.

Die Ergebnisse sind in Abb. 9 über dem Sauerstoffzusatz aufgetragen.

In Abb. 10 ist über unterschiedlichen CO-Werten die NO<sub>x</sub>-Konzentration bei verschiedenen Sauerstoffzusätzen aufgetragen. Je höher der O<sub>2</sub>-Zu-

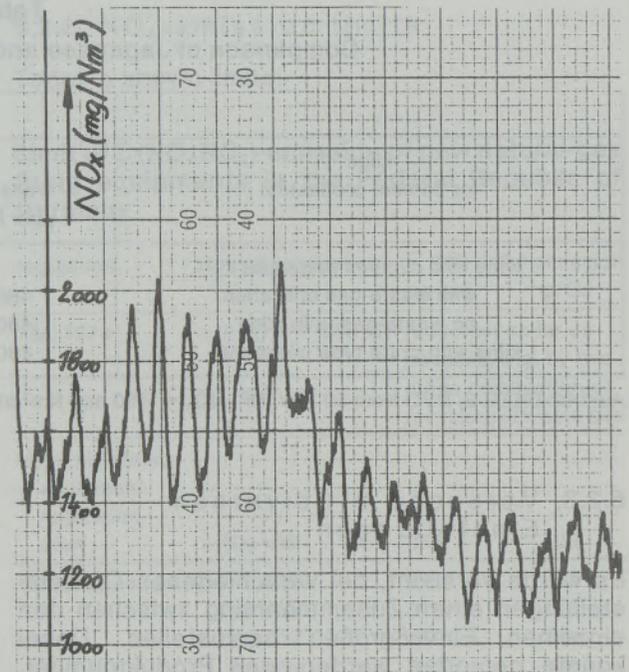


Abb./Fig. 7

If we, however, simultaneously consider the carbonmonoxide content, a very strong relation between these parameters becomes evident.

In the further course various furnace parameters such as induced draught, axial and radial air flow, were adjusted differently or the additional oxygen supply was stopped. The basic setting of the kiln before this test was as follows:

Product A, O<sub>2</sub>-addition = 750 Nm<sup>3</sup>/h  
 induced draught = 44%  
 axial and radial air ducts = 100% open  
 sintering temperature = approx. 1980 °C,  
 constant  
 organic C ≈ 5 mg = constant

Every single adjustment (listed in Fig. 8) influenced both, the CO-content and the NO<sub>x</sub>-concentration, but in opposite directions.

Tabelle 4

Produktqualität	Produkt B							
	500				750			
Sauerstoff-zusatz (Nm <sup>3</sup> /h)	500				750			
Ø Sinter-temperatur (°C)	1860				1880			
Ø Stickoxide (mg/Nm <sup>3</sup> )	1700	1700	1550	1550	1400	2500	2200	
CO (Vol.-%)	0,3	0,15	0,35	0,3	0,4	0,0	0,1	

Für das Produkt B sind die entsprechenden Werte aus Tab. 4 ersichtlich und bestätigen die obigen Tendenzen.

Table 4

Type of product	product B							
	500				750			
oxygen added (Nm <sup>3</sup> /h)	500				750			
mean sintering temp. (°C)	1860				1880			
mean nitric oxides (mg/Nm <sup>3</sup> )	1700	1700	1550	1550	1400	2500	2200	
CO (vol. %)	0.3	0.15	0.35	0.3	0.4	0.0	0.1	

The corresponding values for product B are listed in Tab. 4 and prove the above indicated tendencies.

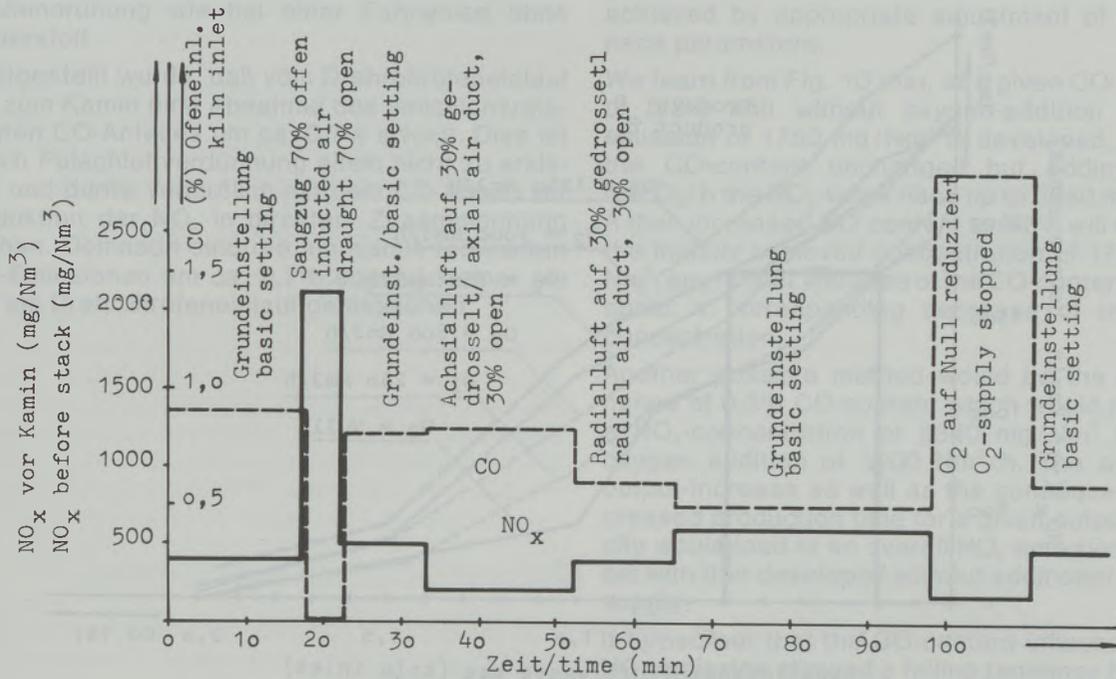


Abb./Fig. 8

NO<sub>x</sub> in Abhängigkeit div. Ofenparameter  
NO<sub>x</sub>-development depending on changing kiln parameters

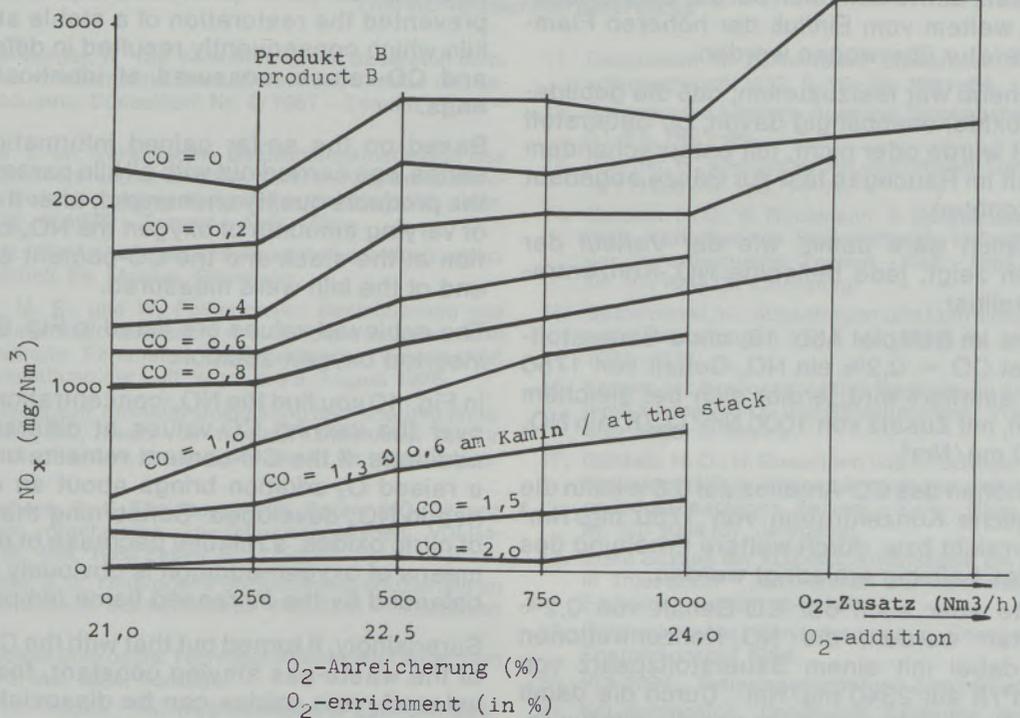


Abb./Fig. 9

NO<sub>x</sub> in Abhängigkeit vom Sauerstoff  
NO<sub>x</sub>-development depending on oxygen

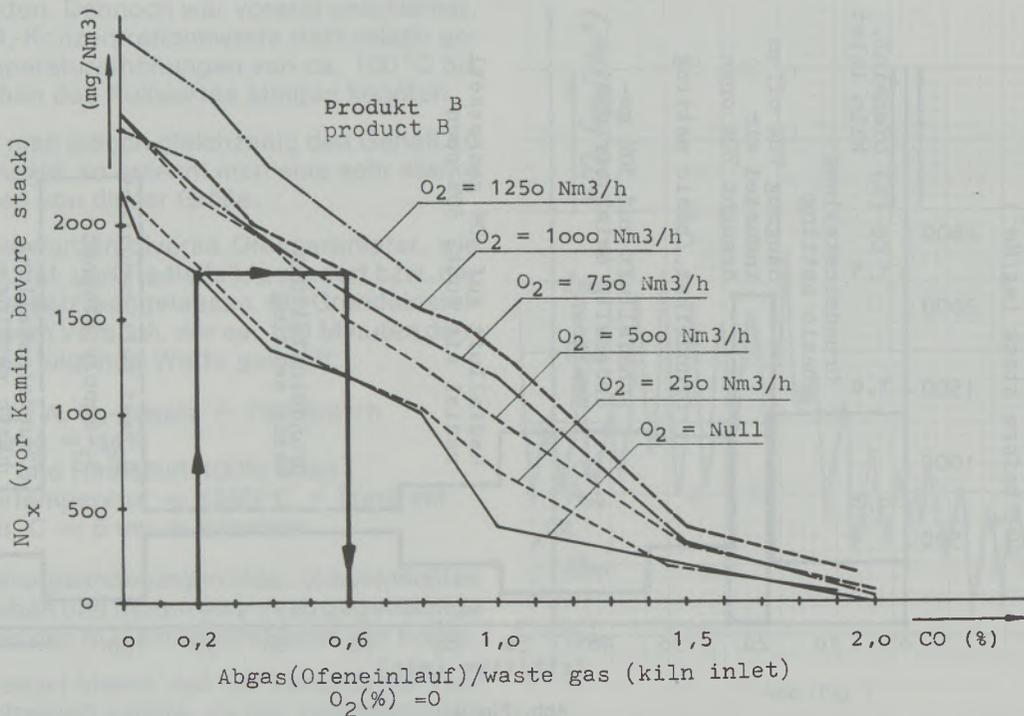


Abb./Fig. 10

NO<sub>x</sub> in Abhängigkeit vom CO-Gehalt  
NO<sub>x</sub>-development depending on CO-content

satz – bei gleichem CO –, desto höher die NO<sub>x</sub>. Die Verringerung des Stickstoffangebotes durch Sauerstoffzusatz dürfte demnach bei der Stickoxidbildung bei weitem vom Einfluß der höheren Flammentemperatur überwogen werden.

Überraschend war festzustellen, daß die gebildeten Stickoxide, unabhängig davon, ob Sauerstoff zugesetzt wurde oder nicht, mit entsprechendem CO-Gehalt im Rauchgas fast zur Gänze abgebaut werden konnten.

Grundsätzlich wäre damit, wie der Verlauf der Kennlinien zeigt, jede beliebige NO<sub>x</sub>-Konzentration einstellbar.

Wenn, wie im Beispiel Abb. 10, ohne Sauerstoffzusatz bei CO = 0,2% ein NO<sub>x</sub>-Gehalt von 1750 mg/Nm<sup>3</sup> emittiert wird, ergibt sich bei gleichem CO-Anteil, mit Zusatz von 1000 Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/h, ein NO<sub>x</sub> von 2340 mg/Nm<sup>3</sup>.

Durch Erhöhen des CO-Anteiles auf 0,6% kann die ursprüngliche Konzentration von 1750 mg/Nm<sup>3</sup> wieder erreicht bzw. durch weitere Erhöhung des CO-Wertes beliebig erniedrigt werden.

Es könnte aber auch der CO-Gehalt von 0,2% beibehalten werden; die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen steigen dabei mit einem Sauerstoffzusatz von 1000 Nm<sup>3</sup>/h auf 2340 mg/Nm<sup>3</sup>. Durch die damit bewirkte Durchsatzsteigerung und die daraus resultierende kürzere Produktionszeit für eine bestimmte Produktionsmenge bliebe der Gesamt-Massenstrom von NO<sub>x</sub> dennoch in der gleichen

The values gained in this test represent, however, only tendencies as the different adjustments have been carried out in quick succession; lack of time prevented the restoration of a stable state in the kiln which consequently resulted in different NO<sub>x</sub>- and CO-values measured at identical kiln settings.

Based on the so-far gained information, a test series was carried out with all kiln parameters and the products quality unchanged; after the addition of varying amounts of oxygen the NO<sub>x</sub>-concentration at the stack and the CO-content at the feed end of the kiln were measured.

The achieved values are listed in Fig. 9, over the inserted oxygen-addition.

In Fig. 10 you find the NO<sub>x</sub>-concentration, inserted over the varying CO-values at different oxygen additions. If the CO-content remains unchanged, a raised O<sub>2</sub>-addition brings about an equivalent rise in NO<sub>x</sub> developed. Concerning the formation of nitric oxides, a relative decrease of nitrogen by means of oxygen-addition is obviously more than balanced by the increased flame temperature.

Surprisingly, it turned out that with the CO-content of the waste-gas staying constant, the once developed nitric oxides can be dissociated almost completely – independent of any oxygen-supply.

The characteristic curves demonstrate that principally any desired NO<sub>x</sub>-concentration can be

Größenordnung wie bei einer Fahrweise ohne Sauerstoff.

Festgestellt wurde, daß vom Drehrohrofeninlauf bis zum Kamin eine Abnahme des emissionsrelevanten CO-Anteiles um ca. 0,7% erfolgt. Dies ist durch Falschluffverdünnung allein nicht zu erklären und dürfte vermutlich mit dem CO-Abbau zur Reduktion der NO<sub>x</sub> in direktem Zusammenhang stehen. Demnach sind die am Kamin relevanten CO-Emissionen um ca. 0,7% absolut kleiner als die am Drehrohrofeninlauf gemessenen.

achieved by appropriate adjustment of the furnace parameters.

We learn from Fig. 10 that, at a given CO-content of 0.2% and without oxygen-addition a NO<sub>x</sub>-emission of 1750 mg/Nm<sup>3</sup> is developed; leaving the CO-content unchanged but adding 1000 Nm<sup>3</sup>O<sub>2</sub>/h the NO<sub>x</sub>-value rises up to 2340 mg/Nm<sup>3</sup>. A then increased CO-content to 0.6% will result in the initially achieved concentration of 1750 mg/Nm<sup>3</sup>; any further increase of the CO-content brings about a corresponding decrease of the NO<sub>x</sub>-concentration.

Another possible method would be the maintenance of 0.2% CO-content which would result in a NO<sub>x</sub>-concentration of 2340 mg/Nm<sup>3</sup> with an oxygen addition of 1000 Nm<sup>3</sup>/h. The achieved output-increase as well as the consequently decreased production time for a given output capacity would lead to an overall NO<sub>x</sub>-emission identical with that developed without additional oxygen supply.

It turned out that the CO-content influencing the NO<sub>x</sub>-emission showed a falling tendency from the feed end of the rotary kiln towards the stack which amounted to approx. 0.7%. This cannot be only due to the secondary air dilution but is probably caused by the decomposition of NO<sub>x</sub>. Consequently, the relevant CO-emissions measured at the stack are approx. 0.7% below the values gained at the rotary kiln inlet.

#### Literaturverzeichnis/References

1. Frankenberger, R.: Die Verwendung von Sauerstoff beim Brennen von Zementklinkern. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, Nr. 4/1967 – Zement – Kalk – Gips.
2. Ludera, L. M.: Vereinfachte Bestimmungsmethoden des Brennstoffverbrauchs und der Verbrennungstemperaturen in Dolomit-, Magnesit- und Tondrehöfen. (32. Jahrgang) Nr. 8/1979 – Zement – Kalk – Gips.
3. Groß, G.: Die Anwendung von Sauerstoff in Industrieöfen. Gas Aktuell, Fa. Messer, Griesheim.
4. Ussar, M. B., und W. Felbermayer: Beeinflussung von Stickoxidemissionen durch verschiedene anlagen- und meßbedingte Parameter. Österreichische Gesellschaft zur Reinhaltung der Luft, Wien, am 9. August 1976.
5. VDI-Kolloquium: Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen – SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>-Staub, vom 10. bis 11. November 1983 in Essen. S. 286–289, Staub-Reinhalt. – Luft (1984), Nr. 6/ Juni.
6. Donnerhack, S., E. Effelsberg und N. Peters: NO<sub>x</sub>-Bildung in stark vorgeheizten Gas-Diffusionsflammen. VDI-Berichte Nr. 498, 1983 Essen, S. 177–182.
7. De Soete, G. G.: Heterogene Stickstoffoxidreduzierung an festen Partikeln. VDI-Berichte Nr. 498, S. 171–176, Essen 1983.
8. Symposium Stickoxide: Technische Universität Wien, vom 2. und 3. Mai 1984, Vorträge.
9. Kolar, J.: Erdgas – ein Weg zu sauberer Luft. Gwf-gas/erdgas 124 (1983), H. 2, S. 80–93.
10. Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung (ZWS) – Anwendung im Kraftwerksbereich. Lurgi Schnellinformation C1469/9. 1983.
11. Reaktionen im Zementofen, Emissionen. Auszüge Forschungsbericht VDZ, S. 29–34, 1981–84.
12. Brennen des Klinkers. Auszüge Tätigkeitsbericht VDZ, S. 51–61, 1981–84.
13. Günther, R.: Energietechnik und Umwelt. Gwf-gas/erdgas 121 (1980), H. 1, S. 14–22.
14. Gardeik, H. O., H. Rosemann, S. Sprung und W. Rechenberg: Verhalten der Stickstoffoxide in Drehofenanlagen der Zementindustrie. Zement – Kalk – Gips, S. 499–507, Nr. 10/1984 (37. Jahrgang).
15. Gasirowski, K.: Abgasfragen und Luftreinhaltung bei Öl- und Gasfeuerungen. VDI Z 114 (1972), Nr. 14/Okttober, S. 1043–1047.
16. Kremer, H.: Brennstoffseitige Begrenzung der Schadstoffemissionen von Öl- und Gasfeuerungen. VDI-Berichte Nr. 486, 1983, S. 25–29.
17. Gardeik, H. O., H. Rosemann und A. Scheuer: Bildung und Abbau von NO in Zementofenanlagen, Teil 1 Messungen an Industrieanlagen. Zement – Kalk – Gips, S. 508–512, Nr. 10/1984 (37. Jahrgang).
18. Erste Sitzung der VDZ-NO<sub>x</sub>-Kommission am 17. Juli 1984 in Düsseldorf. „Maßnahmen zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emission“ werden überprüft.
19. Österreichische Bundesregierung: Energiebericht und Energiekonzept 1984.
20. VDI 2094: „Emissionsminderung Zementwerke“.
21. NO<sub>x</sub>-Symposium, Universität Karlsruhe, vom 21. und 22. Februar 1985.
22. Kremer, H.: „Emission von Stickstoffoxiden aus industriellen Hochtemperaturprozessen“, Vortrag im Fachauschuß II der DGG am 10. April 1984 in Bochum.

## Untersuchungen des Verdichtungsprozesses von Stoffen in einer Einwalzenpresse unter pulsierender Druckkraft\*)

Zygmunt Drzymala\*\*), Krakau

Vorteile der Einwalzenbrikettierpressen gegenüber der Zweiwalzenpressen. Theoretische und experimentelle Untersuchungen des Brikettierens von Kupferkonzentraten in einer

Vibrations-Einwalzenbrikettierpresse. Bestimmung der wesentlichen Prozeßparameter, die die Festigkeit der erzeugten Briketts beeinflussen.

## Investigations on the Densification Process of Materials in a Mono-roller Press under Pulsating Pressure\*)

Advantages of mono-roller briquetting presses compared with twin-roller presses. Theoretical and experimental investigations on briquetting of copper concentrates in a pulsating

mono-roller briquetting press. Determination of essential process parameters affecting the strength of the briquettes produced.

## Etude du processus de compression de matériaux à la presse à un seul cylindre sous pression pulsante

Avantages des presses à briqueter à un seul cylindre par rapport à celles à deux cylindres. Examens théoriques et expérimentaux du briquetage de concentrés de cuivre à la

presse à briqueter vibratoire à un seul cylindre. Détermination des principaux paramètres du processus de compression qui influencent la résistance mécanique des briquettes obtenues.

### 1. Einleitung

Die theoretischen Arbeiten (1), (3), (4), (5) sowie auch die Experimentaluntersuchungen (1), (2), (5) haben gezeigt, daß die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften der in Walzenpressen geformten Briketts hat. Mit der Steigerung dieser Umfangsgeschwindigkeit über die für einen gegebenen Stoff als optimal bestimmte obere Grenze tritt eine deutliche Festigkeitsverminderung der Briketts ein. Diese Erscheinung wird vor allem auf eine geringe Verweilzeit des Briketts unter der Druckkraftwirkung während des Formungsprozesses in einer Walzenpresse zurückgeführt. Diese Erscheinung beschränkt selbstverständlich weitgehend die Möglichkeit der Erhöhung der Leistung von Walzenpressen.

Bei der Abwägung der Möglichkeiten zur Beseitigung dieses Mangels wurde die Aufmerksamkeit

### 1. Introduction

The theoretical papers (1), (3), (4), (5) as well as the experimental investigations (1), (2), (5) have shown that the circumferential speed of the rolls has an essential influence on the strength properties of the briquettes shaped in roller presses. With an increase of this circumferential speed beyond an upper limit found as an optimum, a noticeable decrease of the strength of the briquettes occurs. This phenomenon is mainly explained by a short soaking time of the briquette under the influence of the pressing strength during the shaping process in a roller press. Of course, this phenomenon clearly reduces possibilities for increasing the output of roller presses.

When considering possibilities to overcome this deficit, attention was directed on pressing systems called mono-roller presses. The densification process of fine-grained materials with these

\*) Vorgetragen an der Montanuniversität Leoben am 1. März 1985

\*\*) Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Zygmunt Drzymala, Institut für Hüttenmaschinen und Automatik, Berg- und Hüttenakademie Krakow, Al. Mickiewicza 30, PL-30-059 Krakow/Polen

\*) Lecture held at the Mining University of Leoben, Austria, March 1, 1985

auf die als Einwalzenpressen genannten Anlagen gerichtet. Das Verdichtungsverfahren von feinkörnigen Stoffen in diesen Anlagen vereint in sich eine Reihe von Vorteilen, die sowohl den Zweiwalzenpressen als auch den Pressen mit periodischer Wirkung zugesprochen werden.

Die theoretische Analyse der Möglichkeiten zur Verlängerung der Verweilzeit des verdichteten Stoffes unter der Preßdruckwirkung in Einwalzenpressen ist in den Arbeiten (7), (8) enthalten.

Sie wurde unter Zugrundelegung von allgemeinen mechanischen Schaltplänen der Anlagen durchgeführt, wobei die Funktion dieser Anlagen experimentell nicht überprüft wurde. Ausgehend von dieser Arbeit und aufgrund eigener Überlegungen, wurde die Hypothese aufgestellt, daß die Herstellung von beständigen Briketts in einer Presse, die aus einer rotierenden Walze mit Formaussparungen und aus einem unbeweglichen Aufnahmestück besteht, möglich ist. Der Verdichtungs Vorgang soll in dieser Anlage infolge des Einzugs des Brikettiergutes in einem Kanal ablaufen, wobei der Querschnitt dieses Kanals mit der Walzendrehung kleiner wird. Der Kanal wird zwischen der Außenfläche der Walze und dem entsprechend geformten Aufnahmestück ausgebildet (Abb. 2).

Die so ausgelegte Anlage hat außer der Möglichkeit zur beträchtlichen Preßzeitverlängerung im Vergleich mit Zweiwalzenpressen auch mehrere andere Vorteile.

Dadurch, daß der Vorgang, währenddessen das Brikett die Formaussparung verläßt, in der Einwalzenpresse unter anderen Verhältnissen als in der Zweiwalzenpresse vorgeht, sind die inneren Spannungen, die die Zerstörung der Brikettkohäsion verursachen, bedeutend kleiner.

Auch die Tatsache, daß in der Preßzone, in der der Druck die Maximalwerte annimmt, keine Verschiebung des Briketts gegenüber der Oberfläche der Formaussparung stattfindet, soll eine wesentliche Verlängerung der Lebensdauer der auf der Walze befestigten Formringe bewirken.

Die Anwendung der pulsierenden Druckkraft des Aufnahmestücks soll die Festigkeitssteigerung der in der Einwalzenpresse hergestellten Briketts nach sich ziehen, und zwar infolge der zu erwartenden wesentlich niedrigeren Reibkraft zwischen dem zu verdichtenden Gut und der Oberfläche des Aufnahmestücks.

## 2. Zweck der Untersuchungen

Zur Verifizierung der in Punkt 1 dargestellten Hypothesen wurden die Experimentalversuche durchgeführt.

Untersucht wurden eine Einwalzenpresse in Labor-Ausführung und der mit deren Hilfe realisierte Verdichtungsprozeß von feinkörnigen Stoffen. Bei der Durchführung der Analyse des untersuchten

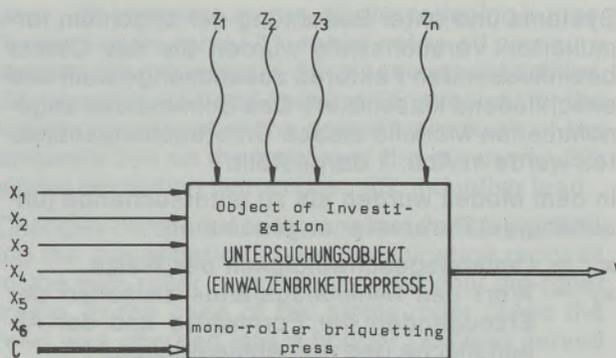


Abb./Fig. 1

Schema des angenommenen Modells des Untersuchungsobjektes

Scheme of the assumed model of the object of investigation

plants combines a series of advantages, which are attributed to twin-roller presses as well as to presses operating periodically.

The theoretical analysis of the possibilities to extend the soaking time of the densified material under pressure force in mono-roller presses is contained in papers (7), (8).

It was based on general mechanical designs of the plants whereby the functioning of these plants was not controlled by experiments. Beginning with this work and on account of own considerations, the hypothesis was derived that the manufacture of stable briquettes is feasible using a press consisting of a revolving roll with die openings and an immobile receiving part. The densification process is to be performed in this unit following the intake of the briquetting feed into a channel, whereby the cross section of the channel is diminished with the roll revolution. The channel is formed between the outer surface of the roll and the correspondingly shaped receiving part (fig. 2).

The thus designed plant has a number of additional advantages, aside from the possibility of a considerably increased pressing time, compared to twin roller presses.

Since the process, during which the briquette is leaving the die opening, is taking place under different conditions in a single roller press as in a twin roller press, internal tensions causing destruction of the briquette cohesion are considerably lower.

In addition, the fact that within the pressing zone the pressure is reaching the maximum values when no shifting of the briquettes in relation to the surface of the die opening takes place, helps attain a considerable increase of the service life of the die rings mounted on the roller.

The use of pulsating pressure force of the receiving part aims at an increase of strength of briquettes manufactured with the single-roller press, which is achieved by means of an expected much lower friction force between the material to be densified and the surface of the receiving part.

Systems und unter Beachtung der allgemein formulierten Versuchsziele wurden die das Objekt beeinflussenden Faktoren zusammengestellt und anschließend klassifiziert. Das Schema des angenommenen Modells dieses Untersuchungsobjektes wurde in Abb. 1 dargestellt.

In dem Modell wurden als zu untersuchende (unabhängige) Parameter angenommen:

- $x_1$  = Umfangsgeschwindigkeit der Walze,
- $x_2$  = Wert des Minimalabstands zwischen der Erzeugenden der Formwalze und der Arbeitsfläche des Aufnahmestückes,
- $x_3$  = relative Feuchtigkeit des zur Brikettierung vorbereiteten Gemisches,
- $x_4$  = Höhe des Einsatzgutes über der Formwalze,
- $x_5$  = Frequenz der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßkraftsystem des Aufnahmestückes,
- $x_6$  = Amplitude der Öldruckpulsation im hydraulischen Anpreßkraftsystem des Aufnahmestückes,
- $C$  = Menge der während der Untersuchungen konstant gehaltenen Parameter,
- $z_1, z_2, z_3 \dots z_n$  = Menge der nicht steuerbaren Parameter,
- $Y$  = Abwurftefestigkeit der hergestellten Briketts.

Die angenommene relativ große Anzahl der untersuchten Parameter wurde durch nicht ausreichende Informationen über die Untersuchungsergebnisse des Verdichtungsprozesses von Stoffen in der Einwalzenpresse veranlaßt.

Der wesentliche Untersuchungszweck war die Bestimmung der Funktion des Untersuchungsobjektes, gegeben durch ein mathematisches Qualitätsmodell, das den Verdichtungsprozess feinkörniger Stoffe in der Einwalzenpresse beschreibt.

### 3. Charakteristik des Untersuchungsobjektes

Die Untersuchungen wurden unter Verwendung einer bereits früher (4) eingehend beschriebenen Universalversuchsanlage durchgeführt. Der Untersuchungsschaltplan des Prüfstandes wurde in Abb. 2 dargestellt.

Die einzelnen Elemente im Schaltplan sind:  
 1: Asynchronmotor, 2: Riemengetriebe, 3: Stufenloses Getriebe, 4: Ausgleichkupplung, 5: Kammwalzgerüst, 6: Reibkupplung, 7: Oldham-Kupplung, 8: Gestell, 9: unverschiebbare Formwalze, 10: Plungerservomotoren, 11: Aufnahmestück, 12: elastisches Element, 13: Überströmventil, 14: Pumpendruckrohr, 15: Überströmventil, 16: Pulsatorabflußleitung, 17: Riemengetriebe, 18: Asynchronmotor, 19, 20: Drosselrückschlagventile, 21: tensometrische Öldruckaufnehmer, 22: Manometer, 23: Meßverstärker, 24: Registriergerät, 25: Schüttöffnung, 26: Aufnehmer für die radiale Komponente des spezifischen Druckes

## 2. Purpose of the investigation

In order to verify the hypotheses described sub 1., practical experiments were conducted.

A lab-scale single roller press was used and the densification process of fine grained material achieved with same was investigated. Upon conducting the analysis of the system investigated, and under consideration of the generally formulated goals of the experiments, the factors influencing the object were listed and in the following, classified. The scheme of the assumed model of the subject of investigation is described in fig. 1.

In this model, the following parameters, to be investigated or independent, were assumed:

- $x_1$  = circumferential speed of roller,
- $x_2$  = value of the minimum distance between the generator of the die roller and the working face of the receiving part,
- $x_3$  = relative moisture of the briquette feed,
- $x_4$  = height of the feed column above die roller,
- $x_5$  = frequency of the oil pressure pulsation in the hydraulic pressing system of the receiving part,
- $x_6$  = amplitude of oil pressure pulsation in the hydraulic pressing system of the receiving part,
- $C$  = quantity of parameters kept constant during investigation,
- $z_1, z_2, z_3 \dots z_n$  = quantity of non controllable parameters,
- $Y$  = dropping strength of briquettes produced.

The relatively high number of investigated parameters assumed was caused by insufficient information on results of investigations on densification processes in single roller presses.

The main purpose of the investigation was the determination of the operation of the subject of investigation as given by a mathematical quality model describing the densification process of fine grained materials in single roller presses.

### 3. Characteristics of the object of investigation

The investigations were performed using a universal experimental plant earlier described extensively (4).

The experimental set-up of the testing plant was described in fig. 2.

The single elements of the set-up are:

- 1: Induction motor, 2: belt gear, 3: variable speed reducer, 4: compensation clutch, 5: pinion housing, 6: friction clutch, 7: Oldham clutch, 8: frame, 9: non-shiftable die-roller, 10: plunger servo-engines, 11: receiving part, 12: elastic element, 13: overflow-valve, 14: pump pressure-pipe, 15: overflow valve, 16: pulsator drain tube, 17: belt

des Brikettierstoffes auf den Boden der Formausparung, 27: Signaldrehübertrager, 28: induktiver Weggeber.

Die Änderungen gegenüber der ursprünglichen Konstruktion, die die Untersuchungen des Verdichtungsprozesses in der Zweiwalzenpresse ermöglichte, betrafen nur das Formwalzengerüst. Im Fall der Einwalzenpresse wurde das zu verdichtende Gut in einen Behälter (25) geschüttet, der zugleich eine Abdichtung des Preßsystems bildete. Aus dem Behälter wurde das Material infolge der Formwalzendrehung in die Verdichtungszone eingezogen. Der Verdichtungsprozeß erfolgt infolge des sich vermindernenden Querschnitts eines krummlinigen Kanals, der zwischen der Oberfläche der rotierenden Walze und dem unbeweglichen Aufnahmestück (11) entsteht.

Um die Konstruktionsparameter des krummlinigen Kanals zu bestimmen, wurden die in Arbeit (1) angeführten theoretischen Betrachtungen berücksichtigt.

Die Formeinsparungen der Formringe der Arbeitswalzen lagen in einer Reihe. Die Konstruktion der Walze gewährleistete ähnlich wie im Fall der Zweiwalzenpresse die Möglichkeit zum Messen der Radialkomponente des spezifischen Druckes, den das Brikettiergut auf den Boden der Formeinsparung ausübt. Für die Versuche wurde Kupferkonzentrat verwendet.

gear, 18: induction motor, 19, 20: reducing butterfly non return valve, 21: tensometric oil pressure sensor, 22: manometer, 23: measurement aplifier, 24: recorder, 25: feed opening, 26: receiver for the radial component of the specific pressure of the briquette mix on the bottom of the die cavity, 27: signal revolution transmitter, 28: inductive lead.

Changes compared to the original design enabling the investigation of the densification process in the twin-roller press concerned only die-roller frame. In the case of the single-roller press the feed was charged into a hopper (25) that served as a sealing for the pressing system at the same time. Out of this hopper, the material was pulled into the densification zone by the rotation of the die-roller. The densification process takes place on account of the reducing cross-section of a curved channel formed by the surface of the revolving roll and the immobile receiving part (11).

In order to determine the design parameters of the curved channel, the theoretical considerations of paper (1) were considered. The die cavities of the operating rolls were aligned in a row. The design of the roller has warranted the possibility to measure the radial component of the specific pressure similar to the case of the twin-roller press, exerted by the briquette feed on the bottom of the die cavity. Copper concentrate was used for the trials.

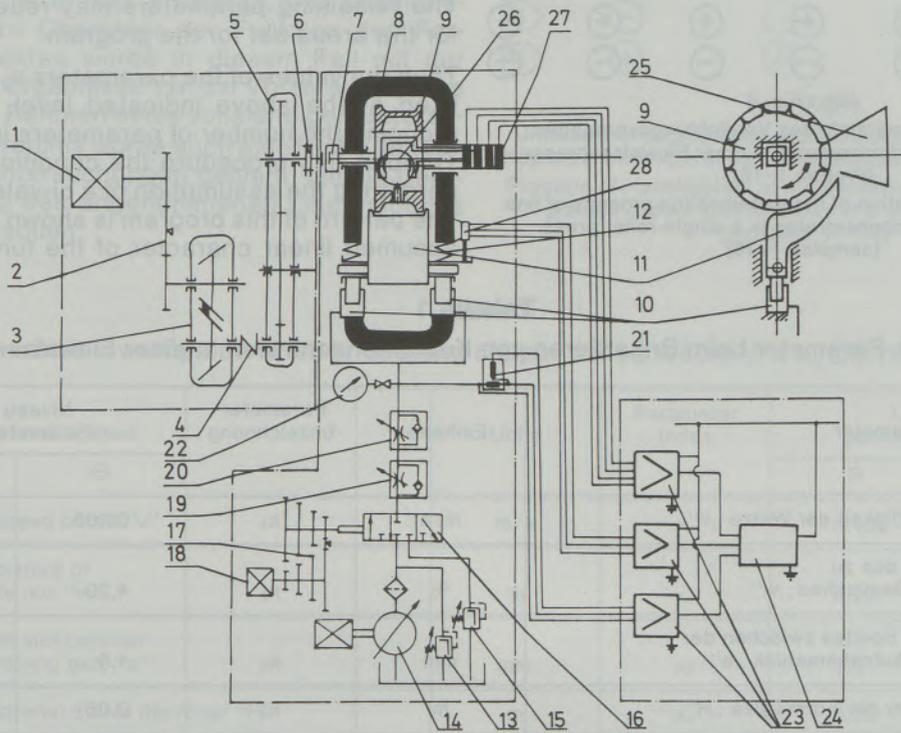


Abb./Fig. 2  
Übersichtsschaltplan des Prüfstandes  
Survey diagram of the test bench

#### 4. Untersuchungsprogramm

In Hinsicht auf die große Anzahl der zu untersuchenden Parameter und unter Betrachtung von Zeit- und Kostenaufwand wurde ein Programm gesucht, das bei einer möglichst geringen Anzahl der erforderlichen Experimente wesentliche Informationen sowohl über die Beeinflussung der Ausgangsgröße durch die einzelnen Parameter als auch über die mathematische Funktion des Untersuchungsobjektes in Form einer Hyperflächengleichung liefern könnte.

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
1	+	+	+	+	-	+
2	+	+	+	-	-	-
3	+	+	-	+	-	+
4	+	-	+	-	+	+
5	-	+	-	+	+	-
6	+	-	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+
8	+	+	-	-	+	-
9	+	-	-	+	-	-
10	-	-	+	-	-	-
11	-	+	-	-	-	+
12	+	-	-	-	+	+
13	-	-	-	+	+	+
14	-	-	+	+	+	+
15	-	+	+	+	+	-
16	-	-	-	-	-	-

Abb./Fig. 3

Untersuchungsprogramm des Verdichtungsvorganges feinkörniger Kupferkonzentrate in einer Einwalzenpresse (Proben 1-16)

Program of investigation of the densification process of fine grained copper concentrates in a single-roller press (samples 1-16)

#### 4. Investigation program

With respect to the large number of parameters to be investigated and under consideration of time and cost effort, it was tried to find a program that would yield essential informations as well on the influence of the initial dimension by the single parameters, as also on the mathematical function of the subject of investigation in form of a hyperface equation demanding only a minimum of necessary experiments.

Under the assumption of a linear function of the object of investigation in the first stage of the investigation, the mutual influence of the single factors (interaction) was analyzed by means of a selection program.

The pattern of the investigation plan according to this program is lined out in fig. 3 and table 1.

For each value system of the parameters investigated the experiments were repeated three times in order to increase the accuracy of the function description. During the course of the investigation it was found that the subject of investigation did not meet the requirements set for certain value complexes.

After a series of additional experiments it was found that it is possible to obtain stable briquettes in the plant tested, which leave the die cavities only if parameters  $x_2$  and  $x_3$  reach the following values:

$$x_3 = 1.0 \text{ mm}, x_2 = 4.2\% \quad [1]$$

The remaining parameters may reach all values for the areas set for the program.

Thus the values of the parameters  $x_2$  and  $x_3$  were fixed at the above indicated level, in this way reducing the number of parameters investigated. Through this procedure the conditions were set permitting the assumption of a bi-valent program. The pattern of this program is shown in fig. 4. The assumed linear character of the function of the

Tabelle 1

Untersuchte Parameter beim Brikettieren von Kupferkonzentraten in einer Einwalzenpresse

Untersuchte Parameter	Einheiten	Parameterbezeichnung	Niveau der Parameterwerte	
			⊖	⊕
Umlaufgeschwindigkeit der Walze „v“	m/s	x <sub>1</sub>	0,105	0,491
relative Feuchte des zu brikettierenden Gemisches „w“	%	x <sub>2</sub>	4,20	5,70
Minimalwert des Spaltes zwischen der Walze und dem Aufnahmestück „a“	mm	x <sub>3</sub>	1,0	3,0
Materialhöhe über der Formwalze „H“	m	x <sub>4</sub>	0,05	0,28
Amplitude der Öldruckpulsation „A“	MPa	x <sub>5</sub>	0,5	1,3
Frequenz der Öldruckpulsation „f“	Hz	x <sub>6</sub>	12	52

Unter der Annahme einer linearen Funktion des Untersuchungsobjektes im ersten Teilschritt der Untersuchungen wurde mit Hilfe eines Selektionsprogramms (6) die gegenseitige Beeinflussung von einzelnen untersuchten Faktoren – Interaktion – analysiert.

Das Schema des Untersuchungsplans nach diesem Programm ist in der Abb. 3 und in der Tabelle 1 dargestellt.

Für jedes Wertesystem der untersuchten Parameter wurden die Experimente dreimal wiederholt, um die Genauigkeit der Funktionsbeschreibung zu erhöhen. Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Untersuchungsobjekt die ihm gestellten Anforderungen für bestimmte Wertkomplexe nicht erfüllte.

Nach einer Reihe von zusätzlichen Experimenten wurde festgestellt, daß es möglich ist, beständige Briketts in der untersuchten Anlage zu gewinnen, und diese verlassen nur dann die Formaussparungen, wenn die Parameter  $x_2$  und  $x_3$  folgende Werte annehmen:

$$x_3 = 1,0 \text{ mm}, x_2 = 4,2\% \quad [1]$$

Die restlichen Parameter können alle Werte für die im Programm vorausgesetzten Bereiche annehmen.

Damit wurden die Werte der Parameter  $x_2$  und  $x_3$  auf dem oben angegebenen Niveau festgelegt, wodurch die Anzahl der untersuchten Parameter vermindert wurde. Es entstanden dadurch die Bedingungen, die die Annahme eines zweiwertigen Programms ermöglichten. Das Schema dieses Programms ist in Abb. 4 gezeigt. Der angenommene lineare Charakter der Funktion des Forschungsobjektes wurde in diesem Fall mit der Analyse der Ergebnisse von der Vorversuchsreihe gestützt. Im Rahmen eines vollständigen Untersuchungsprogramms wurde auch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen geplant, die die Übereinstimmung des angenommenen Linearmodells nachprüfen sollen.

subject investigated was in this case supported by the analysis of the results of the series of preliminary tests. Within the scope of a complete program of investigation also a series of experimental investigations was planned controlling the conformity of the assumed linear model.

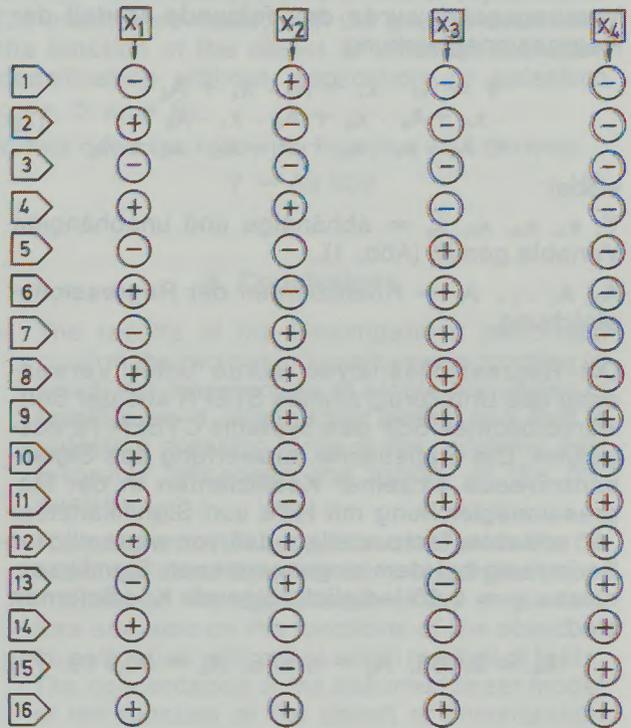


Abb./Fig. 4

Untersuchungsprogramm des Verdichtungsvorganges von Kupferkonzentraten in einer Einwalzenpresse (Proben 17–64)  
 Program of investigation of the densification process of fine grained copper concentrates in a single-roller press (samples 17–64)

Table 1

Parameters investigated when briquetting copper concentrates in a single-roller press

Parameters investigated	Units	Parameter index	Level of parameter values	
			⊖	⊕
Revolving speed of roll "v"	m/s	$x_1$	0.105	0.491
Relative moisture of the briquette mix "w"	%	$x_2$	4.20	5.70
Min. value of slot between roll and receiving part "a"	mm	$x_3$	1.0	3.0
Height of material above die-roller "H"	m	$x_4$	0.05	0.28
Amplitude of oil-pressure pulsation "A"	MPa	$x_5$	0.5	1.3
Frequency of oil-pressure pulsation "f"	Hz	$x_6$	12	52

## 5. Untersuchungsergebnisse

Es wurden 94 Experimente über die Verdichtung von feinkörnigem Kupferkonzentrat in der Einwalzenpresse durchgeführt. Die Proben 1 bis 16 durchliefen das in Abb. 3 dargestellte Programm.

Die Ergebnisse der Versuche 17 bis 64 bildeten die Grundlage einer Regressionsanalyse, um die Funktion des Untersuchungsobjektes zu bestimmen. Das Untersuchungsprogramm wurde in Abb. 4 dargestellt.

Vorausgesetzt wurde das folgende Modell der Regressionsgleichung:

$$Y = A_7 \cdot x_1 + A_4 \cdot x_4 + A_5 \cdot x_5 + A_4 \cdot x_6 + A_3 \cdot x_1 \cdot x_5 + A_2 \cdot x_1 \cdot x_6 + A_1 \cdot x_5 \cdot x_6 + A_0 \quad [2]$$

wobei:

$Y, x_1, x_4, x_5, x_6$  = abhängige und unabhängige Variable gemäß (Abb. 1),

$A_0, A_1 \dots A_7$  = Koeffizienten der Regressionsgleichung.

Die Regressionsanalyse wurde unter Verwendung des Unterprogrammes STEPR aus der Softwarebibliothek SSP des Systems CYBER 72 ausgeführt. Die statistische Auswertung des Signifikanzniveaus einzelner Koeffizienten in der Regressionsgleichung mit Hilfe von Signifikanztest „t“ erlaubte, festzustellen, daß von wesentlicher Bedeutung bei dem angenommenen Signifikanzniveau  $\alpha = 0,05$  lediglich folgende Koeffizienten sind:

$$A_4 = 0,165, A_5 = 4,875, A_0 = 81,719 \quad [3]$$

## 5. Results of the investigation

94 experiments on the densification of fine grain copper concentrate were conducted with the single-roller press. Samples 1 to 16 were run through the program described in fig. 3.

The results of trials 17 to 64 were the basis for a regression analysis to determine the function of the object of investigation. The program of investigation was illustrated in fig. 4.

The preliminary is the following model of the regression equation:

$$Y = A_7 \cdot x_1 + A_5 \cdot x_5 + A_4 \cdot x_6 + A_3 \cdot x_1 \cdot x_5 + A_2 \cdot x_1 \cdot x_6 + A_1 \cdot x_5 \cdot x_6 + A_0 \quad [2]$$

meaning:

$Y, x_1, x_4, x_5, x_6$  = dependent and independent variables according to fig. 1,

$A_0, A_1 \dots A_7$  = coefficients of the regression equation.

The regression analysis was performed using the sub-program STEPR from the soft-ware store SSP of the system CYBER 72. The statistical evaluation of the level of significance of single coefficients in the regression equation using the significance test "t" permitted the statement that only the following coefficients are of essential importance at an assumed level of significance,  $\alpha = 0.05$ :

$$A_4 = 0.165; A_5 = 4.875; A_0 = 81.719. \quad [3]$$

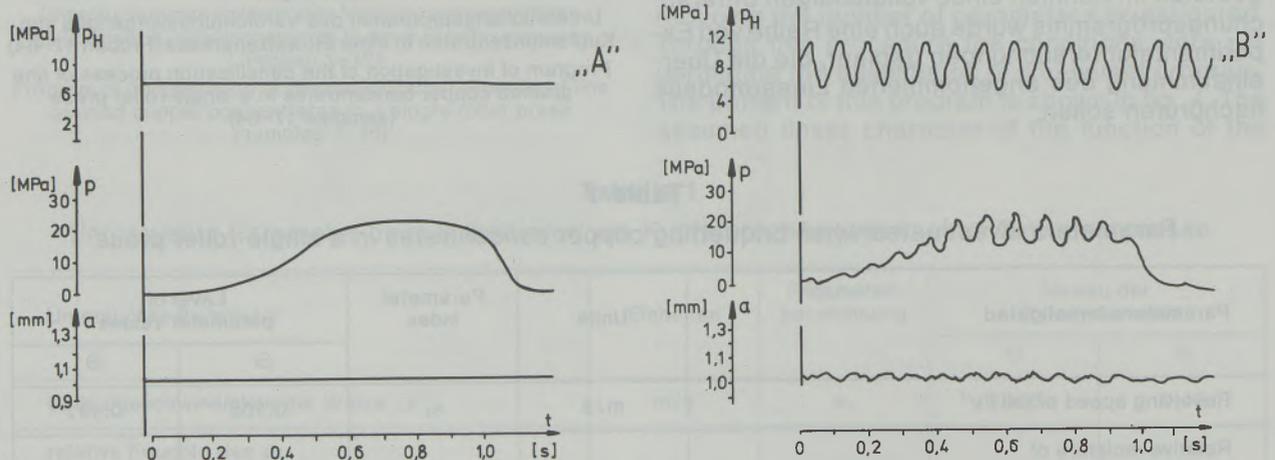


Abb./Fig. 5

Zeitliche Verläufe des Druckes im hydraulischen System „p<sub>h</sub>“ der radialen Komponente des spezifischen Drucks des Brikettiergutes auf den Boden der Formausparung „p“ und der Verschiebung des Aufnahmestückes „a“ für unterschiedliche Betriebsbedingungen:

A – Umfangsgeschwindigkeit der Walze  $v = 0,289$  m/s, statisches Verdichten

B – Umfangsgeschwindigkeit der Walze  $v = 0,289$  m/s, Vibrationsverdichten

Changes of pressure within time in the hydraulic system „p<sub>h</sub>“ of the radial component of the specific pressure of the briquetting material into the bottom of the die cavity „p“ and the shifting of the receiving part „a“ under varying operating conditions:

A – Circumferential speed of the roll  $v = 0,289$  m/s, static compression

B – Circumferential speed of the roll  $v = 0,289$  m/s, vibration compression

Im Hinblick auf das angenommene Untersuchungsprogramm wurde die Signifikanz des Korrelationskoeffizienten nicht geprüft.

Die Beispiele der erhaltenen zeitlichen Parameteränderungen beim statischen Prozeß und beim Vibrationsverdichten von Kupferkonzentraten in einer Einwalzenpresse sind in Abb. 5 wiedergegeben. Die endgültige Funktion des Untersuchungsobjektes nimmt gemäß den Formeln (2) und (3) die folgende Form an:

$$Y = 0,165 x_6 + 4,875 x_5 + 81,719 \quad [4]$$

Zum Vergleich wurde auch eine Reihe von Experimenten (21 Versuche) durchgeführt, mit dem Zweck, die Funktion des Untersuchungsobjektes beim Verdichten ohne Anwendung von Pulsation ( $x_5 = 0$ ,  $x_6 = 0$ ) zu bestimmen.

In diesem Fall ergab sich folgende Form der Funktion:

$$Y = 89,932 \quad [5]$$

### 6. Schlußfolgerungen

- Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen bestätigten die beiden grundlegenden Hypothesen, wonach die Herstellung beständiger Briketts in einer Einwalzenpresse möglich ist und daß eine pulsierende Druckkraft des Aufnahmestückes die Qualität der hergestellten Briketts günstig beeinflusst.
- Das verwendete Untersuchungsprogramm erwies sich als effektiv, denn es erlaubte, bei einer geringen Anzahl von Versuchen die Informationen über die Signifikanz der einzelnen Faktoren als auch über die Funktion des Untersuchungsobjektes zu erhalten. Die Übereinstimmung des angenommenen linearen Modells der Funktion des Untersuchungsobjektes wurde durch die Ergebnisse von zusätzlich durchgeführten Versuchen (9 Experimente) verifiziert.
- Die Abwurftefestigkeit der in einer Einwalzenpresse hergestellten Briketts wird in dem untersuchten Veränderlichkeitsbereich und bei dem vorausgesetzten Signifikanzniveau  $\alpha = 0,05$  im wesentlichen durch zwei von den sechs untersuchten Parametern beeinflusst. Es sind dies die Frequenz und Amplitude der pulsierenden Druckkraft des Aufnahmestückes. Es kann auch angenommen werden, daß die gegenseitige Einwirkung von einzelnen Parametern nicht stattfindet.
- Mit dem Anstieg der Frequenz und der Amplitude der pulsierenden Druckkraft des Aufnahmestückes wurde eine Erhöhung der Abwurftefestigkeitswerte der Briketts beobachtet. Dabei ist zu bemerken, daß für alle Frequenz- und Amplitudenwerte, die die Bedingung

$$x_6 > 49,755 - 29,545 x_5 \quad [6]$$

erfüllen, die Anwendung der pulsierenden Druckkraft des Aufnahmestückes eine höhere

With respect to the assumed investigation program the significance of the correlation coefficient was not examined. Fig. 5 shows the examples of the time related changes of parameters obtained with the static process and with vibration densification of copper concentrates in a single-roller press. The final function of the object investigated is expressed according to the formulae (2) and (3) as follows:

$$Y = 0.165 x_6 + 4.875 x_5 + 81.719 \quad [4]$$

In order to compare, also a series of experiments (21 trials) were made, with the goal to determine the function of the object of investigation upon densification without application of pulsation ( $x_5 = 0$ ;  $x_6 = 0$ ).

In this case the following function was derived:

$$Y = 89.932 \quad [5]$$

### 6. Conclusions

- The results of the investigations performed confirm the two basic hypotheses according to which the manufacture of stable briquettes is feasible on a single-roller press and that a pulsating pressing force of the receiving part favorably influences the quality of the briquette.
- The program of investigation used proved to be effective, since it permitted to obtain the informations on the significance of the single factors and also on the functions of the object of investigation with only a small number of tests. The concordance of the assumed linear model of the function of the object of investigation was verified by the results of additionally conducted trials (9 experiments).
- The dropping strength of briquettes produced on a single-roller press is mainly determined by two of the six parameters investigated within the area of variability investigated and under the assumed level of significance  $\alpha = 0.05$ . These are the frequency and the amplitude of the pulsating pressure force of the receiving part. It may be assumed that there is no mutual influence between the single parameters.
- With increasing frequency and amplitude of the pulsating pressure force of the receiving part an increasing dropping strength of the briquettes could be observed. In this connection it has to be noted that for all values of frequency and amplitude complying with

$$x_6 > 49.755 - 29.545 x_5 \quad [6]$$

application of pulsating pressure force assures increased dropping strengths of the briquettes as compared with static densification.

- The influence of the pressure force pulsation could be noted at the power input of the main driving engine.

Abwurfbarkeit der Briketts im Vergleich zum statischen Verdichten sichergestellt wird.

- Festgestellt wurde die Einwirkung der Druckkraftpulsation des Aufnahmestückes auf die Leistungsaufnahme des Hauptantriebsmotors. Bei den untersuchten maximalen Frequenz- und Amplitudenwerten wurde ein deutlicher Leistungsaufnahmeabfall im Verhältnis zur statischen Verdichtung beobachtet.
- Die in einer Einwalzenpresse hergestellten Briketts zeigten eine ungleichmäßige Dichteverteilung. Das an der hinteren Formkante haftende Brikettiergut war mehr verdichtet als das am Vorderteil. Damit scheint es vorteilhaft, solche Formaussparungen der Arbeitswalze anzuwenden, deren größtes Längenmaß zur Erzeugenden der Walze parallel ist.
- Die Untersuchungen haben auch die erforderliche Vergrößerung des Umschlingungswinkels der Arbeitswalze mit dem Aufnahmestück bis zu einem Winkel  $\varphi = \pi$  rd nahen Wert aufgezeigt.
- Die Optimalwerte der für den Vibrationsverdichtungsprozeß von Kupferkonzentraten in einer Einwalzenpresse wesentlichsten Faktoren sind wie folgt:

- a) Frequenz ( $x_6$ ) = 52 Hz,
- b) Kraftamplitude ( $x_5$ ) = 1,3 MPa, [7]

das sind etwa 15% von der Anpreßkraft des Aufnahmestückes, die zum Verdichten unentbehrlich sind. Diese Werte wurden unter Anwendung von Optimierungsverfahren ermittelt. Dabei wurde ein Bedingungsmaximum der Zielfunktion

$$K = 0,165 x_6 + 4,875 x_5 - 8,213 \quad [8]$$

unter Beibehaltung der Bedingungen

$$\begin{aligned} 12 < x_6 < 52 \\ x_5 + 0,53 x_6 - 3,68 = 0 \end{aligned} \quad [9]$$

gesucht.

An obvious reduction of power intake compared to static densification could be observed at the maximum frequency and amplitude values investigated.

- The briquettes produced on a single-roller press showed an uneven density distribution. The briquette material adhering to the rear die edge was higher densified than that at the front part. It therefore seems advantageous to use such a kind of die cavities on the working roll which have their longest dimension parallel with the generator of the roll.
- The investigations also revealed a necessary increase of the angle of contact of the working roll with the receiving part up to an angle nearing a value of  $\varphi = \pi$  rd.
- The optimum values of all essential factors for a vibration-densification process of copper concentrates on a single-roller press are as follows:

- a) frequency ( $x_6$ ) = 52 Hz,
- b) amplitude of force ( $x_5$ ) = 1.3 MPa, [7]

i.e. appr. 15% of the contact force of the receiving part which is indispensable for densification. These values were found by means of optimizing processes.

A maximum limiting value of dependent:

$$K = 0.165 x_6 + 4.875 x_5 - 8.213 \quad [8]$$

keeping the conditions

$$\begin{aligned} 12 < x_6 < 52 \\ x_5 - 0.53 x_6 - 3.68 = 0 \end{aligned} \quad [9]$$

constant, was searched.

#### Literaturverzeichnis/References

1. Dec, R., und M. Hryniewicz: Prozeßidentifikation und Untersuchungen neuer Konstruktionslösungen von Walzenpressen im Hinblick auf die Intensivierung des Brikettiervorganges. Diss. der Berg- und Hüttenakademie Krakow, 1978.
2. Drzymala, Z., und A. Pizon: Problemy Projektowe Nr. 4 (1976) r.
3. Drzymala, Z.: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 128 (1983), S. 150/52.
4. Drzymala, Z.: Radex-Rundschau, H. 1 (1984), S. 333/37.
5. Drzymala, Z., R. Dec, M. Hryniewicz u. a.: Synthese der Untersuchungsergebnisse über Walzenpressen (pol.). Verlag AGH, Krakow, 1984.
6. Nalimow, W. W., und A. N. Czernowa: Statistische Planung von Experimentaluntersuchungen (pol.). Verlag WNT, Warszawa, 1967.
7. Remiesnikow, I. D.: Truda Instituta Gornicich Iskopajemych Min. Ugolnoj Promyslennosti. SSSR. Nr. 1, 1968.
8. Remiesnikow, I. D.: Truda Instituta Gornicich Iskopajemych Min. Ugolnoj Promyslennosti. SSSR. Nr. 4, 1968.

## FÜR DEN PRAKTIKER:

# Radex Angled Knub Plate for Lining Rotary Kilns

Friedrich Dobrowsky, Radenthein

There are various reasons why the task of lining rotary kilns is not easy and needs to be carried out with the greatest of care. The bigger the diameter of the kiln, the more precise the lining operation has to be. Whereas in the beginning mortar was preferred in lining rotary kilns, the methods of installation have changed in various ways with increasing kiln diameter.

Small kilns are still today often lined using the spindle method. Here the brickwork is pressed against the kiln shell and held in place by supporting spindles which operate mostly with screw threads, but sometimes with spring tension. This method, whereby covering with mortar as well as with metal plates or other joining materials is possible, is limited by the kiln diameter.

A few years ago, the trend was towards developing cement rotary kilns with ever increasing diameters. The immediate result of this was that methods of lining had to change. As already mentioned, the spindle method can hardly be used for kiln diameters beyond 4,5 m.

Large diameter kilns are nowadays mostly lined using the adhesive method or a lining machine, depending on the situation. With these two methods of lining the use of mortar is hardly possible.

If the lining is carried out using the adhesive method, with various adhesive beams positioned to fix the brickwork, there is a danger in the use of mortar, which after preparation contains water throughout, that the joints, in setting, will be affected by the moisture and lose their strength.

This can lead to defects in the lining, and in extreme cases even to the adhesive giving way, thus endangering the lining team.

For safety reasons and for fast lining, a lining machine is used in many works. With this system the lower half of the kiln can be lined in first, the machine simply serves to mount the bricks in the upper half of the kiln. This method requires the so-called "dry" lining, which uses metal as a sealant and not mortar. Because the use of the lining machine entails working mainly overhead, the use of mortar is problematic in that during the lining operation dropping mortar can foul the machine and cause annoyance for the kiln masons. The

individual bricks have to be covered with mortar before being fitted and then set into the right position. Here, too, the so-called "dry" lining is recommended with metal or metal and cardboard usually functioning as sealants. This type of lining, preferably with prepared bricks, i.e. bricks with metal plates and cardboard stuck on to them, has the disadvantage that the expansion cardboard is burnt away at relatively low temperatures. Also to be considered is the fact that different temperatures are found in the individual sections of the kiln so that the expansion allowance ought to be adjusted to the relevant temperature, in order to guarantee an optimal and firm hold when the kiln is in operation.

The cardboard shims are burnt away when the kiln is first put into operation, so that the expansion allowance does not necessarily accord with the demands made on the joints. Especially when a kiln is new or has been taken into service again, there are, for various reasons, often stoppages with the result that the brickwork more or less cools down. As the cardboard shims have already burnt away, the brickwork subsides and sags at the upper end. Upon rotation joints open up allowing dust or clinker particles to enter, thus preventing the possibility of further expansion.

When the kiln is heated up again, the brickwork expands unevenly. In the worst case this can lead to partial ruptures as a result of the excessive tension. Due to the lack of axial tension, the brickwork then tends to twist on a spiral axis. This is sufficiently well-known in large kiln operations to cause premature wear and tear.

Such disadvantages are avoided with mortar, but as previously stated, mortar lining creates certain problems for large kilns, even though types of mortar have constantly been improved. In operation, mortar adheres well to the bricks, forming a compact brickwork and compensating the expansion well, provided the mortar sealant has been correctly and not too thinly applied. In order to combine the advantage of dry assembly – without the disadvantages caused by the cardboard burning away – with the advantages but not the disadvantages of mortar, Radex has now developed a special metal plate as sealant. This metal plate

has an especially constructed shape and a  $90^\circ$  angle. The larger surface serves as sealant for the bed joint, and the smaller ribbed section covers the head joint.

As can be seen in the diagram, the Radex angled knob plate has a series of depressions along the hot side, which remain stable under conditions of purely mechanical stress. With an increase in temperature, however, they give way just enough so that the necessary expansion is compensated, without allowing too much play. Along the edge facing the narrow side of the brick there are two recesses to be seen. These enable the side of the brick and the side of the plate facing the kiln axis to be recognized immediately, thus permitting a simple and sure check.

On the head joint side, the corrugated depressions in the metal serve to contain both the required expansion and the tangential stress.

As the axial tangential stress can be extremely powerful, a certain reserve has been built in, in which the possibility of deformation has been given greater scope than necessary to accommodate expansion.

It should be pointed out here that the metal plates used are tempered before they are made into angled knob plates, so that they will lie completely flush against the bricks. This is particularly important as a good, well-fitting casing is impossible to achieve with elastic and flexible metal plates, which, furthermore, can easily lead to considerable distortions and loosening, especially if the kiln is rotated when still cold.

The tempered and straightened plates are slightly knobbed on both sides. This gives an additional safety reserve, especially on the bed joint side, whilst on the other hand these dot-shaped deformations have the positive side effect of the bricks not floating on a layer of adhesive, but of this layer being permeated by the rough surface of the plate. The direct contact of the plate with the brick guarantees constant joint strength and even expansion.

Radex angled knob plates open up new possibilities of lining, especially of large kilns. They offer the same advantage of exact accommodation to

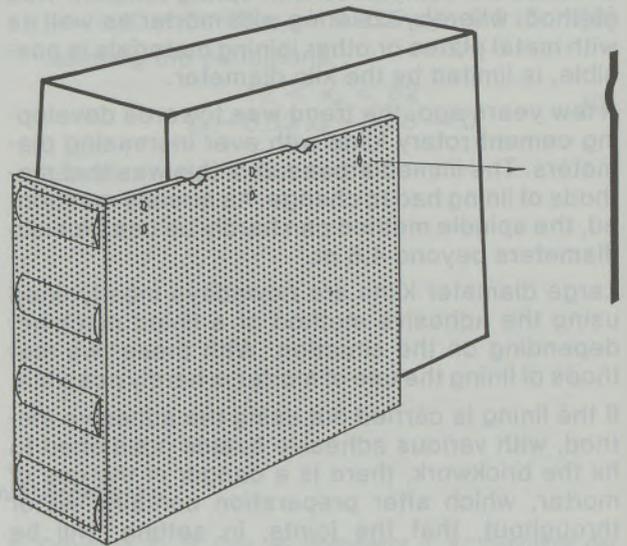
expansion as with mortar lining i.e. only just as much accommodation as necessary is compensated by the joint sealant, the bricks sit firmly in the kiln but still remain elastic.

With an adhesive lining, the problems caused by the danger to the adhesive sections through moisture are eradicated. Machine lining can be carried out safely, cleanly, rapidly and simply. There is no unnecessary loss of time caused by the additional insertion of cardboard or metal plates.

During operation the plates sinter together at the hot end with the bricks on both the bed joint and head joint sides. This provides compact stability with sufficient elasticity – similar to mortar lining. The head joint side sintering also has the positive effect of largely being able to prevent distortions and twistings of the brickwork, has been practically proven in service.

The use of Radex angled knob plate with the corresponding Radex brick qualities for rotating kilns permits a rapid and safe lining and provides optimal results and great disposability of the kiln plant.

We, at Radex, will be pleased to give you information concerning both the Radex range of products and our experience with them.





RAXRAF 651-723  
1985

1985  
4

*gestalt.*

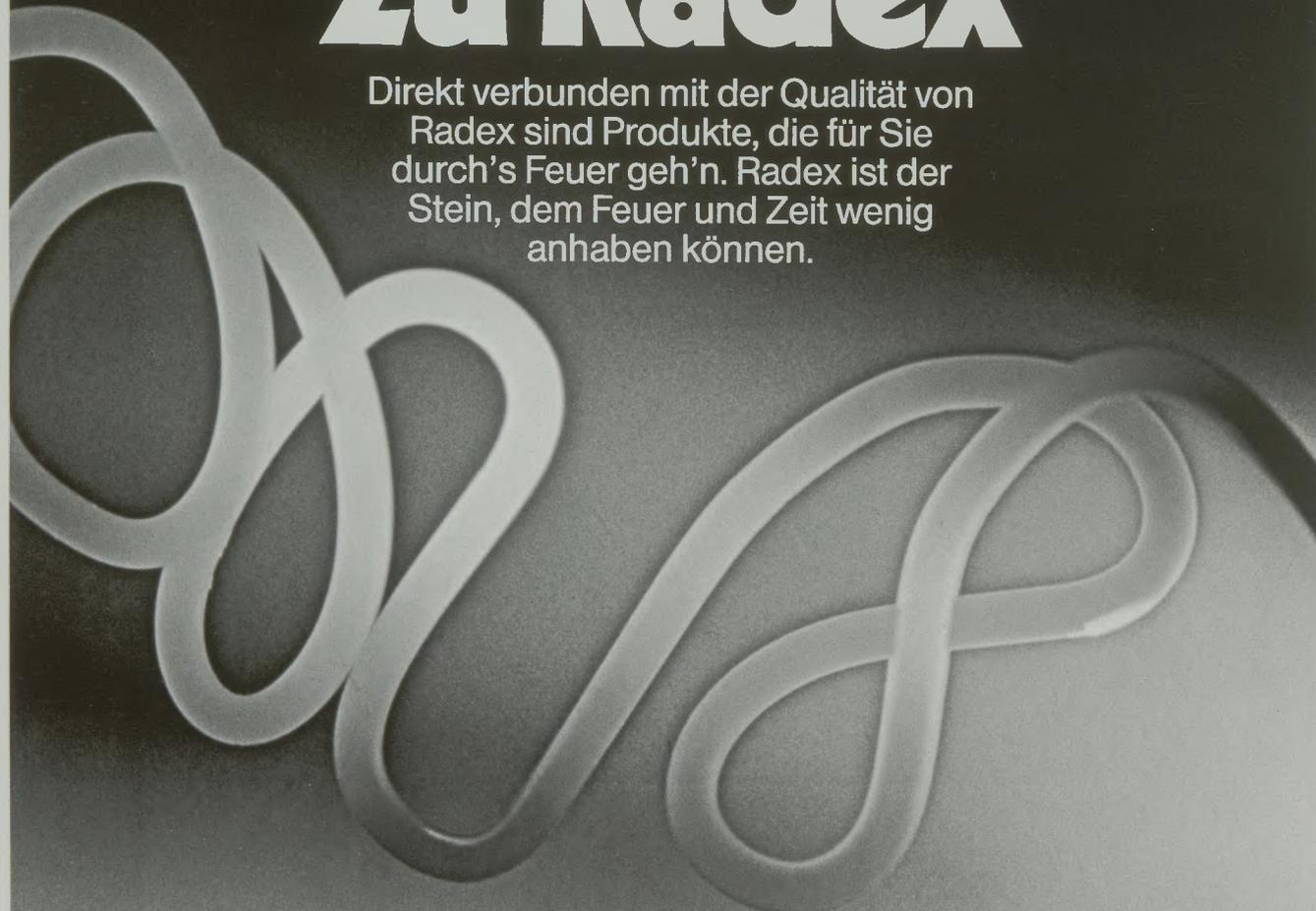
# RUNDSCHAU radex



75  
JAHRE  
**R**  
radex

# Der heiße Draht zu Radex

Direkt verbunden mit der Qualität von Radex sind Produkte, die für Sie durch's Feuer geh'n. Radex ist der Stein, dem Feuer und Zeit wenig anhaben können.



75  
JAHRE

Wo etwas zum Glühen und Schmelzen gebracht wird, wie Eisen und Stahl, Nichteisenmetall und Glas, – oder in der Zement- und Kalkindustrie – hat Radex seinen Platz. Im Glühofen, im Schmelzofen. Überall, wo's heiß hergeht. Von der Projektierung über die Zustellung bis

**R**  
**radex**<sup>®</sup>

zum Anheizen Ihrer Anlage:  
Österreichisch-Amerikanische  
Magnesit AG,  
A-9545 Radenthein, Österreich,  
Tel.: (04246) 2100, Telex: 45655  
Brohltal-Deumag AG,  
D-5401 Urmitz, BRD,  
Tel.: (02630) 89-0  
Telex: 867715-0

**Qualität, die im Feuer besteht**

# radex

## RUNDSCHAU

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1985

Inhalt

Heft 4

Periklas – Ein bemerkenswertes und wesentliches Mineral in der  
Feuerfest-Keramik

Periclase – A Remarkable and Essential Mineral for Refractory Ceramics

*Walter Zednicek, Leoben*

651

Einfluß kontinuierlicher Beschickung von Eisenschwamm auf die  
Leistung des Elektrolichtbogenofens

Impact of continuous charging on productivity of EAF

*Kurt Schermer, Villach*

696

Aufbau und Verarbeitung basischer feuerfester Pflegemassen

Composition and Application of Basic Refractory Maintenance Mixes

*Walter M. Siegl, Radenthein*

706



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.

## Periklas Ein bemerkenswertes und wesentliches Mineral in der Feuerfest-Keramik\*)

Walter Zednicek, Leoben

An Hand einer ausführlichen Literaturzusammenstellung wird der „Werdegang“ des Minerals Periklas = MgO aufgezeigt, von der Namensgebung durch A. Scacchi 1841 bis zur heutigen Veröffentlichungsvielfalt, ausgelöst durch die Bedeutung dieses Minerals für die Feuerfestindustrie. Auf physikalische Prüfdaten und die Ausbildung im Mikrogefüge bis zu Großkristallen der Schmelzmagnesia wird näher eingegangen. Ein Sonderfall von Exhalationsröhrchenbildung unter Redox-Bedingungen durch Periklaskristallisation als „Wandelement“

wird beschrieben. Der Zeitraum zwischen 1852 und 1859 wird als Anfang des Einsatzes basischer feuerfester Sintermagnesiasteine in verschiedenen Industriesparten angezeigt und auf die Obersteiermark als Ausgangspunkt der heute weltweiten Anwendung dieses Produktes wird verwiesen. Das Thema schließt mit Beispielen schon vielfach publizierter Wechselwirkungen von Periklasen mit Fremdphasen und Reaktionsvorgängen bei Betriebseinsatz.

## Periclase A Remarkable and Essential Mineral for Refractory Ceramics\*)

Supplemented by an extensive literature survey the "life" of the mineral periclase = MgO is presented, starting with the naming by A. Scacchi in 1841, until today with its abundance of literature, initiated by its importance for the refractories industry. Physical data and formations of the micro-structure up to large crystals of fused magnesia are discussed. A special case of formation of exhalation tubelets as a "wall element" is described. The period from 1852 until 1859 is seen as the

beginning of the use of basic refractory brick out of dead burned magnesia for various fields of industry, where the area of Upper Styria is pointed out as the initial point for the use of this product now applied all over the world. The conclusion of the theme is listing examples of mutual reactions of periclases and foreign phases and reaction processes of practical use in operation that have already been published before.

### La périclase, un minéral remarquable et important de la céramique réfractaire

A partir d'un examen détaillé de la littérature, on reconstitue l'évolution du minéral périclase = MgO, à partir du nom reçu de A. Scacchi en 1841 jusqu'aux abondantes publications contemporaines résultant de l'importance de ce minéral pour l'industrie des réfractaires. On étudie de plus près les résultats d'essais physiques et la formation de la microstructure jusqu'à l'état de gros cristaux rencontrés dans la magnésie fondue. On décrit un cas particulier de formation de petits tubes d'émanations, dans des conditions oxydoréductrices, par suite de cristallisation de périclase en tant qu'élément

formateur de paroi. La période comprise entre 1852 et 1859 est signalée comme étant le début de l'utilisation de réfractaires basiques de magnésie frittée dans différentes branches de l'industrie, l'Obersteiermark étant le point de départ de l'emploi de ce produit qui s'étend aujourd'hui au monde entier. Le travail se termine par des exemples d'interactions, déjà maintes fois décrites dans des publications, entre les grains de périclase et des phases étrangères, ainsi que de processus de réaction évoluant en cours d'utilisation.

Von den fünf großen Fachgebieten der Gesteinshüttenkunde, die wie in einem Pentagonogramm dargestellt (Abb. 1), in sich eine Reihe von Spezialdisziplinen beinhalten, welche selbst wieder – wie je ein wahllos herausgegriffenes Beispiel aufzeigt – weiter aufgefächert werden, was bei Erfassung aller Bereiche zu einem komplizierten dreidimensionalen Modell führen würde, ist

The field of *Gesteinshüttenkunde*, the science of petrography and minerals processing, is divided into five special fields – as illustrated in a pentagonogram (fig. 1) – which again are subdivided – as illustrated by one random example for each –, and it would require a complicated, three-dimensional model for complete description. One of these fields is attributed to ceramics, subdivided

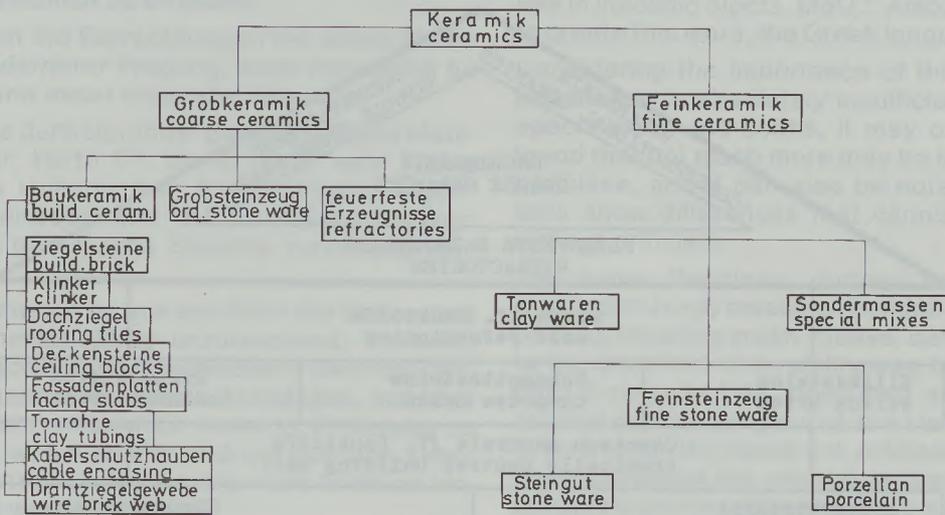
\*) Antrittsvorlesung o. Univ.-Prof. Dr. Walter Zednicek, Institut für Gesteinshüttenkunde und feuerfeste Baustoffe der Montanuniversität Leoben am 6. Februar 1985

\*) Inaugural lecture held by o. Univ.-Prof. Dr. Walter Zednicek, Institut für Gesteinshüttenkunde und feuerfeste Baustoffe of Montanuniversität Leoben, February 6, 1985

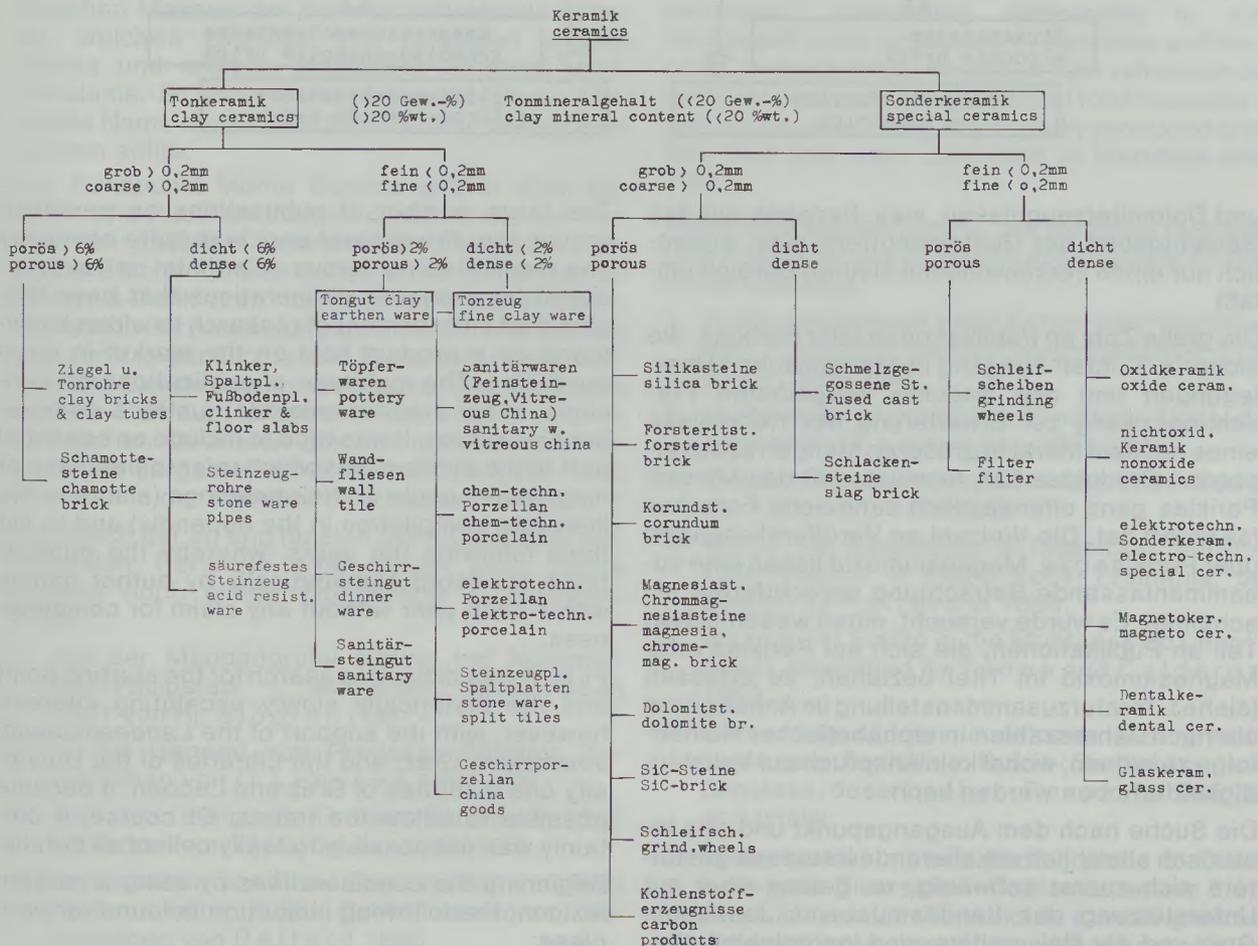




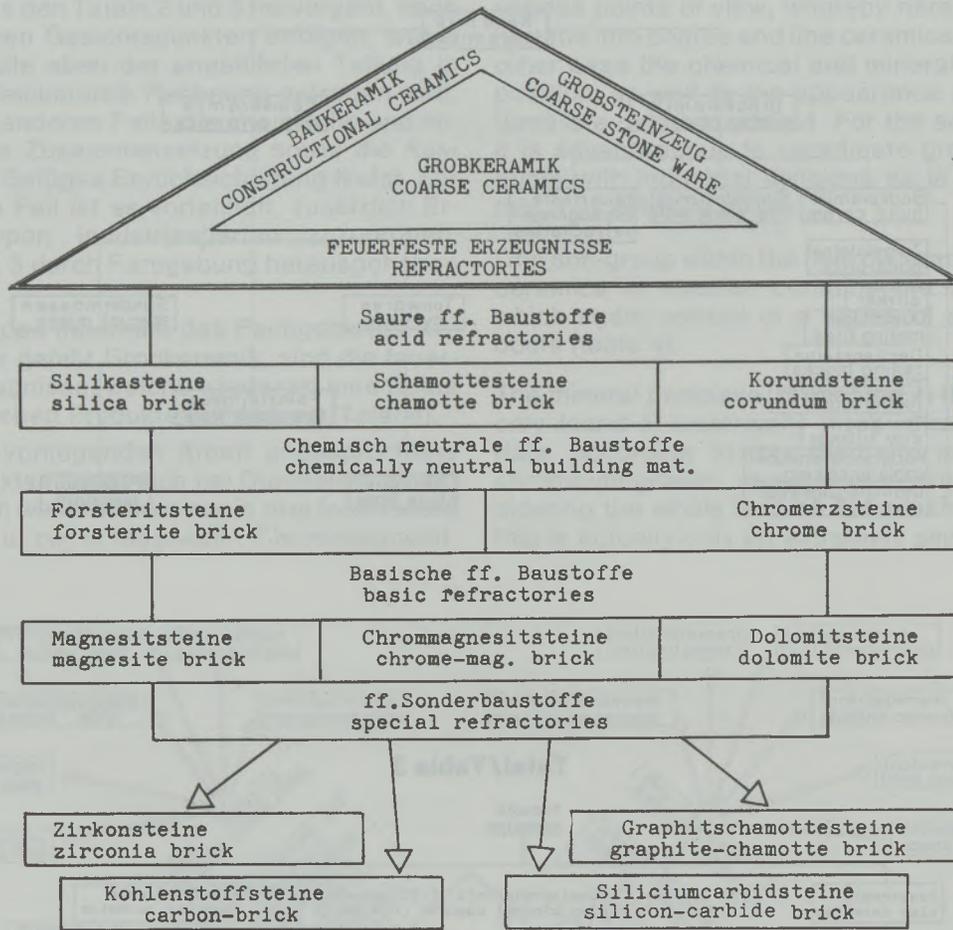
Tafel/Table 2



Tafel/Table 3



Tafel/Table 4



und Dolomiterzeugnissen, was, bezogen auf das Gesamtgebiet der Gesteinshüttenkunde, eigentlich nur einen verschwindend kleinen Bereich umfaßt.

Die große Zahl an Publikationen über Periklas, die sicher z. T. ihren Ausgang in ökonomischen Überlegungen und den dadurch ausgelösten Forschungszwang zur Erweiterung der Kenntnisse eines auf dem Markt in größeren Mengen abzusetzenden Produktes hat, beweist, daß das Mineral Periklas ganz offensichtlich zahlreiche Forscher fasziniert hat. Die Vielzahl an Veröffentlichungen über Periklas bzw. Magnesiumoxid ließen eine zusammenfassende Betrachtung gerechtfertigt erscheinen. Es wurde versucht, einen wesentlichen Teil an Publikationen, die sich auf Periklas oder Magnesiumoxid im Titel beziehen, zu erfassen (siehe Literaturzusammenstellung im Anhang) und sie nach Jahreszahlen in alphabetischer Reihenfolge zu ordnen, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden kann.

Die Suche nach dem Ausgangspunkt und das historisch allmählich eskalierende Interesse gestaltete sich zuerst schwierig, es gelang aber mit Unterstützung des Landesmuseums Joanneum Graz und der Universitäts- und Institutsbibliothek

The large number of publications on periclase proves that the mineral periclase quite obviously has fascinated numerous scientists, certainly induced by economic deliberations that have triggered off enforcement of research to widen knowledge on a product sold on the market in large quantities. The multitude of publications on periclase, resp. magnesiumoxide, justify a comprehensive survey. It was tried to include an essential part of the publications which refer to periclase or magnesium oxide in their headings (also see the literature compilation in the appendix) and to list them following the years, whereby the publications are listed alphabetically by author names within each year without any claim for completeness.

First, it was difficult to search for the starting point and the historically slowly escalating interest, however, with the support of the *Landesmuseum Joanneum, Graz*, and the Libraries of the University and Institutes of Graz and Leoben, it became possible to follow the traces. Of course, it certainly was not possible to really collect all details.

Beginning the considerations by using a modern lexicon, the following indication is found for *periclase*:

ken in Graz und Leoben doch den Spuren zu folgen, wobei es sicherlich nicht möglich war, alle Details tatsächlich zu erfassen.

Beginnt man die Betrachtungen bei einem Handlexikon modernerer Prägung, dann findet sich für Periklas darin meist folgender Hinweis:

„Graues bis dunkelgrünes, glasglänzendes Material; regulär; Härte 5½ bis 6; meist sehr kleine Kristalle in vulkanischen Auswürflingen; MgO.“ Außerdem wird vermerkt, daß zur Bildung des Wortes auf die griechische Sprache zurückgegriffen wurde.

Diese Information ist aus der Sicht der Bedeutung dieses Minerals völlig unzureichend. Versucht man in einschlägigen Handbüchern nachzuschlagen, dann kann man mitunter feststellen, daß über Periklas nicht wesentlich mehr in Erfahrung zu bringen ist, wobei auffällt, daß bei diversen Angaben Differenzen bestehen, die nicht kritiklos hingenommen werden können.

Der Name Periklas, abgeleitet aus dem griechischen ( $\pi\epsilon\rho\iota$  = ringsum und  $\kappa\lambda\acute{\alpha}\epsilon\upsilon$  = brechen, spalten), sicher bezogen auf die ausgezeichnete Spaltbarkeit, wurde von Arcangelo Scacchi (16) gefunden, beschrieben und benannt. Dessen diesbezügliche Originalarbeit aus dem Jahre 1841 ist u. a. im Handbuch der Mineralogie 1915 von C. Hintze zitiert. Scacchi benannte das am Vesuv im weißen und im blättrigen Kalk der kristallinen Massen der Somma auftretende Mineral, welches zuweilen von Kristallen weißen Olivins und erdigen Magnesits begleitet wird, Periclasia. Er ahnte keinesfalls, daß dieser klingende Name dereinst ökonomisch so bedeutsam werden sollte.

Der Fundpunkt Monte Somma wird in allen Büchern und Publikationen an erster Stelle als Vorkommen natürlich auftretenden Periklases genannt. Etliche Autoren haben Untersuchungen an „Somma-Periklasen“ durchgeführt, wobei Unterschiede in der Ausbildungsgröße, im Farbeindruck und auch in der Dichte und Härte aufgezeigt werden. Die Lichtbrechungsbestimmungen wurden in diesem Zeitraum offenbar nicht allzu häufig an natürlichen Mineralen durchgeführt, sondern an künstlich dargestellten Kristallen, die nach 1850 erstmals in der Literatur beschrieben werden.

Bezüglich der an und für sich selten natürlich auftretenden Periklase sind neben dem Monte Somma noch einige Fundpunkte aufzuzeigen, u. zw.:

1. Auf der Mangangrube Kitteln bei Nordmarken/Philipstad – Schweden, beschrieben 1887 von Hj. Sjögren (14).
2. In der Gegend von Predazzo/Südtirol, beschrieben von O. Leneček 1891 (19).
3. Auf den Långbans-Gruben/Schweden, beschrieben von Hj. Sjögren 1895 (25).
4. Im Serpentin von River Don nördlich von Trial Harbour beim Pulpit Rock/Tasmanien, beschrieben von Petherd 1896.

“Gray to dark green, glassy, glossy mineral; regular; hardness 5½ to 6; mostly very small crystals in volcanic ejects, MgO.” Also, it is noted that to create this word, the Greek language was used.

Considering the importance of this mineral, this information is absolutely insufficient. Looking up specialized hand-books, it may occasionally be found that not much more may be found out about periclasite, and it can also be noted that various data show differences that cannot be accepted without criticism.

The name *Periclasite*, derived from the Greek words *peri* ( $\pi\epsilon\rho\iota$ ) meaning roundabout, and *klaien* ( $\kappa\lambda\acute{\alpha}\epsilon\upsilon$ ), meaning crush, cleave, certainly referring to the excellent cleavability was found by Arcangelo Scacchi (16), described and named. His original paper dating out of 1841 is also quoted by C. Hintze in the Handbook of Mineralogy of 1915. Scacchi named the mineral appearing at the Vesuvius mountain within the white and leafy lime of the crystalline masses of the Somma, occasionally accompanied by crystals of white olivine and earthy magnesite, *Periclasia*. He certainly had no idea that this soundful name eventually should obtain so much of economic importance.

The finding place Monte Somma is mentioned in first place in all books and publications as a finding site for naturally appearing periclasite. Some authors have made investigations on “Somma periclasite”, presenting differences in size developed, color appearance, densities and hardness. In those days, obviously light refraction determinations were not conducted too frequently at natural minerals, only at artificially produced crystals that first were described in literature after 1850.

Aside from Monte Somma, the following relatively rare finding places of natural periclases are listed in the following:

1. In the manganese mine Kitteln near Nordmarken/Philipstad, Sweden; described by Hj. Sjögren, 1887 (14).
2. In the area of Predazzo/Southern Tyrol, described by O. Leneček, 1891 (19).
3. In the Långbans-Mines/Sweden, described by Hj. Sjögren, 1895 (25).
4. Within the serpentine of River Don, north of Trial Harbour at Pulpit Rock/Tasmania, described by Petherd in 1896.
5. In Leon “at Sotillo in the Montanas de Leon”/Spain, described by Tenne and Calderon, 1902.
6. Contacting silurian limestones with granitic rocks near Teulada in Sulcis/Sardinia contain periclasite, described by L. Peruzzi, 1905 (32) and finally
7. in the famous mineral finding place of Crestmore near Riverside in California, where it appears in a predazzite, which is a mean-grained, metamorphous limestone with dispersely in-

5. In Leon „zu Sotillo in den Montanas de Leon“ / Spanien, beschrieben von T e n n e und Calderon 1902.
6. Im Kontakt silurischer Kalke mit granitischem Gestein bei Teulada in Sulcis/Sardinien, beschrieben von L. Peruzzi 1905 (32) und schließlich
7. von der berühmten Mineralfundstätte von Crestmore bei Riverside in Kalifornien, wo er in einem Predazzit, der einen mittelkörnigen metamorphen Kalkstein mit verstreut eingelagerten grauen Brucit darstellt, vorkommt und von A. F. Rogers 1929 (55) beschrieben wurde. Rogers weist darauf hin, daß es noch zehn andere Fundpunkte auf der Erde gibt, in der Literatur waren aber, selbst unter Einschluß von Crestmore, nur acht gesicherte Fundpunkte zu eruieren. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß man Pseudomorphosen von Serpentin nach Periklas von der Tilly-Foster-Eisengrube bei Brewster / New York beschrieben hat, worauf z. B. 1891 G. Friedel (21) hinwies.

Die in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen bezüglich Kristallgrößen, Farbe und Ausbildung natürlicher Periklase sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt. Eine Lichtbrechungsbestimmung an natürlichem Periklas findet sich für den Fundpunkt Crestmore in der Arbeit von A. F. Rogers mit dem

serted gray brucite, described by A. F. Rogers in 1929 (55).

Rogers indicates that there are ten more finding places in the world, in the literature, however, – even with inclusion of Crestmore – it was only possible to find eight ascertained finding places. It should, however, not remain unmentioned that pseudomorphoses of serpentine following periclase found in the Tilly-Foster iron-ore mine near Brewster / New York have been described, which has been pointed out by G. Friedel in 1891 (21).

The observations mentioned in literature, regarding crystal size, color and formation of natural periclases are listed in table 5. The light refractive index of natural periclase found at Crestmore is found in the paper by A. F. Rogers with the indication "slightly greater than 1.74", also for the green periclase of Nordmarken by M. Haase, 1927 at  $1.759 \pm 0.002$  (cited in Gmelin "Magnesium" 1937 pag. 37 obvious a misprint); while L. Peruzzi only states "highly refractive".

Artificially made periclase should be included from the very beginning, when setting up a general survey of basic criteria of the mineral periclase, more so, since numerous data have been determined at artificially made products. Following the precise interpretation of the concept, such periclases are not minerals, but "crystalline phases",

Tabelle / Table 5

Kennwerte von natürlichen Periklasen nach verschiedenen Autoren und Fundpunkten  
Data of natural periclases according to various authors and finding places

Jahr Year	Autor Author	Fundpunkt Finding place	Kristallgrößen Crystal sizes	Farbe Colors	Ausbildung External form
1841	A. Scacchi	Mt. Somma		farblos / colorless	
1843	A. Damour	Mt. Somma		dunkelgrün / dark green	regellose Körner, Oktaeder und Würfel irregular grains, octaeders and cubes
1891	O. Lenecek	Mt. Somma	2–8 mm	grünlich-bräunlich-dunkel greenish-brownish-dark	
1891	O. Lenecek	Mt. Somma	1–3 mm	bräunlichgelb brownish-yellow	
1887	Hj. Sjögren	Nordmarken		farblos, durch Manganositeinlagerung colorless, through manganosite-inclusions grassy-green	Körner / grains
1891	O. Lenecek	Predazzo		gelblich / yellowish	eckig begrenzt edgy boundaries
1895	Hj. Sjögren	Langban	3–4 mm	grünlich durch Manganositeinschlüsse greenish through inclusions of manganosite	Körner / grains
1905	L. Peruzzi	Teulada	klein / small	farblos bis hell-graugrün colorless to light grayish-green	Körner und oktaedrische Kristalle grains and octaedric crystals
1929	A. F. Rogers	Crestmore	bis 1 mm / up to 1 mm	blaßgrau / pale gray	Körner, Oktaeder, Dodekaeder grains, octaeders, dodekaeders

Hinweis etwas größer als 1,74, weiters für den grünen Periklas von Nordmarken bei M. Haase 1927 mit  $1,759 \pm 0,002$  (aus Gmelins Handbuch „Magnesium“ 1937, S. 34 – offensichtlich Druck-

since according to the definition minerals are only formed by natural processes.

When studying the vast literature and the data presented there, problems partially result from the

**Tabelle 6**  
Herstellung von synthetischem MgO (Periklas\*)

Jahr	Autor	Darstellungsart	Dichte	Ausbildung	Lichtbrechung ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ )
1754	I. Black	Glühen von $\text{MgCO}_3$	3,036 zit. in C. Doelter (wahrscheinlich Druckfehler)		
1851	L. Ebelmen	Zusammenschmelzen von Kalk mit Magnesiumborat	3,636 zit. in Hintze		
1854	G. A. Daubrée	Einwirken von $\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaO}$ auf Magnesiumchlorid bei hoher Temperatur			
1859	I. B. Dumas	Schmelzen von Magnesiumchlorid			
1861	A. Debray	Schmelzen eines Gemenges von Magnesium- u. Kaliumsulfat			
1861	H. Ste. Claire-Deville	Einwirken von Chlorwasserstoff auf kalzinierte Magnesia bei Rotglut und auch Wasserdampf auf Chlormagnesia		farblose oder grünliche Oktaeder	$1,732 \pm 0,002$
1866	Th. Hiortdahl	Schmelzen von Magnesiumchlorid mit $\text{ZrO}_2$ und $\text{SiO}_2$		große Oktaeder	
1875	A. Cossa	Erhitzen von kristallisiertem Magnesiumsulfat und $\text{NaCl}$ auf sehr hohe Temperaturen			
1881	E. Dupont und Ferrières	Einwirken von Wasserdampf auf Magnesiumchlorid bei Rotglut		farblose Oktaeder	
1890	G. Brügelmann	Erhitzen von Magnesiumhydroxid und Magnesiumnitrat			
1891*	R. Otto und I. H. Kloos	Staßfurter Muffelofen zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor (Erhitzung von Magnesiumchlorid, Bildung von $\text{MgO}$ -Blöcken)	3,555–3,571	Kristalldrüsen, Oktaeder mit 4 mm Kantenlänge	
1892	H. B. von Foullon	Proben aus Staßfurter Muffelofen		auf großen braunen Oktaedern eine zweite Generation farbloser eisenfreier Kriställchen	
1893	A. Mallard	detto	3,50		1,7364
1895	H. Moissan	$\text{Mg}$ -Pulver im elektr. Lichtbogen geschmolzen		Kristalle und kompakte durchsichtige Massen	
1898	A. de Schulten	Langsames Abkühlen einer Schmelze von kaustischem Kali mit etwas Magnesiumoxid	3,566	wasserhelle Oktaeder	
1904*	L. Royer, A. Brun u. Collet	Magnesit von Euböa im Lichtbogenofen geschmolzen		durchsichtig kristallinisch-körnige Massen und Kristalldrüsen mit kleineren würfelförmigen Kriställchen (farblos)	
1906	H. M. Goodwin u. R. D. Mailey	$\text{Mg}$ -Pulver im elektrischen Lichtbogen bei Gegenwart von Kohle	ca. 3,5		
1907	M. Houdard	Abkühlen einer Schmelze von $\text{MgO}$ und viel $\text{MgS}$			
1907*	E. Sommerfeldt	$\text{MgO}$ -Pulver im elektrischen Lichtbogenofen (Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt)		Aggregate von würfelförmigen Spaltungsflächen	1,735 <sub>0</sub>
1908*	F. Cornu	$\text{MgCO}_3$ Schachtofeninterung (Sintermagnesia der Veitscher Magnesitwerke)	3,70 (Stein)	unregelmäßige Körner und Kristalle	

fehler), während bei L. Peruzzi lediglich „sehr stark lichtbrechend“ verzeichnet ist.

Bei der Gesamtbetrachtung der maßgeblichen Kenndaten des Minerals Periklas müssen eigentlich von allem Anfang an die künstlich hergestellten Periklase mit einbezogen werden, zumal sehr viele Daten an synthetisch hergestellten Produkten ermittelt wurden. Solche Periklase sind jedoch

fact that it is not clear in all cases, whether the material investigated indeed is of single-crystal nature. This problem presents itself particularly serious with the material sold on the market under the name periclase, as discussed lateron.

The first synthesis of magnesium oxide – according to the Gmelin Handbook 1937, Magnesium Part B/1 – was accomplished by J. Black (1), who

**Table 6**  
Manufacture of synthetic MgO (periclase\*)

Year	Author	Way of synthesis	Density	Structure	Light refraction ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ )
1754	I. Black	Heating of $\text{MgCO}_3$	3.036 in C. Doelter, probably misprint		
1851	L. Ebelmen	Co-fusion of lime and magnesium borate	3.636 cit. Hintze		
1854	G. A. Daubrée	Reaction of $\text{H}_2\text{O}$ or $\text{CaO}$ with magnesiumchloride at high temp.			
1859	I. B. Dumas	Fusion of magnesium chloride			
1861	A. Debray	Fusion of a mixture of magnesium an potassium sulfate			
1861	H. Ste. Claire-Deville	Reaction of $\text{HCl}$ on calcined magnesia at red-hot heat, and also of water steam on $\text{MgCl}_2$		colorless or green octaeders	$1.732 \pm 0.002$
1866	Th. Hiortdahl	Fusion of magnesiumchloride with $\text{ZrO}_2$ and $\text{SiO}_2$		large octaeders	
1875	A. Cossa	Heating crystallized magnesium sulfate and $\text{NaCl}$ to very high temperatures			
1881	E. Dupont and Ferrières	Reacting water vapor with magnesium chloride at red-hot heat		colorless octaeders	
1890	G. Brügelmann	Heating of magnesiumhydroxide and magnesium nitrate			
1891*	R. Otto and I. H. Kloos	Stassfurt furnace to obtain hydrochloric acid and chlorine (heating of magnesium chloride, formation of $\text{MgO}$ -blocks)	3.555–3.571	cluster of crystals, octaeders with 4 mm length of edges	
1892	H. B. von Foullon	Samples from Stassfurt furnace		on large, brown octaeders second generation of colorless iron-free crystalets	
1893	A. Mallard	detto	3.50		1.7364
1895	H. Moissan	$\text{Mg}$ -powder fused in electric furnace		crystals and compact transparent masses	
1898	A. de Schulten	Slow cooling of a melt of caustic potassium with some magnesium oxide	3.566	water-clear octaeders	
1904*	L. Royer, A. Brun & Collet	Magnesite from Euboea fused in electric arc furnace		transparent crystalline-grainy masses and agglomerations with small, cubic crystalets (colorless)	
1906	H. M. Goodwin & R. D. Mailey	$\text{Mg}$ -powder in electric arc furnace in presence of coal	appr. 3.5		
1907	M. Houdard	Cooling of a melt of $\text{MgO}$ and much $\text{MgS}$			
1907*	E. Sommerfeldt	$\text{MgO}$ -powder in electric arc furnace (Mssrs. Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt)		aggregates of cubic, cleaved planes	1.735.
1908*	F. Cornu	$\text{MgCO}_3$ dead burned in shaft kiln (by Mssrs. Veitscher Magnesitwerke)	3.70 (brick)	irregular grains and crystals	

nach exakter Auslegung der Begriffsbestimmung keine Minerale, sondern „kristalline Phasen“, da nach der Definition Minerale durch Naturvorgänge gebildet werden.

Bei Durchsicht der umfangreichen Literatur und der dabei mitgeteilten Daten ergeben sich teilweise Probleme dadurch, daß nicht in allen Fällen klar zum Ausdruck kommt, ob das untersuchte Material auch tatsächlich Einkristallen entspricht. Dies tritt besonders gravierend bei dem etwas später angeführten, im Handel unter Periklas vertriebenen Material, zutage.

Die erste Darstellung von Magnesiumoxid geht nach Angaben in Gmelins Handbuch 1937 Magnesium Teil B/1 auf J. Black (1) zurück, der nach einer Dissertation im Jahre 1754 das Oxid durch Glühen von  $MgCO_3$  hergestellt hat. Weitere Jahreszahlen, Autoren, Darstellungsarten und Kennwerte, soweit eruiert, finden sich in Tabelle 6, wobei Arbeiten, die im Titel ausdrücklich Periklas ausweisen, mit einem Sternchen (\*) hervorgehoben sind.

Die Tabelle 6 endet absichtlich mit der Arbeit von F. Cornu 1908 (36), da mit dieser Arbeit erstmals der Übergang zur feuerfesten Keramik auf Basis

Tabelle/Table 7

Lichtbrechung (n) G = zit. in Gmelin  
Light refraction (n) G = cited in Gmelin

Jahr Year	Name Author	
1893	A. Mallard	1,7364 ± 0,0001
1907	E. Sommerfeldt	1,735
1909	F. E. Wright	1,734 ± 0,002 (G)
1913	O. Westphal	1,7378
1919	J. B. Ferguson/H. E. Merwin	1,7375 (G)
1921	E. S. Larsen	1,736 (G)
1924	O. Anderson/N. L. Bowen	1,73 (G)
1927	M. Haase	1,732 ± 0,002 (G)
1927	P. Niggli	1,74
1927	H. Rosenbusch	1,7378
1935	J. Strong/R. T. Brice	1,73789
1947	C. Konopicky/F. Trojer	1,7366
1951	A. N. Winchell	1,736
1960	Harders/Kienow	1,736
1963	J. H. Chesters	1,74
1966	Palache/Berman/Frondel	1,735
1967	D'Ans-Lax	1,7366
1967	Ramdohr/Struntz	1,736
1971	W. E. Tröger	1,730—1,739
1974	H. Freund	1,7366
1979	H. J. Rösler	1,735
1983	L. Berry	1,735—1,745

Von 22 erfaßten Werten liegen 13 Werte zwischen 1,736 und 1,737.

Of 22 values listed, there are 13 values between 1.736 and 1.737.

Tabelle/Table 8

Dichtewerte  
Density values

Jahr Year	Name Author	Dichte Density
1841	A. Scacchi	3,75
1843	A. Damour	3,674
1851	L. Ebelmen	3,036 (zit. C. Doelter) (sicher Druckfehler) (misprint) 3,636 (zit. Hintze)
1871	A. Ditte	3,57 (nach Glühen bei 1800°C) (after heating at 1800°C)
1887	H. J. Sjögren	3,90
1891	R. Otto/J. H. Kloos	3,555—3,571
1893	A. Mallard	3,50
1898	A. de Schulten	3,566
1900	J. D. Dana	3,674
1905	Landolt/Börnstein	3,61
1906	H. M. Goodwin/R. D. Mailey	ungefähr 3,5 (appr. 3.5)
1907	M. Houdard	3,579—3,582
1915	C. Hintze	3,7—3,9
1921	W. Gerlach/O. Paul	3,545 (aus Röntgendaten berechnet) (calc. from X-ray data)
1926	C. Doelter/H. Leitmeier	3,7—3,9
1927	E. Broch	3,57 (aus Röntgendaten berechnet) (calc. from X-ray data)
1927	M. Haase	3,579 ± 0,002
1927	P. Niggli	3,64
1927	H. Rosenbusch	3,642—3,674
1929	M. Ponte	3,62 (Untersuchungen mit Elektronenstr.) (electron beam investigation)
1931/ 32	P. W. Bridgman	3,573
1934	W. Biltz	3,577 (aus Röntgendaten berechnet) (calc. from X-ray data)
1935	I. Strong/R. T. Brice	3,55
1936	M. A. Durand	3,5761 ± 0,0005
1947	C. Konopicky/F. Trojer	3,58—3,67
1949	Norton	3,64—3,67
1951	A. N. Winchell	3,56—3,65
1960	Harders/Kienow	3,576
1960	Ullmann	3,58
1963	Chesters	3,583
1966	Palache/Bermann/Frondel	3,58
1967	Ramdohr/Struntz	3,7—3,9
1967	D'Ans-Lax	3,576
1967	H. v. Philipsborn	3,56
1971	W. E. Tröger	ca. 3,56
1974	H. Freund	2,579 (sicher ein bedauerlicher Druckfehler) (certainly a misprint)
1979	H. J. Rösler	3,56
1981	H. Schröcke/K. L. Weiner	3,7—3,9
1983	L. Berry	3,58

Von 36 Angaben liegen 17 Angaben zwischen 3,57 und 3,58.  
Of 36 values, 17 values are between 3.57 and 3.58.

Periklas dokumentiert wird. Bevor auf diese spezielle Richtung näher eingegangen wird, seien einige wesentliche physikalische Daten und deren Schwankungsbreite in bezug auf die Angaben in der Literatur aufgezeigt (zusammengefaßt in den Tabellen 7–10).

Während man sich in der Literatur generell einig war, daß Periklas isotrop ist und nur wenige Autoren auf anomale Doppelbrechung bzw. Spannungsdoppelbrechung hinwiesen, konnte für die Lichtbrechung die Übereinstimmung nicht mehr ganz so klar abgeleitet werden (Tabelle 7). Immerhin verweisen sehr viele Autoren auf 1,73, von 22 erfaßten Angaben liegen aber lediglich 13 zwischen 1,736 und 1,737 für ein  $\lambda$  von 589. Es wird darauf verwiesen, daß mit steigender Temperatur eine Zunahme der Lichtbrechung nachzuweisen

following a thesis in 1754 produced the oxide by heating  $MgCO_3$  to elevated temperatures. More dates, authors, methods to synthesize, and data that could be found are listed in table 6; papers mentioning periclase directly in the heading are marked with an asterisk (\*).

Table 6 intentionally ends with the publication F. Cornu 1908 (36), since with this paper a transition to refractory ceramics based on periclase is documented. Before discussing the special field in detail, some essential physical data and their span of variation with regard to literature are presented (listed in tables 7–10).

While there was unanimity in literature that periclase is isotropic and there were only few authors indicating an anomalous double refraction, or tension double-refraction respectively, the accord among authors with regard to light refraction could not be derived (table 7). However, many authors indicate 1.73 – of 22 citations there are only 13 between 1.736 and 1.737 for a  $\lambda$  of 589. It is remarked that with increasing temperature an increase of the light refraction can be proven, as also the inclusion of metal oxides in the lattice, especially FeO, brings about an increase of the light refraction.

Tabelle/Table 9

Härte  
Hardness

Jahr Year	Name Author	Härte Hardness
1881	R. Otto/J. H. Kloos	zwischen Feldspat und Quarz (between field-spar and quartz)
1900	Dana	6
1906	H. M. Goodwin/R. D. Mailey	5 etwa gleich Apatit (appr. the same as apatite)
1909	Shephard/Rankin/Wright	wahrscheinl. etwas größer 6 (probably slightly higher than 6)
1914	O. Anderson/N. L. Bowen	5 etwa gleich Apatit (appr. the same as apatite)
1915	C. Hintze	nahezu 6 (nearly)
1926	C. Doelter/H. Leitmeier	nahezu 6 (nearly)
1926	V. M. Goldschmidt	gleich 6,5 (same as)
1927	P. Niggli	5,5–6
1935	J. Strong/R. T. Brice	näher Quarz (near quartz)
1947	C. Konopicky/F. Trojer	5,3–6
1949	F. H. Norton	5,5–6
1950	H. G. F. Winkler	6
1951	A. N. Winchell	5,5–6
1967	H. v. Philipsborn	6
1967	Ramdohr/Struntz	6
1971	W. E. Tröger	5,5
1974	H. Freund	6,5
1979	H. J. Rösler	5,5
1981	H. Schröcke/K. L. Weiner	6
1983	L. Berry	5,5

Von 20 erfaßten Werten liegen 11 Werte um 6.  
Of 20 values listed, 11 values are around 6.

Tabelle/Table 10

Schmelzpunkt  
Fusion point

Jahr Year	Name Author	Schmelzpunkt F.P.
1910	O. Ruff	oberhalb/above 2580°C
1913	C. W. Kanolt	2800°C ± 13°C
1926	C. Doelter/L. Leitmeier	1900°C
1927	staatl. Porz. Manuf. Berlin	2500°C
1936	M. A. Durand	2850°C (ber.)
1936	K. K. Kelley	2915°C
1947	C. Konopicky/F. Trojer	2800°C
1949	F. H. Norton	2800°C
1950	H. G. F. Winkler	2642°C
1951	A. N. Winchell	2800°C
1955	H. Insley/D. v. Frechette	2800°C
1960	Ullmann	2800°C
1961	Nally/Peters/Ribbe	2825°C
1963	J. H. Chesters	2800°C
1967	Rahmdohr/Struntz	2800°C
1967	D'Ans-Lax	2802°C
1974	H. Freund	2825°C
1981	H. Schröcke/K. L. Weiner	2800°C
1984	Plibrico Jap. Comp.	2820°C

Von 19 erfaßten Werten liegen 13 Werte zwischen 2800°C und 2850°C.

Of 19 values listed, 13 values are between 2800°C and 2850°C.

ist, wie auch die Aufnahme von Metalloxiden im Gitter insbesondere FeO eine Steigerung der Lichtbrechung mit sich bringt.

Die angeführte Farbenskala reicht von farblos über weiß, grau, grünlich bis gelb und bräunlich-gelb, wobei Glasglanz und durchsichtig bis durchscheinend angegeben wird.

Die Werte für die Dichte schwanken etwas stärker (Tabelle 8), von 36 publizierten Werten liegen 17 – also fast 50% – zwischen 3,57 und 3,58. Als negativ zu verzeichnen ist die Tatsache, daß in zwei namhaften Nachschlagwerken wie C. Doelter und H. Freund ganz offensichtlich Druckfehler vorliegen.

Vorherrschend ist die Angabe kubisch, wobei bevorzugt Oktaederbildung, aber auch Würfelentwicklung aufgezeigt wird. Faden-, nadel- und stabförmige Gebilde werden ebenfalls beschrieben.

Zwillingskristalle nach dem Spinellgesetz wurden angeführt. Bezüglich der Spaltbarkeit wird auf die vollkommene Spaltung nach dem Würfel (100) verwiesen. Bei der Härte überwiegt die Auffassung, daß diese um 6 nach Mohs beträgt (siehe Tabelle 9).

Seit 1919 ist bekannt, daß der Periklas kubisch flächenzentriert ist und die Struktur dem Steinsalzgitter NaCl gleichgesetzt werden kann. Seit 1897 weiß man, daß reiner Periklas ein Nichtleiter der Elektrizität ist.

Die Schmelzpunktbestimmung hat offensichtlich wieder etwas mehr Verwirrung angestiftet (Tabelle 10), es liegen aber immerhin 13 Angaben von 19 erfaßten zwischen 2800 und 2850 °C. Die Angabe in C. Doelters Handbuch läßt vermuten, daß bei der Bestimmung von künstlichem Periklas kein Einzelkristall zur Verfügung stand.

Soweit eine Zusammenstellung wichtiger Kenndaten ohne Anspruch auf Vollständigkeit aller bisher bekanntgegebenen Werte.

Wie vorhin erwähnt, ist mit der Arbeit F. Cornu / Leoben (36) die Kenntnis der Verwendung von Periklas in der Feuerfest-Keramik gegeben. Selbst in der russischen Literatur – z. B. im Buch Technische Petrographie von Beljankin / Lapin / Ivanov 1960 – wird auf diese Arbeit verwiesen, aber in einem Atemzug festgehalten, daß eine genaue Beschreibung 1936 durch N. S. Manuilowa erfolgte.

Felix Cornu, Privatdozent und Adjunkt an der Lehrkanzel für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Montanistischen Hochschule in Leoben, hat sich der Mühe unterzogen, einige von der Aktiengesellschaft der Veitscher Magnesitwerke dargestellte Magnesitprodukte einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen und stellte fest, daß den Hauptanteil an der mineralogischen Zusammensetzung der Magnesitziegel Periklas einnimmt. Er – dem J. G. Haditsch (657) in den Berg- und Hüttenmännischen Monatsheften 1980 Blätter des Gedenkens widmete – begründet

The color scale mentioned reaches from colorless to white, grey, greenish to yellow and brownish-yellow, whereby glassy gloss and transparency to translucence are mentioned.

The values of density vary more (table 8), of 36 values published 17 – almost 50% – are between 3.57 and 3.58; a quite negative fact is found in two important handbooks, those of C. Doelter and H. Freund: there appear obvious misprints.

The prevailing mineralogic characteristic is cubic, preferably formation of octaeders, but also cubes. Stringlike, needles or stick formations are also described.

Twin crystals according to the spinel law were registered. Regarding cleavability it is referred to the perfect cleaving according to the cube (100). With regard to the hardness, the opinion prevails that it is around 6 according to Mohs (see table 9).

Since 1919 it is known that periclase is cubic face-centered and the structure may be seen equal to rock salt NaCl. Since 1897 it is known that periclase is nonconducting electricity.

The determination of the point of fusion has again caused some confusion (table 10), there are, however, some 13 citations of 19 listed ones between 2800 and 2850 Centigrade. The quotation in C. Doelter's handbook permits the assumption that when the artificial periclase was examined, no single-crystal was available.

This compilation of important analytical data does not claim completeness of all values published to-date.

As mentioned above, with the paper by F. Cornu / Leoben (36), the knowledge of the use of periclase for refractories ceramics first was published. Even in the Russian literature – e.g. in the book Technical Petrography by Beljankin / Lapin / Ivanov 1960 – this paper is referred to, but it is stated at the same time, that a precise description followed in 1936 by N. S. Manuilowa.

Felix Cornu, private lecturer and Adjunkt at the Chair for mineralogy and deposits at the Mining University of Leoben has taken the effort to investigate several magnesite products made by Veitscher Magnesitwerke under the microscope and found that the majoring part of the mineralogical composition is represented by periclase. J. G. Haditsch (657) published a paper honoring this author in *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* in 1980. Cornu based his statement on several typical features, such as confinement of octaeders, isotropy, high refractive ratio – i.e. 1.73, colorless, hardness at 6 etc. Regarding light refraction, Cornu excuses himself, noting: "Unfortunately I was unable to conduct a more precise determination, because here at Leoben I do not command the necessary means." Cornu for the first time shows that the main component of refractory bricks made from magnesia is periclase. It could not be exactly determined, at what time

seine Aussage aufgrund einiger markanter Merkmale wie Oktaederbegrenzung, Isotropie, hoher Brechungsquotient, u. zw. 1,73, Farblosigkeit, Härte bei 6 usw. Bezüglich der Lichtbrechungsbestimmung entschuldigt sich Cornu mit dem Hinweis: „Eine genauere Bestimmung konnte ich leider nicht durchführen, da mir entsprechende Hilfsmittel hier in Leoben nicht zur Verfügung stehen.“ Von Cornu wird erstmals aufgezeigt, daß in feuerfesten Steinen aus Magnesia Periklas die Hauptkomponente ist. Wann Magnesiasteine erstmals zum Industrieinsatz kamen, war nicht exakt herauszufinden. Carl Bischof erwähnt in seinem Buch „Die feuerfesten Thone“ 1895, dem ein Kapitel feuerfeste Steine aus Magnesia, aus Dolomit sowie Chromit gewidmet ist, daß man zu diesem Zeitpunkt wohl fast nur steirischen Magnesit aus dem Veitschtal als Rohmaterial für die Steine verwendet, jedoch habe man „vor mehr als 10 Jahren“ zur Herstellung von Magnesiasteinen in Brieg/Schlesien – nach Haupt 1881 der ersten größeren Fabrik von Magnesiaziegeln (publiziert in der Töpfer- und Zieglerzeitung) – den Frankensteiner dichten Magnesit verwendet. Dies würde etwa mit der ersten Sintermagnesiaerzeugung bei Veitsch zusammenfallen, die nach der Betriebsgründung der Veitscher Magnesitwerke AG durch die Firma Carl Spaeter 1881 einsetzte. Zu diesem Zeitpunkt war aber technisch offensichtlich schon der Rohmagnesit von Euböa bekannt, da Bischof darauf verweist, daß für Sintermagnesiaerzeugung „dem weniger kristallinen Material der Veitsch der Vorzug vor dem magnesiareicheren griechischen Magnesit gegeben wird“.

Inwieweit der Hinweis von W. S. Treffner 1964 (243) stimmt, daß Magnesia als feuerfestes Material erstmals um 1855 in Österreich verwendet wurde, war nicht eindeutig klärbar. Nach Vorlesungsunterlagen von F. Czédik-Eysenberg (647) soll schon zu Lebzeiten von Erzherzog Johann (\* 1782, † 1859) weißer Rohmagnesit von Kraubath als ungebrannter Bruchstein zur Auskleidung der Vordernberger Hochöfen verwendet worden sein. In einem Sitzungsbericht der k. k. geologischen Reichsanstalt zu Wien 1852 erschien eine Mitteilung von F. Foetterle (649) über Magnesitfunde im Zusammenhang mit dem Bau der Semmeringbahn, in welcher festgehalten ist, daß es vielleicht auch eine chemisch-technische Anwendung hierfür geben könnte. Diese Aussage belegt, daß 1852 die Verwendung des Magnesites als feuerfester Baustoff noch unbekannt war, sodaß man den ersten Einsatz von Magnesit als feuerfestes Material in den von W. S. Treffner angegebenen Zeitraum zwischen 1852 und 1859 einordnen kann. Nach einer mündlichen Mitteilung von A. Pontoni (648) wurde Magnesit von Kraubath 1860 in Donawitz erprobt und 1863 in den Vordernberger Hochöfen eingesetzt. Nach G. Aubeil (650) ist Magnesit der Millstätter Alpe in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts im Sprungischen Hochofen in Radenthein verwendet worden, was nach Einstellung des Betriebes

magnesia bricks first were used in industry. In his book "Die feuerfesten Thone" (Refractory Clays) 1895 containing a chapter on refractory bricks out of magnesia, dolomite, and chromite, Carl Bischof mentions that at this time almost only Styrian magnesite originating in the Veitsch valley is used as a raw material for those brick, however, it is said that "more than ten years ago" Frankenstein dense magnesite had been used for making magnesia brick in Brieg/Silesia, according to Haupt 1881 (published in *Töpfer- und Zieglerzeitung*). This somehow coincides with the first manufacture of dead burned magnesia at Veitsch, which started after the foundation of *Veitscher Magnesitwerke Actiengesellschaft* by Mssrs. Carl Spaeter in 1881. At this time, obviously, crude magnesite from Euboea/Greece was known for technical purposes, since Bischof notes that for producing dead burned magnesia "the less crystalline material from Veitsch is preferred to the Greek magnesite higher in magnesia".

It could not clearly be found out, how far it really is true that – according to an indication by W. S. Treffner in 1964 (243) – magnesia as a refractory had been used in Austria about 1855. According to lectures held by F. Czédik-Eysenberg (647) it is said that white crude magnesite from Kraubath had been used as unfired rock to line the blast furnaces at Vordernberg during the life-time of Archduke Johann (1782–1859). In a session protocol of the k. k. Geologischen Reichsanstalt in Vienna in 1852, there appeared a notice by F. Foetterle (649) on findings of magnesite in connection with the Semmering railway being built then, in which it is stated that there should be some chemical-technical use for that mineral. The statement proves, that in 1852 the use of magnesite as a refractory material still was unknown, so that it is possible to coordinate the first use of magnesite as a refractory with the period of 1852 to 1859 as indicated by W. S. Treffner. According to a personal information from A. Pontoni (648), Kraubath magnesite was tested in Donawitz in 1860 and used in the blast furnaces of Vordernberg 1863. According to G. Aubeil (650) magnesite from the Millstatt Alp had been used in the Sprung blast furnace in Radenthein during the sixties of last century, a fact that had been forgotten when these operations were closed; only 1908 *Österreichisch-Amerikanische Magnesit G.m.b.H.* was founded. The Styrian magnesite from the Veitsch valley mentioned by C. Bischof had been found by C. Später and his mining experts in 1881 as cited by F. Walter (651).

The world-wide victorious march of the Styrian dead burned magnesia soon found free way. 1882 already 9000 mt of dead-burned magnesia – i.e. periclase – including 600 mt of magnesia brick were shipped according to Bischof, whereby as customer countries Germany, France, Austria and North America are listed. According to the previously cited paper by W. S. Treffner, Styrian re-

in Vergessenheit geriet, und erst 1908 kam es zur Gründung der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit G.m.b.H. Der von C. Bischof zitierte steirische Magnesit aus dem Veitschtal ist nach einer Arbeit von F. Walter (651) 1881 von C. Später und seinen bergmännischen Fachleuten gefunden worden.

Dem weltweiten Siegeszug der steirischen Sintermagnesia war relativ bald freie Bahn gegeben. 1882 wurden nach Bischof schon 9000 t Sintermagnesia – also vorwiegend Periklas –, darunter 600 t Magnesiasteine, zum Versand gebracht, wobei als Verbrauchsländer Deutschland, Frankreich, Österreich und Nordamerika angeführt werden. Nach der vorhin zitierten Arbeit von W. S. Treffner wären feuerfeste steirische Magnesitsteine erstmals 1885 in die USA importiert worden.

1907 – also ein Jahr bevor F. Cornu auf Periklas in Magnesiasteinen verwies – wurden von Veitsch nach einem Werbeprospekt, wahrscheinlich aus dem Jahre 1908, bereits etwas über 100.000 t an Magnesiterzeugnissen abgesetzt.

Mit dem Jahr 1908 verbindet sich der Terminus bzw. das Mineral Periklas als Begriff mit der basischen Feuerfest-Keramik und ein bisher eher selten anzutreffendes Mineral erlangt damit enorme Bedeutung. Man beginnt sich mit dem Magnesiumoxid auseinanderzusetzen, es gewinnt zunehmend an Interesse und, wie aus den Titeln der Veröffentlichungen der folgenden Jahre hervorgeht, wird das Mineral Periklas und schließlich das damit hergestellte Material immer eingehender untersucht und das Verhalten, der Aufbau, die Wechselwirkung zu anderen Substanzen und Stoffen usw. überprüft, wodurch Mosaiksteinchen zu Mosaiksteinchen gelegt wird, um allmählich gleich einem Puzzlespiel ein Gesamtbild zu erarbeiten. Die zahlenmäßig umfangreichste Publikationsära – und dies geht aus der Literaturübersicht recht gut hervor – lag erst nach 1945 mit Schwerpunkt in den Jahren zwischen 1960 und

factory magnesite bricks should have been imported into the US for the first time in 1885.

1907 – a year earlier than F. Cornu referred to the periclase in magnesia brick – already over 100.000 mt of magnesite products were sold, according to a sales prospectus from Veitsch, presumably published in 1908.

Starting with the year 1908 the term, resp. the mineral periclase is attributed as a meaning with basic refractory ceramics, and a mineral rather rare until this time reaches enormous importance. Magnesiumoxide research begins, it becomes increasingly interesting, as can be seen from the headings of the publications of the following years the mineral periclase and the final product made thereof is increasingly investigated, behavior, structure, mutual reactions with other substances

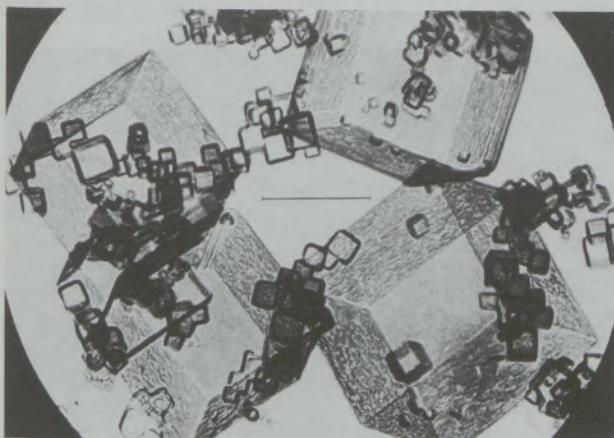


Abb. / Fig. 2  
Kohlenstoffhüllen von MgO-Kristallen  
Carbon wrappings of MgO-crystals



Abb. / Fig. 3  
Dichtes Periklasgefüge fremdstoffarmer Sintermagnesia  
Dense periclase structure of dead burned magnesia low in impurities

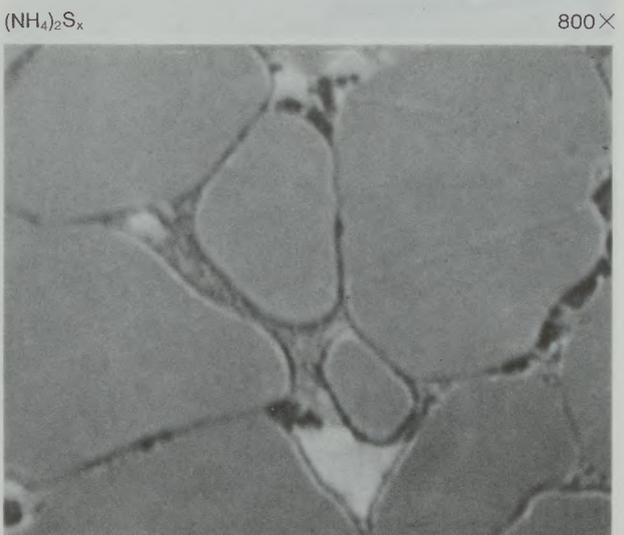


Abb. / Fig. 4  $(NH_4)_2S_x$   
Dikalziumferrit  
zwickelfüllend zwischen den Periklasen  
Dicalciumferrite intertwined between the periclases

1976, u. zw. im wesentlichen auf dem Gebiet Feuerfest, jenem Bereich, welcher für zahlreiche Industriesparten, insbesondere die Stahl-, Nicht-eisenmetall-, Zement- und Glasindustrie so bedeutsam ist.

Betrachtet man ab 1908 nicht mehr primär Publikationen über natürlichen Periklas, sondern das an Bedeutung rasch zunehmende synthetische Produkt, dann sieht man, daß der Einzelperiklas wesentlich weniger im Vordergrund des Interesses steht, sondern vielmehr die Auseinandersetzung mit dem polykristallinen Material, welches aus zahlreichen Einzelperiklasen aufgebaut ist. Zudem gab der Name Periklas einen wohlklingenden Verkaufsterminus ab, und gerade in der englischen und russischen Literatur wurde der Ausdruck Periklas bevorzugt angewandt, wie Periklas-Keramik, Periklas-Spinellidsteine, commercial periclase products, periclase refractories etc.

are studied, tessera is added to tessera to slowly reach a complete picture just like a puzzle. The period with the highest number of publications – well presented in the literature survey – only came after 1945, concentrating on the years from 1960 until 1976; main emphasis was on the field of refractories in those fields of industry, such as steel, nonferrous metals, cement, and glass.

Following the time after 1908, publications concentrated primarily not on natural periclase, but on the synthetic product quickly gaining in importance, and it can be seen that the single-periclase is considerably less in the foreground of the interest, than the discussion of the polycrystalline material, composed out of numerous single-periclases. Additionally, the name "periclase" yielded a sounding sales name and particularly in the English and Russian literature the term "periclase" was preferably used, such as in periclase

**ROHSTOFFAUSGANGSBASIS / CRUDE MATERIAL BASIS**

160X

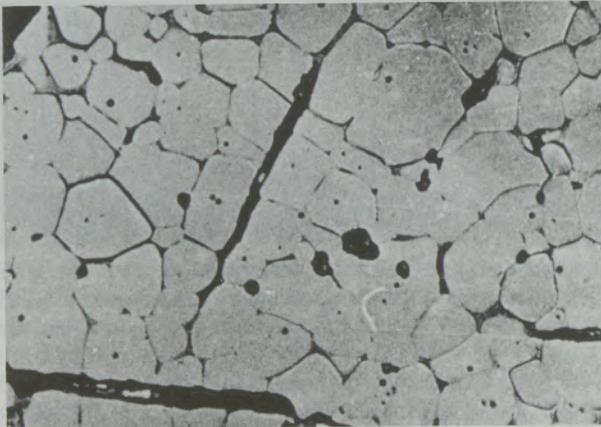


Abb. / Fig. 5a  
kristallin / crystalline

22154

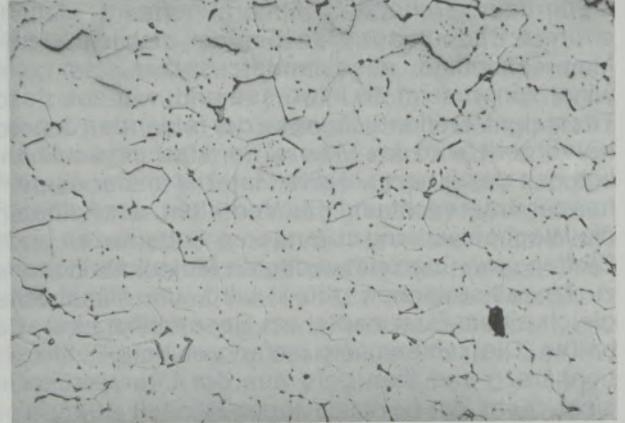


Abb. / Fig. 5b  
kryptokristallin / cryptocrystalline

24575

160X

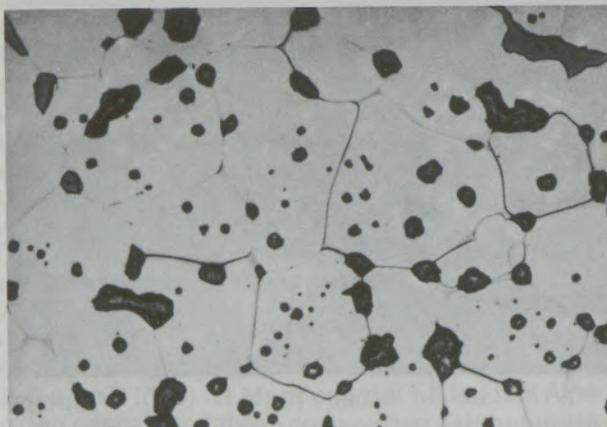


Abb. / Fig. 5c  
Seewasser / seawater

160X

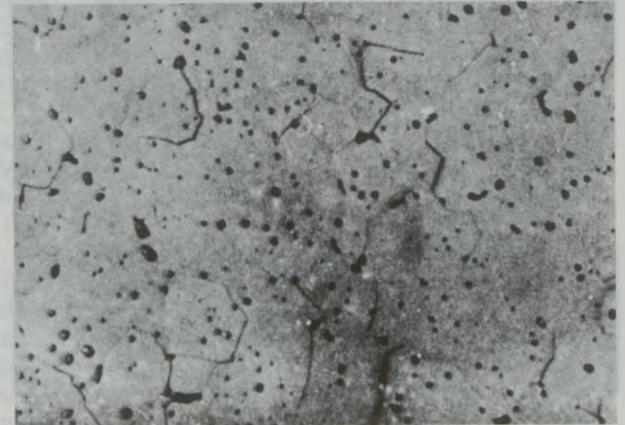


Abb. / Fig. 5d  
Dead Sea / Dead sea

Die Ausbildung des kubischen Minerals, dessen würfelige Form in eindrucksvollen elektronenmikroskopischen Bildern u. a. von F. Grasenik (652) in der Radex-Rundschau 1956 aufgezeigt wurde (Abb. 2), ist in der Sintermagnesia – so die heute gültige Produktbezeichnung – bevorzugt von rundlicher Entwicklung und die Einzelkristalle stoßen bei entsprechendem Reinheitsgrad aneinander (Abb. 3) oder es bilden sich bei erhöhten Gehalten an Fremdphasen wie Kieselsäure, Kalk und Eisen neue Verbindungen, die die Periklase umgeben (Abb. 4).

Da dieses Mineral aufgrund seiner besonderen Eigenschaften und seines außergewöhnlich ho-

ceramics, periclase-spinellide-brick, commercial periclase products, periclase refractories, etc.

The structure of the cubic mineral, whose cube-like shape has been presented in impressive electron-microscopic photomicrographs by F. Grasenik (652) in *Radex-Rundschau* 1956 and others, is in dead burned magnesia – which is the technical product name today – of preferably rounded development and the single-crystals about each other, provided the degree of purity reaches a certain level (fig. 3). With increased contents of foreign phases such as silica, lime and iron, compounds are formed that surround the periclases (fig. 4).

10596

180X

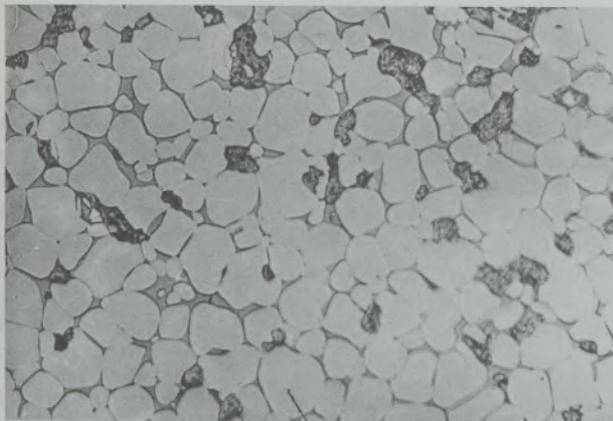


Abb. / Fig. 6a  
(Schwererübetrennung-HMS)  
(heavy media separation)

13914

180X

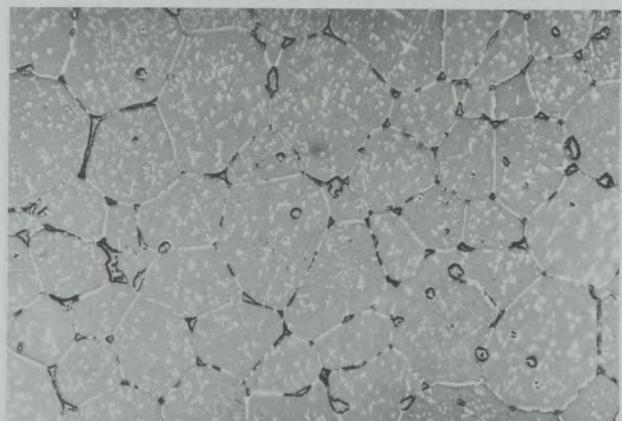


Abb. / Fig. 6b  
(Periklase mit MF-Entmischungen)  
(periclases with MF-exsolutions)

Rotierofen-Sintermagnesia aus eisenreichem stückigem kristallinem Rohmagnesit  
Rotary-kiln fired, dead-burned magnesia out of high-iron, lumpy, crystalline crude magnesite

13131

180X

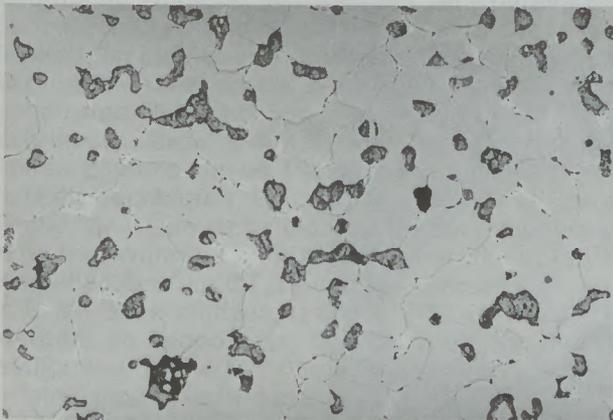


Abb. / Fig. 6c  
Rotierofen-Sintermagnesia aus eisenreichem stückigem kristallinem Rohmagnesit (flotativ aufbereitet)  
Rotary-kiln fired, dead-burned magnesia out of high-iron, lumpy crude magnesite (beneficiated by flotation)

10063

180X



Abb. / Fig. 6d  
Schachtofen-Sintermagnesia aus eisenreichem stückigem kristallinem Rohmagnesit (Schwachbrand)  
Shaft-kiln fired, dead burned magnesia out of high-iron, lumpy, crystalline crude magnesite (low-fired)

15266

180X

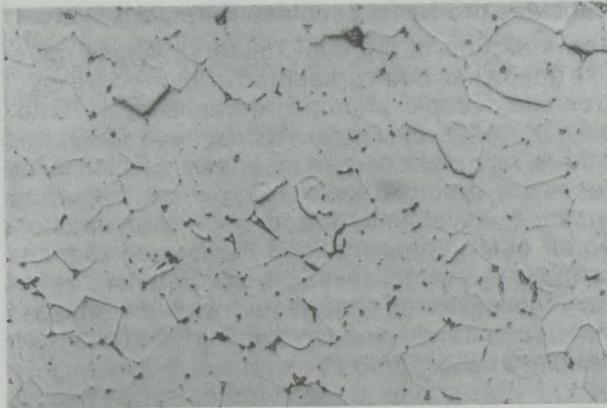


Abb. / Fig. 6e

Rotierofen-Sintermagnesia aus kryptokristallinem Rohmagnesit (Fe-arm)

Rotary-kiln fired, dead-burned magnesia out of crypto-crystalline crude magnesite (low-iron)

15432

180X

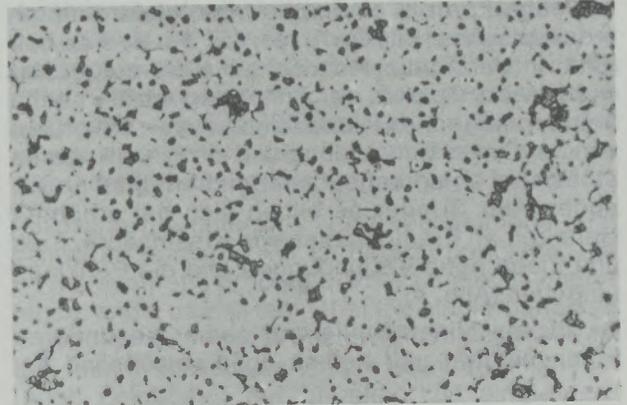


Abb. / Fig. 6f

Rotierofen-Sintermagnesia synthetisch aus Seewasser (Fe-arm)

Rotary-kiln fired, dead-burned magnesia, synthetic, out of sea-water (low-iron)

14271

180X

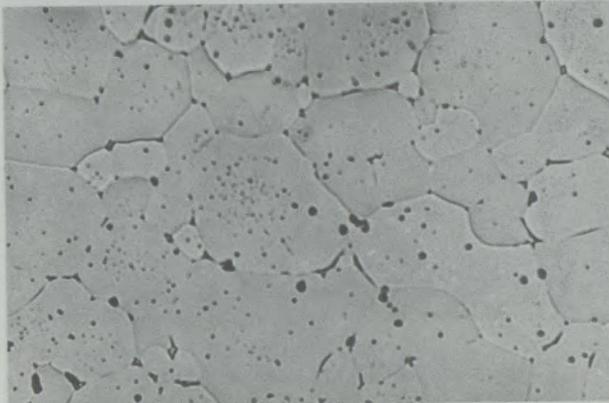


Abb. / Fig. 6g

Rotierofen-Sintermagnesia mit Sauerstoffzusatz gebrannt (Periklase ~200 µm)

Rotary-kiln fired, dead burned magnesia, fired with addition of oxygen (periclases appr. 200 microns)

12742

180X

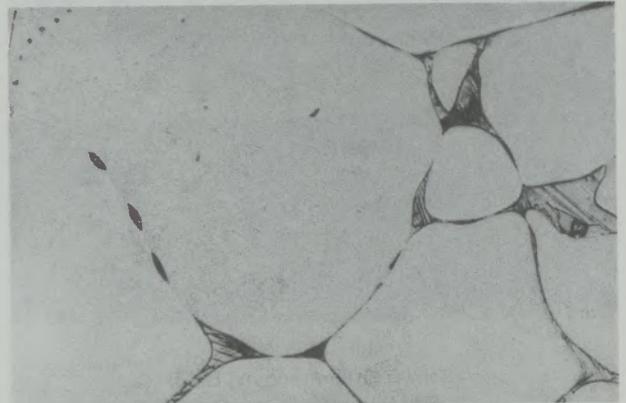


Abb. / Fig. 6i

Schmelzmagnesia (große Periklaskristalle >400 µm)

Fused magnesia (large periclase crystals, >400 microns)

16249

180X



Abb. / Fig. 6h

Rotierofen-Spezialsinter aus eisenreichem kristallinem Rohmagnesit (flotiert) und Chromerz („Simultansinter“)

Rotary-kiln fired, special dead-burned magnesia out of high-iron, crystalline crude magnesite (beneficiated by flotation) and chrome ore (SIMULTAN®-sinter)



Abb. / Fig. 7

Würfelige, teils skelettartige Periklase auf Schmelzblockoberflächen

Cube type, partly skeleton-type periclases found on surfaces of fused blocks

hen Schmelzpunktes für hochfeuerfeste Baustoffe prädestiniert war und außerdem der Rohstoff zur Herstellung von Sintermagnesia in ausreichender Menge zur Verfügung stand, kam es dazu, daß man sich mit dieser kristallinen Phase, also dem synthetisch hergestellten Periklas, ausführlich auseinandersetzte und heute – zumindest in Fachkreisen – darüber mehr bekannt ist, als über manches andere Mineral.

Die technische Herstellung von Periklas aus verschiedenen Ausgangsstoffen (Abb. 5a–d), wie Rohmagnesit kristalliner oder kryptokristalliner Ausbildung, Seewasser, Salzsolen etc., ist in zunehmendem Maße perfektioniert worden. Das Ausgangsmaterial und der Fertigungsprozeß läßt seine Spuren im Fertigprodukt zurück, so sind Mineralparagenese und Entwicklung der Periklase markant und gestatten dem Kenner eine Zuordnung aufgrund des Gefüges der Kristallgrößen, der Kristallformen usw. (Abb. 6a–h). Die Möglichkeit, im Lichtbogen relativ große Periklase zu erzeugen – ein Vorgang, der wie die Literaturrecherche vermitteln konnte, schon relativ früh beschrieben wurde –, hat neben dem großtechnischen Einsatz dieses Produktes auch die Möglichkeit geschaffen, Einzelperiklase beachtlicher Größe für wissenschaftliche Untersuchungen zu erhalten. Während beim klassischen Sinterbrand Kristallgrößen um  $60\ \mu\text{m}$  und bei Spezialbränden z. B. mit Sauerstoffzusatz bis ca.  $200\ \mu\text{m}$  erhalten werden, so liegen beim Schmelzprozeß die Kristallgrößen von  $400\ \mu\text{m}$  aufwärts, sodaß u. d. M. relativ große Individuen zu beobachten sind (Abb. 6i). Auf Schmelzblockoberflächen können sich Würfel (Abb. 7) bilden und die Entwicklung ausgeprägt großer Periklase ist stets auf besondere Betriebsbedingungen während der Herstellung zurückzuführen. Solche Kristallentwicklungen sind mitunter auch von wirkungsvoller Schönheit (Abb. 8).

Since this mineral was predetermined for the use in high temperature refractories because of its special properties and its extraordinarily high fusion point, and also because of the sufficient availability, this crystalline phase, e.g. the synthetically produced periclase became subject of extensive investigation. Today, more is known about this mineral – at least among experts – than about many another mineral.

The technical manufacture of periclase out of various starting materials (figs. 5a–d), such as crude magnesite of crystalline or cryptocrystalline structure, sea water, brines, and the like, has been increasingly elaborated. Starting material as well as manufacturing process leave their traces in the final product; thus, mineral paragenesis and development of the periclases are well-marked and permit the expert coordination on account of the structure of the crystal sizes, crystal shapes, and the like (figs. 6a–h). The possibility to produce relatively large periclases in the electric-arc furnace – a process already early described as has been presented in the literature review – has given the opportunity to obtain single-periclases of considerable size for scientific investigation, aside from the large-scale industrial use. While during classical dead-burning crystal sizes of about 60 microns, and by special firing methods – e.g. with oxygen additions – crystals up to 200 microns are obtained, the crystal sizes upon fusion are above 400 microns, so that under the microscope relatively large individuals can be observed (fig. 6i). At the surfaces of fused blocks cubes (fig. 7) may be formed and the development of extralarge periclases always has to be attributed to special conditions of the manufacturing process. Such crystal developments occasionally are of striking beauty (fig. 8).

The mineral paragenesis developing during the manufacture of dead-burned magnesia out of varying starting materials, that – as already stated – influences the single-periclase in the end, also

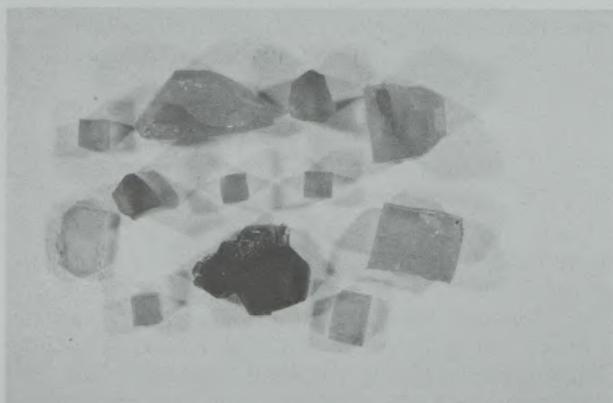


Abb. / Fig. 8

Schmelzmagnesia – Periklase und Periklasspaltstücke  
Fused magnesia – periclases and cleaved parts

10832

180×

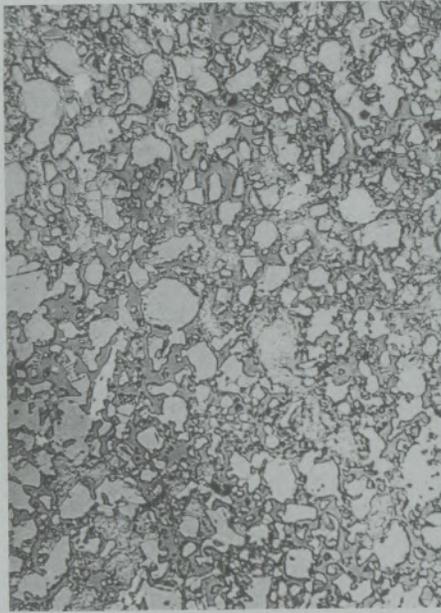


Abb. / Fig. 9

10828

180×

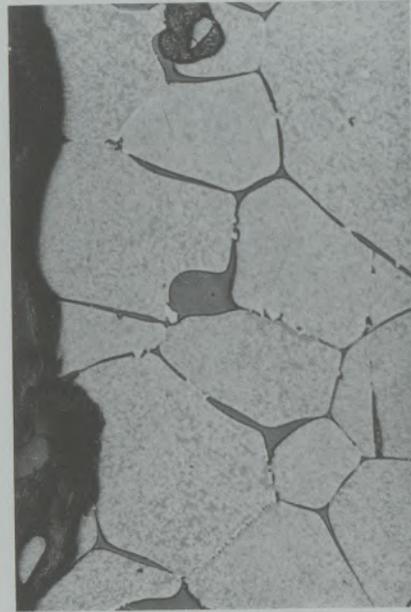


Abb. / Fig. 10

Periklase im Mehlbereich vor und nach der Temperatureinwirkung  
Periclases in the fines section before and after temperature influence

10120

160×

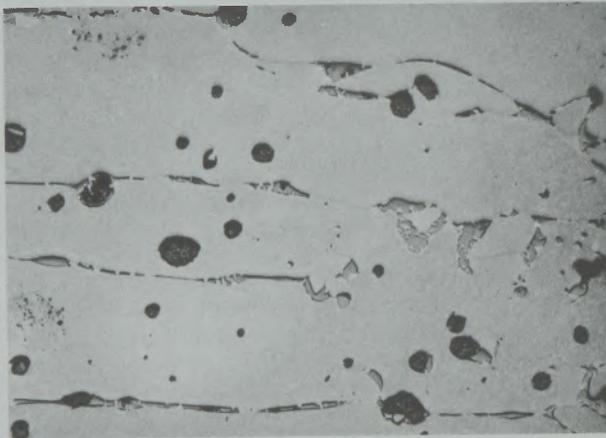


Abb. / Fig. 11

Im Temperaturgefälle eingeregelt (gelängte) Periklase  
Periclases oriented along the temperature gradient  
(elongated periclases)

18542

Öl, 620×



Abb. / Fig. 12

Leistenförmige Entmischungen in Periklaskristallen bei  
entsprechenden Al-Gehalten  
Lath-like exsolutions in periclase crystals on account of  
corresponding contents of Al

Die sich bei Sintermagnesia-Herstellung aus verschiedenen Rohstoffen ergebende Mineralparagenese, welche – wie schon angeführt – letztlich den Einzelperiklas beeinflusst, hat auch Auswirkungen auf das Verhalten des Produktes beim Betriebseinsatz als Auskleidungsmaterial verschiedener Ofenaggregate, und es darf daher nicht verwundern, daß aus den zahlreichen Einsatzgebieten Untersuchungen über Wechselwirkungen der Periklaskristalle und Periklas enthal-

influences the behavior of the final product during use as a lining material of various types of kilns and furnaces, and it is not surprising, that from the numerous fields of service, there are available investigations on the mutual reactions of periclase crystals and products containing periclase. For example, today it is known that already the influence of temperature alone may cause serious changes of the structure, whereby the originally mostly small and rounded periclase on one hand

tenden Produkte vorliegen. Man weiß heute, daß z. B. Temperatureinwirkung allein schon zu gravierenden Veränderungen im Gefüge führen kann, wobei die ursprünglich meist kleinen rundlichen Periklase einerseits einer Sammelkristallisation unterliegen, indem kleinere Individuen in größere eingebaut werden können und die Kristalle sich dadurch allmählich vergrößern (Abb. 9/10) und daß andererseits bei vorhandenem Temperaturgefälle in einem Ofenauskleidungsmaterial infolge des gegebenen Temperaturverlaufes im Stein Thermotaxien entstehen, also gelängte Periklase (Abb. 11), wobei eine kristallographische Orientie-

are subject to crystal growth by inclusion of smaller individuals within larger ones and thus the crystals become coarser (figs. 9/10) and that on the other hand, that if there is a temperature-gradient within a kiln-lining there develop thermotaxies because of the gradient, thus resulting in elongated periclases (fig. 11) with a crystallographic orientation following (100) or (110) towards the hot face (103), (653).

Within the single-periclases of a polycrystalline material foreign component enrichments are possible because of diffusions, solution processes,



Abb. / Fig. 13



Abb. / Fig. 14

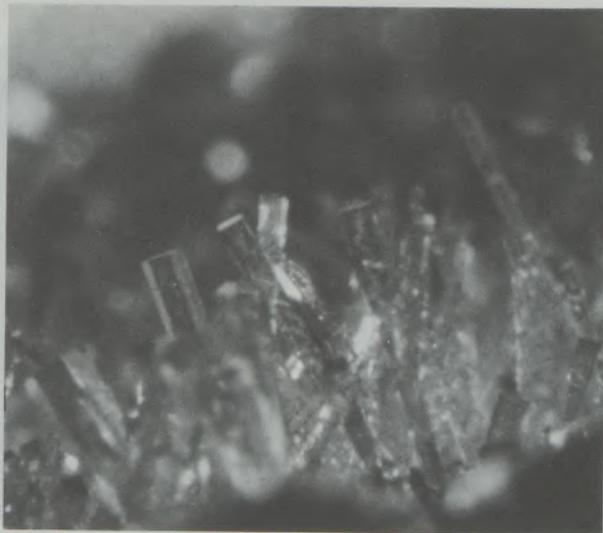


Abb. / Fig. 15

MgO-Whiskerbildungen in und auf Sintermagnesiasteinen  
MgO whisker formation within and on dead burned magnesia brick

620x

bei

ht of

luring  
kilns  
m the  
ilable  
peri-  
clase.  
y the  
erious  
inally  
hand



Abb. / Fig. 16

„Exhalationsröhrchenbildung“ auf einem feuerfesten Sintermagnesiastein  
 “Exhalation-tublet formation” on a refractory brick out of dead burned magnesia



Abb. / Fig. 17

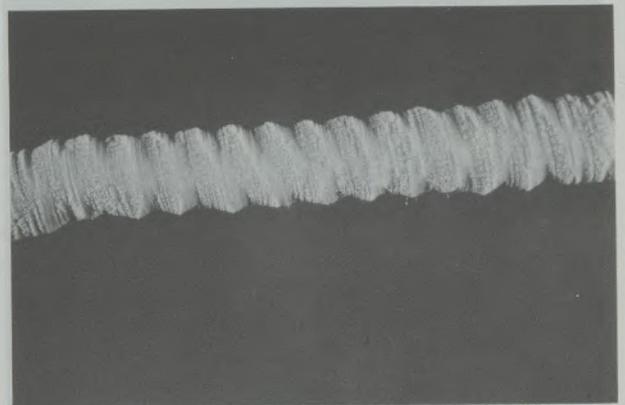


Abb. / Fig. 18

MgO-„Exhalationsröhrchen verschiedenster Ausbildung“  
 MgO-“exhalation tublets” of greatly varying structure

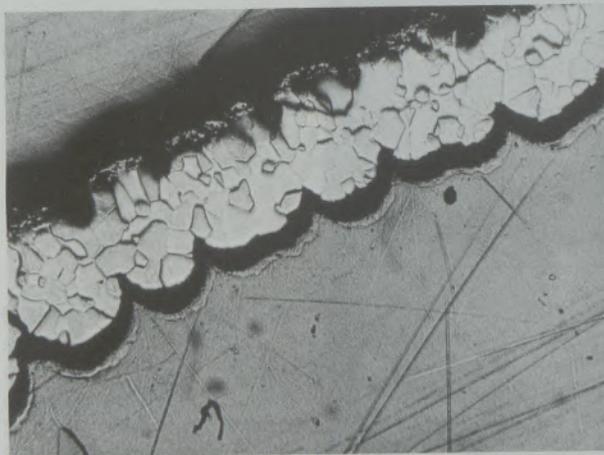


Abb. / Fig. 19

Rippelmarkartige Oberflächenentwicklung in den MgO-„Exhalationsröhrchen“ (Röhrchenquerschnitt)  
 Ripple marks like surface appearance within the MgO-“exhalation tubes”  
 (cross-section of the tubes)

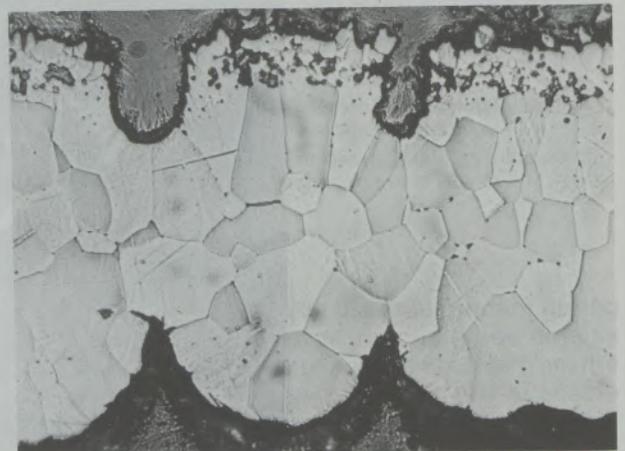


Abb. / Fig. 20

140X



Abb. / Fig. 21

„Höckerige“ Oberfläche in den MgO-„Exhalationsröhren“ (Röhrenlängsschnitt)  
 „Humpy“ surface inside the MgO-“exhalation-tublets” (longitudinal section of tube)

260X

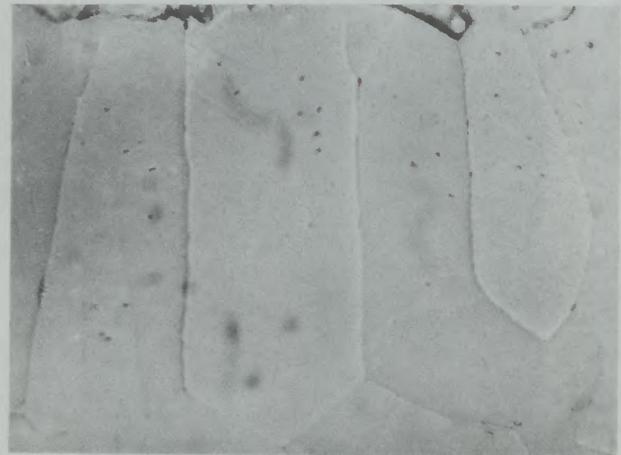


Abb. / Fig. 22

Periklaslängung in der Außenwand der „MgO-Exhalationsröhren“ senkrecht zur Röhrenlängsrichtung

Periclase elongation in the outer wall of the “MgO-exhalation tublets” vertical with respect to longitudinal direction of tube

rung durch Einregelung nach (100) oder (110) zur Feuerseite resultiert (103), (653).

In den Einzelperiklasen eines polykristallinen Materials sind infolge von Diffusionen, Lösungsvorgängen, Einlagerungen usw. Fremdkomponentenanreicherungen möglich, die beim Abkühlen des Materials zu Entmischungerscheinungen führen, wobei diese Entmischungen meist der Kristallographie des Wirtskristalles folgen, wie etwa bei Magnesioferrit. Eine spezifische leistenförmige Entwicklung kann beispielsweise als Indikator für entsprechende Al-Gehalte (547) herangezogen werden (Abb. 12).

inclusions, etc., which – upon cooling of the material – lead to exsolution phenomena, whereby these exsolutions generally follow the crystallography of the host crystal, as for example with magnesioferrite. A specific lath-like structure may be taken as an indicator for corresponding contents in Al (547), (fig. 12).

Such exsolutions not only are caused by inclusion of iron and aluminium, but also of chromium, copper (654) etc. that cause exsolutions and under certain circumstances permit conclusions on reactions from which negative or positive conduct of a material may be derived. Effects of redox-

140X

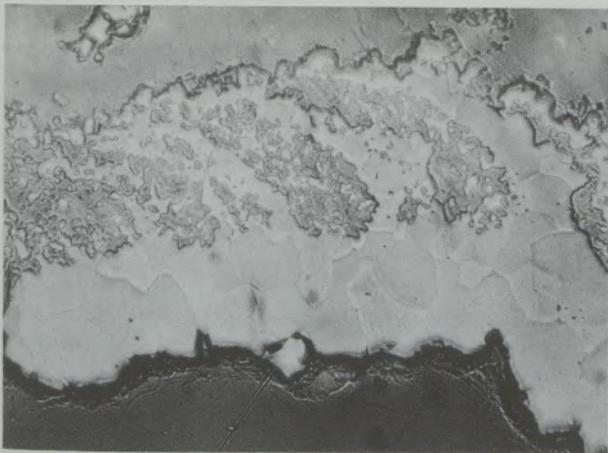


Abb. / Fig. 23

Aufgelockertes, feinkristallines Ablagerungsgefüge am Ende der MgO-„Exhalationsröhren“ von oft „wäcchtenartigem“ Aufbau

Loosened, fine-crystalline deposition structure at the end of the MgO-“exhalation tubes”, with occasionally shown “snow-bank”-like structure

120X

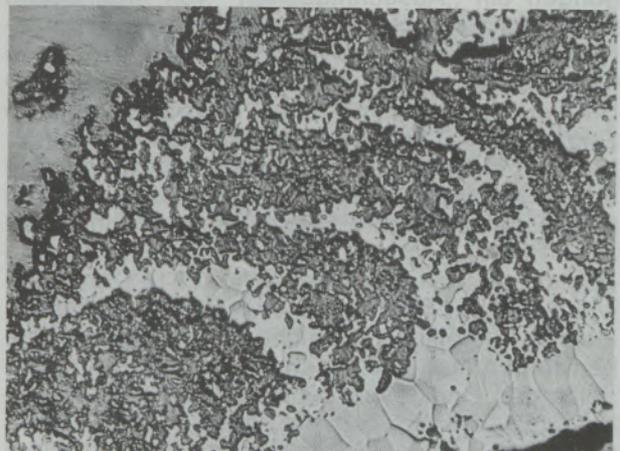


Abb. / Fig. 24

120X



Abb. / Fig. 25

140X

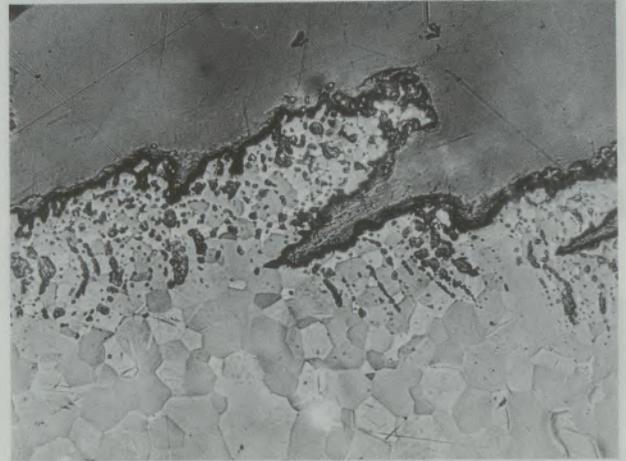


Abb. / Fig. 26

„Wäckenartiges“ Ablagerungsgefüge am Ende von MgO-„Exhalationsröhren“  
 „Snow-bank“-like deposition structure at the end of MgO-„exhalation-tubes“

Solche Entmischungen haben ihre Ursache nicht nur im Einbau von Eisen und Aluminium, sondern auch Chrom, Kupfer (654) usw. bewirken Entmischungen und gestatten unter Umständen Rückschlüsse auf Wechselwirkungen, woraus eventuell negatives oder positives Verhalten eines Materials abgeleitet werden kann. Wirken Redoxvorgänge auf solche Entmischungen ein, dann können Gefügestörungen resultieren und auch der Periklas selbst kann beeinflusst werden. Bei stärker reduzierenden Bedingungen sind letztlich Whiskerbildungen in und am Stein möglich (Abb. 13, 14, 15), wobei unter besonderen Bedingungen ein „Ausschmauchen“ von Magnesium und bei nachfolgender Oxidation „Exhalationsröhrchenbildung“ am Stein auftreten kann (Abb. 16, 17, 18). Die Röhrchenwände sind, wie Untersuchungen von Längs- und Querschnitten zeigen, aus relativ großen Einzelperiklasen aufgebaut. Im Inneren der Röhrchen können rippelmarkartige Oberflächen bei Querschnittsbeobachtung festgestellt werden (Längsstriemungen im Rohr; Abb. 19/20). Auch im Längsschnitt zeigt sich eine gewisse Wellenentwicklung (Abb. 21). Die Innenwand besteht häufig aus etwas aufgelockerten, kleinen kristallinen Bereichen, wogegen die Außenwand meist eine Wachstumsorientierung von gelängten Periklasen senkrecht zur Röhrchenrichtung aufweist (Abb. 22). Am Ende der „Schmauchröhren“, die oft schlangenkopffartige oder tropfenförmige Entwicklung haben, nimmt der Anteil an Lockergefüge zu und hier ist interessanterweise die grobkristalline Ausbildung innen und ein feinkristallines Ablagerungsgefüge von „wäckenartigem“ Aussehen außen (Abb. 23–26).

reactions on such exsolutions may result in structural disturbances, even the periclase may be influenced. Under increased reducing conditions, finally, whisker formations are possible on and within a brick (figs. 13–15), whereby under certain conditions a sort of “fuming” of magnesium and upon following oxidation the formation of “exhalation tublets” on the brick may occur (figs. 16–18). The walls of the tublets are composed of relatively large single-periclases, as can be seen from investigations of longitudinal and cross sections. When studying the cross sections, on the inside of the tubes ripple marks like surfaces can

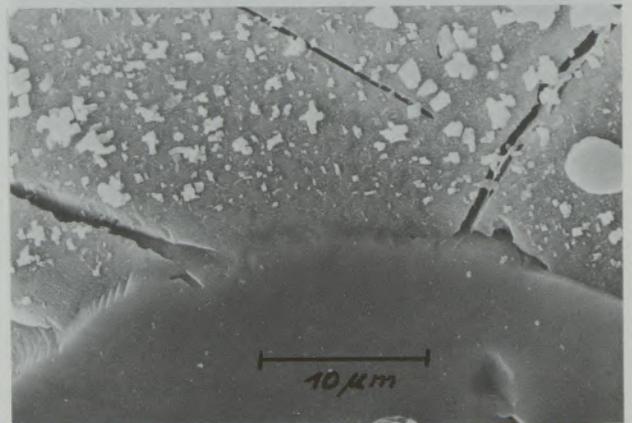


Abb. / Fig. 27

Nahtloser Übergang von Periklas zu Chromit  
 (echte „direkte Bindung“)  
 Seamless transition from periclase to chromite  
 (true “direct bond”)

14340

330× 14443

330× 14626

330×

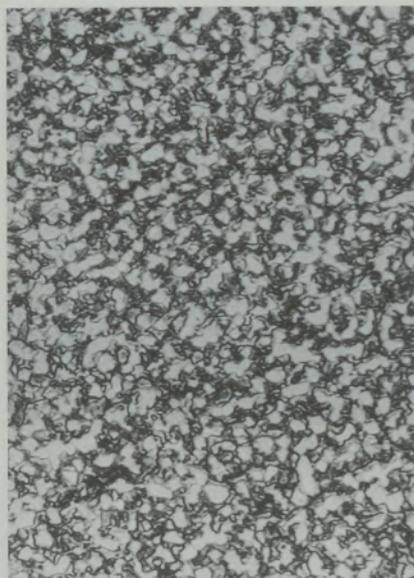


Abb. / Fig. 28

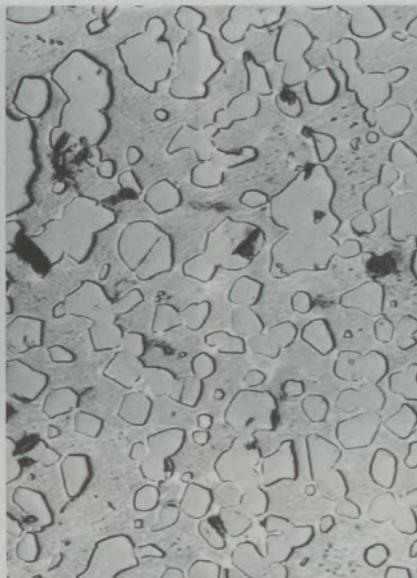


Abb. / Fig. 29

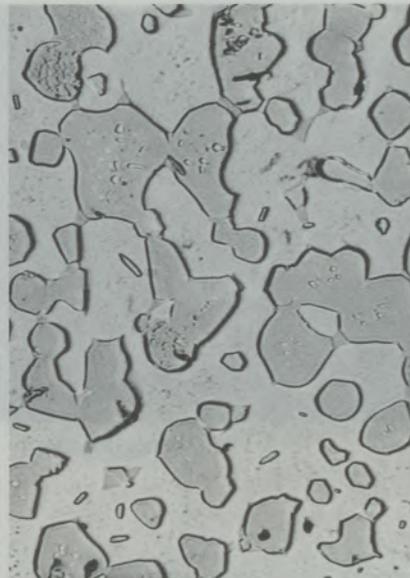


Abb. / Fig. 30

Sinterdolomit-isolierte Einzelperiklase oder Periklasketten in CaO-Matrix  
 Dead burned dolomite-isolated single-periclases or periclase-chains in a CaO-matrix

Periklasentwicklungen in chromerzhaltigen Produkten sind ebenfalls rundlich, die Kristalle sind stärker mit M(F, Cr)-Entmischungen oft größerer Ausbildung durchsetzt und Kontaktgefüge zwischen Chromit und Periklas herrschen vor, ein Gefüge, welches mit dem vielfach mißbrauchten Ausdruck „direkte Bindung“ in Einklang steht (659), (660). Daß es dabei tatsächlich Verschweißungen zwischen diesen beiden Komponenten gibt, ist kein Zweifel, was sich mit dem Rasterelektronenmikroskop recht gut nachweisen läßt (Abb. 27).

In Dolomitsteinen sind die Periklase stets in einer CaO-Matrix eingelagert und u. d. M. können isolierte Einzelperiklase oder Periklasketten beobachtet werden (Abb. 28, 29, 30).

Dolomitschmelzprodukte zeigen wesentlich größere Periklaskristallisationen, oft von skelettartiger Grobentwicklung und mitunter sogar orientiert auskristallisiert (Abb. 31).

Die Feuerfestigkeit von Dolomit hängt zu einem nicht unwesentlichen Teil von der Periklasentwicklung und der Periklasverteilung im Mikrogefüge ab.

Der Periklas selbst – und dies wurde schon bei natürlichen Periklaskristallen festgestellt – ist erheblich hydratationsempfindlich. Gerade bei den schwedischen Vorkommen wurde auf Brucithüllen hingewiesen. In gleicher Weise zeigt der synthetische Periklas eine ausgeprägte Reaktionsfähigkeit bei Feuchtigkeits- und entsprechender Temperatureinwirkung unter Bildung von Brucit, welcher in bizarren Formen auf den Periklasoberflächen aufwächst (Abb. 32–35), Oberflächenteile

be seen (longitudinal welts inside the tube; figs. 19/20). Also, in the longitudinal section a certain development of waves can be observed (fig. 21).

The inner wall frequently consists of loosened, smaller crystalline areas, whereas the outer wall shows elongated, growth-oriented periclases vertical to the direction of the tube (fig. 22). At the end of the “smoky tublets” that frequently have a snake-headlike or drop-shaped structure, the percentage of loose structures is increased, and, interestingly, the coarse-crystalline structure is

14542

160×



Abb. / Fig. 31

Skelettartige Periklaskristalle in CaO-Matrix in Schmelzdolomit

Skeleton-like periclase crystals in CaO-matrix in fused dolomite

2227

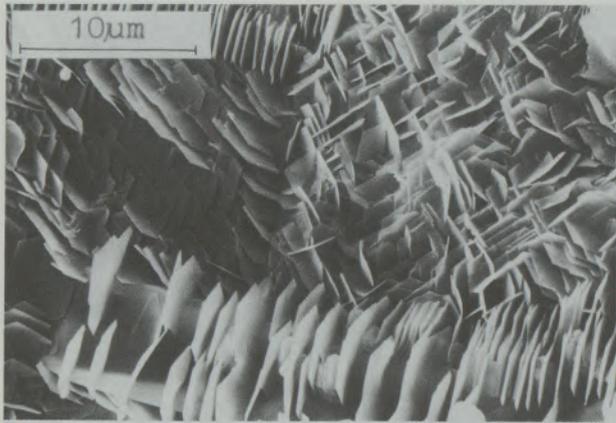


Abb. / Fig. 32

2235

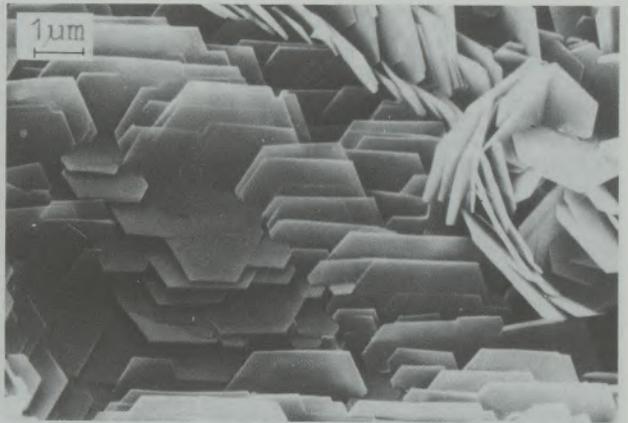


Abb. / Fig. 33

2220



Abb. / Fig. 34

2266

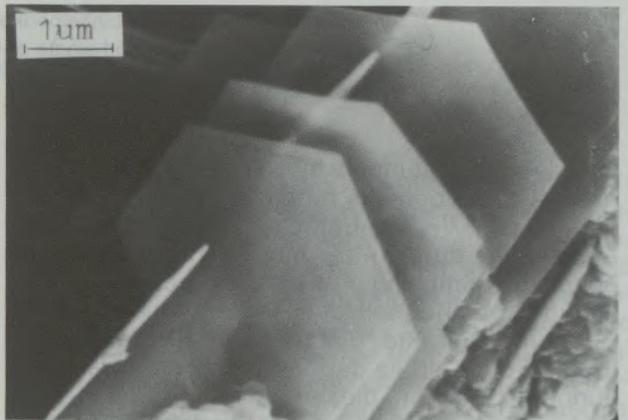


Abb. / Fig. 35

1505



Abb. / Fig. 36

2254

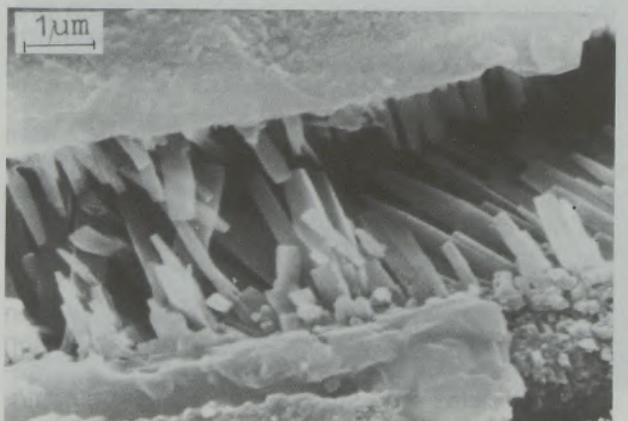


Abb. / Fig. 37

Periklashydratation / Hydration of periclase  
 (Brucitbildung  $Mg(OH)_2$ ) / (Formation of brucite,  $Mg(OH)_2$ )

2271

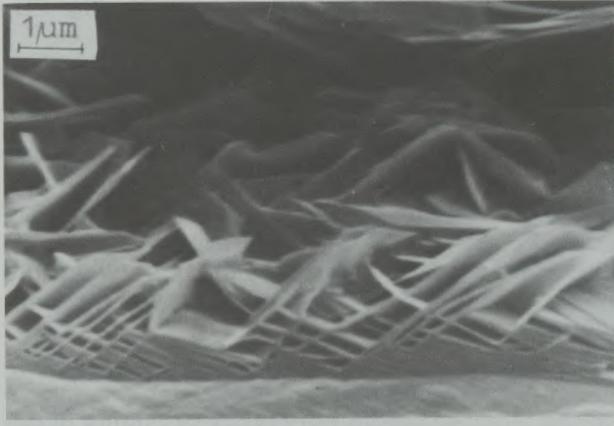


Abb. / Fig. 38

1058

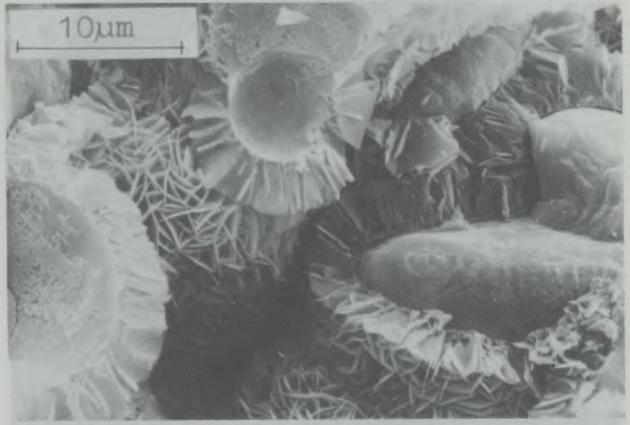


Abb. / Fig. 39

2987

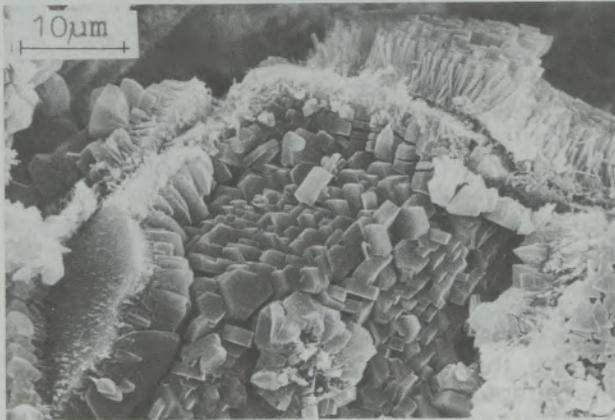


Abb. / Fig. 40

2728

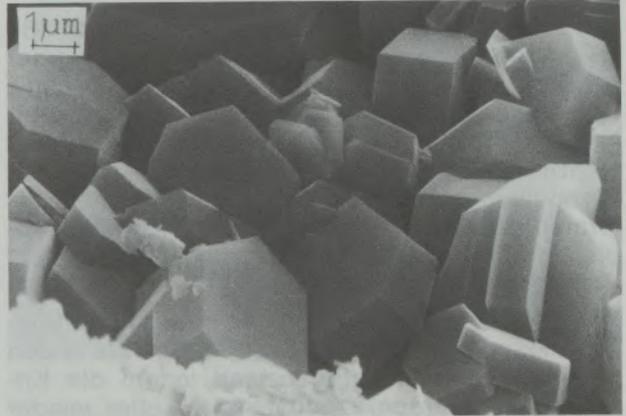


Abb. / Fig. 41

2730



Abb. / Fig. 42

2738

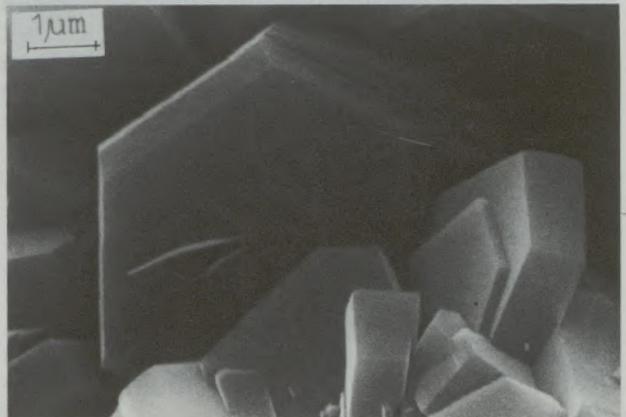


Abb. / Fig. 43

Periklashydratation / Hydration of periclase  
 (Brucitbildung  $Mg(OH)_2$ ) / (Formation of brucite,  $Mg(OH)_2$ )

22619

Öl, 620×

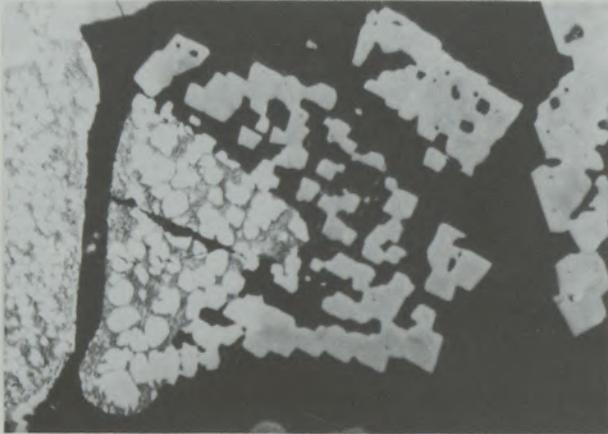


Abb. / Fig. 44

Periklasauflösung durch „saure“ Fremdphasen unter Vergrößerung der Entmischungen  
Periclase dissolving by "acid" foreign phases under coarsening of the exsolutions

absprengt und Kristalle auftreiben läßt (Abb. 36–43) und damit eine weitgehende Zerstörung der aus Periklasen aufgebauten feuerfesten Keramik heraufbeschwört. Welchen Feuerfestproduzenten sind solche unangenehme Erscheinungen nicht in unliebsamer Erinnerung, wenn auch das Erscheinungsbild der vielfältigen Kristallisationsformen, besonders bei rasterelektronenmikroskopischer Betrachtung, ausgesprochen reizvoll auf den Beschauer wirkt.

Polykristalliner Periklas, wie er in der Feuerfestkeramik gegeben ist, reagiert bei Einsatz in den verschiedenen Industriesparten indem die Kristalle der diversen Produkte mehr oder minder ausgeprägte Wechselwirkungen mit den an die Steine herangebrachten Fremdphasen, insbesondere Schlacken, zeigen. Sind solche Schlacken „sauer“, dann lösen sich die Periklase allmählich auf und ursprünglich vorhandene Entmischungen können sich vergrößern (Abb. 44). Dabei läßt die Ansammlung von Entmischungen oft noch die ursprüngliche Gestalt eines Periklases ableiten. Die Auflösung von Periklas kann so weit gehen, daß es in der Schlacke zu überhöhtem Angebot an Magnesium kommt und Sekundärentwicklungen häufig in Form von skelettartigen Ausscheidungen die Folge sind (Abb. 45/46).

Reaktionsvorgänge dieser oder ähnlicher Art finden sich in allen vorhin schon angeführten Industriebereichen, wie etwa bei Auskleidungsmaterial in Zementdrehöfen (656), wo an der Feuerseite eine allmähliche Auflockerung des polykristallinen Gefüges ausgelöst werden kann und Einzelperiklase förmlich im in Reaktion befindlichen Beschickungsgut eingelagert werden (Abb. 47–49).

Gerade bei solchen Abbauvorgängen zeigt sich immer wieder, wie widerstandsfähig Periklas sein kann. Wird Periklas bei Zementherstellungspro-

inside, and a fine-crystalline deposition structure of "snow-bank" appearance is outside (fig. 23–26).

Periclase developments in chrome-ore containing products also are rounded, crystals more strongly are penetrated with M(F, Cr)-exsolutions of coarser structure and contact-structure prevail between chromite and periclase, a structure, that goes conform with the frequently mis-used term of "direct bond" (659), (660). There is no doubt, however, that there really are weldings between the two components, as can be well proven by scanning electron microscopy (fig. 27).

In dolomite bricks the periclases always are embedded in a CaO-matrix, and under the microscope isolated single-periclases or chains of periclases may be observed (figs. 28, 29, 30).

Products out of fused dolomite show considerably coarser periclase crystallizations, frequently of skeleton-like coarse structure, occasionally orientedly crystallized (fig. 31).

The refractoriness of dolomite depends to a not unessential part on the periclase structure and periclase distribution in the microstructure.

Periclase itself – as has already been observed with natural periclase crystals – is highly sensitive against hydration. Especially regarding the Swedish deposits the brucite enveloping had been stressed. In the same way, synthetic periclase shows expressed reactivity under moisture and corresponding temperature influence under formation of brucite that grows in bizarre shapes on the periclase surfaces (figs. 32–35), cleaves off parts of the surface and bursts crystals open (figs. 36–43), thus inducing a profound destruction of the refractory ceramics made of periclases. Many a refractories producer has unpleasant memories of such disagreeable phenomena of the plentiful crystal-structures that are highly attractive, espe-

11546

alk. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

90×



Abb. / Fig. 45

Abb. / Fig. 46

Skelettartige Sekundärausscheidungen von Periklas in monticellitischer Schlackenmatrix  
Skeleton-like secondary depositions of periclase in monticellitic slag matrix

17894

160X

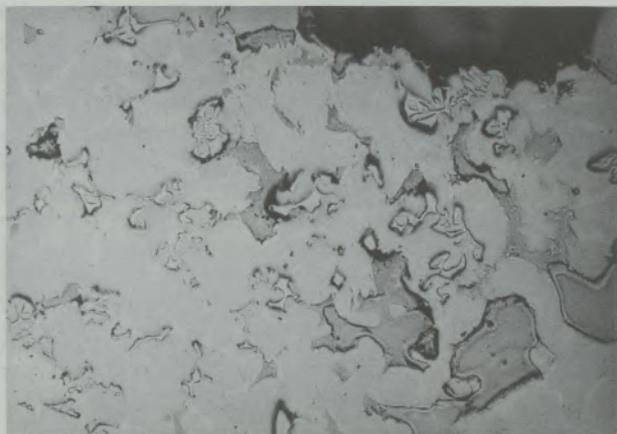


Abb. / Fig. 47

17896

160X

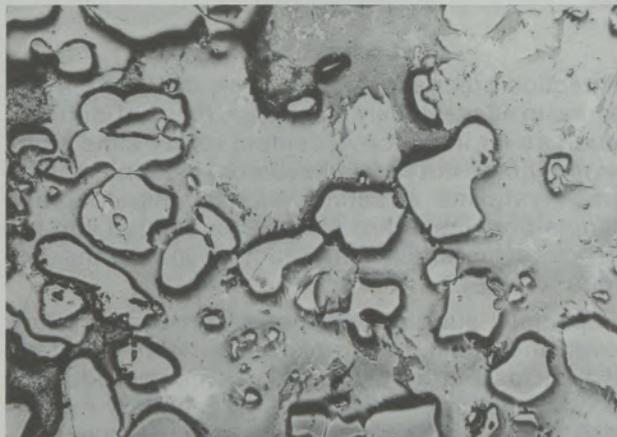


Abb. / Fig. 48

17898

160X

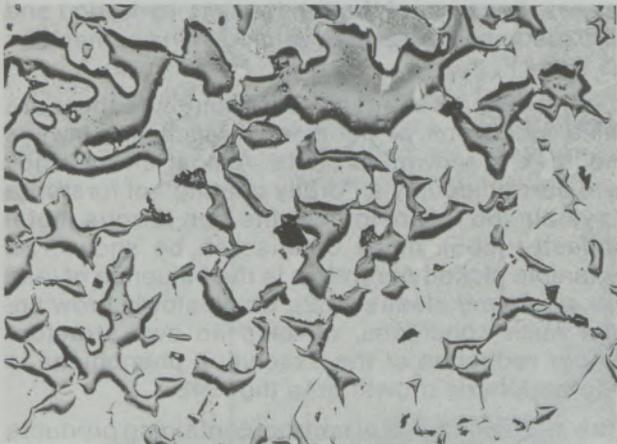


Abb. / Fig. 49

Abb. / Fig. 47/48/49

Auflockerung des ursprünglich dichten Periklasgefüges eines Sintermagnesiasteines nach Wechselwirkung mit dem Beschickungsgut in der Sinterzone eines Zementdrehofens  
 Loosening of the originally dense periclase structure of a brick made of dead burned magnesia after reaction with the process material in the sintering zone of a cement rotary-kiln

cially under the scanning electron microscope, as far as the observer is concerned.

Polycrystalline periclase, as found in refractories ceramics, reacts during use in various fields of industrial application by showing more or less expressed reactions between the crystals of the various products and the foreign phases, especially slags contacting the periclase. If those slags are "acid", the periclases eventually are dissolved and originally present exsolutions may become more coarse (fig. 44). Thereby, the array of exsolutions permits a perception of the original structure of a periclase. The dissolving of periclase may go so far that an excessive concentration of magnesium in the slag is reached, which results in secondary reactions in the form of skeleton-like depositions (figs. 45/46).

13510

410X

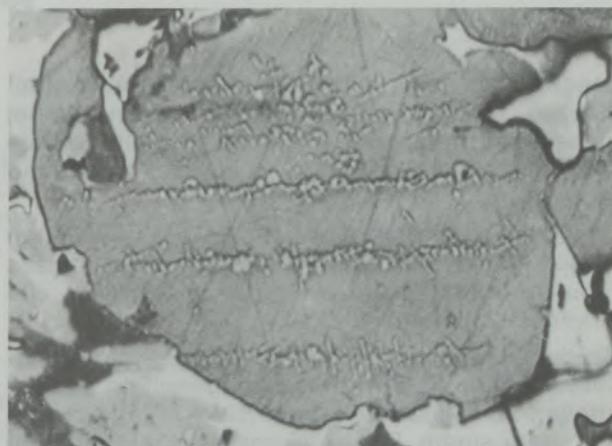


Abb. / Fig. 50

Orientierte skelettartige Periklasausscheidung in Trikalziumsilikat  
 Oriented, skeleton-type periclase-exsolution in tricalciumsilicate

11435

1060X

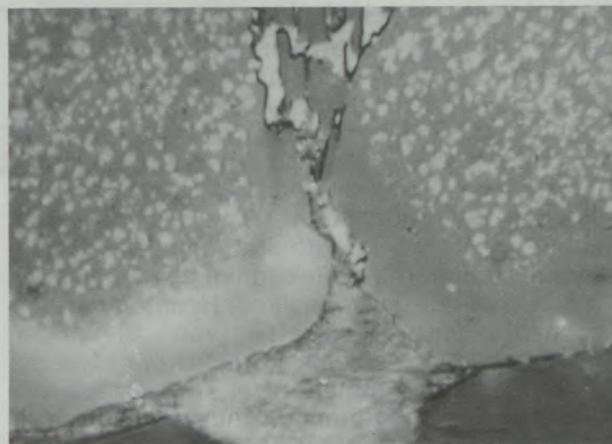


Abb. / Fig. 51

Periphere, entmischungsfreie, polygonale Entwicklung von Periklasen bei Einwirkung von PbO  
 Peripheral structures of periclase, free of dissolutions, polygonic, following reaction with PbO

34263

4800X

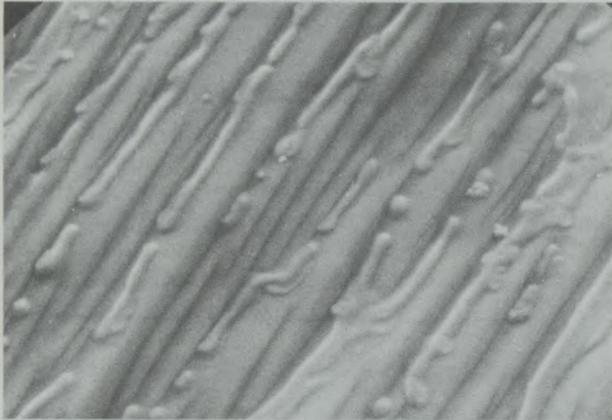


Abb. / Fig. 52

34261

7200X

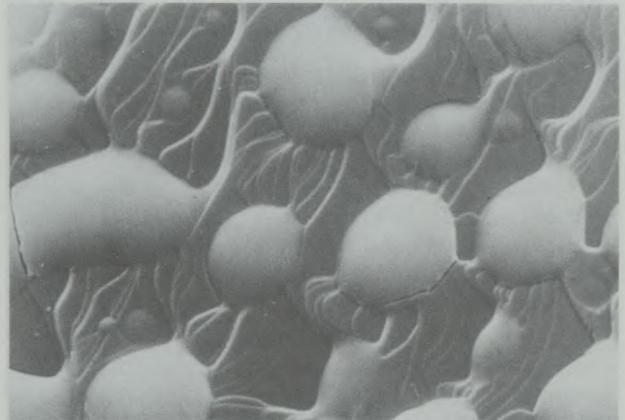


Abb. / Fig. 53

Tröpfchenförmige, Si-reiche Phasen auf Periklasoberflächen  
Emigration of dropled like, Si-rich phases on the surface of  
periclase

zessen doch gelöst, können sekundäre Ausscheidungen in Zementmineralen auftreten, wobei diese Ausscheidungen meist der Kristallographie des Wirtskristalles folgend eingelagert sind (Abb. 50).

Zu hohe Periklasgehalte sind in solchen Fällen wegen der Hydratationsneigung und der daraus resultierenden Volumszunahme im Zement – wie bekannt – unerwünscht.

Bei der Glasherstellung gibt es ebenfalls Periklaseinschlüsse, die stets als unangenehme Fehlerquellen zu registrieren sind. Sie werden fast immer von einem Forsteritkristallrasen umgeben (661). Betrachtet man die Nichteisenmetallindustrie (655), so könnten viele Details aufgezeigt werden. Ein wahllos herausgegriffenes Beispiel ist der Einfluß von Blei auf Einzelperiklase (662), die unter solchen Bedingungen allmählich wachsen, eigengestaltig werden, unter Rückgang von Entmischungserscheinungen im peripheren Wachstumsbereich (Abb. 51).

Der zunehmende Einsatz von kohlenstoffhaltigen Produkten auf Basis Sintermagnesia hat in letzter Zeit u. a. auch zu Forschungen bezüglich Kohlenstoffeinlagerungen im Periklas Anlaß gegeben (551), (619), wie überhaupt die Frage über den Einbau von Fremdstoffen in Periklasen allgemeines Interesse fand. Man hat einerseits die Einlagerung von Kalzium bearbeitet, andererseits besonders durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen, gekoppelt mit Hochtemperaturbeobachtungen, Nachweise von Si-haltigen Fremdstoffen im Periklas erbracht, wie etwa die Tatsache, daß es mitunter bei Temperaturerhöhung zu tröpfchenförmigen Auswanderungserscheinungen Si-reicherer Phasen an Periklasoberflächen kommt (Abb. 52/53).

Mit diesen Mikrobildern sollte ein kleiner Einblick in die Interessensvielfalt um ein relativ einfaches und anscheinend wenig attraktives Mineral aufge-

Reaction processes of this or similar kind may be found in all previously mentioned fields of industry, such as for instance in cement rotary-kilns (656), where at the hot face an eventual loosening of the polycrystalline structure may be initiated, and single-periclases are actually embedded into the process materials just reacting inside the kiln (figs. 47–49).

Especially such decomposition processes show over and over again, how resistant periclase may be. If periclase is solved during cement production processes, there may appear secondary exsolutions in cement minerals, whereby these exsolutions generally are embedded following the crystallography of the host crystal (fig. 50).

Too high periclase contents are undesired in such cases, because of the tendency to hydration and the resulting increase of volume in the cement, as is known.

During the process of glass manufacture there are also inclusions of periclases which are always sources of unwanted faults. Almost always they are surrounded by a "drusy coating" of forsterite crystals (661). Going over the non-ferrous metal industry (655), many details can be shown. An example picked at random is the influence of lead on single-periclases (662), which slowly grow under such conditions, develop an own structure under reduction of the exsolution phenomena in the peripheric growth area (fig. 51).

The increasing use of carbon-containing products based on dead burned magnesita lately has been the motive for research on carbon depositions in periclase (551), (619), as generally the question of inclusions of foreign matter in periclase received general interest. On one hand, the inclusion of calcium was studied, on the other hand, the presence of Si-containing foreign matter in periclase could be proven by means of scanning electron microscopy combined with high-temperature ob-

zeigt werden, wobei es schwerpunktmäßig keinesfalls mehr um das natürliche Mineral, sondern um ein ökonomisch sehr wesentliches Produkt gegangen ist und auch in Zukunft gehen wird.

Das weltweite Interesse bezüglich der Erfassung der Rohstoffkapazitäten zur Herstellung von Periklas und die Größenordnungen der Handelspreise, die ständig nach oben verlagert werden (Abb. 54), machen verständlich, daß Periklas keinesfalls ein Mineral ist, dem man in einem handelsüblichen Lexikon nur so wenige Worte, wie eingangs zitiert, widmen sollte.

Abschließend seien die vier wesentlichen Gründe zur Themenwahl zusammengefaßt:

1. Der synthetische Periklas in feuerfester Keramik wurde erstmals in Leoben an der Montanistischen Hochschule von Felix Cornu 1908 beschrieben.

ervation, such as the fact that occasionally there appear phenomena of emigration of phases rich in Si at periclase-surfaces (figs. 52/53).

The photomicrographs presented here should permit a small survey on the plurality of interests grouped around a relatively simple and seemingly little attractive mineral, whereby the center of gravity was no longer the natural mineral, but an economically very important product, as it also will be in the future.

The world-wide interest in surveying all raw-material capacities for the manufacture of periclase and the magnitude of the ever rising prices therefore (diagram) make it understandable that periclase certainly not is a mineral deserving only so few words in one of the standard lexicons, as initially mentioned.

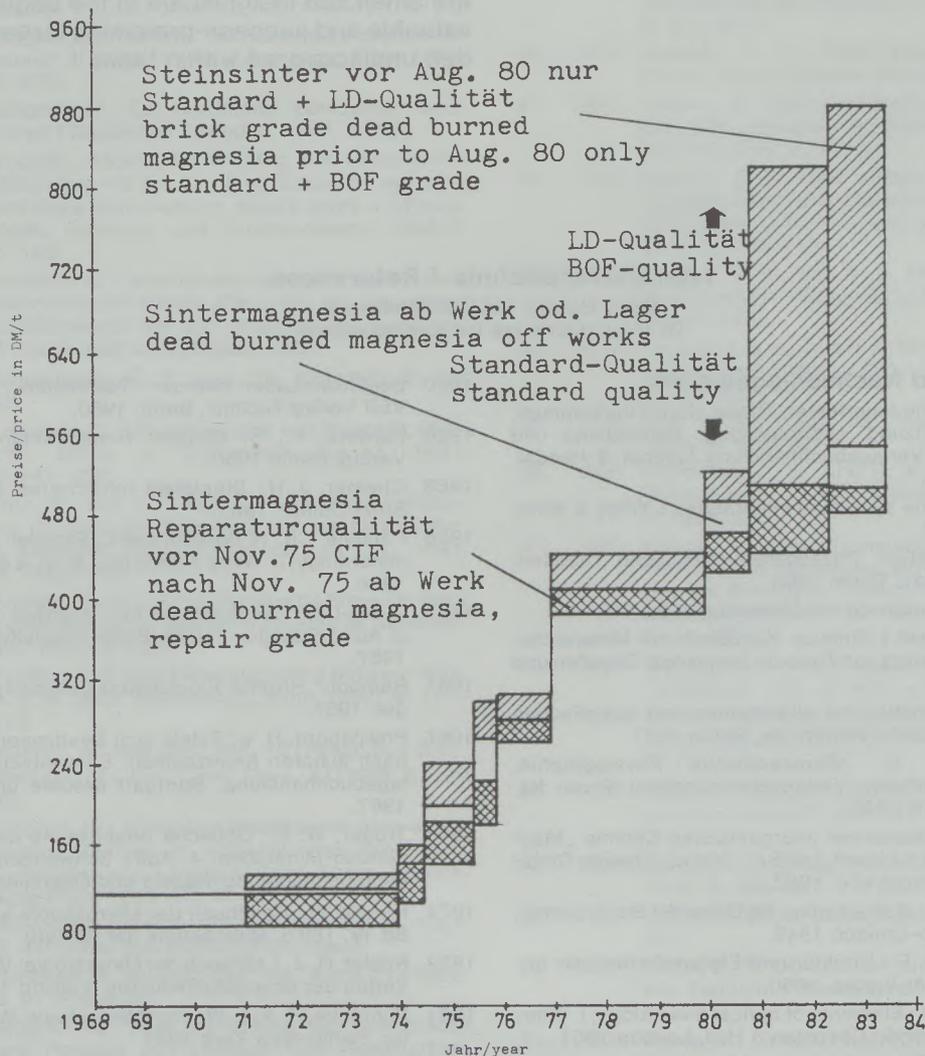


Abb./Fig. 54

Entwicklung der Sintermagnesiapreise in England  
Development of prices for dead burned magnesia in England

2. Der heute weltweit selbstverständliche Einsatz von Sintermagnesia in der feuerfesten Keramik hat im obersteirischen Raum seinen Ausgangspunkt.
3. Ohne das Mineral Periklas wäre eine feuerfesteste Keramik, wie sie zur Herstellung von für den Menschen so wichtigen Produkten wie Stahl, Zement, Glas und Nichteisenmetallen erforderlich ist, wohl kaum denkbar, und
4. die Fülle an Publikationen über Periklas bzw. Magnesiumoxid ließ eine Zusammenfassung sinnvoll erscheinen.

Ein unscheinbares natürliches Mineral, welches von Arcangelo Scacchi mit einem so wohlklingenden Namen bedacht wurde, hat rückwirkend betrachtet eine enorme „Karriere“ gemacht, woraus als Prinzip abzuleiten wäre:

„Beachte Einzelindividuen, auch wenn sie anfänglich klein und unbedeutend erscheinen, denn wertvolle und erfolgversprechende Größen könnten unerkannt darin verborgen sein.“

Finally, here is a summary of the four essential reasons for the choice of the theme:

1. Synthetic periclase in refractory ceramics first had been described at the Mining University of Leoben by Felix Cornu in 1908.
2. The worldwide use of dead-burned magnesia for refractory ceramics, that is taken for granted, originates from the area of Upper Styria.
3. Without the mineral periclase no refractory ceramics would be thinkable that are necessary for the manufacture of such products as steel, cement, glass, non-ferrous metals, all essential products for man, and
4. the abundance of publications on periclase, and magnesium-oxide resp. let a summary appear meaningful.

An unobtrusive natural mineral that has received such a sounding name by Arcangelo Scacchi, has made a terrific "career", as can be seen retrospectively. This permits to deduce a principle: "Give attention to single individuals, even if they are small and insignificant in the beginning, since valuable and success-promising sizes may be hidden undiscovered within them."

### Literaturverzeichnis / References

(Ohne Gewähr auf Vollständigkeit)  
(Without guarantee for completeness)

#### Handbücher und Nachschlagewerke:

- |   |  |
|---|--|
| <p>1895 Bischof, C.: Die feuerfesten Thone, deren Vorkommen, Zusammensetzung, Untersuchung, Behandlung und Anwendung; Verlagsbuchhandlung Quandt &amp; Händel, Leipzig 1895.</p> <p>1900 Dana, I. D.: The system of mineralogy; I. Wiley &amp; sons, London 1900.</p> <p>1905 Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen; Springer-Verlag, Berlin 1905.</p> <p>1915 Hintze, C.: Handbuch der Mineralogie, Bd. I/II.</p> <p>1926 Doelter, C., und Leitmeier: Handbuch der Mineralchemie, Bd. III; Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926.</p> <p>1927 Niggli, P.: Tabellen zur allgemeinen und spezifischen Mineralogie; Gebr. Bornträger, Berlin 1927.</p> <p>1927 Rosenbusch, H.: Mikroskopische Physiographie; Schweitzerbartsche Verlagsbuchhandlung (Erwin Nägele), Stuttgart 1927.</p> <p>1937 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie „Magnesium“, Teil A/1 und Teil B/1; Verlag Chemie GmbH Weinheim, Bergstraße, 1937.</p> <p>1949 Norton, F. H.: Refractories; McGraw-Hill Book Comp., N. Y.—Toronto—London 1949.</p> <p>1950 Winkler, H. G. F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle; Springer-Verlag, 1950.</p> <p>1951 Winchell, A. N.: Elements of optical mineralogy; I. Wiley &amp; sons, New York, Chapman &amp; Hall, London 1951.</p> <p>1955 Inslay H., and D. van Frechette: Microscopy of ceramics and cements; Academic Press Inc., N. Y. 1955.</p> <p>1960 Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie: 12. Band; Urban &amp; Schwarzenberg, München—Berlin 1960.</p> | <p>1960 Beljankin—Lapin—Iwanow: Technische Petrographie; VEB Verlag Technik, Berlin 1960.</p> <p>1960 Harders, F., S. Kienow: Feuerfestkunde; Springer-Verlag, Berlin 1960.</p> <p>1963 Chester, J. H.: Steelplant refractories; Sheffield Unit. Steel Comp., 1963.</p> <p>1966 Palache, Ch., H. Berman and C. Frondel: The system of mineralogy; J. Wiley &amp; sons Inc., N. Y.—London—Sydney 1966.</p> <p>1967 D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1967.</p> <p>1967 Ramdohr, Strunz: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 1967.</p> <p>1967 Philipsborn, H. v.: Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen; Schweitzerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (Nägele und Obermiller) 1967.</p> <p>1971 Tröger, W. E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Mineralien, 4. Aufl.; Schweitzerbartsche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), 1971.</p> <p>1974 Freund, H.: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. IV, Teil 5, Mikroskopie der Silikate.</p> <p>1979 Rösler, H. J.: Lehrbuch der Mineralogie; VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.</p> <p>1981 Schröcke, H., K. L. Weiner: Mineralogie; Walter de Gruyter, Berlin—New York 1981.</p> <p>1983 Berry, L. G.: Mineralogy; Freeman and Co., San Francisco 1983.</p> <p>1984 Plibrico Japan Comp.: Technology of monolithic refractories, 1984.</p> |
|---|--|

## Veröffentlichungen / Publications

Abkürzungen (abridgments): zit. in Gmelin = G  
 zit. in Hintze = H  
 zit. in Doelter = D

## A) Zeitraum bis 1900:

1. 1754 Black, J.: Dissertation Edinburgh (G).
2. 1841 Scacchi, A.: Della Periclasia, nuova specie di minerale del Monte Somma; Memorie mineralogiche. Napoli 1841, S. 22.
3. 1843 Damour, A.: Ann. mines 1843 (3), S. 381 (H).
4. 1849 Damour, A.: Bull. soc. geol. Fr. 1849 (6), S. 311 (H).
5. 1851 Ebelmen, L.: Compt. rend. 38 (1851), S. 525 (D).
6. 1854 Daubrée, G. A.: Compt. rend. 39 (1854), S. 135 (D).
7. 1859 Dumas, I. B.: Ann. chim. phys. 55 (1859), S. 189 (H).
8. 1861 Debray, A.: Compt. rend. 53 (1861), S. 985 (D).
9. 1861 Claire-Deville, H. Ste.: Compt. rend. 53 (1861), S. 161 (D).
10. 1866 Hiortdahl, Th.: Lieb. Ann. 137 (1866), S. 239 (G).
11. 1871 Ditte, A.: Compt. rend. 73 (1871), S. 191 (G).
12. 1876 Cossa, Alf.: Atti R. Acc. dei Lincei 1875/76, 3 (G).
13. 1881 Dupont, E., und Ferrières: labor FREMY 1881 (H).
14. 1887 Sjögren, Hj.: Periklas vid Nordmarks grufvor Öfversigt af kongl. Vetenskaps-Akad. Förh. 1887, S. 479.
15. 1887 Sjögren, Hj.: Om Nordmarks periklasen; Geol. Fören i Stockholm Förhandl. 1887, S. 526.
16. 1888 Scacchi, Arcangelo: Katalog der vesuvischen Mineralien mit Angabe ihrer Zusammensetzung und ihres Vorkommens; Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie, 1888/2, S. 123.
17. 1889 Scacchi, A.: Catalogo dei minerali e delle vocce vesuviane per servire alle storia del Vesuvio ed al commercio dei suoi prodotti; Atti R. Istituto d'Incoraggiamento, Napoli 1889.
18. 1890 Brügemann, G.: Z. anal. Ch. 29 (1890), S. 127 (G).
19. 1891 Leneček, O.: Über Predazzit und Pencatit; Min.-petr. Mittlg. v. Tschermak, Bd. 12, 1891, S. 447-456.
20. 1891 Otto, R., und J. H. Kloos: Künstlicher Periklas, ein Produkt der Chlormagnesiumindustrie; Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 24. Jg., 1891, S. 1480-1482.
21. 1891 Friedel, G.: Sur une Serpentine de Brewster (New York); Bull. de la Société française de Minéralogie, 1891, S. 120.
22. 1892 Foullon, H. B. von: Mineralogische Notizen; Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien 1892, S. 171-178.
23. 1893 Mallard, A.: Bull. Soc. min. 16 (1893), S. 1 (D).
24. 1895 Moissan, H.: Ann. Chim. Phys. 4 (1895), S. 139 (G).
25. 1895 Sjögren, Hj.: Vorläufige Mitteilungen über einige Untersuchungen an schwedischen Mineralien, 3. Periklas von Långban; Geol. Fören. i Stockholm Förh. 1895 (17), S. 267.
26. 1897 Beijerinck, J.: N. Jb. Min. etc. Beil. Bd. XI, 1897, S. 448 (über das Leitungsvermögen).
27. 1898 Schulten, A. de: Bull. soc. min. Paris 21 (1898), S. 87 (H und G).
28. 1898 Sjögren, Hj.: Über die Bildung des Manganosit und Periklas von Långban und Nordmarken; Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 20 (1898), S. 25.
29. 1900 Beekman, in Schroeder van der Kolk: Tabellen zur Mineralbestimmung 1900, S. 53.

## B) Zeitraum 1900 bis 1939:

30. 1903 Mügge, O.: Die regelmäßigen Verwachsungen, Anhang, S. 366; N. Jb. Min. etc. Beil., Bd. XVI, 1903.
31. 1904 Royer, L., A. Brun und Collet: Synthèse du periclas; Arch. sc. phys. nat. Genève 1904 (18), S. 409.
32. 1905 Peruzzi, L.: Sui calcare a brucite di Teulada e sulla composizione mineralogica della predazzite; Atti R. Accad. dei Lincei 5 (1905), S. 83-88.
33. 1906 Goodwin, H. M., u. R. D. Mailey: Trans. Am. electrochem. Soc. 9 (1906), S. 90 (G und H).
34. 1907 Houdard, M.: Compt. rend. 144 (1907), S. 1350 (G).
35. 1907 Sommerfeldt, E.: Notiz über den Periklas; Centralbl. Min. 1907, S. 212-214.
36. 1908 Cornu, F.: Über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas; Centralbl. Min. 1908, S. 305-310.
37. 1908 Werbeprospekt Veitscher Magnesitwerke A. G. (Veitsch bei Mitterdorf-Mürzthal, Steiermark).
38. 1910 Flink, G.: Beiträge zur Mineralogie Schwedens; Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 3, Upsala und Stockholm 1910, S. 1-166.
39. 1913 Westphal, O.: Beitrag zur Kenntnis der optischen Verhältnisse des Periklas; Centralbl. Min. 1913, S. 516-518.
40. 1914 Hedvall, J. A.: Über Kobaltmagnesium-Rot; Ztschr. anorg. Chemie (86) 1914, S. 296-300.
41. 1917 Cesaro, G.: Periclasia artificiale. Genesi probabile della periclasia del Somma; Riv. min. crist. Ital. (48) 1917, S. 80-81.
42. 1918 Hedvall, J. A.: Über einige Mischkristalle und Verbindungen von Nickeloxydul mit anderen Metalloxyden; Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie (103) 1918, S. 249-252.
43. 1918 Rankin, G. A., und H. E. Merwin: Das ternäre System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; Am. J. Sci (45) 1918, S. 301-325.
44. 1919 Ferguson, J. B., und H. E. Merwin: Das Dreistoffsystem CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>; Am. J. Sci (48) 1919, S. 81-123.
45. 1919 Hull, A. W.: Trans. Am. Inst. electr. Eng. (38) 1919, S. 1189 (G).
46. 1920 McDowell, J. S., und R. M. Howe: Magnesite Refractories; J. Am. Ceram. Soc. (3) 1920, S. 185-246.
47. 1920 Mügge, O.: Über Translationen am Schwefel, Periklas und Kupferkies und einfache Schiebungen am Bournonit, Pyrrargyrit, Kupferglanz und Silberkupferglanz; N. Jb. Min. etc. 1920, S. 24-30.
48. 1921 Schiebold, E.: Die Kristallstruktur des Periklas; Vortrag ref. in N. Jb. Min. etc. 1923/II, S. 7.
49. 1921 Gerlach, W., und O. Pauli: Das Gitter des Magnesiumoxyds; Zeitschr. f. Phys. (7) 1921, S. 116-123.
50. 1926 Rinne, F.: Thermotaxie als Problem der orientierten Kristallisation; Zeitschr. f. Krist. (64) 1926, S. 71-75.
51. 1926 Seifert, H.: Zwillinge von Periklas; Centralbl. Min. 1926, S. 305-307.
52. 1927 Broch, E.: Zschr. phys. chem. (127) 1927, S. 447 (G).
53. 1927 Rinne, F.: Orthotaxie, im besonderen Thermotaxie; Zeitschr. f. Metallkunde (19) 1927, S. 162-163.
54. 1929 Ponte, M.: Compt. rend. (188) 1929, S. 909 (G).
55. 1929 Rogers, A. F.: Periclas from Crestmore near Riverside, California, with a list of minerals from this locality; Amer. Mineral. (14) 1929, S. 462-469.

56. 1929 Weyl, W.: Über die Bildung des Magnesiaferrites in Sintermagnetitsteinen; Tonindustr. Ztg. 1929 (zit. in N. Jb. Min. etc. 1931/I, S. 458–460).
57. 1931/32 Bridgman, P. W.: Pr. Am. Acad. (67) 1931/32, S. 353 (G).
58. 1932 Büssel, W., und F. Köberich: Die Entwässerung des Brucits; Zeitschr. phys. chem. Abt. B (17) 1932, S. 310–326.
59. 1932 Wartenberg, H. v., und E. Prophet: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde V; Systeme mit MgO; Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie (208) 1932, S. 369–379.
60. 1934 Biltz, W.: Raumchemie d. festen Stoffe; Leipzig 1934, S. 50 (G).
61. 1935 Jänecke, E.: Über die Zerlegung des Systems CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> in drei, phasentheoretisch natürliche Gruppen mit Melilith, Anorthit und Periklas; N. Jb. Min. etc. Beil., Bd. 69 A, 1935, S. 296–308.
62. 1935 Strong, J., und R. T. Brice: Optical properties of magnesium oxide; J. opt. Soc. America (25) 1935, S. 207–210.
63. 1935 Ditchburn, R. W., und J. Harding: Properties of crystalline Magnesium Oxide; Nature (136) 1935, S. 70–71 (zit. in N. Jb. Min. etc. 1936/I, S. 163).
64. 1935 Barnes, R. B., R. R. Bratton und F. Seitz: On the Structure and Interpretation of the Infrared Absorption Spectra of Crystals; Phys. Rev. (48) 1935, S. 582–602 (zit. in N. Jb. Min. etc. 1936/I, S. 450).
65. 1936 Durand, M.: Phys. Rev. (50) 1936, S. 452 (G).
66. 1936 Shappel, M. D.: Cleavage of ionic minerals; Amer. Mineral. (21) 1936, S. 75–102.
67. 1938 Schoon, Th.: Erkundung des Feinbaues von Grenzflächen; Zschr. Elektroch. (44) 1938, S. 498–507.
68. 1938 Rochow, E. G.: Electrical conduction in quartz, periclase and corundum at low field strength; J. of Applied Physics (9) 1938, S. 664–669.
73. 1947 Konopicky, K., und F. Trojer: Der chemische und mineralogische Aufbau der feuerfesten Magnetitmassen; RR 1947, S. 3–15.
74. 1948 Brill, R., C. Hermann und Cl. Peters: Röntgenographische Fourier-Analyse von Magnesiumoxid; Zschr. Anorg. Chem. (257) 1948, S. 151–165.
75. 1948 Burstein, E., J. J. Oberly and E. K. Plyler: Infrared properties of magnesium oxide and their interpretation; Proc. Indian Acad. Sci. 1948, S. 388–400.
76. 1949 Colegrave, E. B., H. M. Richardson and G. R. Rigby: Growth of periclase crystals and its importance in basic refractories; Disc. Farad. Soc. 1949, S. 352–357.
- 76a. 1947 Rigby, G. R., H. M. Richardson, F. Ball: The mineralogical composition of magnesite bricks; TBCS Bd. 46, 1947, S. 313–329.
77. 1950 Treffner, W.: Kalorimetrische Studien an aktivem Magnesiumoxid aus natürlichem Magnesit; RR 1950, S. 125–131.
78. 1950 Willmott, J. C.: Infrared spectrum of magnesium oxide; Proc. Phys. Soc. – London 1950, S. 389–402.
79. 1951 Eubank, W. R.: Calcination studies of magnesium oxides; JACS (34) 1951, S. 225–229.
80. 1951 Mack, M.: Grundlegendes zur Reaktion zwischen Magnesiumoxid und Kohlenstoff; RR 1951, S. 13–24.
81. 1951 Miyazawa, K., and T. Amamiya: Periclase in portland cement: I Determination methods; Sem. Gig. Nenpo 1951 (CA 1958, S. 224).
82. 1951 Weissenbach, B.: Beziehungen zwischen Teilchengröße und Energieinhalt von Magnesiumoxid; RR 1951, S. 257–260.
83. 1952 Brisi, C., and A. Burdese: Preliminary study of the ternary solid solutions wüstite-calcium oxide – magnesium oxide; Ricerca Sci 1952, S. 434–438.
84. 1952 Stephens, R. E., and I. H. Malitson: Index of refraction of magnesium oxide; J. Res. Natl. Bur. Std. 1952, S. 249–252.
85. 1953 Day, H. R.: Irradiation-induced photoconductivity in magnesium oxide; Phys. Rev. 1953, S. 822–827.
86. 1953 Funabashi, W.: Study on abrasives: X Shapes of magnesium oxide; Nag. Kog. Gij. Shik. Hokoku 1953 (CA 1960, S. 81).
87. 1953 Kieseewetter, F.: Die Lösbarkeit von aktivem Magnesiumoxid in Lösungen von Magnesiumsulfat; RR 1953, S. 117–125.
88. 1953 Mansfield, R.: Electrical conductivity and thermoelectric power of magnesium oxide; Proc. Phys. Soc. – London 1953, S. 612–614.
89. 1953 Momin, A. U.: Infrared spectrum of magnesium oxide between 1 and 21 microns; Proc. Indian Acad. Sci. 1953, S. 254–259.
90. 1954 Johnson, P. D.: Some optical properties of MgO in the vacuum ultraviolet; Phys. Rev. 1954, S. 845–846.
91. 1955 Donald, G. J. F.: Gibbs free energy of water at elevated temperatures and pressures with applications to the brucite-periclase equilibrium; J. Geol. 1955, S. 244–252.
92. 1955 Tellex, P. A., and J. R. Waldron: Reflectance of magnesium oxide; J. Opt. Soc. Am. 1955, S. 19–22.
93. 1955 Yamaka, E.: Afterglow of magnesium oxide single crystals; Phys. Rev. 1954, S. 293–296.
94. 1955 Yamaka, E., and K. Sawamoto: Electrical conductivity and thermoelectromotive force in MgO-single crystal; J. Phys. Soc. Japan 1955, S. 176–179.

**Veröffentlichungen, bei denen im Titel auf Periklas, Magnesiumoxid oder MgO hingewiesen wird, ohne Gewähr auf Vollständigkeit**

**Publications, referring to Periclase, Magnesiumoxide, or MgO in the Heading (completeness is not warranted)**

- AB = American Ceramic Society Bulletin  
 AM = American Mineralogist  
 CA = Ceramic Abstracts Comp. by American Ceram. Soc.  
 DKG = Berichte d. Deutschen Keramischen Gesellschaft  
 JACS = Journal of the American Ceramic Society  
 Og = Ogneupory  
 RR = Radex-Rundschau  
 TBCS = Transaction British Ceramic Society

**C) Zeitraum 1940 bis 1959:**

69. 1940 Schurecht, H. G., and V. D. Fréchette: Study of recrystallization of magnesia; JACS (23) 1940, S. 134–136.
70. 1942 SEATON, M. Y.: Production and properties of the commercial magnesias; Am. Inst. Mining & Met., Engrs. Mining Tech. (6) 1942, S. 1–21.
71. 1943 Seil, G. E., and Staff: Study literature on separation of magnesia from lime in dolomite and similar materials; JACS (26) 1943, S. 218–238.
72. 1947 Kahler, F.: Elektronenmikroskopische Untersuchung des Sintervorganges von Magnesiumoxid; RR 1947, S. 50–55.

95. 1956 Allison, A. G., E. C. Seslev jr., N. L. Haldy and W. H. Duckworth: Sintering of high-purity magnesia; JACS (39) 1956, S. 151–154.
96. 1956 Dimitroff, J. M., and D. W. Swanson: Improved technique for coating integrating spheres with magnesium oxide; J. opt. Soc. Am. 1956, S. 555.
97. 1956 Karyakin, L. I., and N. D. Nazarenko: Effect of technological factors on microstructure of magnesite (periclase) refractories; Og (21) 1956, S. 369–373.
98. 1956 Khambata, S. J.: Raman spectrum of magnesium oxide; Proc. Phys. Soc. – London 1956, S. 426–427.
99. 1956 Müller-Hesse, H., und H. E. Schwiete: Einbau von MgO in einigen Zementklinkermineralien; ZKG 1956, S. 386–389.
100. 1956 Trojer, F.: Zur Sammelkristallisation des Periklases; RR 1956, S. 286–293.
101. 1956 Wargo, P., B. V. Haxby and W. G. Shepherd: Preparation and properties of thin films of MgO as secondary emitters; J. appl. Phys. 1956, S. 1311–1316.
102. 1956 Yamaka, E., and K. Sawamoto: Photo induced hall effect in MgO; Phys. Rev. 1956, S. 565–566.
103. 1956 Zednicek, W.: Orientierte Periklaslängungen in gebrauchten, feuerfesten basischen Steinen; RR 1956, S. 80–86.
104. 1957 Atlas, L. M.: Effect of some lithium compounds on sintering of MgO; JACS (40) 1957, S. 196–199.
105. 1957 Bachmann, L.: Über die submikroskopische Struktur von aktivem Magnesiumoxyd; RR 1957, S. 564–577.
106. 1957 Eitel, W., und T. Fujii: Reaktionen im festen Zustand im System MgO–MgF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>; RR 1957, S. 445–469.
107. 1957 Lindner, R., and G. D. Parfitt: Diffusion of radioactive magnesium in magnesium oxide crystals; J. chem. Phys. 1957, S. 182–185.
108. 1957 Livey, D. T., B. M. Wanklyn, M. Hewitt and P. Murray: Properties of MgO powders prepared by decomposition of Mg(OH)<sub>2</sub>; TBCS (56) 1957, S. 217–236.
109. 1957 Low, W.: Paramagnetic resonance and optical spectra of Cr<sup>3+</sup> in MgO; Phys. Rev. (105) 1957, S. 801–805.
110. 1957 Marshall, J. F., J. A. Pomerantz and R. A. Shatas: Temperature dependence of electron-bombardment induced conductivity in MgO; Phys. Rev. 1957, S. 432–434.
111. 1957 Skinner, B. J.: Thermal expansion of Thoria, Periclase and Diamond; AM (42) 1957, S. 39–55.
112. 1958 Brynestad, J., and H. Flood: Redox Equilibrium in wüstite and solid solutions of wüstite and magnesium oxide; Zschr. Electrochem. 1958, S. 953–958.
113. 1958 Cocco, A.: Untersuchungen über das Vierstoffsystem MgO – FeO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; RR 1958, S. 282–291.
114. 1958 Haas, H., F. Kahler und K. Reischl: Die Bestimmung von reaktionsfähigem Magnesiumoxyd in kautschik gebranntem Magnesit; RR 1958, S. 47–59.
115. 1958 Jones, P. T., P. K. Maitra and I. B. Cutler: Role of structural defects in sintering of alumina and magnesia; JACS (41) 1958, S. 353–357.
116. 1958 Karpinski, J. M., D. P. H. Hasselman, R. Terro and G. H. Fetterley: Thermal conductivity and dielectric strength of periclase insulation; AB 1958, S. 329–333.
117. 1958 Nelson, J. W., and I. B. Cutler: Effect of oxide additions on sintering of magnesia; JACS (41) 1958, S. 406–409.
118. 1958 Pande, A., and R. Singh: Electron microscope and electron diffraction studies of sintering of magnesia; JACS (41) 1958, S. 394–397.
119. 1958 Peria, W. T.: Optical absorption and photoconductivity in magnesium oxide crystals; Phys. Rev. 1958, S. 423–433.
120. 1958 Protsenko, P. T.: Rapid method of determining calcium and magnesium oxides in basic refractory materials; Og 1958, S. 138–139.
121. 1959 Cocco, A., und N. Schromek: Über die festen Lösungen mit kubischer Struktur von MgO in ZrO<sub>2</sub>; RR 1961, S. 590–599.
122. 1959 Griffiths, J. H. E., and J. W. Orton: Some weak lines in the paramagnetic resonance spectrum of impure MgO crystals; Proc. Phys. Soc. – London 1959, S. 948–950.
123. 1959 Hopkins, S. W. J.: Hydration and sintering processes in magnesium oxide; Ph. D. thesis Univ. London 1959.
124. 1959 Kriek, H. J. S., W. F. Ford and J. White: Effect of additions on sintering and dead-burning of magnesia; TBCS (58) 1959, S. 1–34.
125. 1959 Layden, G. K., and M. C. McQuarrie: Effect of minor additions on sintering of MgO; JACS (42) 1959, S. 89–92.
126. 1959 Mitoff, S. P.: Electrical conductivity of single crystals of MgO; J. Chem. Phys. 1959, S. 1261–1269.
127. 1959 Quirk, J. F.: Factors affecting sinterability of oxide powders: BeO and MgO; JACS (42) 1959, S. 178–181.
128. 1959 Stokes, R. J., T. L. Johnston and C. H. Li: Effect of surface condition on initiation of plastic flow in magnesium oxide; Trans. AIME 1959, S. 437–444.
129. 1959 Stokes, R. J., T. L. Johnston and C. H. Li: Relation between plastic flow and fracture mechanism in magnesium oxide single crystals; Phil. Mag. (4) 1959, S. 920–932.
130. 1959 Thomas, D. K., and T. W. Baker: X-ray study of factors causing variation in heats of solution of magnesium oxide; Proc. Phys. Soc. (London) 74 / 1959, S. 673–679.

#### D) Jahr 1960:

131. Clarke, F. J. P., and R. A. J. Sambell: Microcracks and their relation to flow and fracture in single crystals of magnesium oxide; Phil. Mag. 1960, S. 697–708.
132. Cornet, I., und A. E. Gorum: Die Beobachtungen von Ermüdungsprozessen in MgO-Einkristallen; Trans. met. Soc. AIME (218) 1960, S. 480–485.
133. Gorum, A. E., W. J. Luhman and J. A. Pask: Effect of impurities and heat-treatment on ductility of MgO; JACS (43) 1960, S. 241–245.
134. Grünling, H.: Entmischungerscheinungen in technischem Periklas (Sintermagnesit); Keram. Zeitschr. (12) 1960, S. 246–249.
135. Hubble, D. H., and N. B. Dodge: Study of commercial periclases; JACS (43) 1960, S. 343–347.
136. Hulse, C. O., and J. A. Pask: Mechanical properties of magnesia single crystals in compression; JACS (43) 1960, S. 373–378.
137. Johnston, W. G.: Observation of crack formation in MgO; Phil. Mag. 1960, S. 407–408.
138. Kronberg, M. L., and J. E. May: Ductility of magnesium oxide single crystals; JACS (43) 1960, S. 438.
139. May, J. E., and M. L. Kronberg: Temperature dependence of plastic yield stress of single crystals of magnesium oxide; JACS (43) 1960, S. 525–530.
140. Oishi, Y., and W. D. Kingery: Oxygen Diffusion in Periclase Crystals; J. Chem. Phys. (33) 1960, S. 905–906.
141. Phillips jr., W. L.: Elevated temperature properties of Lithiumfluorid and Magnesium oxide single crystals; Trans. AIME (218) 1960, S. 939–947.

142. Schmalzried, H.: Electrical conduction in magnesium oxide; *J. Chem. Phys.* 1960, S. 940.
143. Solacolu, S.: Die Phasengleichgewichte des Systems  $MgO - MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ ; *Ber. DKG* (37) 1960, S. 266–276.
144. Thompson, D. S., and J. P. Roberts: Flow of magnesium oxide single crystals; *J. Appl. Phys.* 1960, S. 433–434.
145. Washburn, J., and W. A. Gorum: Growth of slip bands and nucleation of cracks in magnesium oxide; *Mem. Sci. Rev. Met.* 1960, S. 67–72.
146. Washburn, J., G. W. Groves, A. Kelly and G. K. Williamson: Electron microscope observations of deformed magnesium oxide; *Phil. Mag.* 1960, S. 991–999.
- E) Jahr 1961:**
147. Carter, R. E.: Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminium oxide and between magnesium oxide and ferric oxide; *JACS* (44) 1961, S. 116–120.
148. Groves, G. W., and A. Kelly: Interstitial dislocation loops in magnesium oxide; *Phil. Mag.* 1961, S. 1527–1530.
149. Hulse, C. O.: Formation and strength of magnesia whiskers; *JACS* (44) 1961, S. 572–575.
150. Miles, G. D., and F. J. P. Clarke: Thermal shock and fracture in crystals of magnesium oxide; *Phil. Mag.* 1961, S. 1449–1462.
151. Minomura, S., and H. G. Drickamer: Effect of pressure on the spectra of transition metal ions in  $MgO$  and  $Al_2O_3$ ; *J. Chem. Phys.* (35) 1961, S. 903–907.
152. Navias, L.: Preparation and properties of spinel made by vapor transport and diffusion in the system  $MgO - Al_2O_3$ ; *JACS* (44) 1961, S. 434–446.
153. Oishi, Y., and W. D. Kingery: Oxygen diffusion in periclase crystals; *J. Chem. Phys.* 1961, S. 688.
154. Phillips, B., S. Sömiya and A. Muan: Melting relations of magnesium oxide – iron oxide mixtures in air; *JACS* (44) 1961, S. 167–169.
155. Raman, C. V.: Vibrations of the  $MgO$  crystal structure and its infra-red absorption spectrum: I–IV; *Proc. Indian Acad. Sci.* 1961, S. 205–252.
156. Schenck, H., and W. Pfaff: The system  $FeO - MgO$  and distribution equilibria with liquid iron from 1520° to 1750°C; *Arch. Eisenhüttenw.* (32) 1961, S. 741–751.
157. Shemtschushina, J. A., A. I. Beljajev, O. R. Gawrilov and J. Draschar: Die Wirkung von Magnesiumoxid auf die Eigenschaften des Elektrolyten von Aluminiumbädern; *Nichteisenmetall.* 1961, S. 71.
158. Solomon, L., I. Dragoman, C. Barlogeanu and C. Camerman: Sintering process of chemically prepared magnesia; *Cerc. Metallurg. si Miniere* (3) 1961, S. 490–510.
159. Stokes, R. J., T. L. Johnston and C. H. Li: Effect of slip distribution on the fracture behaviour of magnesium oxide single crystals; *Phil. Mag.* (6) 1961, S. 9–24.
160. Susse, Ch.: Measurement of the elastic constants of Lithiumfluorid and periclase as a function of temperature and pressure; *J. Rech. Cent. Nat. Rech. Sci.* (54) 1961, S. 23–59.
161. Westwood, A. R. C.: On the fracture behaviour of magnesium oxide bi-crystals; *Phil. Mag.* 1961, S. 195–200.
- F) Jahr 1962:**
162. Adams, M. A., and G. T. Murray: Direct observations of grainboundary sliding in bi-crystals of sodiumchloride and magnesia; *J. appl. Phys.* (33) 1962, S. 2126–2131.
163. Alper, A. M., R. N. McNally, P. H. Ribbe and R. C. Doman: The system  $MgO - Al_2O_3$ ; *JACS* (45) 1962, S. 263–268.
164. Boles, S. J.: Verwendung und Eigenschaften von Magnesiumoxid als hochfeuerfestes Material für Temperaturen über 1500°C (eine Bibliographie); *U.S. Dep. Int. Bur. Mines; InformCirc.* 8110 (1962), S. 1–41.
165. Bruneau, A. A., and P. L. Pratt: Biegeverformung von Magnesiumoxid; *Phil. Mag.* 1962, S. 1871–1885.
166. Clarke, F. J. P., R. A. J. Sambell und H. G. Tattersall: Mechanismus des Wachstums von Mikrorissen in Magnesiumoxidkristallen; *Phil. Mag.* 1962, S. 393–413.
167. Daniels jr., A. U., R. C. Lowrie jr., R. L. Gibby and I. B. Cutler: Observations on normal grain growth of magnesia and calcia; *JACS* (45) 1962, S. 282–285.
168. Dimitrov, M., D. Iwanov und D. Stavrakeva: Untersuchung über den Einfluß von Calcium- und Magnesiumoxid auf die Aktivität von Eisenkatalysatoren zur Synthese des Amoniak; *An. Inst. chim.-techn. Sofia* 1962, S. 103–117.
169. Hinz, I., and A. Dietzel: Phase boundaries of solid solutions of  $ZrO_2$  and  $MgO$  from 1800°C to the melting point; *DKG* (39) 1962, S. 530–533.
170. Ivanov, I. A.: Influence of gaseous phase on magnesite calcination; *Og* (27) 1962, S. 472–477.
171. Mitoff, S. P.: Electronic and ionic conductivity in single crystals of  $MgO$ ; *J. Chem. Phys.* 1962, S. 1383–1389.
172. Nitzsche, H. G.: Das Verhalten von Periklas in Magnesitsteinen bei Einwirkung von Kupferoxiden; *RR* 1963, S. 383–404.
173. Phillips, B., and A. Muan: Phase equilibria in the system  $MgO - FeO - Fe_2O_3$  in temperature range 1400°C to 1800°C; *JACS* (45) 1962, S. 588–591.
174. Poluboyarinov, D. N., R. Ya. Popil'skii and Ts. Dun-Khua: Effect of additions on sintering and properties of periclase refractories; *Og* (27) 1962, S. 178–184.
175. Prasad, T. V., and S. I. Radovanovich: Studies on sintering of some natural magnesites and crystal growth of periclase at high temperatures; *Trans. Indian Ceram. Soc.* (21) 1962, S. 37–48.
176. Rice, R. W.: Production of transparent  $MgO$  at moderate temperatures and pressures; 64th an. meet. *Am Ceram. Soc. New York Apr.* 62.
177. Starzacher, A.: Wärmeleitfähigkeit von Periklas-Einkristallen; *RR* 1962, S. 157–163.
178. Stokes, R. J.: Dislocation sources and strength of magnesium oxide single crystals; *Trans AIME* (224) 1962, S. 1227–1237.
179. Tattersall, H. G., and F. J. P. Clarke: Verteilung von Gleitstellen und Bruch in Magnesiumoxid; *Phil. Mag.* 1962, S. 1977–1994.
180. Wertz, J. E., J. W. Orton and P. Auzins: Spin resonance of point defects in magnesium oxide; *J. appl. Phys.* 1962, S. 322–328.
181. Wuensch, B. J., and T. Vasilos: Diffusion of transition metal ions in single-crystal  $MgO$ ; *J. Chem. Phys.* (36) 1962, S. 2917–2922.
182. Zaplatynsky, I.: Diffusion of  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  in magnesium oxide; *JACS* (45) 1962, S. 28–31.
- 182a. Doman, R. C., J. B. Barr, R. N. McNally and A. M. Alper: Phase equilibria in the system  $CaO - MgO$ ; *JACS* (45) 1962, S. 313–316.
- G) Jahr 1963:**
183. Alden, T. H.: Die Kalthärtbarkeit von Magnesiumoxid-Einkristallen; *Trans. Met. Soc. AIME* (227) 1963, S. 227.
184. Altman, R. L.: Vaporization of magnesium oxide and its reaction with alumina; *J. Phys. Chem.* (67) 1963, S. 366–369.
185. Amateau, M. F., and J. W. Spretnak: Plastische Verformung in Magnesiumoxidkristallen, die rollenden Drücken ausgesetzt waren; *J. Appl. Phys.* (34) 1963, S. 2340–2345.
186. Bowen, D. H., and F. J. P. Clarke: Impurity precipitates in magnesium oxide; *Phil. Mag.* 1963, S. 1257–1268.
187. Chung, D. H., J. J. Swica and W. B. Crandall: Relation of single-crystal elastic constants to polycrystalline isotropic elastic moduli of  $MgO$ ; *JACS* (46) 1963, S. 452–457.
188. Davies, M. O.: Transport phenomena in pure and doped magnesium oxide; *J. Chem. Phys.* 1963, S. 2047–2055.

189. Doman, R. C., J. B. Barr, R. N. Nally and A. M. Alper: Phase equilibria in the system CaO – MgO; JACS (46) 1963, S. 313–316.
190. Egger, V.: Über die Wechselwirkung des MgO mit Magnesiumchromat und Calciumchromat; Ref. J. Chem. 1963, S. 41.
191. Elkington, W. E., G. Thomas and J. Washburn: Damage produced by moving dislocations in MgO; JACS (46) 1963, S. 307–313.
192. Groves, G. W., and A. Kelly: Neutron damage in MgO; Phil. Mag. 1963, S. 1437–1454.
193. Groves, G. W., und A. Kelly: Prismatische Versetzungsschleifen in kaltbearbeiteten geglähten MgO-Kristallen; J. Appl. Phys. (34) 1963, S. 3104–3107.
194. Hansen, K. W.: Electrical conductivity of  $\text{Fe}_x\text{O}$  – MgO solid solution and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Diss. Abstr. 1963, S. 3827.
195. Hulse, C. O., S. M. Copley and J. A. Pask: Effect of crystal orientation on plastic deformation of magnesium oxide; JACS (46) 1963, S. 317–323.
196. Jackson, B., W. F. Ford and J. White: The influence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the wetting of periclase grains by liquid silicate; TBCS (62) 1963, S. 577–601.
197. Kotera, Y., T. Saito and M. Teradea: Crystal growth of magnesium oxide prepared by thermal decomposition of magnesium hydroxide; Bull. Chem. Soc. Japan (36) 1963, S. 195–199.
198. Lowrie, R.: Elastic constants of polycrystalline MgO; Phil. Mag. 1963, S. 1965–1966.
199. Miusckov, W. F., und A. R. Lang: Topographische Untersuchung von MgO-Kristallen durch Röntgenbeugung; Kristallogr. UdSSR 1963, S. 652–656.
200. Nemeč, F.: Kirkendall-Effekt im System MgO – FeO; Acta Physica Austr. 1963, S. 205–211.
201. Phillips, F. C.: Die Spaltbarkeit von Periklas; Min. Mag. J. Mineral. Soc. (33) 1963, S. 617–618.
202. Pulliam, G. R.: Dekorierte Versetzungen in Magnesium-Einkristallen; JACS (46) 1963, S. 202–206.
203. Riegger, O. K., G. I. Madden and L. H. van Vlack: Die Mikrostrukturen von Periklas, wenn er der Stahlerzeugungs-Veränderlichen unterworfen ist; Trans. Metall. Soc. AIME 1963, S. 971–976.
204. Sinha, H. N.: Crack nucleation in magnesium oxide bicrystals; Phil. Mag. 1963, S. 2115–2118.
205. Spriggs, R. M., and T. Vasilos: Effect of grain size on transverse bend strength of alumina and magnesia; JACS (46) 1963, S. 224–228.
206. Stokes, R. J., and C. H. Li: Dislocations and the tensile strength of magnesium oxide; JACS (46) 1963, S. 423–434.
207. Subramanian, K. M., und J. Washburn: Ermüdungsverformung von Magnesiumoxid; J. Appl. Phys. 1963, S. 3394–3397.
208. Venables, J. D.: Identifizierung von Ablagerungen in eingewachsenen Versetzungen in MgO; J. Appl. Phys. 1963, S. 293–297.
209. Westwood, A. R. C., and D. O. Goldheim: (100)-Spaltoberflächenenergie von Magnesiumoxid; J. Appl. Phys. 1963, S. 3335–3339.
210. Yawata Iron & Steel Co. Ltd.: Magnesitisches Material aus großen Periklaskristallen; Franz. Patent 1318071, Jänner 1963.
- H) Jahr 1964:**
211. Alper, A. M., R. N. McNally, R. C. Doman and F. G. Keihn: Phase equilibria in the system  $\text{MgO} - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ ; JACS (47) 1964, S. 30–33.
212. Anderson, P. J., and P. L. Morgan: Effects of water vapor on sintering of MgO; Trans. Farad. Soc. 1964, S. 930–937.
213. Argon, A. S., und E. Orowan: Plastische Verformung in MgO-Einkristallen; Phil. Mag. 1964, S. 1003–1021.
214. Argon, A. S., und E. Orowan: Rißkeimbildung in MgO-Einkristallen; Phil. Mag. 1964, S. 1023–1039.
215. Bowen, D. H., and F. J. P. Clarke: Growth of neutron irradiated magnesium oxide; Phil. Mag. 1964, S. 413–422.
216. Briggs, A., F. J. P. Clarke und H. G. Tattersall: Bewegliche Biegezonen in Magnesiumoxid; Phil. Mag. 1964, S. 1041–1055.
217. Budnikov, P. P., M. A. Matveev und V. K. Janovskij: Gesinterte Magnesiumoxide hoher Reinheit mit Zusätzen von Hafniumoxid; Og 1964, S. 32–37.
218. Carnahan, R. D.: Mechanisches Verhalten von warm gepreßtem MgO mit einer dispersen Phase; JACS (47) 1964, S. 305–306.
219. Chung, D. H., and W. G. Lawrence: Relation of single-crystal elastic constants to polycrystalline isotropic elastic moduli of MgO, II; JACS (47) 1964, S. 448–455.
220. Day, R. B., und R. J. Stokes: Mechanisches Verhalten von Magnesiumoxid bei hohen Temperaturen; JACS (47) 1964, S. 493–503.
221. Gager, W. B., M. J. Klein and W. H. Jones: Generation of vacancies in MgO single crystals by explosive shock; Appl. Phys. Lett. 1964, S. 131–132.
222. Harrison, W. B.: Influence of surface condition on the strength of polycrystalline MgO; JACS (47) 1964, S. 574–579.
223. Henderson, B.: Incoherent impurity precipitates in magnesium oxid; Phil. Mag. 1964, S. 153–160.
224. Homer, P. N., and H. M. Richardson: Reaction of some synthetic spinels with magnesia at high temperatures; TBCS 1964, S. 389–415.
225. Kienow, S., und M. Seeger: Über die Löslichkeitsbeziehungen zwischen Periklas und Silikaten; DKG (41) 1964, S. 503–508.
226. Ku, R. C., und T. L. Johnston: Bruchfestigkeit von MgO-Bikristallen; Phil. Mag. 1964, S. 231–247.
227. Lang, A. R., und V. F. Miuscov: Durch Röntgentopographie beobachtete Versetzungskonfigurationen in Magnesiumoxid; Phil. Mag. 1964, S. 263–268.
228. Miles, G. D.: Das Auftreten eines Spannungsabfalles während des Hochtemperaturbiegens von Magnesiumoxid-Einkristallen; Acta Metall. New York 1964, S. 1241–1246.
229. Mitoff, S. P.: Bulk versus surface conductivity of MgO crystals; J. Chem. Phys. 1964, S. 2561–2562.
230. Mitschell, J. N., und R. M. Spriggs: Mechanische Eigenschaften von reinem, dichtem MgO als Funktion von Temperatur und Korngröße; JACS (47) 1964, S. 606.
231. Murray, G. T.: Kriech-Bruchverhalten von MgO-Bikristallen; JACS (47) 1964, S. 531.
232. Nakada, M., K. Awazu, S. Ibuki, Y. Miyako and M. Date: Electron spin resonance of  $\text{Mn}^{4+}$  ion in MgO; J. Phys. Soc. Jap. 1964, S. 781.
233. Nelson, R. L., und A. J. Tench: Chemiesorption und Oberflächendefekte in bestrahltem Magnesiumoxid; J. Chem. Phys. (40) 1964, S. 2736–2737.
234. Piriou, B.: Optische Konstanten von Korund und Magnesiumoxid; C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. 1964, S. 1052–1055.
235. Rabenau, A.: Herstellung von MgO-Einkristallen; Chem. Ing. Techn. (36), 1964, S. 542–545.
236. Rao, K. V. Kr., and V. G. Kr. Murty: Photoelastic constants of magnesium oxide; Acta Cryst. (17) 1964, S. 788–789.
237. Sambell, R. A. J., und R. Bradley: Festigkeit von bestrahltem Magnesiumoxid; Phil. Mag. 1964, S. 161–170.
238. San-tung, D., Ch. Fu-shun und Y. Chen-chih: Permissible periclase content of portland cement clinker; Suan Yen Hsueh Pao 1964, S. 180–192 (CA 1965, S. 76).
239. Scheerer, P. E., H. M. Mikami and J. A. Tauber: Microstructure of chromite-periclase; JACS (47) 1964, S. 297–305.
240. Schmahl, N. G., J. Barthel und G. Eikerling: Beiträge zur Kenntnis des Systems CuO – MgO bei 1000 °C; RR 1964, S. 313–314.

241. Spriggs, R. M., L. A. Brissette and T. Vasilos: Grain growth in fully dense magnesiumoxide; JACS (47) 1964, S. 417–418.
242. Stablein, P. F.: Simultaneous observation of etch pits and dislocations in MgO single crystals by transmission electron microscopy; Appl. Phys. Lett. 1964, S. 117–118.
243. Treffner, W. S.: Microstructure of periclase; JACS (47) 1964, S. 401–409.
244. Uchida, J., I. Terao, K. Ogawa und M. Oba: Eisenkatalysatoren der Ammoniaksynthese 16. Mitt. Magnesiumoxid als hauptsächlichsten Promotor enthaltende Eisenkatalysatoren der Ammoniaksynthese – 2. Teil: Textur und Struktur der Katalysatoren; Bull. Chem. Soc. Japan 1964, S. 1508–1513.
245. Vasilos, T., J. B. Mitchell and R. M. Spriggs: Creep of polycrystalline magnesia; JACS (47) 1964, S. 203–204.
246. Vasilos, T., J. B. Mitchell and R. M. Spriggs: Mechanical properties of pure dens magnesium oxide as a function of temperature and grain size; JACS (47) 1964, S. 606–610.
247. Wertz, J. E., G. S. Saville, L. Hall and P. Auzins: Point-defects in magnesium oxide; Proc. Brit. Ceram. Soc. 1964, S. 59–70.
248. Wuensch, B. J., and T. Vasilos: Grain-boundary diffusion in MgO; JACS (47) 1964, S. 63–68.
- I) Jahr 1965:**
249. Anderson, O. L., and E. Schreiber: Pressure derivatives of the sound velocities of polycrystalline magnesia; J. Geophys. Res. (70) 1965, S. 5241–5248.
250. Bessonow, A. F., und V. N. Ustianzew: Untersuchung der Phasenumwandlung bei den Systemen MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO – FeO beim Erhitzen und Abkühlen an der Luft; Og 1965, S. 30–34.
251. Bogardus, E. H.: Third-order elastic constants of Ge, MgO and fused SiO<sub>2</sub>; J. Appl. Phys. (36) 1965, S. 2504–2513.
252. Brežny, B.: Beitrag zur Kenntnis des Systems MgO – FeO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; DKG (42) 1965, S. 308–310.
253. Brown, R. A.: Röntgenographische Untersuchung an hochreinem Magnesiumoxid; Nature (London) 1965, S. 481.
254. Brown, R. A.: Sintering in very pure magnesium oxide and magnesium oxide containing vanadium; AB 1965, S. 483–487.
255. Budnikow, P. P., W. A. Matwejev und W. K. Janovskij: Sinterung von Magnesiumoxid hoher Reinheit bei Zusatz von Hafniumoxid; Sprechsaal (98) 1965, S. 624–628.
256. Bush, W. F., und W. O. Williamson: Beschleunigte Bildung von Magnesiumsilikaten aus vorgespanntem Magnesiumoxid; Mineral. Mag. (34) 1965, S. 177–188.
257. McCollister, H., und L. H. van Vlack: MgO – MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mikrostrukturen; AB (44) 1965, S. 915–916.
258. Copley, S. M., and J. A. Pask: Plastic deformation of MgO single crystals up to 1600°C; JACS (48) 1965, S. 139–146.
259. Copley, S. M., and J. A. Pask: Deformation of polycrystalline MgO at elevated temperatures; JACS (48) 1965, S. 636–642.
260. Hanna, R.: Infraroteigenschaften von Magnesiumoxid; JACS (48) 1965, S. 376–380.
261. Hickman, B. S., and D. G. Walker: Ausdehnung von Magnesiumoxid während einer Neutronenbestrahlung; Phil. Mag. 1965, S. 1101–1108.
262. Hirsch, P. B., und J. S. Lally: Verformung von Magnesiumeinkristallen; Phil. Mag. 1965, S. 595–648.
263. Johnson, R. E., and A. Muan: Phase equilibria in the system CaO – MgO – iron oxide at 1500°C; JACS (48) 1965, S. 359–364.
264. Kielski, A.: Reaktionen von Magnesiumoxid mit Chromoxiden in fester Phase; Zest. Nauk. Akad. gor.-hutn. Krakov; Ceramikal 1965, S. 37–52.
265. Koltermann, M.: Bildungsbedingungen der MgSiO<sub>3</sub>-Modifikationen bei Reaktionen zwischen MgO und SiO<sub>2</sub>; DKG (42) 1965, S. 6–10.
266. Lang, A. R., and G. D. Miles: X-ray topography of decorated dislocations in magnesium oxide; J. Appl. Phys. 1965, S. 1803–1807.
267. Malinowski, St., A. Bielanski, J. Sloczynski und St. Szezepanska: Magnesiumoxid als Katalysator; 1. Mittlg. Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaft der Oberfläche von Magnesiumoxid; An. Soc. Chim. Polon. (Warschau) 1965, S. 737–746.
268. Miles, G. D.: Beobachtung von Verunreinigungen in Magnesiumoxid-Einkristallen mit dem Ultramikroskop; J. Appl. Phys. (36) 1965, S. 1471–1475.
269. Nicholson, G. C.: Grain growth in magnesium oxide containing a liquid phase; JACS (48) 1965, S. 525–528.
270. Piriou, B., und F. Cabannes: Optische Konstanten von Magnesiumoxid bei hoher Temperatur; C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 1965, S. 841–844.
271. Rasmussen, J. J., G. B. Stringfellow, I. B. Cutler und S. D. Brown: Einfluß von Verunreinigungen auf die Festigkeit von polykristallinem MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; JACS (48) 1965, S. 146–150.
272. Rigby, B., and I. B. Cutler: Interdiffusion studies of the system Fe<sub>x</sub>O – MgO; JACS (48) 1965, S. 95–99.
273. Rothwell, W. S., and A. S. Neiman: Creep in vacuum of MgO single crystals and the electric field effect; J. Appl. Phys. 1965, S. 2309–2316.
274. Rühlicke, D.: Orientierungsuntersuchungen an zugverformten Magnesiumeinkristallen; Phys. Stat. Sol. – Berlin 1965, S. 93–103.
275. Schlaudt, Ch. M., and della M. Roy: Crystalline solution in the system MgO – Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; JACS (48) 1965, S. 248–251.
276. Schtschegrow, L. N., L. J. Mondin, W. S. Golzewa, A. G. Rjadtschenko und W. N. Skrobotun: Reaktionsfähigkeit von Magnesiumoxid verschiedener Pseudostruktur; Zschr. Fiz. Chim. 1965, S. 1669–1673.
277. Segnit, E. R., and A. E. Holland: The system MgO – ZnO – SiO<sub>2</sub>; JACS (48) 1965, S. 409–413.
278. Ssachnowski, M. J.: Optische Eigenschaften von Magnesiumoxid; Opt. Spektrosk. 1965, S. 179–182.
279. Stokes, R. J.: Thermal-mechanical history and the strength of magnesium oxide single crystals: I, mechanical tests; JACS (48) 1965, S. 60–67.
280. Stubican, V. S., and R. Roy: Mechanism of the precipitation of the spinel from MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solutions; J. Phys. Chem. Solids (26) 1965, S. 1293–1297.
281. Swica, J., J. W. B. Crandall: Isotherme elastische Konstanten von Periklas-Einkristallen bei Raumtemperatur; JACS (48) 1965, S. 102–105.
282. Tresvjatskij, S. G., Z. A. Jaremenko, L. M. Lopato, V. A. Sokolovskij und V. J. Karpenko: Einige physikalisch-chemische Eigenschaften synthetischer Periklaseinkristalle; Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. 1965, S. 1878–1882.
283. Vajvd, A. J., V. A. Visnevskaja: Abhängigkeit der Aktivität des Magnesiumoxids vom Ausgangsrohstoff; Izvest. Akad. Nauk USSR 1965, S. 643–650.
284. Viechnicki, D., and V. S. Stubican: Mechanism of decomposition of the cubic solid solutions in the system ZrO<sub>2</sub> – MgO; JACS (48) 1965, S. 292–297.
285. Wolff, E. G., and T. D. Coskren: Growth and morphology of magnesium oxide whiskers; JACS (48) 1965, S. 279–285.
- J) Jahr 1966:**
286. Anderson, O. L., and P. Andreatch jr.: Pressure derivatives of elastic constants of single-crystal MgO at 23°C and –195,8°C; JACS (49) 1966, S. 404–409.
287. Brežny, B., und Z. Smutny: Mechanismus des Entstehens einer direkten Bindung Chromspinell-Periklas; Keram. Zschr. 1966, S. 874–877.

288. Cass, T. R., and J. Washburn: Dislocation etch pits on (110) planes of magnesium oxide; JACS (49) 1966, S. 343-344.
289. Cimino, A., P. Porta und M. Valigi: Abhängigkeit der Gitterkonstanten von Magnesiumoxid von der Kristallitgröße; JACS (49) 1966, S. 152-156.
290. Day, R. B., und R. J. Stokes: Einfluß der Kristallorientierung auf das mechanische Verhalten von Magnesiumoxid bei hohen Temperaturen; JACS (49) 1966, S. 72-80.
291. Day, R. B., und R. J. Stokes: Mechanical behaviour of polycrystalline magnesium oxide at high temperatures; JACS (49) 1966, S. 345-354.
292. Day, R. B., und R. J. Stokes: Grain boundaries and the mechanical behaviour of magnesium oxide; Mater. Sci. Res. (3) 1966, S. 355-386.
293. Dregoj, I., J. M. Butt und M. A. Vorobeva: Kristallisationsbedingungen von Magnesiumoxid in geschmolzenen Kalziumaluminaten; Mendeleev-Inst. Chem.-Techn. Moskau 1966, S. 155-162.
294. Holt jr., B., und R. H. Condit: Nachweis der Sauerstoff-18-Diffusion in Oberflächendefekten beim MgO durch Protonenaktivierung; Mat. Sci. Res. (3) 1966, S. 13-29.
295. Jones, J. T., und B. Cutler: Stöchiometrie von MgO-Mn<sub>x</sub>O-Mischkristallen in Luft bei hohen Temperaturen; JACS (49) 1966, S. 572-573.
296. McKlein, J., und J. W. Edington: Gleitbewegung in durch Explosion stoßartig belasteten Magnesiumoxidkristallen; Phil. Mag. 1966, S. 21-29.
297. McKlein, J., und W. B. Gager: Erzeugung von Leerstellen in MgO durch Verformung; J. Appl. Phys. (37) 1966, S. 4112-4116.
298. McKlein, J., und P. S. Rudmann: Verbreiterung der Röntgenbeugungsprofile von Magnesiumoxid nach Durchgang von Explosionsstoßwellen; Phil. Mag. 1966, S. 1199-1206.
299. Leipold, M. H., und T. H. Nielson: Heißgepreßtes, hochreines, polykristallines MgO; AB (45) 1966, S. 281-285.
300. Leipold, M. H.: Impurity distribution in MgO; JACS (49) 1966, S. 498-502.
301. Lewis, M. H.: Mikrostruktur von MgO-Spaltflächen; Phil. Mag. (13) 1966, S. 1123-1130.
302. Miles, G. D., F. J. P. Clarke, B. Henderson und R. D. King: Wärmebehandlung und Deformation von Magnesiumoxid-Einkristallen; Proc. Brit. Ceram. Soc. 1966, S. 325-334.
303. Moodie, A. F., C. E. Warble und L. S. Williams: Magnesiumoxidvorläufer und Sinterstudien; JACS (49) 1966, S. 676-677.
304. Mountvala, A. J., und G. T. Murray: Einfluß der Korngrenzen auf das Bruchverhalten von Magnesiumoxid bei höheren Temperaturen; Phil. Mag. 1966, S. 441-452.
305. Nicholson, G. C.: Grain growth in magnesium oxide containing iron oxide or titanium dioxide; JACS (49) 1966, S. 47-49.
306. Owaga, K.: Elektronenmikroskopie, Durchstrahlungsuntersuchungen über den Oberflächeneinfluß auf Versetzungs- und Reibungsbeanspruchung in MgO; Phil. Mag. 1966, S. 1097-1103.
307. Passmore, E. M., R. H. Duff und T. Vasilos: Creep of dense, polycrystalline magnesium oxide; JACS (49) 1966, S. 594-600.
308. Piriou, B.: Untersuchung der Reststrahlenbanden von Magnesiumoxid und Korund. Einfluß der Temperatur; Rev. Haut. Temp. Refr. (3) 1966, S. 109-114.
309. Rice, R. W.: Innere Oberflächen in MgO; Mat. Sci. Res. 1966, S. 387-423.
310. Rvacev, V. P., und M. Ju. Sachnovskij: Optische Eigenschaften von Magnesiumoxid im UV-Bereich; Zschr. PriklSpektrosk. 1966, S. 568-571.
311. Soga, N., und O. L. Anderson: High-temperature elastic properties of polycrystalline MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; JACS (49) 1966, S. 355-359.
312. Southgate, P. D.: Innere Reibung durch Chrom und Eisen im Magnesiumoxid; J. Phys. Chem. Solids 1966, S. 1263-1269.
313. Stokes, R. J.: Thermisch-mechanische Vorgeschichte und Festigkeit von Magnesiumoxid-Einkristallen. 2. Mitteilung. Untersuchungen mit der Ätzgrübchenmethode und dem Transmissionselektronenmikroskop; JACS (49) 1966, S. 39-46.
314. Tresvjatskij, S. G., Z. A. Jaremenko und L. M. Lopato: Kristalloptische Eigenschaften von synthetischen Periklaseinkristallen; Kristallogr. 1966, S. 459-463.
315. Vedam, K., und E. D. D. Schmidt: Änderung des Brechungsindex von MgO mit dem Druck bis zu 7 kbar; Phys. Rev. 1966, S. 548-554.
316. Wuensch, B. J., und T. Vasilos: Origin of grain-boundary diffusion in MgO; JACS (49) 1966, S. 433-436.

### K) Jahr 1967:

317. Anderson, P. J., A. Scholz: Gitterparameter von feinverteiltem MgO; Mat. Res. Bull. (2) 1967, S. 895-897.
318. Atkins, A. G., D. Tabor: Gegenseitige Eindringhärte von Magnesiumoxid-Einkristallen bei hohen Temperaturen; JACS (50) 1967, S. 195-198.
319. Benecke, M. W., N. E. Olson und J. A. Pask: Effect of LiF on hot-pressing of MgO; JACS (50) 1967, S. 365-368.
320. Brubakev, B. D.: Ductil magnesium oxide whiskers; JACS (50) 1967, S. 624.
321. Budnikow, P. P., und D. B. Sandulow: Fadenförmige Einkristalle von Magnesiumoxid; Kristall und Techn. 1967, S. 549-553.
322. Budnikow, P. P., et. al.: Spontanes Wachsen fadenförmiger MgO-Kristalle; Ber. Acad. Wiss. SSSR 1967, S. 1045-1046.
323. Budworth, D. W.: Lattice parameter and density of MgO; J. Brit. Ceram. Soc. (4) 1967, S. 481-482.
324. Calais, J. S., K. Mansikka, G. Pettersson und J. Vallin: Berechnung der Kohäsionsenergie und der Elastizitätskonstanten von MgO; Ark. Fysik. (34) 1967, S. 361-366.
325. Carnall jr., E.: Densification of MgO in the presence of a liquid phase; Mater. Res. Bull. (2) 1967, S. 1075-1086.
326. Chorosavin, L. B., und T. A. Drozdova: Elektronenmikroskopische Untersuchung von Periklas-Kristallen; Zoprikl. Chim. (40) 1967, S. 1434-1438.
327. Cohen, M. L., P. J. Lin, D. M. Roessler und W. C. Walker: Optische Eigenschaften im Ultraviolett und Elektronenbandstruktur von MgO; Phys. Rev. 1967, S. 992-996.
328. Cohen, J.: Gasabgabe im Vakuum von MgO-Oberflächen, die vorher der Luft ausgesetzt wurden; J. Appl. Phys. (38) 1967, S. 3791.
329. Davidge, R. W.: Verteilung von Eisenverunreinigung in MgO-Einkristallen und einige Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften; J. Mater. Sci. (2) 1967, S. 339-346.
330. Day, R. B., und R. J. Stokes: Plastisches Erweichen von MgO bei hohen Temperaturen bei NiO-Zugabe; JACS (50) 1967, S. 445-448.
331. Degtyareva, E. V., I. S. Kainarskij, M. I. Prokopenko: Kinetics of sintering and recrystallization of magnesia; Og 1967, S. 182.
332. Desforges, Ch. D.: Die Mikrotopographie von MgO-Einkristallen; J. Microsc. Paris 1967, S. 1059-1062.
333. Dew-Hughes, D., und A. V. Narlikar: Verformungshärtung von Magnesiumoxid; J. Inst. Metals (95) 1967, S. 90-91.
334. Dreser, M. L. van: Entwicklungen mit hochreinem Periklas; AB (46) 1967, S. 196-201.
335. Dyer, G. L., und G. A. Wooton: Hyperfeinstruktur von zweiwertigem Mangan in einem Magnesiumoxid-Gitter; Canad. J. Phys. (45) 1967, S. 2975-2981.
336. McGarvie, R.: Gitterparameter von fein verteiltem MgO; Mat. Res. Bull. (2) 1967, S. 897-898.

337. Glass, A. M.: Reactions between vacancies and impurities in magnesium oxide I; *J. Chem. Phys.* (46) 1967, S. 2080–2091.
338. Henderson, B., and T. P. P. Hall: Some studies of  $\text{Cr}^{3+}$  ions and  $\text{Mn}^{4+}$  ions in magnesium oxide; *Proc. Phys. Soc. (London)* 90, 1967, S. 511–518.
339. Hensler, H. J., and G. V. Cullen: Grain shape change during creep in magnesium oxide; *JACS* (50) 1967, S. 584–585.
340. Langdon, T. G.: Thinning of polycrystalline MgO for transmission electron microscopy; *Rev. Sci. Instrum.* (38) 1967, S. 125–127.
341. Lange, F. F.: Transgranularer Bruch bei Magnesiumoxid-Bikristallen; *Phil. Mag.* (16) 1967, S. 761–770.
342. Lange, F. F., und W. R. Buessem: Innere Bruchigkeit von Magnesiumoxid-Bikristallen; *J. Appl. Phys.* 1967, S. 2013–2019.
343. Leipold, M. H.: Zur Verteilung von Verunreinigungen in MgO; *JACS* (50) 1967, S. 628–629.
344. Malinowski, St., S. Szezepanska und J. Sloczynski: Magnesiumoxid als Katalysator, 2. Mittlg. Säure-Base-Eigenschaften der Magnesiumoxidoberfläche; *J. Catalysis* 1967, S. 68–75.
345. Miles, G. D., R. A. J. Sambell, J. Rutherford and G. W. Stephenson: Fabrication of fully dense transparent polycrystalline magnesia; *TBCS* (66) 1967, S. 319–335.
346. Moddie, A. F., und C. E. Warble: Beobachtung eines primären Stufenwachstums in Magnesiumoxid durch direkte Transmission-Elektronenmikroskopie; *Phil. Mag.* 1967, S. 891–904.
347. Nothdurft, R. R., und A. E. Schwaneke: Orientierungsabhängigkeit der Versetzungsdämpfung in Magnesium-Einkristallen; *J. Appl. Phys.* (38) 1967, S. 894–895.
348. Richardson, H. M., et al.: Einfluß von Bor auf die Eigenschaften von Magnesiumoxid; *TBCS* (68) 1969, S. 29–31.
349. Robertson, W. M.: Kinetics of grain boundary grooving on magnesium oxide; In sintering and related phenomena S. 251 (G. C. Kuczynski – Gordon & Breach, N. Y. 1967).
350. Roessler, D. M., W. C. Walker: Optische Konstanten von Magnesiumoxid und Lithiumfluorid im fernen Ultraviolett; *J. Opt. Soc. Americ.* 1967, S. 835–846.
351. Roger, Ch.: Dynamische diffuse Streuung von verunreinigten und verformten MgO-Kristallen; *Acta Crystallogr.* – Copenhagen, 1967, S. 201–210.
352. Schall, P.: Effect of atomic displacements on color center production in MgO; *J. Phys. Chem. Solids* 1967, S. 1211–1223.
353. Schrader, R., und G. Kneschke: Mechanische Aktivierung von Magnesiumoxid für die Sinterung; *I. Mittlg. Silikattechn.* (18) 1967, S. 239.
354. Sibley, W. A., und Y. Chen: Strahlungsschäden in MgO; *Phys. Rev.* 1967, S. 712–716.
355. Tagai, M., T. Zisner, T. Mori and E. Yasuda: Preferred orientation in hot pressed magnesium oxide; *JACS* (50) 1967, S. 550–551.
356. Tench, A. J., R. L. Nelson and B. J. Harmsworth: Chemisorption on some alkaline earth oxides; part 1: Surface centres and fast irreversible oxygen adsorption on irradiated MgO, CaO and SrO; *Trans. Farad. Soc.* (63) 1967, S. 1427.
357. Weaver, C. W.: Kinking in MgO-Einkristallen unter hohen Enddrücken; *Phil. Mag.* 1967, S. 177–186.
358. Wertz, J. E., and P. V. Auzins: Double-associated cation-vacancy centers in magnesium oxide; *J. Phys. Chem. Solids* (28) 1967, S. 1557–1563.
359. Westwood, A. R. C., D. L. Goldheim und R. G. Lye: Rebinder-Effekt in MgO; *Phil. Mag.* 1967, S. 505–519.
360. Williams, M. W., und E. T. Arakawa: Optische Eigenschaften von Magnesiumoxid-Einkristallen; *J. Appl. Phys.* 1967, S. 5272–5276.
361. Wongsiewicz, B. C., und W. A. Backofen: Plastizität von Magnesiumkristallen; *Trans. Metall. Soc. AIME* 1967, S. 1422–1431.

## L) Jahr 1968:

362. Anderson, P. J.: Gitterparameter von fein verteiltem MgO; *Mater. Res. Bull.* (3) 1968, S. 535–536.
363. Chen, Y., W. A. Sibley, F. D. Srygley, R. A. Weeks, E. B. Hensley und R. L. Kroes: Leerstellen an Plätzen negativer Ionen in bestrahltem MgO; *Phys. Chem. Solids* (29) 1968, S. 863–865.
364. Cimino, A., M. L. Jacono, P. Porta und M. Valigi: Strukturelle und magnetische Untersuchungen an Lösungen fester Oxide. 3. Mittlg. Manganoxid in Magnesiumoxid; *Zschr. Phys. Chem.* (59) 1968, S. 134–150.
365. Cini, L.: Untersuchungen über das Zweistoffsystem  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ; *RR* 1968, S. 102–112.
366. Curtis, R. M.: Gitterparameter von fein verteiltem MgO; *Mat. Res. Bull.* (3) 1968, S. 533–535.
367. Fomichev, V. A., T. M. Zimkina und I. I. Zukova: Untersuchung der energetischen Struktur von MgO mit Hilfe der ultraweichen Röntgenspektroskopie; *Fiz. tverdogo Tela* (10) 1968, S. 3073–3081.
368. Fong, C. Y., W. Saslow and M. L. Cohen: Pseudopotential calculations of the optical constants of MgO from 7–28 eV; *Phys. Rev.* 1968, S. 992–999.
369. Henney, J., and J. W. S. Jones: Surface diffusion studies on  $\text{UO}_2$  and MgO; *J. Mat. Sci.* (3) 1968, S. 158–164.
370. Hensler, J. H., and G. V. Cullen: Stress, temperature and strain rate in creep of magnesium oxide; *JACS* (51) 1968, S. 557–559.
371. Hulbert, S. F., und G. Lane: Benutzung der Atomabsorptionsanalyse zu kinetischen Studien der Reaktion zwischen MgO und  $\text{SiO}_2$ ; *TBCS* 1968, S. 391.
372. Ilchner, B., und H. Schmidt: Aushärtung von Magnesiumoxid durch eindiffundiertes Eisen; *DKG* (45) 1968, S. 413–417.
373. Klyucharov, J. V., und S. A. Suvorov: Reaktion des Periklas mit Spineliden, welche mit Eisenoxiden gesättigt sind; *Og* 1968, S. 38–44.
374. La, S. Y., und G. R. Barsch: Druckableitungen der Elastizitätskonstanten zweiter Ordnung von MgO; *Phys. Rev.* 1968, S. 957–966.
375. Leipold, M. H., und T. H. Nielsen: Herstellung und Charakterisierung von isostatisch heißgepreßten MgO; *JACS* (51) 1968, S. 94–97.
376. Lewis, M. F., und E. Patterson: Mikrowellen-Dämpfung in MgO; *J. Appl. Phys.* (39) 1968, S. 2469–2470.
377. Lewis, T. W., und A. J. Wright: Electrical conductivity of magnesium oxide at low temperatures; *Br. J. Appl. Phys.* 1968, S. 441–447.
378. Librant, Z., und R. Pampuch: Röntgenographische Spannungsanalyse von MgO-Kristalliten, die durch thermische Zersetzung verschiedener Magnesiumverbindungen hergestellt wurden; *JACS* (51) 1968, S. 109–110.
379. Marshall, F. G., und V. W. Rampton: Akustisches paramagnetisches Resonanzspektrum von Chromionen in Magnesiumoxid; *Proc. Phys. Soc.* 1968, S. 594–598.
380. Rieder, K. H., und E. M. Hörl: Suche nach Oberflächenmoden von Gitterschwingungen in MgO; *Phys. Rev. Lett.* 1968, S. 209–211.
381. Rius, G., und R. Cox: Beweis für ein Molekül-Ion  $(\text{OF})^{2-}$  in neutronenbestrahltem MgO; *Phys. Lett.* 1968, S. 76–77.
382. Schrader, R., und G. Kneschke: Mechanische Aktivierung von Magnesiumoxid für die Sinterung; *II. Mittlg.; Silikattechn.* (19) 1968, S. 172.
383. Schreiber, E., und O. L. Anderson: Revised data on polycrystalline magnesium oxide; *J. Geophys. Res.* (73) 1968, S. 2837–2838.
384. Searle, T. M., und A. M. Glass: Thermisches Abklingen des V-Zentrums in Magnesiumoxid; *J. Phys. Chem. Solids* (29) 1968, S. 609–614.

385. Shokey, D. A., und G. W. Groves: Einfluß von Wasser auf die Zähigkeit von MgO-Kristallen; JACS (51) 1968, S. 299–303.
386. Sibley, W. A., C. M. Nelson und Y. Chem: Luminiszenz in MgO; J. Chem. Phys. 1968, S. 4582–4589.
387. Subramanian, K. N.: Cyclische Belastung in Kristallen mit Steinsalzstruktur; Phys. Stat. Solid 1968, S. 9–37.
388. Terwilliger, G. R.: Creep of polycrystalline magnesia; Ph. D. Thesis, Univ. of Utah 1968.
389. Wang, Chi-Auen: Zustandsgleichung von Periklas und die Beziehung von Birch zwischen Geschwindigkeit und Dichte; Nature 218, 1968, S. 72–76.
390. Westwood, A. R. C., D. L. Goldheim und R. G. Lye: Weitere Untersuchung des „Rebinder“-Effekts in MgO; Phil. Mag. 1968, S. 951–959.
391. Wirtz, G. P., and M. E. Fine: Precipitation and coarsening of magnesioferrite in dilute solutions of iron in MgO; JACS (51) 1968, S. 402.
392. Wong, J. Y.: FIR-Spektren von eisentotiertem MgO; Phys. Rev. 1968, S. 337–340.
393. Zisner, T., and H. Tagai.: High-temperature creep of polycrystalline magnesia: I und II; JACS (51) 1968, S. 303–310, 310–314.
- M) Jahr 1969:**
394. Chang, Z. P., and G. R. Barsch: Pressure dependence of the elastic constants of single-crystalline magnesium oxide; J. Geophys. Res. (74) 1969, S. 3291–3294.
395. Chung, D. H., and G. Simmons: Elastic properties of polycrystalline periclase; J. Geophys. Res. (74) 1969, S. 2133–2135.
396. Evans, A. G., and R. W. Davidge: Strength and fracture of fully dense polycrystalline magnesium oxide; Phil. Mag. (20) 1969, S. 373–388.
397. Fomichev, V. A., T. M. Zimkina and I. I. Zhukova: Investigation of the energy structure of MgO by ultrasoft X-ray spectroscopy; Sov. Phys.-Solid state 1969, S. 2421–2427.
398. Guiliat, I. F., and N. H. Brett: Lattice constant variations in finely divided magnesium oxide; Trans. Farad. Soc. (65) 1969, S. 3328.
399. Hajami, R.: Wechselwirkung von MgO und SiO<sub>2</sub> in dampfförmiger Phase; J. Ceram. Soc., Japan 1969, S. 234–238.
400. Hannink, R. H. J., and T. G. Langdon: Electron microscope examination of deformed polycrystalline magnesium oxide; J. Mater. Sci. (4) 1969, S. 1021–1023.
401. Henney, J. W., und J. W. Jones: Löslichkeit von CaO und SiO<sub>2</sub> in MgO und ihr Einfluß auf das System MgO – CaO – SiO<sub>2</sub> bei 1750°C; TBCS (68) 1969, S. 201–203.
402. Kneschke, G., und R. Schrader: Feinstrukturelles Verhalten von polykristallinem Magnesiumoxid beim Sintern; DKG (46) 1969, S. 8.
403. Montgomery, T. S.: Lattice spacings of periclaschromite solid solutions; JACS (52) 1969, S. 59–60.
404. Montgomery, T. S.: Optical reflectance spectra of Cr<sup>3+</sup> in MgO solid solutions; JACS (52) 1969, S. 478–481.
405. Sanger, P. L.: Experimentelle Bestimmung des Ionenzustands von MgO mit Einkristallmethoden; Acta Crystallogr. Sect. A 1969, S. 694–702.
406. Shokey, D. A., und G. W. Groves: Ursache der durch Wasser bedingten Zähigkeit von MgO-Kristallen; JACS (52) 1969, S. 82–85.
407. Sibley, W. A., J. L. Kolpus und W. C. Mallard: Einfluß einer Verformung auf die Lumineszenz und Absorption von MgO-Einkristallen; Phys. Stat. Solid., Berlin 1969, S. 223–231.
408. Stahel, A., und W. Schräml: Zum Verhalten des Magnesiums im Klinker unter verschiedenen Abkühlbedingungen; ZKG 1969, S. 407–413.
409. Weaver, C. W., and M. S. Paterson: Deformation of cube-oriented MgO crystals under pressure; JACS (52) 1969, S. 293–302.
410. Webster, F. W., und E. A. D. White: Züchtung von Magnesiumoxid-Kristallen aus der Lösung; J. Cryst. Growth 5, 1969, S. 167–170.
411. Whited, R. C., and W. C. Walker: Exiton spectra of CaO and MgO; Phys. Rev. 1969, S. 1428–1430.
412. Wollast, R., and A. Taizairt: Phase diagram of the MgO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system; Silic. Ind. 1969, S. 37–45.
413. Woods, K. N., und M. E. Fine: Nucleation and growth of magnesio-ferrite in MgO containing 0,9% Fe<sup>3+</sup>; JACS (52) 1969, S. 186–188.
- N) Jahr 1970:**
414. Entin, V. I., V. I. Baptizmanskii und N. I. Stupar: Reaction of periclase-spinel refractories with oxygen-converter slags; Og 1970, S. 28–32.
415. Evans, A. G., D. Gillling and R. W. Davidge: Temperature-dependence of strength of polycrystalline MgO; J. Mater. Sci. (5) 1970, S. 187–197.
416. Gordon, R. S., D. D. Marchant and G. W. Hollenberg: Effect of small amounts of porosity on grain growth in hot-pressed magnesium oxide and magnesio wustite; JACS (53) 1970, S. 399–406.
417. Hart, P. E., R. B. Atkins und J. A. Pask: Densification mechanisms in hot-pressing of magnesia with a fugitive liquid; JACS (53) 1970, S. 83–86.
418. Iwai, H. I., H. Morikawa, T. Wantanabe, H. Aoki: Röntgen-Linienverbreiterungsanalyse von aktivem MgO; JACS (53) 1970, S. 355–356.
419. Klyucharov, Ya. V., Yu. D. Kuznetsov und S. A. Suvorov: Effect of reaction of periclase and iron-chrome spinel on the properties of periclase-spinel refractories; Og 1970, S. 44–47.
420. Koepke, B. G., und R. J. Stokes: Schleifschäden an Magnesiumoxid-Einkristallen; J. Mat. Sci. (5) 1970, S. 240–247.
421. Langdon, T. G., and J. A. Pask: Mechanism of creep in polycrystalline magnesium oxide; Acta met. (18) 1970, S. 505–510.
422. Lewis, T. J., and A. W. Wright: Electrical conductivity of magnesium oxide at high fields; J. Phys. 1970, S. 1329–1339.
423. Moon, R. L., and P. L. Pratt: Compression of MgO single crystals containing low concentrations of iron; Proc. Brit. Ceram. Soc. 1970, S. 203–214.
424. Paterson, M. S., and C. W. Weaver: Deformation of polycrystalline MgO under pressure; JACS (53) 1970, S. 463–471.
425. Spetzler, H. A.: Equation of state of polycrystalline and single-crystal MgO to 8 Kilobars and 800°K; J. Geophys. Res. (75) 1970, S. 2073–2087.
426. Terwilliger, G. R., H. K. Bowen und R. S. Gordon: Creep of polycrystalline MgO and MgO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; solid solutions at high temperatures; JACS (53) 1970, S. 241–251.
- O) Jahr 1971:**
427. Antonov, G. I., A. P. Yan'shina, S. M. Zubakov und F. M. Menzhulina: Periclase-spinel refractories from seawater magnesia and beneficiated chromite; Og 1971, S. 35–40.
428. Beauchamp, E. K.: Effect of microstructure on pulse electrical strength of MgO; JACS (54) 1971, S. 484–487.
429. Berard, M. F.: Yttrium impurity diffusion in MgO-single crystals; JACS (54) 1971, S. 58.
430. Bondar, I. A., u. a.: Physikochemische Prozesse bei der Warmbehandlung polykristallinen Magnesiumoxids; Neorganiceskie Mat. 1971, S. 634–637.
431. Borisova, A. J., E. I. Zin'ko und I. V. Fedina: Einfluß der Rüttelmahlung auf Sintern und Eigenschaften von Magnesiumoxid; Og 1971, S. 57–60.
432. Dérie, R., und L. A. Kussmann: Diffusion und Reaktionen im System MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; DKG 1971, S. 381–384.

433. Harding, B. C., D. M. Price and A. J. Mortlock: Cation selfdiffusion in single crystal MgO; *Phil. Mag.* 1971, S. 399–408.
434. Hart, P. E., and J. A. Pask: Effect of LiF on creep of MgO; *JACS* (54) 1971, S. 315–316.
435. Henney, J., and J. W. S. Jones: The effect of controlled additions of silicate phases on the hot strength of magnesia; *TBCS* (70) 1971, S. 209–213.
436. Hering, W.: Diffusion im Dreistoffsystem MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *DKG* 1971, S. 67–73.
437. Jones, J. T., and I. B. Cutler: Interdiffusion in the system Mn<sub>x</sub>O – MgO; *JACS* (54) 1971, S. 335–338.
438. Kahle, K.: Intensivprüfung von Spalt-MgO; *Silikattechnik* 1971, S. 370–373.
439. Keier, N. P., L. F. Rubtsova und G. F. Gerasimova: Chemische Sauerstoffadsorption an Magnesiumoxid, modifiziert durch Lithium und Nickel; *Kinet. Katal.* (12) 1971, S. 1015–1019.
440. McKenzie, D. R., A. W. Searcy, J. B. Holt and R. H. Condit: Oxygen grain-boundary diffusion in MgO; *JACS* (54) 1971, S. 188–190.
441. Langdon, T. G., and J. A. Pask: Effect of microstructure on deformation of polycrystalline MgO; *JACS* (54) 1971, S. 240–246.
442. Mamykin, P. S., u. a.: Einfluß von Lithiumchromat auf die keramischen Eigenschaften von Magnesiumoxid und seine Mikrostruktur; *Trudy Ural. politechn. Inst. Kirova* 1971, S. 54–59.
443. Mimes, J., and M. Wuttig: Diffusion of Ni<sup>2+</sup> in MgO; *JACS* (54) 1971, S. 65–66.
444. Osburn, C. M., and R. W. Vest: Electrical properties of single crystals, bicrystals and polycrystals of MgO; *JACS* (54) 1971, S. 428–435.
445. Robijn, P.: Einfache Methoden zum Nachweis der kristallinen Plastizität von Periklaskörnern in basischen Ziegelsteinen; *Rev. Int. Hautes Tem. Refr.* 1971, S. 43–47.
446. Schlegel, E., und J. Morgner: Die Sinterung von CaO und MgO aus Pulvern mit unterschiedlichen Eigenschaften; *Silikattechn.* (22) 1971, S. 48.
447. Shelley, R. D., and P. S. Nicholson: Influence of water vapor on the hot-pressing kinetics of MgO; *JACS* (54) 1971, S. 365–367.
448. Spencer, D. R. F., T. W. Beaudon and D. S. Coleman: The solubility of CaO in MgO and its effect on the CaO – MgO – SiO<sub>2</sub> – system at 1800 °C; *TBCS* 1971, S. 31–33.
449. Speranskaya, E. I.: System MgO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; *Izv. Acad. Nauk SSSR; Neorg. Mat.* 1971, S. 1804–1807.
450. Spetzler, H. A., and D. L. Anderson: Discrepancies in elastic constant data for MgO polycrystals and single crystals; *JACS* (54) 1971, S. 520–525.
451. Tremper, R. T.: Effect of nonstoichiometry on the creep of iron-doped polycrystalline magnesia; Ph. D. Thesis, Univ. of Utah, 1971.
452. Uzberg, L. V., u. a.: Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit von Periklaserzeugnissen; *Og* 1971, S. 23–28.
453. Whitney II, W. P., and V. S. Stubican: Interdiffusion studies in the system MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *J. Phys. Chem. Solids* (32) 1971, S. 305–312.
454. Whitney II, W. P., and V. S. Stubican: Interdiffusion in the system MgO – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *JACS* (54) 1971, S. 349–352.
455. Wuensch, B. J., and T. Vasilos: Mass transport in MgO at high temperatures; 73rd an. meet. of Am. Ceram. Soc. Chicago, April 1971.
456. Wuensch, B. J., and T. Vasilos: Diffusion of Ni<sup>2+</sup> in high purity MgO at high temperatures; *J. Chem. Phys.* (54) 1971, S. 1123–1129.
457. McAllister, P. V., and I. B. Cutler: Kerbbildung bei MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Wärme; *JACS* (55) 1972, S. 351–354.
458. Banerjee, M., and D. W. Budworth: Herstellung transparenter MgO-Körper II: Durch Sintern; *TBCS* (17) 1972, S. 51–53.
459. Bilde-Sörensen, J. B.: Dislocation structures in creep-deformed polycrystalline MgO; *JACS* (55) 1972, S. 606–610.
460. Crouch, A. G.: Deformation of polycrystalline magnesia; *Proc. Brit. Cer. Soc.* 1972, S. 317–328.
461. Fischer, W. A., D. Janke und K. Zielinski: Elektrische Eigenschaften von Calciumoxid und Magnesiumoxid, I: Leitfähigkeit und Fehlordnung bei 1400 bis 1700 °C; II: Thermokraftmessungen bei 1200 bis 1650 °C; *DKG* (49) 1972, S. 362–366 und S. 401–402.
462. Gordon, R. S., and G. R. Terwillinger: Transient creep in Fe-doped polycrystalline MgO; *JACS* (55) 1972, S. 450–455.
463. Guiliat, I. F., and N. H. Brett: Crystallization in MgO; *Trans. Farad. Soc.* (68) 1972, S. 429.
464. Guiliat, I. F., and N. H. Brett: Crystallite size and shape relationships in the product-precursor pair MgO – Mg(OH)<sub>2</sub>; *Phil. Mag.* (23) 1972, S. 647.
465. Hanson, W. F., E. I. Arakawa and M. W. Williams: Optical properties of MgO and MgF<sub>2</sub> in the extreme ultraviolet region; *J. Appl. Phys.* 1972, S. 1661–1665.
466. Harding, B. C., and D. M. Price: Cation self-diffusion in MgO up to 2350 °C; *Phil. Mag.* 1972, S. 253–260.
467. Hashimoto, H., M. Hama and S. Shirasaki: Preferential diffusion of oxygen along grain boundaries in polycrystalline MgO; *J. Appl. Phys.* 1972, S. 4828–4829.
468. Hoffmann, B.: Der Einfluß von Mahlhilfsmitteln auf die mechanische Aktivierung von Magnesiumoxid für die Sinterung; *Silikattechn.* (23) 1972, S. 224–227.
469. Kaščeev, I. D., u. a.: Kinetische Besonderheiten des Benetzens und Tränkens von Magnesiumoxid mit Fayalit unter isothermen Bedingungen; *Og* 1972, S. 45–48.
470. Krönert, W., und A. Boehm: Messungen des Dampfdruckes bei freier Verdampfung an Aluminiumoxid und Magnesiumoxid; *Glas-Email-Keramo-Techn.* 1972, S. 319–323.
471. Marchant, D. D., and R. S. Gordon: Grain size distribution and grain growth in MgO and MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions; *JACS* (55) 1972, S. 19–24.
472. Razinger, J., and G. M. Fryer: Effect of ions of lithium and fluorine in the pressure sintering of magnesia; *TBCS* (71) 1972, S. 223–230.
473. Rice, R. W.: Strength and fracture of hot pressed MgO; *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1972, S. 329–363.
474. Smethurst, E., and D. W. Budworth: Herstellung transparenter MgO-Körper; I: Durch Heipressen; *TBCS* (71) 1972, S. 45–50.
475. Stevens, R. P.: Application of an empirical correction procedure to electron probe microanalyses of chromites in periclase-chrome brick; *AB* (51) 1972, S. 596–600.
476. Stinchcomb, W. W., und R. A. Queeney: Bruchbeginn durch Ermüdung in MgO-Einkristallen bei hoher Temperatur; *JACS* (55) 1972, S. 11–13.
477. Sturm, B. J., R. B. Quincy jr. and C. T. Butler: Preparation of high purity magnesium oxide powder of high bulk density; *AB* (51) 1972, S. 529–531.
478. Sysoev, E. P., E. S. Lukin und D. N. Polubojarinov: Kriechen und Dauerfestigkeit von Magnesiumoxidkeramik; *Og* 1972, S. 38–43.
479. Ust'jancev, V. M., u. a.: Reaktion von Phosphatbindern mit Magnesiumoxid; *Og* 1972, S. 53–57.
480. Zubakov, S. M., and A. L. Lyukov: Properties of spinels formed in highly fired periclase-spinel refractories; *Og* 1972, S. 41–44.
481. Zubakov, S. M., and A. L. Lyukov: Processes in the formation of direct intergrain bonds in periclase-spinel refractories; *Og* 1972, S. 54–60.

## P) Jahr 1972:

457. McAllister, P. V., and I. B. Cutler: Kerbbildung bei MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Wärme; *JACS* (55) 1972, S. 351–354.

**Q) Jahr 1973:**

482. Bernal, E., and B. G. Koepke: Residual stresses in machined MgO crystals; JACS (56) 1973, S. 634-639.
483. Dequenne, J.: Electrical conductivity and fritting of magnesium oxide; Rev. Int. Haut. Temp. Refract. 1973, S. 141-151.
484. Dequenne, J., und P. H. Duvigneaud: Einfluß von Gefügeeigenschaften auf das Sinterverhalten von MgO; Bull. Soc. Franc. Ceram. 1973, S. 77-93.
485. Dequenne, M. J., und C. Pacqué: Bildung von Fehlstellen auf der Oberfläche von aktiven Magnesiumoxiden; Bull. Soc. Franc. Ceram. (98) 1973, S. 69-77.
486. Derie, R., and P. H. Duvigneaud: Study of the growth of periclase grain in the presence of liquid phases of known properties; Sci. o. Ceramics (6) 1973, S. 1-18.
487. Drolet, J. B.: Comments on grain growth in magnesium oxide; Science of Ceramics 1973, XXIV/1-12.
488. Gesmundo, F., and P. F. Rossi: An EPR study of magnetic interactions in solid solutions between MgO and antiferro magnetic oxides; II: MgO - MnO; J. Solid. State. Chem., S. 297-303.
489. Ivanov, E. V., G. Z. Dolgina, V. P. Bunina, V. G. Abbakumov and G. A. Tarakanchikov: Magnesium oxide from seawater and dolomite; Og 1973, S. 25-30.
490. Kajbičeva, M. N., V. A. Kamenskich und G. A. Panov: Einfluß geringer Yttriumoxidzusätze auf die Eigenschaften von Periklasmassen; Og 1973, S. 54-55.
491. Kneschke, G., L. Zachmann: Der Einfluß einer Desintegratormahlung auf die Sinterfähigkeit von Magnesiumoxid; Silikatechnik (24) 1973, S. 118-121.
492. Kowatscheff, I., und B. Slavoff: Gesinterte Periklaskeramik aus bulgarischen Magnesiten; Ber. d. wiss. Forsch. Techn. Inst. Metallkeramik Sofia 1973, S. 133-139.
493. Leipold, M. H., and C. M. Kapadia: Effect of anions on hot-pressing of MgO; JACS (56) 1973, S. 200-203.
494. Narayan, J.: Subgrain boundaries in MgO; JACS (56) 1973, S. 644-647.
495. Narayan, J., and J. Washburn: Self-diffusion in magnesium oxide; Acta Metall. (21) 1973, S. 533-538.
496. Negro, A., und A. Bachiorri: Einfluß des Magnesiumoxides auf die Entglasung synthetischer Hochofenschlacken; ZKG 1973, S. 448-450.
497. Perepelicyn, V. A., u. a.: Die Struktur von Einkristallen aus geschmolzenem Periklas; Neorg. Mat. (9) 1973, S. 814-818.
498. Reinhardt, H., G. Kneschke und W. Harjes: Einfluß der Feinstmahlung auf die Sinterung von Magnesiumoxid; Silikatechnik 1973, S. 117-118.
499. Rhodes, W. H., and B. J. Wuensch: Relation between precursor and microstructure in MgO; JACS (56) 1973, S. 495.
500. Rice, R. W.: Machining, surface work hardening, and strength of MgO; JACS (56) 1973, S. 536-541.
501. Rutman, D. S.: Einfluß des Kristallisationsgrades von Magnesiumoxid auf die Vollständigkeit des Sinterns; Og 1973, S. 29-32.
502. Sinha, M. N., D. J. Lloyd and K. Tangri: Microyield and fracture in polycrystalline MgO; J. Mater. Sci. (8) 1973, S. 116-122.
503. Shirasaki, S., and M. Hama: Oxygen-diffusion characteristics of loosely sintered polycrystalline MgO; Chem. Phys. Lett. 1973, S. 361-365.
504. Shirasaki, S., H. Yamamura, M. Hama and H. Hashimoto: Oxygen diffusion in Li-doped polycrystalline MgO; Jap. J. Appl. Phys. 1973, S. 1654-1655.
505. Sorrell, Ch. A.: Restspannungen in bearbeiteten MgO-Kristallen; JACS 1973.
506. Tangri, K., M. N. Sinha and D. J. Lloyd: Reply to comment on microyield and fracture in polycrystalline MgO; J. Mater. Sci. (8) 1973, S. 1213-1214.
507. Wuensch, B. J., W. C. Steele and T. Vasilos: Cation self-diffusion in single crystal MgO; J. Chem. Phys. 1973, S. 5258-5266.

**R) Jahr 1974:**

508. Afzal, F. A., and J. E. Guitronich: Graphite tube electric furnace capable of fast heating and cooling, and its use in measuring electric properties of magnesium oxide single crystals; J. Phys. E. 1974, S. 579-582.
509. Aza, S. de, C. Richmond and J. White: Compatibility relationships for periclase in the system CaO - MgO - ZrO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub>; JBSC (73) 1974, S. 109-116.
510. Bunina, V. P., G. Z. Dolgina und E. V. Ivanov: Sinterkinetik von Magnesiumoxid aus Sole; Og 1974, S. 39-44.
511. Kakazej, N. G.: Über die Defektstruktur feindisperser Periklasteilchen; Porošk. Metall. 1974, S. 84-88.
512. Kimura, S., H. Kim and E. Yasuda: Fabrication of MgO bicrystals; JACS (57) 1974, S. 456.
513. Miglo, E. F., and E. G. Kharitonov: Periclase-spinel products for converter linings; Og 1974, S. 8-10.
514. Pantelides, S. T., D. D. Mickish and A. B. Kunz: Electronic structure and properties of magnesium oxide; Phys. Rev. B. 1974, S. 5203-5212.
515. Snowden, W. E., and J. A. Pask: High-temperature deformation of polycrystalline magnesium oxide; Phil. Mag. 1974, S. 441-455.
516. Tarboton, W. R., and J. White: Compatibility relationship of periclas in the system CaO - MgO - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>; TBCS (73) 1974, S. 77-80.
517. Tremper, R. T., R. A. Giddings, J. D. Hodge and R. S. Gordon: Creep of polycrystalline MgO - FeO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions; JACS (57) 1974, S. 421-428.
518. Wawra, H.: Elastomechanische Eigenschaften des MgO; RR 1974, S. 31-41.

**S) Jahr 1975:**

519. Badijan, E. F., u. a.: Röntgenographische Untersuchungen der Substruktur von MgO, welches durch Zersetzung verschiedener Magnesiumverbindungen erhalten wurde; Neorg. Mat. (11) 1975, S. 455-460.
520. Birch, J. M., P. J. King and B. Wilshire: Density changes during creep of polycrystalline magnesium oxide; J. Mat. Sci. 1975, S. 175-178.
521. Booth, R., H. K. Bowen and W. D. Kingery: Preparation and properties of MgO single crystals grown by chemical vapor deposition; J. Crystal Growth (29) 1975, S. 257-262.
522. Derie, R., P. H. Duvigneaud und J. Dethy: Untersuchung zur Korngrößenverteilung von MgO in Gegenwart einer flüssigen Phase; DKG (52) 1975, S. 363-366.
523. Dokko, P. C.: High temperature deformation of MgO; Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley 1975.
524. Gupta, T. K.: Crack healing in thermally shocked MgO; JACS (58) 1975, S. 143.
525. Hendersen, C. M. B., and D. Taylor: Thermal expansion by X-ray diffraction: Use of specimen holder as internal standard and expansion of MgO (periclase) and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinel); TBCS 1975/2, S. 55-57.
526. Kuznetsov, Yu. D., S. A. Suvorov and A. D. Melnikov: Slag erosion of spinel and spinel-periclas refractories; Og 1975, S. 35-41.
527. Langdon, T. G.: Grain-boundary sliding during creep of MgO; JACS (58) 1975, S. 92-93.
528. Leonhard jr., R. J.: Controlled atmosphere firing of periclase-chrome refractories; AB (54) 1975, S. 662-664.
529. Škavára, F., und M. Fialková: Einfluß der Größenverteilung der MgO-Teilchen auf die Eigenschaften von Magnesium-Mörtelmassen; Silikáty 1975, S. 339-349.
530. Snowden, W. E., and J. A. Pask: Microstructure analysis and stress-strain behaviour of a model refractory system MgO - CaMgSiO<sub>4</sub>; JACS (58) 1975, S. 311-314.
531. Sugarman, A. C., and J. R. Blachere: Control of grain growth in MgO by a fine dispersion of carbon; JACS (57) 1974, S. 414.
532. Zubakov, S. M., A. S. Sattarova, A. L. Dyukov, G. I. Antonov, N. F. Bugaev and I. I. Makarov: Periclase-spinel refractories from raw materials of varied purity; Og 1975, S. 33-39.

**T) Jahr 1976:**

533. Auten, T. A., and S. V. Radcliffe: Deformation of polycrystalline MgO at high hydrostatic pressure; *JACS* (59) 1976, S. 249–253.
534. Auten, T. A., S. V. Radcliffe and R. B. Gordon: Flow stress of MgO single crystals compressed along (100) at high hydrostatic pressures; *JACS* (59) 1976, S. 40–42.
535. Chen, Y., und M. M. Abraham: Unterdrückung von Strahlenschäden in Li-dotiertem MgO; *JACS* (59) 1976, S. 101–103.
536. Clark, G. M., and R. Morley: A study of the MgO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system; *J. Solid State Chem.* 1976, S. 429–435.
537. Clauer, A. H., and B. A. Wilcox: High temperature tensile creep of magnesium oxide single crystals; *JACS* (59) 1976, S. 89–96.
538. Coath, J. A., B. Wilshire and D. F. R. Spencer: A comparison of the high temperature creep and fracture behaviour of magnesia and doloma; *TBCS* (75) 1976, S. 104–107.
539. Hazen, R. M.: Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase; *AM* (61) 1976, S. 266–271.
540. Judd, M. S., and J. A. Nelson: Interaction of molten aluminium and magnesium oxide refractories; *AB* (55) 1976, S. 643–644.
541. Kingery, W. D., W. L. Robbins, A. F. Henriksen and C. E. Johnson: Surface segregation of aluminium (spinel precipitation) in MgO crystals; *JACS* (59) 1976, S. 239–241.
542. Kriegesmann, J.: Atomare Platzwechselreaktionen in dotiertem polykristallinem Magnesiumoxid; *Diss. TU Clausthal* 1976.
543. Kriegesmann, J., G. H. Frischat, H. W. Hennicke und W. Sander: Elektrische Leitfähigkeit von polykristallinem, porösem, dotiertem Magnesiumoxid; *Tonindustrie Zeitung* 1976, S. 319–325.
544. Metuschefski, A. S., A. S. Vlassow, V. V. Timaschew und V. V. Kuraschow: Untersuchung der fadenförmigen MgO-Kristalle hergestellt nach verschiedenen Methoden; *Neorg. Materialy*, Bd. 12, 1976, S. 1215–1218.
545. Sandulow, D. B., A. N. Sokolowa und B. A. Lochmatowa: Mechanische Eigenschaften der fadenförmigen MgO-Kristalle; *Neorg. Materialy*, Bd. 12, 1976, S. 1315–1317.
546. Sweeting, T. B., and J. A. Pask: Effect of processing in microstructure and mechanical behavior of magnesium oxide; *JACS* (59) 1976, S. 226–228.
547. Zednicek, W.: Die leistenförmige Ausbildung der in Periklasen auftretenden Entmischungen als Indikator für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte im feuerfesten basischen Baustoff; *Tonindustrie Zeitung* 1976, S. 16–21.

**U) Jahr 1977:**

548. Chen, Y., M. M. Abraham and L. C. Templeton: Radiation-induced mobility of substitutional hydrogen in MgO; *JACS* (60) 1977, S. 101–104.
549. Daude, N., C. Jouanin and C. Gout: Electronic band structure of magnesium and calcium oxides; *Phys. Rev. B.* 1977, S. 2399–2405.
550. Dequenne, J.: Anwendung der Versuchsplanmethode auf das Sintern von MgO; *Bull. Soc. Franc. Ceram.* 1977, S. 33–38.
551. Freund, F.: Carbon content of magnesium oxide single crystals grown by the arc fusion; *J. Cryst. Growth* (38) 1977, S. 277–280.
552. Gourdin, W. H.: The defect structure of MgO containing trivalent cation impurities; *Ph. D. Thesis, Cambridge (Inst. of Technol.)* 1977.
553. Hodge, J. D., P. A. Lessing and R. S. Gordon: Creep mapping in a polycrystalline ceramic-application to magnesium oxide and magnesium wustite; *J. Mater. Sci.* 1977, S. 1598–1604.

554. Mochizuki, S., and T. Sakurai: Electrical conduction of MgO doped with Cr at high temperatures in an oxidizing atmosphere; *Phs. Stat. Solidi* 1977, S. 411–415.
555. Weber, G. W., W. R. Bitler and V. S. Stubican: Diffusion of <sup>51</sup>Cr in MgO and Cr-doped MgO; *JACS* (60) 1977, S. 61–64.

**V) Jahr 1978:**

556. Antonov, G. I., Zh. A. Golovko, P. L. Podpalov and A. L. Dyukov: Structure of periclase-chromite refractories based on brine magnesia after service in a two-bath furnace; *Og* 1978, S. 40–45.
557. Armstrong, R. W., and C. C. Wu: Gitterfehlorientierung und verdrängtes Volumen an Mikrohärtedruckern in MgO-Kristallen; *JACS* (61) 1978, S. 102–106.
558. Bron, W. A., I. A. Stepanowa, W. A. Perepilcin, N. A. Mytushow: Einfluß der technologischen Faktoren auf die Eigenschaften des geschmolzenen Periklas; *Ber. Inst. ff. Steine Ost (Swertlowsk)* 1978, S. 159–161.
559. Campon, J.: Gefüge von polykristallinem, sehr feinkörnigem Magnesiumoxid, das durch Fließvorgänge deformiert wurde; *Silic. Ind.* (43) 1978, S. 257–263.
560. Crampon, J., and B. Escaig: High temperature creep of ultrafine-grained Fe-doped MgO polycrystals; *J. Mater. Sci.* 1978, S. 2619–2626.
561. Kononenko, G. W., E. M. Pivovarov, G. A. Netschistich, K. W. Simonov: Phasenumwandlungen in feuerfesten Periklas-Spinellit-Steinen bei höheren Temperaturen; *Og* 1978, S. 60–64.
562. Longo, V., and L. Podda: The phase diagram of the system ZrO<sub>2</sub> – CaO – MgO between 1200°C and 1700°C; *Ceramurgia Int.* 1978, S. 21–23.
563. Sata, T., u. a.: Verdampfungsvorgänge aus MgO-Werkstoffen; *Int. Hautes Temp. Refr.* 1978, S. 237–248.
564. Slobodin, E. B., A. A. Fotier and N. G. Sharova: Phase composition of the CaO – MgO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system; *Zh. Neorg. Khimi* 1978, S. 184–187.
565. Snowdon, W. E., and J. A. Pask: Creep behaviour of a model refractory system MgO – CaMgSiO<sub>4</sub>; *JACS* (61), 1978, S. 231–234.
566. Sondergeld, C. H., and E. Schreiber: Effect of annealing on the properties of hot-pressed MgO-polycrystals; *JACS* (61) 1978, S. 535–537.
567. Zakarowa, E. I., A. D. Levit, A. S. Metushewski, A. S. Wlasow und E. K. Zakarow: Untersuchung der Herstellung und Verarbeitung von fadenförmigen MgO-Kristallen; *Ref. J. Chim.* 6 M 65 P 1978.

**W) Jahr 1979:**

568. Babin, P. N., and A. Kh. Akishev: Periclase refractories after testing in high-temperature equipment; *Og* 1979, S. 43–47.
569. Baptista, J. L., and J. White: Phasengleichgewichtsbestimmungen der Spinellphase in den Systemen MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaMgSiO<sub>4</sub>, MgO – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaMgSiO<sub>4</sub> und MgO – (Al<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaMgSiO<sub>4</sub> und ihre Bedeutung für die Spinellbindung in Magnesia-Chrom-Erzeugnissen; *TBCS* (78) 1979, S. 122–129.
570. Batrakov, N. A., u. a.: Periklas-Spinell-Keramik; *Silikáty* (23) 1979, S. 151–156.
571. Clauer, A. H., M. S. Seltzer und B. A. Wilcox: The influence of substructures on tensile creep of MgO single crystals; *JACS* (62) 1979, S. 85–89.
572. Dokko, P. C., and J. A. Pask: High-temperature stress-strain behavior of MgO in compression; *JACS* (62) 1979, S. 433–439.
573. Figusch, V., M. Haviar und Z. Pánek: Einfluß eines Gasmediums auf das Sintern von MgO; *Silikáty* (23) 1979, S. 143–149.
574. Hamano, K., K. Asano, Y. Akiyama and Z. Nakagawa: Effects of water vapor pressure on sintering of magnesia; *Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Techn.* 1979, S. 59–68.

575. Kriegesmann, J., G. H. Frischat und H. W. Hennicke: Innere Reibung von dotiertem polykristallinem Magnesiumoxid; I: Theoretische Grundlagen; II: Ergebnisse; DKG 1979, S. 251–255 und 298–300.
576. Moriyoshi, Y., T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Bando, Y. Sekikawa and S. Shivasaki: Formation of subgrain boundaries in magnesium oxide single crystals; Zschr. Phys. Chem. (Wiesbaden) 1979, S. 187–195.
577. Rademacher, O., H. Scheler und B. Schmidt: Untersuchungen zum Verhalten von Magnesiumoxid gegenüber Natronwasserglaslösungen; Silikatechnik (30) 1979, S. 52–54.
578. Shultz, R. L., and B. Brežny: High-temperature strength of MgO refractories under reducing conditions; AB (58) 1979, S. 683–686.
579. Sugarman, A. C., and J. R. Blachere: Creep of MgO containing a dispersion of carbon; JACS (62) 1979, S. 386–389.
580. Wong, B., and J. A. Pask: Experimental analysis of sintering of MgO compacts; JACS (62) 1979, S. 141–146.
597. Gasin, J. V., u. a.: Verwendung von Chromit-Periklas-Betonblöcken in den vertikalen Kanälen von Siemens-Martin-Öfen; Og 1981, S. 32–35.
598. Hrabe, Z., und S. Chromý: Bestimmung des Periklasgehaltes in Zementklinkern; Silikáty (25) 1981, S. 143–151.
599. Kuliev, V. Ch., u. a.: Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit zusammengesetzter Massen auf Basis Periklas und Chromoxid; Og 1981, S. 44–47.
600. Leigh III, H. D., and G. H. Lufcy: Bulk density determination of periclase aggregates by a new water method; AB (60) 1981, S. 719–723.
601. Lichomanova, N. A., und T. S. Ignatova: Untersuchung von Periklasmaterialien aus der Schale von elektrisch geschmolzenen Blöcken; Og 1981, S. 44–46.
602. Pánek, Z., und V. Figusch: Sintervorgänge im System CaO – MgO mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusätzen; Silikáty (25) 1981, S. 309–317.
603. Serry, M. A., and A. Barbulescu: Thermal equilibrium of magnesia-dolomite refractories within the system CaO – MgO – C<sub>2</sub>S – C<sub>4</sub>AF; TBCS (80) 1981, S. 196–201.
604. Simonov, K. V., L. D. Botscharov und V. M. Ustjanecv: Fortführen von Substanzen durch die Gasphase in einem Tunnelofen beim Brennen von Periklas-Feuerfestmaterialien; Og 1981, S. 23–28.
605. Wengeler, H., und F. Freund: Anomale thermische Ausdehnung von elektrogeschmolzenem Magnesiumoxid; DKG (58) 1981, S. 31–38.

### X) Jahr 1980:

581. Crampon, J.: The creep microstructure of ultrafine-grained MgO polycrystals; Acta Metall. 1980, S. 123–128.
582. Crampon, J., and B. Escaig: Mechanical properties of fine-grained magnesium oxide at large compressive strains; JACS (63) 1980, S. 680–686.
583. Duclot, M., and C. Deportes: Influence of impurities on cationic conductivity in single-crystal magnesium oxide; J. Solid State Chem. 1980, S. 377–385.
584. Foroglou, Z., H. Malissa and M. Grasserbauer: Microstructural characterization study of magnesia derived from natural microcrystalline magnesite; TBCS (79) 1980, S. 91–97.
585. Havlica, J., V. Figusch und Z. Pánek: Stabilität der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen des CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit MgO-Zusatz; Silikáty (24) 1980, S. 143–147.
586. Kaprálik, I., and F. Hanik: Studies of the system CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO – SiO<sub>2</sub> in relation to the quaternary phase Q; TBCS (79) 1980, S. 128–133.
587. Mascolo, G., O. Marino and A. Cantarelli: Crystallization field in the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O system below 200 °C; TBCS (79) 1980, S. 6–10.
588. Oshima, L.: Phase relations in the system MgO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – VO<sub>2</sub> at 1200 °C; JACS (63) 1980, S. 504–508.
589. Sempolinski, D. R., and W. D. Kingery: Ionic conductivity and magnesium vacancy mobility in magnesium oxide; JACS (63) 1980, S. 664–669.
590. Sempolinski, D. R., W. D. Kingery and H. L. Tuller: Electronic conductivity of single crystalline magnesium oxide; JACS (63) 1980, S. 669–675.
591. Urwogse, L., and C. A. Sorell: The system MgO – MgCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O at 23 °C; JACS (63) 1980, S. 501–504.
592. Vornehm, M., und W. Zednicek: Hochtemperaturmikroskopische Studien als Beitrag zur Klärung der Wechselwirkung Chromit – Periklas; RR 1980, S. 197–222.
593. Weeks, R. A., and A. Sonder: Electrical conductivities at elevated temperatures of magnesium oxide single crystals doped with iron, chromium, nickel and lithium; Rev. Int. Hautes. Temp. Refr. 1980, S. 154–164.

### Y) Jahr 1981:

594. Baranova, T. F., u. a.: Sintern von geschmolzenem MgO und MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hoher Reinheit; Og 1981, S. 54–56.
595. Borisovskij, E. S., u. a.: Feuerfeste Materialien auf Basis Periklas-Chromit mit niedrigem Kieselsäuregehalt für Anlagen zum Evakuieren und Raffinieren von Stahl; Og 1981, S. 4–8.
596. Dixon-Stubbs, P. J., and B. Wilshire: High-temperature creep behaviour of a fired magnesia refractory; TBCS (80) 1981, S. 180–185.

### Z) Jahr 1982:

606. Abou-Saif, E. A., and A. R. El-Dib: Study on the crystallization of magnesium oxide samples prepared at different temperatures; Sprechsaal (115) 1982, S. 1024–1026.
607. Baptista, J. L., and J. White: Retrograde solubility – of periclase and its bearing on cracking in fused magnesia-chrome; TBCS (81) 1982, S. 21–24.
608. Borisovskij, E. S., und A. N. Sokolov: Chemische Zusammensetzung der kristallisierten Phasen zusammengesetzter Periklas-Chromit-Feuerfestmaterialien; Og 1982, S. 53–56.
609. Chen, Y., u. a.: Einfluß von Ni auf die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von MgO-Einkristallen; Comm. Am. Ceram. Soc. (65) 1982, C 104–C 105.
610. Choroschavin, L. B., u. a.: Herstellung und Verwendung von Periklas-Chromit-Beton-Erzeugnissen für die Ausfütterung von Hochtemperatur-Gießkellen; Og 1982, S. 16–20.
611. Choroschavin, L. B., u. a.: Physikalisch-chemische Vorgänge beim Verschleiß von Periklas-Chromit-Beton-Erzeugnissen als Ausfütterung von Gießkellen; Og 1982, S. 37–43.
612. Kaplan, F. S., u. a.: Untersuchung der Porenstruktur von Periklasplatten für die Schieberverschlüsse von Stahlgießkellen; Og 1982, S. 49–54.
613. Lytle, S. A., and V. S. Stubican: Surface diffusion in MgO and Cr-doped MgO; JACS (65) 1982, S. 210–212.
614. Nikolaev, A. R., u. a.: Zusammenhang zwischen der Struktur von Periklas-Platten für Schieberverschlüsse und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Metallflüsse; Og 1982, S. 35–39.
615. Parker, F. J., and R. A. McCauley: Investigation of the system CaO – MgO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: I Phase equilibria; II Crystalline solutions and crystal chemistry; JACS (65) 1982, S. 349–351 und S. 454–456.
616. Sidorov, O. F., u. a.: Imprägnieren von feuerfesten Materialien auf Periklasbasis mit einem wasserlöslichen Steinkohlenbinder; Og 1982, S. 26–29.
617. Staron, J., und S. Palčo: Herstellung und Sintern von aus natürlichen Magnesiten gewonnenem MgO; Silikáty (26) 1982, S. 193–201.
618. Tschernov, G. A., u. a.: Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von Periklas in Abhängigkeit von seiner chemischen und granulometrischen Zusammensetzung; Og 1982, S. 51–54.

619. Wengeler, H., R. Knobel, H. Kathrein and F. Freund: Atomic carbon in magnesium oxide single crystals – depth profiling, temperature – and time-dependent behavior; *J. Phys. Chem. Solids* (43) 1982, S. 59–71.
- I. Jahr 1983:**
620. Ando, K., Y. Kurokawa and Y. Oishi: Oxygen self-diffusion in Fe-doped MgO single crystals; *J. Chem. Phys.* 1983, S. 6890–6892.
621. Beretka, J., and T. Brown: Effect of particle size on the kinetics of the reaction between magnesium and aluminumoxides; *JACS* (66) 1983, S. 383–388.
622. Borisovskij, E. S., u. a.: Untersuchung des Verhaltens von Periklas-Spinell-Feuerfestmaterialien mit niedrigem Kieselerdegehalt im praktischen Betriebseinsatz; *Og* 1983, Nr. 10, S. 18–21.
623. Choroschavin, L. B., u. a.: Untersuchung der Eigenschaften gleichzeitig gemahlener Pulvermischungen einer Mikrokorngroße des Dreikomponenten-Systems Periklas-Dunit-Chromit; *Og* 1983, Nr. 10, S. 9–12.
624. McCune, R. C., and P. Wynblatt: Calcium segregation to a magnesium oxide (100) surface; *JACS* (66) 1983, S. 111–117.
625. Hellmann, J. R., and V. S. Stubican: Phase relations and ordering in the systems MgO – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> and CaO – MgO – ZrO<sub>2</sub>; *JACS* (66) 1983, S. 265–267.
626. Henrikson, A. F., Y. M. Chiang and W. D. Kingery: Enhanced oxygen diffusion at 1400°C in deformed single-crystal magnesium oxide; *JACS* (66) 1983, C 144–C 146.
627. Maurin, A. F., u. a.: Korngrößenzusammensetzung von Periklas für elektrotechnische Anwendung; *Og* 1983, Nr. 6, S. 14–15.
628. Oishi, Y., K. Ando, H. Kurokawa and Y. Hiro: Oxygen self-diffusion in MgO single crystals; *JACS* (66) 1983, C 60–C 62.
629. Orlov, V. P., and L. B. Kruschenkov: Herstellung feuerfester Materialien aus geschmolzenem Periklas-Chromit für die Anlagen zur Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen außerhalb des Ofens; *Og* 1983, Nr. 12, S. 4–6.
630. Osenbach, J. W., and V. S. Stubican: Grain-boundary diffusion of <sup>51</sup>Cr in MgO and Cr-doped MgO; *JACS* (66) 1983, S. 191–195.
631. Raeva, I. S., u. a.: Zur Feuchtigkeitsaufnahme von geschmolzenem Periklas; *Og* 1983, Nr. 4, S. 31–34.
632. Reddy, K. P. R., and A. R. Cooper: Oxygen diffusion in MgO and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *JACS* (66) 1983, S. 664–666.
633. Romanovskij, L. B., u. a.: Ungebrannte, chemisch gebundene feuerfeste Periklas-Chromit-Materialien; *Og* 1983, Nr. 1, S. 32–36.
634. Simonov, K. V., u. a.: Feuerfeste Platten mit Einlagen aus geschmolzenem Periklas mit hoher chemischer Reinheit für Schiebeverschlüsse; *Og* 1983, Nr. 3, S. 27–31.
635. Simonov, K. V., u. a.: Kriechverformung feuerfester Periklas- und Magnesiumspinellmaterialien; *Og* 1983, Nr. 7, S. 11–14.
636. Simonov, K. V., L. D. Botscharov u. E. S. Borisovskij: Mineralzusammensetzung, Struktur und Eigenschaften temperaturwechselbeständiger Feuerfestmaterialien auf Periklas-Spinell-Basis; *Og* 1983, Nr. 10, S. 18–21.
637. Simonov, K. V., V. D. Koksharov, A. I. Zobotka and L. A. Reinov: Thermomechanical and deformation properties of periklas and magnesia-spinel refractories; *Og* 1983, S. 7–14.
638. Simonov, K. V., und V. N. Koptelov: Verwendung von kaustischem Filterstaub für die Herstellung von Schmelz-Periklas und Periklas-Chromit-Klinker; *Og* 1983, Nr. 10, S. 24–28.
639. Simonov, K. V., J. R. Krass und Z. A. Grivakova: Technologie für verschleißfeste feuerfeste Materialien auf Periklas-Chrom-Spinell-Basis für die Gewölbe von Hochleistungs-Martens- und -Doppelwannenöfen; *Og* 1983, Nr. 10, S. 29–33.
640. Simonov, K. V., G. I. Kuznetsov und G. A. Netschistych: Verschleißfeste Periklas-Chromit-Feuerfestmaterialien aus geschmolzenen Klinkern für das Futter des Bodens von Anlagen zur Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen; *Og* 1983, Nr. 12, S. 6–11.
641. Varela, J. A., and O. J. Whittemore: Structural rearrangement during the sintering of MgO; *JACS* (66) 1983, S. 77–82.
642. Vasudevan, R., H. Schneider und A. Majdic: Röntgenbeugungsuntersuchungen an thermisch geschocktem Periklas; *Comm. Am. Ceram. Soc.* (66) 1983, C 68–C 69.
- II. Jahr 1984:**
643. Akischev, A. Ch., und P. N. Babin: Untersuchung von Gefüge und Eigenschaften von aus geschichteten Kornmassen hergestellten dichten feuerfesten Materialien auf Periklasbasis; *Og* 1984, Nr. 3, S. 9–13.
644. Avtuchov, V. V., u. a.: Herstellung von Periklas in einem Ofen mit stromleitender Herdfläche; *Og* 1984, Nr. 2, S. 33–35.
645. Bron, V. A., V. A. Perepelitsyn, I. S. Raeva, T. A. Adel und V. I. Devjabin: Mikroindruckhärte von geschmolzenem Periklas; *Og* 1984, Nr. 4, S. 10–13.
646. Biasi, R. S. de, and A. A. R. Fernandes: Measurement of small concentrations of Cr and Mn in MgO using electron spin resonance; *JACS Com.* (67) 1984, C 173–C 175.

### Zusätzliche Quellen

#### Additional Sources of Information

647. Czedik-Eysenberg, F.: Vorlesungsmanuskript „Die Geschichte des Magnesites vor dem Jahre 1881“; November 1950.  
Czedik-Eysenberg, F.: Manuscript of lecture “History of magnesite prior to 1881”, Nov. 1950.
648. Pontoni, A.: Mündliche Mitteilung und persönliche Vorlesungsunterlagen.  
Pontoni, A.: Oral information and personal notes on lectures.
649. Foetterle, Fr.: Mitteilung über das „Vorkommen von Breunnerit zwischen Gloggnitz und Schottwien“ im Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt 1852 Wien, S. 145.  
Foetterle, Fr.: Report on the “Deposit of Breunnerite between Gloggnitz and Schottwien” in the yearbook of the k. k. Imperial Institute for Geology 1852, Vienna p. 145.
650. Aubell, G.: Der Magnesit in der österreichischen Wirtschaft; *Berg- u. Hüttenmänn. Monatsh.* 1949, H. 11, S. 335–349.  
Aubell, G.: Magnesite in the Austrian Economy; *Berg- u. Hüttenmänn. Monatshefte* 1949, 11, pp. 335–349.
651. Walter, F.: Vom Manganbergbau Carl Spaeter und Max J. Sachs zu Carl Spaeters Veitscher Magnesitwerken 1881–1899; Festschrift zum 70jährigen Bestand der Veitscher Magnesitwerke AG, 1951.  
Walter, F.: From manganese mine Carl Spaeter and Max J. Sachs to Carl Spaeter's Veitscher Magnesitwerke 1881–1899; Jubilee brochure on occasion of 70 years of Veitscher Magnesitwerke AG, 1951.
652. Grasenick, F.: Hochauflösende Abdruck- und Umhüllungsverfahren in der Übermikroskopie; *Radex-Rundschau* 1956, H. 4/5, S. 226–246.  
Grasenick, F.: High resolution printing- and enveloping procedures for super microscopy; *Radex-Rundschau* 1956, 4/5, pp. 226–246.
653. Kienow, S., und H. Naefe: Stofftransport durch Sublimation im Temperaturgefälle, dargestellt an einem Magnesiachrom-Hochbrandstein aus einer Tunnelofendecke; *Tonindustrie Zeitung* 98 (1974), H. 10, S. 267–272.

Kienow, S., and H. Naefe: Material transportation by sublimation within a temperature gradient, presented at a magnesia-chrome high-fired brick out of the roof of a tunnel kiln; Tonindustrie Zeitung 98 (1974), 10, pp. 267-272.

654. Trojer, F.: Guggenit, eine neue Kristallart der Zusammensetzung  $CuMgO_2$ ; Radex-Rundschau 1958, H. 7, S. 365-374, und 1959, H. 1, S. 462.  
Trojer, F.: Guggenite, a new type of crystal with a composition of  $CuMgO_2$ ; Radex-Rundschau 1958, 7, pp. 365-374, and 1959, 1, p. 462.

655. Zednicek, W.: Basische feuerfeste Baustoffe in metallurgischen Öfen in der Industrie der Nichteisenmetalle; Schriften der GDMB, Heft 29, „Feuerfeste Baustoffe in der NE-Metallurgie“.  
Zednicek, W.: Basic refractories in metallurgical furnaces of the non-ferrous metal industry; Series of GDMB Nr. 29, "Refractories in the non-ferrous metal industry".

656. Zednicek, W.: Betrachtungen zum Thema Zement und feuerfestes Auskleidungsmaterial aus der Perspektive der Feuerfestindustrie; Radex-Rundschau 1983, H. 3, S. 210-244.  
Zednicek, W.: Observations on the topic cement and refractory lining material seen from the angle of the refractories industry; Radex-Rundschau 1983, 3, pp. 210-244.

657. Haditsch, J. G.: Blätter des Gedenkens an Felix Cornu (1882-1909); Berg- u. Hüttenmänn. Monatsh. 1980, H. 2, S. 86-89.  
Haditsch, J. G.: Pages of memento for Felix Cornu (1882-1909); Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 1980, 2, pp. 86-89.

658. Mayer's Handbuch über die Technik: Bibliographisches Institut Mannheim-Wien-Zürich 1971.  
Mayer's Handbook on Technics: Bibliographisches Institut Mannheim-Wien-Zürich 1971.

659. Zednicek, W.: Kritische Betrachtungen zum Begriff „Direkte Bindung“; Vortrag Düsseldorf 18. 3. 1980, VdEH Werkstoffausschuß, U. A. Feuerfeste Baustoffe.  
Zednicek, W.: Critical considerations about the concept of "Direct Bond"; lecture held in Düsseldorf March 18, 1980, VdEH Werkstoffausschuß, U. A. Feuerfeste Baustoffe.

660. Verworner, O.: Zur Bedeutung des Begriffes Direktbindung als qualitätsbestimmendem Parameter feuerfester basischer Erzeugnisse; Silikattechnik 1981, H. 11, S. 342-343.  
Verworner, O.: On the importance of the idea of direct-bonding as a quality determining parameter of basic refractories. Silikattechnik 1981, 11, pp. 342-343.

661. Trojer, F.: Mikroskopische Untersuchungen eines gebrachten Magnesitsteines aus einer Weißglaswanne; Radex-Rundschau 1955, H. 1, S. 327-332.  
Trojer, F.: Microscopic investigation of a used magnesia brick from a white glass tank; Radex-Rundschau 1955, 1, pp. 327-332.

662. Odding, A., S. C. Rademaker, G. Mörtl und W. Zednicek: Das Verhalten basischer Steine im Gitterwerk von Bleiglaswannen; Glastechnische Berichte 1973, H. 7, S. 141-147.  
Odding, A., S. C. Rademaker, G. Mörtl and W. Zednicek: Behavior of basic brick in the checkers of lead-glass tanks; Glastechnische Berichte 1973, 7, pp. 141-147.

Abb. 7, 14, 15 und 18 Fotos: Fritz Konrad.  
Figs. 7, 14, 15 and 18 photographs by Fritz Konrad.

## Einfluß kontinuierlicher Beschickung von Eisenschwamm auf die Leistung des Elektrolichtbogenofens\*)

Kurt Schermer, Villach †

Der Einfluß zweier verschiedener Sorten von Eisenschwamm bzw. Schrott auf die Hauptparameter des Prozesses wird untersucht.

Dabei zeigt sich, daß mit Eisenschwamm von guter Qualität die Produktion bis zu 40% Eisenschwammeinsatz um lohnende 8,5% erhöht wird und zwischen 40% und 65% Eisenschwamm-

Englische und französische Kurzfassung siehe Seite 701!

Es soll der Einfluß der kontinuierlichen Chargierung von Eisenschwamm auf die Leistung eines Elektrolichtbogenofens untersucht werden. Dabei sollen die Haupteinflußgrößen zweier unterschiedlicher Eisenschwammsorten (Reduktionsgrad) bei Anwendung von zwei verschiedenen Schrottsorten beurteilt werden.

Die Versuche wurden in folgenden Anlagen durchgeführt:

- Einem Drehrohrföfen mit 100% Feststoffreduktion zur Herstellung von Eisenschwamm (ES),
- einem 30-Tonnen-Elektrolichtbogenofen mit einem 25-MVA-Transformator, wassergekühlten Paneelen und Deckel,
- einer Knüppelstrangußanlage und
- einem Stabstahlwalzwerk.

Um klare Versuchsergebnisse zu erhalten, wurden folgende Einflußgrößen konstant gehalten:

- Das Energieprogramm, d. h. das vorgegebene Energiezuführungsprogramm.
- Bei der ersten Schmelzprobe wurden eine Temperatur von 1600° und ein Schwefelgehalt von 0,043% bis 0,046% sowie ein Phosphorgehalt von 0,025% eingehalten.
- Bei einer Schrottchargierung wurden 4 Körbe pro Schmelze eingesetzt.
- Die Chargierzeit pro Korb betrug 5 Minuten.
- Einzelne Schrottkörbe wurden durch kontinuierliche Eisenschwammchargierung ersetzt.
- Die Metallisierung des ES (90%).

einsatz konstant bleibt, sowie mit Eisenschwamm geringerer Qualität ein geringerer Zuwachs von 1,7% zwischen 18% und 41% Eisenschwammeinsatz erzielt wird, bei 65% Eisenschwammeinsatz tritt eine Verminderung der Produktion um 4,1% auf.

Es wurden zwei Eisenschwammsorten eingesetzt. Eine mit einem  $Fe_{tot}$  von 93,3% und eine zweite mit 84,1%  $Fe_{tot}$  (siehe Tabelle 1). In Tabelle 1 sind beide Typen Eisenschwamm dargestellt. Es sollte von vornherein festgestellt werden, daß

- die Metallisierung des Eisenschwammes von unter 90% nach dem heutigen Standard als gering bezeichnet werden muß;
- Eisenschwammsorte I von einem Eisenerz mit einem Fe-Gehalt von 67% stammt, während das für die Eisenschwammsorte II verwendete Erz nur einen Eisenanteil von 62% hat, was natürlich ein relativ niedriger Wert ist. Wie man aus Tafel 1 entnehmen kann, haben die Analysenunterschiede einen starken Einfluß auf die Produktivität des Lichtbogenofens.
- Eisenschwammsorte I liegt in ihrem Eisengehalt um 9% höher als Sorte II,
- dementsprechend ist der Gehalt der Gangart bei Sorte II um 9,5% höher als bei Sorte I.
- Bei beiden Eisenschwammsorten handelt es sich um eine saure Gangart, wobei die der Sorte II etwa bei einer Basizität von 0,38% liegt, was noch immer sehr sauer ist.
- Der Schwefelgehalt der Eisenschwammsorte II ist doppelt so hoch wie der der Eisenschwammsorte I.

Im zweiten Teil der Tabelle werden die beiden verwendeten Schrottsorten analysenmäßig verglichen, wobei

- der S-Gehalt in Schrottsorte II um 0,005% höher liegt,
- kieselensäurehaltige Stoffe einen Unterschied von 0,5% ergeben und
- das Schmelzausbringen um 1% niedriger liegt.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, konnte der Einfluß des Qualitätsunterschiedes des Schrottes weit-

\*) Englische Fassung der Arbeit siehe Seite 701!

**Tabelle I**  
Analysen von ES und Schrott

Eisenschwamm		
Sorte	I	II
Analyse	%	%
Fe <sub>tot</sub>	93,33	84,13
Fe <sub>met</sub>	84,00	75,72
SiO <sub>2</sub>	2,36	5,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,46	2,71
TiO <sub>2</sub>	0,14	1,36
CaO	0	2,58
MgO	0	1,36
P	0,038	0,041
S	0,015	0,027
C	0,15	0,15
Schrott		
Sorte	I	II
	%	%
Mn	0,50	0,50
Si	0,30	0,30
P	0,035	0,035
S	0,050	0,055
Kieselsäure- hältige Stoffe	1,5	2,0
Schmelz- ausbringen	88,0	87,0

gehend ausgeschaltet werden, so daß der Einfluß der beiden unterschiedlichen Eisenschwammsorten gut dargestellt werden konnte.

In Tabelle 2 sind die Haupteinsatzdaten zusammengefaßt. In dem stark umrahmten Feld sind die Daten für Kalkeinsatz, berechnetes Schlackengewicht und Energieeinsatz für die beiden Schrottsorten I und II dargestellt. Unter Berücksichtigung des erhöhten Eisenschwammeinsatzes von 0% über 18% und 41% bis 65% ergeben sich folgende Daten:

	Zunahme in %	
	100% Schrott	65% Eisenschwamm
Verbrauch von CaO	17	46
Schlackengewicht	17	62
Verbr. von elektr. Energie	4	21

Auf Grund des geringeren Metallisierungsgrades und höheren Anteils an Gangart ist der Kalkverbrauch wesentlich höher bei Eisenschwammsorte II als bei Eisenschwammsorte I. Daraus ergibt sich ebenfalls eine wesentlich höhere Schlackenmenge; darauf folgt natürlich auch ein wesentlich höherer Energieverbrauch, d. h. ein Anstieg um 21%. Dieser Unterschied ist gut erkennbar aus den stark umrahmten Daten, die sich auf die Schrottsorte I bzw. Schrottsorte II des Rohstoffeinsatzes beziehen (Tabelle 2).

Betrachtet man im einzelnen die Daten der Sorte I in dem umrahmten Feld (Tabelle 2), findet man, daß die Zuwächse jeder der drei Zeilen relativ gering sind. Immerhin ergibt ein Einsatz von 65% Eisenschwamm einen Mehrverbrauch von ca. 12% elektrischer Energie.

Das Bild ändert sich völlig bei Verwendung von Eisenschwamm der Sorte II. Wie schon früher erwähnt, hat Schrottsorte II einen etwas höheren Gehalt an SiO<sub>2</sub> und damit einen höheren Bedarf an Kalk als Schrottsorte I (Spalte 0). Der Energieverbrauch liegt um 4% höher. So kann man aus Gruppe II entnehmen, daß der Verbrauch an Kalk, das Schlackengewicht und der Verbrauch an elektrischer Energie wesentlich höher liegen als bei Schrottsorte I. Diese Werte müssen bei der Beurteilung der Produktivität miteinbezogen werden.

Verbrauch von:	Erhöhung in %
gebranntem Kalk	53
Schlackengewicht	68
elektrischer Energie	31

Die angewandte Schmelzmetallurgie für die kontinuierliche Beschickung von Eisenschwamm hat folgende Hauptmerkmale:

Nachdem die Elektroden nach Einsatz des ersten Schrottkorbes ein entsprechendes Loch in den Schrott gebohrt haben, beginnt die Zugabe von Eisenschwamm gemeinsam mit Anthrazit und gebranntem Kalk. Die Anthrazitzugabe ist abgestimmt auf die Eisenschwammzugabe, um nach dem Einschmelzen optimale Kohlenstoffgehalte und damit ein Minimum an Feinungszeit zu sichern. Die Zugabe von gebranntem Kalk soll die rasche Bildung einer Schlacke mit entsprechender Basizität sichern.

Der Abbrand von Kohlenstoff und die Abbindung von Phosphor und Schwefel in der Schlacke finden während des Einschmelzvorganges statt. Da die Verbrennung von CO und H<sub>2</sub>, die auf Ofentemperatur vorgewärmt sind, zu theoretischen Flammtemperaturen von ca. 3000 °C führen, muß mit der kontinuierlichen Chargierung von Eisenschwamm begonnen werden, sobald die Elektroden einen Krater in den Schrott gebohrt haben und sollte beendet sein, bevor der Schrott geschmolzen ist. Dadurch ist es möglich, daß CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, die durch die hohe Flammtemperatur dissoziiert sind, wieder zurückgebildet werden, sobald sie mit dem Schrott in Berührung kommen. Dadurch geben sie ihre latente Energie an den Schrott ab und

schmelzen ihn, anstatt die Feuerfestausmauerung zu überhitzen und ihre Lebenszeit zu verkürzen, was bei einer flüssigen Schmelze im Ofen der Fall wäre.

Ein weiterer Vorteil dieser Technologie ist, daß der Verlust von Eisen an die Schlacke wesentlich geringer ist als üblich, bedingt durch die im Ofen vorherrschenden leicht reduzierenden Bedingungen. Das Energieprogramm erfordert einen Leistungsfaktor von 0,85 während der gesamten Schmelzperiode, vorausgesetzt, daß eine „Schäumende-Schlacken-Technologie“ angewendet wird. Der elektrische Wirkungsgrad beim Schmelzen des Schrottes wird mit 90,3% angenommen, für das Schmelzen von Eisenschwamm liegt er bei 100%. Warum das so ist, wird im folgenden erklärt.

- Zum Durchbohren des Schrottes wird eine Zeit von 5 Minuten festgesetzt, bei 80% Energieeingabe entsprechend 15,4 MW.
- Zum Schmelzen von Schrott wird das Maximum an Wirkleistung von 19,2 MW verwendet. Während der Zugabe von Eisenschwamm in den Krater des Schrottes werden 21 MW benötigt.
- Unter ruhigen Badbedingungen, aber zumindest während der letzten 15 Minuten der Einschmelzzeit, werden 14 MW verbraucht.

Für das Anwachsen des Leistungsfaktors während des Einschmelzens des Eisenschwammes gibt es zwei Erklärungen:

Eine stammt von Sch w a b e und besagt, daß dieses Phänomen dadurch erklärt werden kann, daß

**Tabelle 2**  
Hauptdaten

Anzahl von Körben ersetzt		0	1	2	3	ES und Schrott Sorte
ES-Einsatz	%	0	18	41	65	
Lichtbogenzeit	min	64	64	64	69	
Chargierzeit	min	15	10	5	0	I
Einschmelzzeit	min	79	74	69	69	
Anthrazit	kg	150	338	569	802	
Gebr. Kalk	kg	2048	2181	2394	2500	
Schlackengewicht	kg	4278	4556	5000	5222	
El. Energie	MWh	18,124	18,688	19,582	20,276	
S in 1. Probe	%	0,046	0,045	0,045	0,044	
El. Energie	kWh/t flüssig	604	623	653	676	
Schlackengewicht	kg/t flüssig	143	152	167	174	
Lichtbogenzeit	min	67	70	75	87	
Chargierzeit	min	15	10	5	0	
Einschmelzzeit	min	82	80	80	87	
Anthrazit	kg	150	322	552	781	
Gebr. Kalk	kg	2394	2962	3523	3653	
Schlackengewicht	kg	5000	6544	8193	8385	
El. Energie	MWh	18,765	20,620	23,085	24,611	
S in 1. Probe	%	0,044	0,043	0,043	0,043	
El. Energie	kWh/t flüssig	626	687	770	820	
Schlackengewicht	kg/t flüssig	167	218	273	280	

das Verhältnis von „Operational Reactance“ zu „Short-Circuit Reactance“ während des Schmelzens des Eisenschwammes beträchtlich abnimmt.

Bowman ist der Meinung, daß die von Schwabe genannten Umstände nur einen unbedeutenden Einfluß haben und nicht den starken Abfall der „Reactance“ erklären können. Der Hauptgrund für die Zunahme der durchschnittlichen Wirkleistung ist die Abnahme der Standardabweichungen des Lichtbogenstromes.

Um den Einfluß der kontinuierlichen Zugabe von Eisenschwamm auf die Leistung des Lichtbogenofens festzustellen, ist es nicht notwendig, die folgenden Elemente in die „Tap to Tap“-Zeit einzuschließen, weil sich ihre Dauer weder beim Einsatz von 100% Schrott noch beim Einsatz von Eisenschwamm verändert.

- Abstechen
- Flicken
- Elektroden-Service
- Einsatz des ersten Korbes
- Zeit von der ersten Probe bis zum Abstechen

Der zuletzt genannte Punkt bedarf einiger Erklärung. Es wurde früher festgestellt, daß die Temperatur, der Schwefel- und Phosphorgehalt der ersten Probe in der vorliegenden Untersuchung konstant gehalten werden.

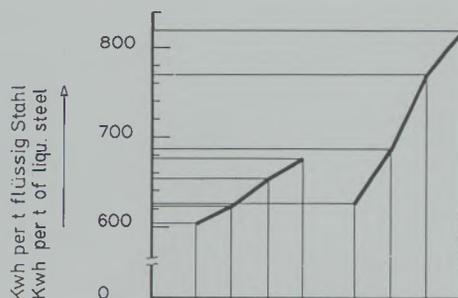
Falls überhaupt eine Feinungszeit nötig ist, wird sie für identische Stahlspezifikationen von den angewandten metallurgischen und Gießprozessen abhängig, und sie wird bei festgelegter Vorschrift dieser beiden Parameter bei vergleichbaren Stahlspezifikationen die gleiche sein. Der Parameter, der die Dauer der Feinungszeit beeinflussen könnte, ist der Kohlenstoffgehalt der ersten Schmelzprobe.

Schrott, der von Natur aus inhomogen ist, kann zu merkbaren Schwankungen führen, während Eisenschwamm, dank seiner konstanten Analysen, konstante Kohlenstoffgehalte ergibt. Da der Grad der zufälligen Schwankungen, hervorgerufen durch den Schrott, rein spekulativ ist, wird Schrott „der Vorteil des Zweifels“ zugesprochen, und es wird angenommen, daß bei 100% und 82% Schrottschmelzen keine unzulässigen Schwankungen auftreten, d. h. es bleiben nur noch zwei Zeitelemente übrig, die zu berücksichtigen sind, nämlich

- die Lichtbogen- bzw. Einschaltzeit und
- die Einschmelzzeit (Stromeinschaltung bis zur ersten Probe).

Wie vorher erwähnt wurde, ist die Wirkung der Gesamtsumme der Abweichungen im Einsatz (Schrott + Eisenschwamm) im Gesamtverbrauch der elektrischen Energie klar ersichtlich. Das gleiche gilt für Unterschiede im Einsatz, der bei jeder Schmelze verwendet wurde.

Abb. 1 zeigt eine graphische Darstellung des elektrischen Energieverbrauches pro Tonne Flüssigstahl, aufgetragen gegen Einsatz und steigenden



Rohmaterialsorte Type of rawmatl.	I				II			
ES Einsatz, % SI input, %	0	18	41	65	0	18	41	65

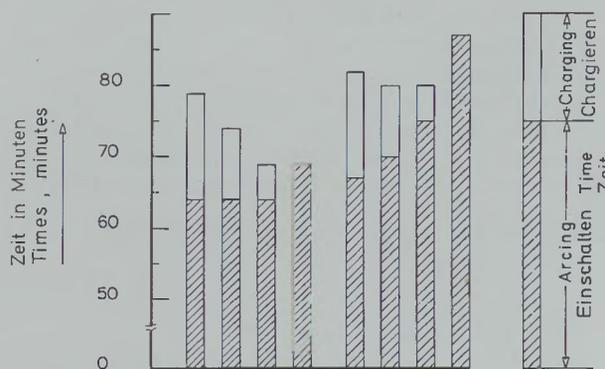


Abb. 1  
Einschmelzzeit und Energieverbrauch

Eisenschwammeinsatz. (Das Abstichgewicht wurde konstant bei 30 Tonnen Flüssigstahl gehalten.)

Die Einsatzsorte I zeigt einen verhältnismäßig schwachen Anstieg des elektrischen Energieverbrauches.

Einsatz von Eisenschwamm in %	kWh/t Flüssigstahl
0	604
18	623
41	653
65	676

Für Einsatzsorte II sind die Zahlen beträchtlich höher, nämlich

kWh/t Flüssigstahl
626
687
770
820

Diese Unterschiede werden, wie immer wieder festgestellt wird, verursacht durch die Zunahmen des Schlackengewichtes per Schmelze, das sich wiederum aus der Menge und der Analyse der durch den Eisenschwamm eingebrachten Gangart ergibt. Man würde erwarten, daß die Zunahme des elektrischen Energieverbrauches bei Eisenschwammzusatz zwischen 18% und 65% auf einer geraden Linie liegt, da die Zunahmen der Eisen-

**Tafel 3**  
Produktionszuwachs / Verlust für Rohmaterialien Sorte I und II

Sorte des Rohmaterials	I				II			
	ES-Einsatz %	0	18	41	65	0	18	41
Stich zu Stich, Zeit min	118	113	108	108	121	119	119	126
Produktionszuwachs, Verlust (-)	-	4,2	8,5	8,5	-	1,7	1,7	-4,1

schwammzugaben nahezu so liegen, nämlich 23% und 24%. Daß dies nicht der Fall ist, ersieht man deutlich an Kurve II. Der Grund für diese Abweichung ist, daß die Menge der Gangart bei 65% Eisenschwammzusatz so hoch ist und die Schlackenmenge so groß wird, sodaß eine Herabsetzung der Basizität ermöglicht wird, was eine geringere Zugabe von gebranntem Kalk bedeutet und zu einem geringeren Schlackengewicht führt, als man auf den ersten Blick erwarten würde.

Die graphische Darstellung in Abb. 1 zeigt:

- Einschaltzeit
- Chargierzeit
- Einschmelzzeit

aufgetragen gegen den Einsatz von Sorte I und II und den Prozentgehalt der Eisenschwammzugabe.

Für den Einsatz der Sorte I ist ersichtlich, daß

- die Einschaltzeit für 0% bis 41% Eisenschwammeinsatz konstant ist (64 Minuten),
- sich bei 65% Eisenschwammeinsatz auf 69 Minuten erhöht,
- die Chargierzeit sich in 5-Minuten-Abständen von 15 bis 0 Minuten und
- die Einschmelzzeit von 79 auf 74–69–69 Minuten vermindert.

Kurz gesagt, es ergibt sich ein Ansteigen der Produktivität, verglichen zu 100% Schrottschmelzen, für jeden Eisenschwammzusatz bis 65%.

Für den Einsatz der Sorte II ergibt sich ein völlig anderes Bild. Hier tritt eine geringe Verkürzung

der Einschmelzzeit von 2 Minuten bei Einsatz von 0% bis 41% Eisenschwamm auf, während sich bei einem höheren Einsatz von z. B. 65% Eisenschwammeinsatz ein Anstieg der Einschmelzzeit von 5 Minuten ergibt.

Die Erklärung für den Unterschied in der Ersparnis der Einschmelzzeit dieser beiden Eisenschwammarten ist:

- Der sehr beträchtliche Unterschied im Schlackengewicht auf Grund der Gangart,
- die Tatsache, daß, um dieselbe Menge an Flüssigkeit zu erhalten, mehr Eisenschwamm der Sorte II als der Sorte I eingesetzt werden muß, wegen des geringeren Fe-Totalgehaltes des Eisenschwammes der Sorte II,
- bei 65% Einsatz der Sorte I 7,6 Tonnen eingesetzt werden müssen, nachdem der größte Teil des Schrottes geschmolzen ist. Das bedeutet, daß der verminderte Energieaufwand von 14 MW 26 Minuten entspricht,
- die entsprechenden Werte für Eisenschwamm Sorte II 9,2 Tonnen Eisenschwammeinsatz und 42 Minuten verlängerte Schmelzzeit sind.

Um einen Wert des wirklichen Produktivitätszuwachses zu ermöglichen, ist es notwendig, einige Werte für die vorher erwähnten Zeiten, die sich mit dem Einsatz von Eisenschwamm nicht verändern, anzunehmen. Hier wird eine Feinungs- und Reparaturzeit von 39 Minuten angenommen, die zu der Einschmelzzeit addiert werden muß. Dann erhält man die in Tabelle 3 gezeigten „Tap to Tap“-Zeiten.

## Impact of Continuous Charging on Productivity of EAF\*)

Kurt Schermer, Villach †

It is reported about the impact of continuous charging of sponge iron on the productivity in the Electric Arc Furnace. The influence of two different types of sponge iron and scrap respectively on the main parameter of the process is investigated. It is established that with a sponge iron of good quality productivity gains increase up to 40% sponge iron input

and remains constant at a very worthwhile 8,5% between 40% and 60% sponge iron input and with sponge iron of lesser quality a small gain of 1,7% is achieved between 18% and 41%, at 65% sponge iron input a decrease in productivity of 4,1% occurs.

### Influence d'un chargement continu d'éponge de fer sur le rendement des fours à arc

On a étudié l'influence de deux types différents d'éponge de fer ou de riblons sur les principaux paramètres du processus de fusion au four à arc.

Il s'est avéré que si l'éponge de fer utilisée est de bonne qualité, on obtient jusqu'à une proportion de 40% d'éponge de fer un accroissement de production de 8,5%. Avec une propor-

tion de 40% à 65% d'éponge de fer, la production reste constante. Par contre, si l'éponge de fer est de qualité médiocre, on obtient, avec 18% à 41% de celle-ci, un accroissement de production plus faible de 1,7%. Avec 65% de cette éponge de qualité médiocre, la production baisse de 4,1%.

The present paper is based on the following assumptions.

- One 30 t EAF having a 25 MVA transformer, watercooled sidewall and roof, which works in conjunction with a billet caster and a barmill
- the use of rotary kiln, 100% solid reductant, sponge iron (SI).

The influence of using two different types of scrap and SI respectively on the main parameters of the process is investigated.

To enhance the transparency of the investigation the following parameters are held constant.

- The power programme
- the temperature (1600°C), the S-content (0,043 to 0,046%) and the P-content (0,025%) of the heat in the first sample
- replacement of individual scrap baskets by SI
- the nr. of baskets per heat (4), the charging time per basket (5 min.)
- the metallization of the SI (90%).

Before discussing table 1 the following should be remarked.

- The metallization of 90% is modest by today's standards
- type I SI stems from an iron ore with 67% Fe, while the Fe-content of the iron ore used for type II SI is 62%, which is a rather low figure.

\*) Paper given at the international Symposium "Use of Sponge Iron in Electric and Arc Melting Units", Hyderabad, India, 7. 7. 1984

Reference to table 1 will show the following differences in analysis, which have a strong impact on the productivity of the EAF.

- SI type II contains about 9 percentage points less total iron
- correspondingly the content of gangue is higher by 9,5 percentage points
- the gangue in type I SI is purely acid, while for type II  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2} = 0,38$ , i.e. still very acid
- the sulfur content of type II SI is nearly twice that of type I.

There are three items with the two types of scrap, which differ materially viz.:

- Sulfur content in type II higher by 0,005 percentage points
- content of silicious matter higher by halve a percentage point and
- melting yield lower by one percentage point.

As will presently be seen in detail the impact of the difference in scrap quality is not nearly as severe as the one effected by the sum of all differences in the two types of SI.

A comparison of some main data in table 2 for 100% scrap input between types I and II and 65% SI input types I and II respectively shows the following increases.

	Increase in %	
	100% scrap	65% SI
Consumption of CaO	17	46
Slagweight	17	62
Electric energy consumption	4	21

The overall influence of the above mentioned differences can be seen from the heavily framed data which refer to type I and type II raw material input respectively.

Going across the individual data in the type I box one finds, that the increases in each of the three lines are relatively modest. Their total effect is seen in the increase of electric energy consumption, which amounts to 12%.

The picture is entirely different for the type II SI. Despite the fact, that type II scrap has higher figures than type I scrap (as mentioned before the consumption of electric energy is higher by 4%) the increases in each of the three lines are considerably heavier, than those for type I raw materials viz.:

Consumption of:	Increase, %
Burnt lime	53
Slagweight	68
Electric energy	31

These figures will be recalled during the survey of the productivity.

The preferred melting technology for continuous charging of SI has the following main features.

Once the electrodes have bored through the first scrap charge, feeding of SI together with anthracite and burnt lime commences. The quantity of anthracite is matched suitably to the SI feeding rate to ensure optimum carbon contents at clear melt and minimum refining times, if any. The addition of burnt lime enables the early formation of a slag with a suitable basicity.

Removal of carbon, phosphorus and sulphur takes place concurrently during melting down.

Since the combustion of CO and H<sub>2</sub> which are pre-heated up to furnace temperature, leads to theoretical flame temperatures of approx. 3000 °C, continuous charging must be started as soon as the electrodes have bored a crater into the scrap and should be finished before all the scrap has been melted. In this way CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> which are dissociated due to the high flame temperature are able to reform on the scrap upon coming in contact with it. In doing so they pass their latent energy to the scrap and melt it instead of overheating the refractory lining and shortening its life which would be the case with a liquid bath in the furnace.

A further advantage of this technology is that the loss of iron to the slag is essentially lower than usual due to the slightly reducing conditions prevailing in the furnace.

The power programm calls for a power factor of 0,85 throughout the melting period, which presupposes that the "foaming slag" technology is applied.

The electric efficiency while melting scrap is taken as 90,3%, for the melting of SI it is 100%. Why this is so will be explained subsequently.

- For boring through a time of 5 minutes is set, at 80% energy input yielding 15,4 MW
- for scrap melting the maximum active power of 19,2 MW is applied. During charging of SI into a crater in the scrap 21 MW and
- under "flat bath" conditions, but at least during the last 15 minutes of the meltdown time, 14 MW are used.

For the increase of the power factor during the melting of SI two different explanations exist:

One stems from Schwabe and says that this phenomenon can be explained by the fact that the ratio of the "Operational Reactance" and the "Short-Circuit Reactance" is substantially decreased during the melting of sponge iron.

Bowman is of the opinion that the circumstances mentioned by Schwabe have only an insignificant influence and cannot explain the strong de-

**Table 1**  
Analyses of SI and Scrap

Sponge iron		
Type	I	II
Component	%	%
Fe <sub>tot</sub>	93,33	84,13
Fe <sub>met</sub>	84,00	75,72
SiO <sub>2</sub>	2,36	5,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,46	2,71
TiO <sub>2</sub>	0,14	1,36
CaO	0	2,58
MgO	0	1,36
P	0,038	0,041
S	0,015	0,027
C	0,15	0,15
Scrap		
Type	I	II
	%	%
Mn	0,50	0,50
Si	0,30	0,30
P	0,035	0,035
S	0,050	0,055
Sil. matter	1,5	2,0
Meltg. Yield	88,0	87,0

crease of the reactance. The main reason for the increase in the average active power is the decrease of the standard deviation of the electric arc current.

For establishing the influence of continuously charging SI on the productivity of the EAF, it is unnecessary to include the following elements of the "tap to tap" time, as their duration does not differ whether one charges 100% scrap or some percentage of SI.

- Tapping
- fettling
- servicing electrodes
- charging first basket
- time from 1<sup>st</sup> sample to tapping.

The last mentioned element may need some explanation. It has been stated previously that tem-

perature, sulfur- and phosphorus content at the first sample are, in the present investigation, kept constant.

If there is any refining time, it will, for identical steel specifications, depend on what type of metallurgical- and casting process is used and it will for a given set of these two parameters be the same for comparable steel specifications. The one parameter, which could influence the duration of the refining time is the carbon content of the first sample.

Scrap which is naturally inhomogenous may lead to appreciable variations, while SI, thanks to its constant analysis makes for constant carbon contents. As the extent of the random variations caused by the scrap is a purely speculative matter, scrap is "given the benefit of the doubt" and it is assumed that no undue variations occur with

**Table 2**  
Salient data

Nr. of baskets replaced		0	1	2	3	SI and Scrap type
SI input	%	0	18	41	65	I
Arcing time	min	64	64	64	69	
Charging time	min	15	10	5	0	
Meltdown time	min	79	74	69	69	
Anthracite	kg	150	338	569	802	
Burnt lime	kg	2048	2181	2394	2500	
Slagweight	kg	4278	4556	5000	5222	
El. Energy	MWh	18,124	18,688	19,582	20,276	
S in 1 <sup>st</sup> sample	%	0,046	0,045	0,045	0,044	
El. Energy	kWh/t liqu.	604	623	653	676	
Slagweight	kg/t liqu.	143	152	167	174	II
Arcing time	min	67	70	75	87	
Charging time	min	15	10	5	0	
Meltdown time	min	82	80	80	87	
Anthracite	kg	150	322	552	781	
Burnt lime	kg	2394	2962	3523	3653	
Slagweight	kg	5000	6544	8193	8385	
El. Energy	MWh	18,765	20,620	23,085	24,611	
S in 1 <sup>st</sup> sample	%	0,044	0,043	0,043	0,043	
El. Energy	kWh/t liqu.	626	687	770	820	
Slagweight	kg/t liqu.	167	218	273	280	

the 100% and 82% scrap heats. This, then leaves only two time elements, which have to be considered viz.

- the arcing- and
- the meltdown time (time from power – on to first sample)

As has been explained above the effect of the sum total of variations in raw material properties is clearly reflected in the total consumption of electric energy. The same applies for variations in the raw material quantities being used in any one heat.

Figure 1 shows at the top a graph "consumption of electric energy per t of liquid steel 'versus' type of raw materials and percentage of SI input". (It goes without saying that the liquid steel weight is a constant 30 t.)

The curve at the left refers to raw materials type I and shows a comparatively modest increase of the electric energy consumption.

Input of SI, %	kWh/t of liquid steel
0	604
18	623
41	653
65	676

For raw materials type II the figures are considerably higher viz.

kWh/t of liquid steel
626
687
770
820

These differences are, as will be recalled, caused by increases of the slagweight per heat, which in turn are necessitated by the quantity and analysis of the gangue introduced by the SI. One would expect the increments of electric energy consumption to be on a straight line between 18% and 65%, since the increments of the SI-percentage are nearly so, viz. 23% and 24%. That this is not the case is seen clearly on the right hand curve. The reason for this deviation is, that the quantity of gangue is so high with 65% SI, as to permit lowering the excess basicity, which means a lesser addition of burnt lime and translates in to a

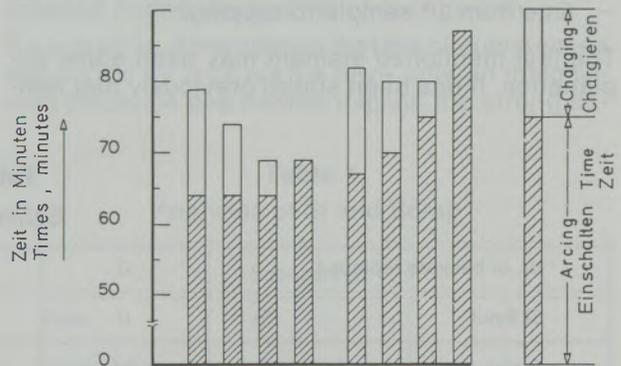
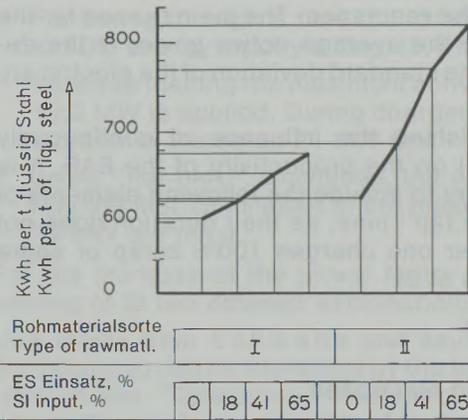


Fig. 1 Meltdown time and Energie consumption

lesser slagweight, than one at first sight would expect.

The bar diagram in figure 1 shows

- arcing time
- charging time
- meltdown time

versus type of raw materials and percentage of SI input.

For type I raw materials it can be seen that

- the arcing time is constant (64 minutes) for 0% SI to 41% SI
- it increases to 69 minutes for 65% SI
- the charging time decreases in 5 minutes steps from 15 to 0 minutes

Table 3 Productivity gains/losses for rawmaterials for type I and II

Type of rawmaterial		I				II			
SI input	%	0	18	41	65	0	18	41	65
Tap to tap, time	min	118	113	108	108	121	119	119	126
Productivity gain/loss	(-)	-	4,2	8,5	8,5	-	1,7	1,7	-4,1

- the meltdown time decreases from 79 to 74-69-69 minutes

Put briefly there is an increase in productivity as compared to 100% scrap heats for any SI input up to 65%.

For type II raw materials the picture is a different one. There is a modest decrease of 2 minutes in the meltdown time from 0% to 41% SI input while there is an increase of 5 minutes between 0% and 65% SI respectively.

The explanation for this difference in the saving of meltdown time between the two types of SI is

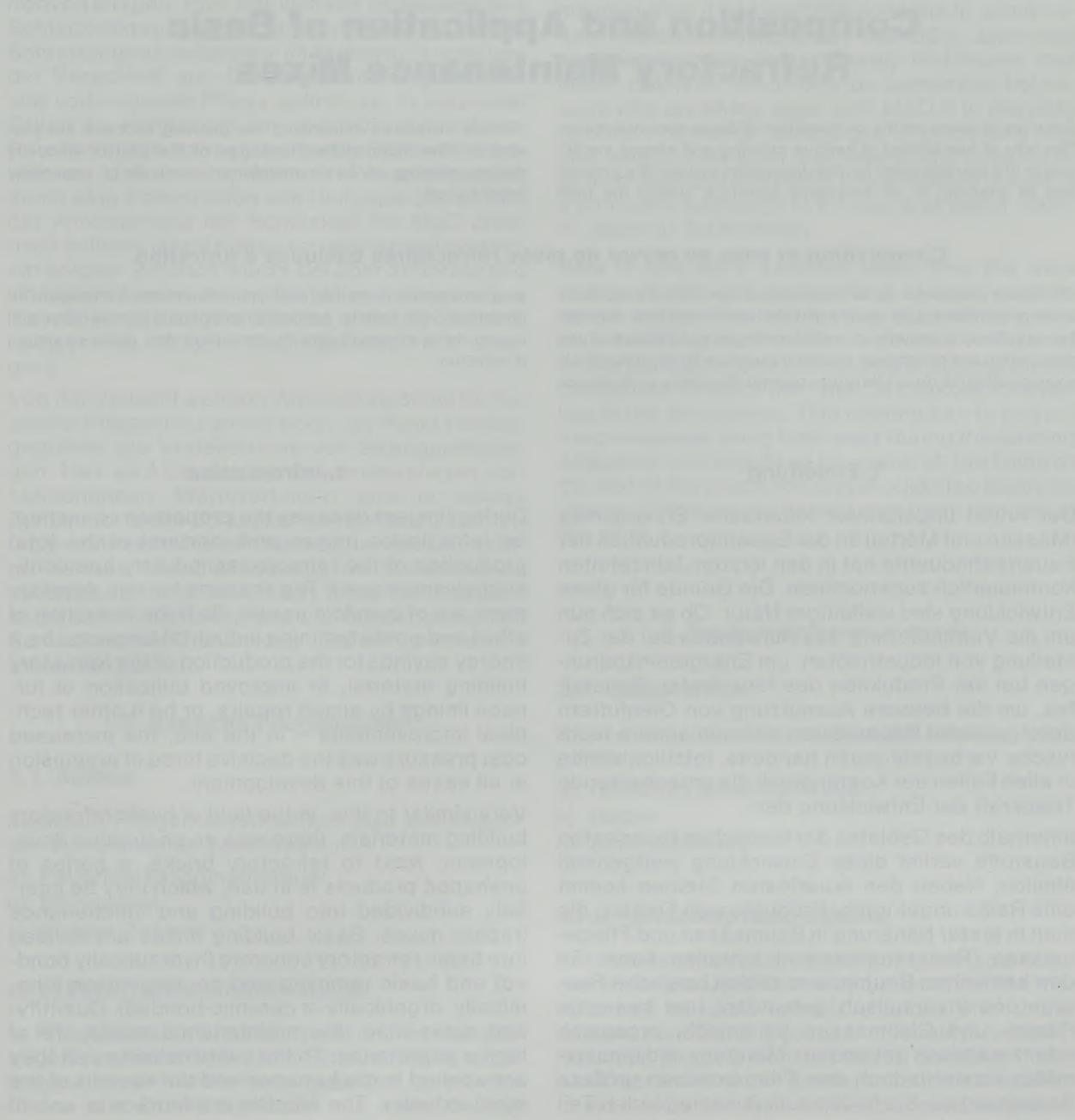
- the very considerable difference in slagweight
- the fact that, to obtain the same quantity of liquid steel, more type II than type I SI has to be

charged because of the lesser Fe<sub>tot</sub> content of type II SI

- with 65% SI 7,6 t of type I SI have to be charged after the major part of the scrap has been melted. This means that the reduced energy input of 14 MW applies for 26 minutes. The corresponding data for type II SI are 9,2 t of SI and 42 minutes.

To enable an assessment of the actual gain in productivity it is necessary to assume some figures for the above mentioned time elements which do not vary with the input of SI. In the instance this figure is taken to be 39 minutes, which has to be added to the various meltdown times.

In doing this one arrives at the figures shown in table 3.



## Aufbau und Verarbeitung basischer feuerfester Pflegemassen

Walter M. Siegl, Radenthein

Ein Überblick über die Zusammensetzung basischer Spritzmassen wird geboten. Die Funktionsweisen verschiedener Spritz- und Schleudermaschinen bilden den Ausgangspunkt für die Diskussion der Vorgänge bei der Formgebung. Eine

ausführliche Literaturübersicht zeigt die Vielzahl von Faktoren, die den Spritzerfolg beeinflussen. Die bislang unvollkommene Kenntnis der Rolle der Viskosität beim Spritzen basischer Pflegemassen wird besonders hervorgehoben.

## Composition and Application of Basic Refractory Maintenance Mixes

A survey is given on the composition of basic gunning mixes. The way of functioning of various gunning and slinger machines is the starting point for the discussion around the processes of shaping. In an extensive literature survey the high

number of factors influencing the gunning success are presented. The incomplete knowledge of the part of viscosity during gunning of basic maintenance mixes is especially emphasized.

### Composition et mise en œuvre de pisés réfractaires basiques d'entretien

On donne un aperçu de la composition des réfractaires basiques projetables. Les modes de fonctionnement des différentes machines à projeter constituent le point de départ d'une discussion des processus évoluant au cours du façonnage. Un examen détaillé de la littérature permet de mettre en évidence

le grand nombre de facteurs qui influencent l'efficacité du projetage. On insiste particulièrement sur le rôle bien mal connu de la viscosité lors du projetage des pisés basiques d'entretien.

### 1. Einleitung

Der Anteil ungeformter feuerfester Erzeugnisse (Massen und Mörtel) an der Gesamtproduktion der Feuerfestindustrie hat in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich zugenommen. Die Gründe für diese Entwicklung sind vielfältiger Natur. Ob es sich nun um die Verminderung des Aufwandes bei der Zustellung von Industrieöfen, um Energieeinsparungen bei der Produktion des feuerfesten Baustoffes, um die bessere Ausnützung von Ofenfütern durch gezielte Reparaturen oder um andere technische Verbesserungen handelte, letztlich stellte in allen Fällen der Kostendruck die entscheidende Triebkraft der Entwicklung dar.

Innerhalb des Gebietes der basischen feuerfesten Baustoffe verlief diese Entwicklung weitgehend ähnlich. Neben den feuerfesten Steinen kommt eine Reihe ungeformter Produkte zum Einsatz, die man in erster Näherung in Baumassen und Pflegemassen (Reparaturmassen) einteilen kann. Zu den basischen Baumassen zählen basische Feuerbetone (hydraulisch gebunden) und basische Ramm- und Gießmassen (chemisch, organisch oder keramisch gebunden). Mengen- und umsatzmäßig kommt jedoch den Pflegemassen größere Bedeutung zu. Sie finden zum überwiegenden Teil

### 1. Introduction

During the last decades the proportion of unshaped refractories (mixes and mortars) of the total production of the refractories industry has continuously increased. The reasons for this development are of manifold nature. Be it the reduction of effort and costs for lining industrial furnaces, be it energy savings for the production of the refractory building material, or improved utilization of furnace linings by aimed repairs, or be it other technical improvements – in the end, the increased cost pressure was the decisive force of propulsion in all cases of this development.

Very similar to this, in the field of basic refractory building materials, there was an analogous development. Next to refractory bricks, a series of unshaped products is in use, which may be coarsely subdivided into building and maintenance (repair) mixes. Basic building mixes are divided into basic refractory concrete (hydraulically bonded) and basic ramming and pouring mixes (chemically, organically or ceramic-bonded). Quantity- and sales-wise, the maintenance mixes are of higher importance. To the overwhelming part they are applied in the furnaces and the vessels of the steel-industry. The electric arc furnace is one of

in Öfen und Gefäßen der Stahlindustrie Anwendung. Zu den größten Verbrauchern zählt der Elektrolichtbogenofen. Die besonderen Beanspruchungsarten des Futters in diesem Ofentyp – extreme Temperaturbeaufschlagung der Seitenwand gegenüber den Elektroden („hot spots“) und starker chemischer Angriff entlang der Schlackenzone – führen zu voreilem Verschleiß. Trotz fortschreitender Weiterentwicklung der Steine läßt sich ein ausgewogenes Verschleißbild der gesamten Zustellung („balanced lining“) in den meisten Fällen nicht verwirklichen. Nur durch den Einsatz von Reparaturmassen ist es dann möglich, im gesamten Ofen gleichmäßigen Verschleiß und damit minimale Zustellkosten zu verwirklichen.

Genau das gleiche gilt auch für die verschiedenen Konvertertypen. Hier tritt vielfach im Bereich des Schlackenkreuzes, am Bodenringspalt, an der Schrottaufprallstelle oder im Hutbereich voreilem Verschleiß auf. Durch gezielte Reparaturen und vorbeugende Pflege gelingt es, in einzelnen Fällen die Haltbarkeit um über 50% zu erhöhen. Rein technisch haben japanische Stahlwerke bewiesen, daß bei optimalen Voraussetzungen durch eine Kombination von Heißreparaturen und der Anreicherung der Schlacken mit MgO praktisch beliebig lange Konverterreisen möglich sind; ein solcher Versuch wurde bei über zehntausend Chargen abgebrochen (die übliche Länge einer Konverterreise liegt in Europa in der Größenordnung von ca. 1000, in Japan bei etwa 2000 Chargen).

Von der Vielzahl weiterer Anwendungsfälle für basische Pflegemassen sei noch ein Punkt herausgegriffen: die Verteilerrinne von Stranggießanlagen. Hier wird bei den bei Brammenanlagen vorherrschenden „Warmverteilern“ eine nur wenige Zentimeter dicke Schutzschicht auf das Dauerfutter aufgebracht. Dieser Überzug hat das Dauerfutter während der Gießsequenz vor Verschleiß zu schützen und soll sich nach Ende der Sequenz leicht vom Futter lösen und sich mit der erstarrten Schlacke beim Ziehen des „Bären“ problemlos entfernen lassen.

## 2. Basische Pflegemassen

### 2.1. Aufbau

Basische Pflegemassen setzen sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- a) Feuerfestes Grundmaterial
- b) Bindemittel
- c) Andere Zusätze

#### zu a) Feuerfestes Grundmaterial

In Pflegemassen kommen meist nur kostengünstige Grundmaterialien zum Einsatz, die im allgemeinen für die Herstellung basischer feuerfester Steine aus Qualitätsgründen nur mehr bedingt

the largest consumers. The special kinds of wear of the lining in this type of furnace – extreme temperature load of the side wall opposite of the electrodes („hot spots“) and high chemical attack along the slag line – lead to advanced wear. Despite improved development of brick quality it is impossible in most cases to reach the so called „balanced lining“ that presents an even wear of the overall lining. Only thanks to the use of repair mixes it finally is possible to attain an even wear all over the furnace and thus obtain minimized lining costs.

Exactly the same holds true for the various types of converters. Here, frequently advanced wear appears in the area of the slag-cross, the bottom circular slot, the scrap-impact area or the top-area. By means of aimed repairs and preventive maintenance it has become possible in some cases to raise the lining life by over 50%. Japanese steel works have proven purely technically that under optimum conditions by combining hot-repairs and enriching slags with MgO it is possible to obtain converter campaigns of practically infinite length; one such trial was ended voluntarily at over tenthousand heats (the standard length of a converter campaign in Europe is at about 1000, in Japan at 2000 heats).

Here is one more example taken from the wide variety of possible applications of basic maintenance mixes: The distributing channel of continuous casting plants. Here, a protective layer of only a few centimeters thickness is applied on the permanent lining of the „hot distributors“ prevailing in the slab-plants. This coating has to protect the permanent lining from wear during the casting sequence and should easily come off the lining at the end of the sequence and should also easily be drawn off with the hardening slag upon removal of the skull.

## 2. Basic maintenance mixes

### 2.1. Composition

Basic maintenance mixes show the following components:

- a) refractory base materials
- b) binder
- c) other additives

#### ad a) Refractory base material

For maintenance mixes mostly only low-cost base materials are used that may be used for the manufacture of basic refractory bricks only under certain conditions because of quality reasons. However, it would be incorrect to consider these base materials of low grade, because it has been found that certain types of dead burned magnesia

herangezogen werden können. Es wäre aber unrichtig, diese Grundmaterialien als minderwertig anzusehen, weil sich gezeigt hat, daß Sintermagnesite, die für die Steinherstellung als ausgesprochen hochwertig einzustufen sind, in Pflegemassen nicht nur unwirtschaftlich, sondern in einzelnen Fällen auch technisch erfolglos sind. Das gilt vor allem für hochreine Sintermagnesite, deren keramische Bindung zu hohe Temperaturen erfordert und daher nicht in erforderlichem Maß eintritt.

#### Folgende Grundmaterialien kommen zum Einsatz:

##### Qualitätsgruppe I:

Eisenarme Sintermagnesite aus natürlichen, kryptokristallinen Magnesiten;  
Seewassersinter mit erhöhten Gehalten an Verunreinigungen (CaO/SiO<sub>2</sub> meist ca. 1).

##### Qualitätsgruppe II:

Sintermagnetit aus eisenarmen Spatmagnetitlagerstätten;  
eisenreiche alpine Sintermagnesite;  
Chrommagnetit;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und CaO-angereicherte Seewassersinter.

##### Qualitätsgruppe III:

Basisches Ausbruchmaterial aus verschiedenen Aggregaten (Magnesitbruch, Chrommagnetitbruch).

Untergeordnete Rollen spielen Dolomit sowie gebrannter Dunit (Forsterit) oder natürlicher Olivin.

Neben der chemischen Analyse bzw. dem Phasenaufbau der feuerfesten Grundmaterialien ist deren Korngrößenverteilung von grundlegender Bedeutung für die Pflegemasse. Das Kornband endet meist zwischen 2 und 5 mm und setzt sich aus mindestens einer (meist mehreren) Kornfraktion(en) sowie einer Mehlfraktion zusammen, deren Masseanteil < 90 µm bei 80–98% liegt. Eine Kornlücke kann, muß aber nicht vorliegen.

which are listed as clearly high grade for brick manufacture, not only are uneconomic when used in maintenance mixes, but also, in single cases do not bring the wanted technical result. This especially holds for types of high-purity dead-burned magnesia that require too high temperatures to obtain ceramic bonding, thus not yielding sufficient bond.

#### The following base materials are used:

##### Quality group I:

Low-iron dead burned magnesia out of natural, crypto-crystalline magnesites;  
Sea-water magnesia with increased contents of impurities (CaO/SiO<sub>2</sub> mostly at appr. 1).

##### Quality group II:

Dead burned magnesia out of low-iron sparry-magnesite deposits;  
high-iron, alpidic dead-burned magnesia;  
chrome-magnesite;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and CaO-enhanced sea-water magnesia.

##### Quality Group III:

Basic used brick material from various vessels (magnesia- and chrome-magnesite bats).

Dolomite and burned dunit (forsterite) or natural olivine play only a subordinate role.

Aside from the chemical analysis and the mineral phase composition of the refractory base materials, their grain composition is of basic importance for the maintenance mix. The grain-band usually ends between 2 and 5 mm and is composed out of one (mostly more than one) grain fractions, as well as out of a fines fraction whose mass percentage smaller than 90 microns is from 80 to 98%. There may, but need not necessarily be, a grain-gap.

Tabelle/Table 1

Chemische Analyse einiger Sintertypen für basische Pflegemassen  
Chemical analyses of some types of dead burned magnesia for basic maintenance mixes

Typ/type	A	B	C	D	E
MgO	91	91,1	91,8	82,4	76,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,2	—	0,2	8,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,8	1,3	6,0	5,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,8	1,1	0,5	3,5
CaO	2,7	3,2	1,9	5,1	2,7
SiO	5,8	2,9	3,9	1,5	3,3
Rohstoff raw material	kryptokristalliner Magnesit crypto crystalline mag.	See- wasser seawater	eisenarmer Spatmagnetit low iron sparry mag.	eisenreicher Spatmagnetit high iron sparry mag.	gebrauchte Steinbrocken used bats

**zu b) Bindemittel**

Pflegemassen enthalten einige Prozent an wasserlöslichen Bindemitteln, deren Aufgabe es vor allem ist, im Temperaturbereich zwischen 100 °C und ca. 1300 °C (= Beginn der keramischen Bindung) der Masse die nötige Haft- und Strukturfestigkeit zu vermitteln. Sie spielen darüber hinaus unmittelbar beim Spritzen sowie innerhalb der feuchten Masse unter 100 °C eine wichtige, aber oftmals unklare Rolle, zu deren Aufklärung die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten soll.

Die häufigsten Bindemittel sind:

- Silikate:           alkalische und neutrale Wasser-  
                          glaspulver
- Phosphate:       Na-Polyphosphat (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>
- Sulfate:           Kieserit MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O  
                          Bittersalz MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O  
                          Na-Hydrogensulfat  
                          NaHSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O

Aus diesen Bindemitteln und einer Anzahl weiterer, die seltener eingesetzt werden, lassen sich sehr viele Kombinationen mit besonderen Eigenschaften zusammensetzen. Einige dieser Kombinationen finden sich lediglich in der Patentliteratur, andere kommen in weiten Bereichen zum praktischen Einsatz.

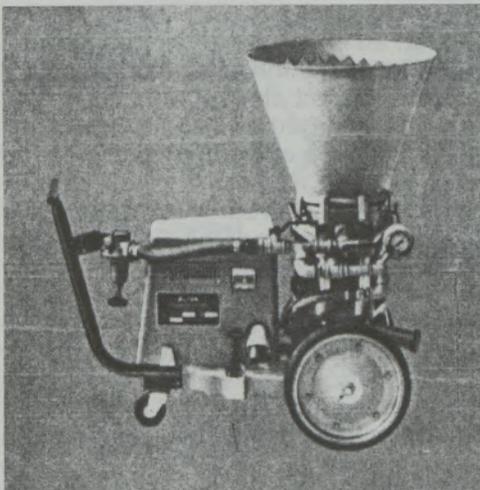
**ad b) Binder**

Maintenance mixes contain several per cent of water-soluble binders, whose job it is to convey to the mix the necessary adherence and structural strength especially in the temperature range from 100 to appr. 1300 Centigrade (= beginning of the ceramic bond). Immediately during gunning and also within the moist mix they additionally play an important, but frequently unclear part, which to clear up is scope of this paper.

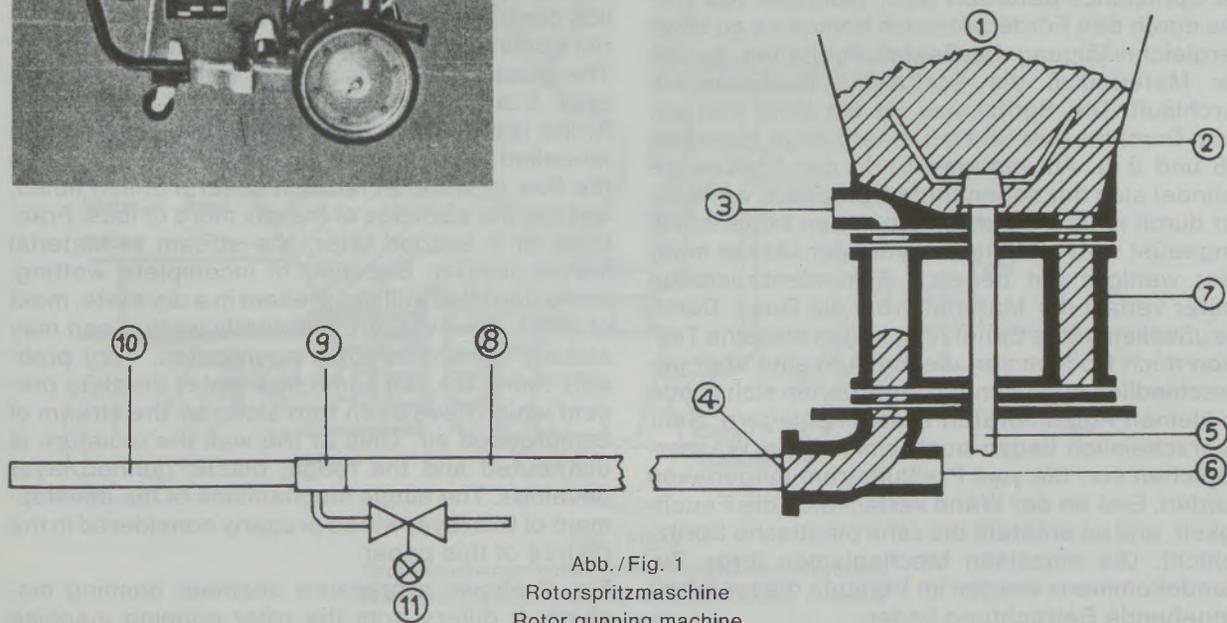
The most frequent binders are:

- Silicates:           alkaline and neutral powders of  
                          water-glass
- Phosphates:       Na-polyphosphate (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>
- Sulfates:           kieserite MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O  
                          bittern. MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O  
                          sodium-hydrogensulfate  
                          NaHSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O

Out of these binders and a number of others that are used not too often, quite a number of combinations may be formed with special properties. Some of these combinations may only be found in patent literature, others are widely used in practical application.



- 1 Materialtrichter  
Material funnel
- 2 Rührwerk  
Stirrer
- 3 Druckluft  
Compressed air
- 4 Abblaskammer  
Discharge chamber
- 5 Antriebsachse  
Driving axle
- 6 Druckluft  
Compressed air
- 7 Rotor  
Rotor
- 8 Förderschlauch  
Conveying hose
- 9 Spritzkopf  
Gunning head
- 10 Spritzdüse  
Gunning nozzle
- 11 Wasserzugabe  
Water feed



## zu c) Zusätze

Einzelne Anforderungen können von Pflegemassen nur dann befriedigend erfüllt werden, wenn sie neben dem feuerfesten Grundmaterial und dem geeigneten Bindemittelgehalt noch weitere Zusätze erhalten. Je nach dem beabsichtigten Zweck kommen die verschiedensten Substanzen zum Einsatz. Sie erfüllen beispielsweise die Funktion von Plastifizierern, Sinterhilfsmitteln, Abbindebeschleunigern, Porenbildnern, Staubbindemitteln u. a. m.

## 2.2. Verarbeitung

Pflegemassen werden im allgemeinen maschinell verarbeitet. Die manuelle Verwendung mit Kelle oder Schaufel ist nur mehr auf wenige Anwendungsfälle beschränkt. Zwei Typen von Verarbeitungsmethoden haben sich weltweit durchgesetzt: das Spritzverfahren und das Schleuderverfahren. Da die vorliegende Arbeit im besonderen die Eigenschaften basischer Pflegemassen bei der Verarbeitung zum Gegenstand hat, sollen diese Verfahren etwas ausführlicher vorgestellt werden.

### 2.2.1. Das Spritzverfahren

Die Abb. 1 zeigt das Prinzip einer Rotorspritzmaschine.

Bei der Rotorspritzmaschine wird die trockene Masse in einen offenen Trichter gefüllt und fällt durch eine schlitzförmige Öffnung im Trichterboden in die zylinderförmigen Kammern des Rotors. Bei der Drehung gelangen die gefüllten Kammern an eine Stelle, wo sie durch Preßluft leergeblasen werden. So gelangt die Spritzmasse in die Abblaskammer, wo sie mit der nun zugeleiteten Hauptmenge der Förderluft durch den Förderschlauch in die Spritzlanze befördert wird. Während des Weges durch den Förderschlauch kommt es zu einer Vergleichmäßigung des Feststoffgehaltes, so daß der Materialfluß die Spritzdüse kontinuierlich durchläuft. Die Spritzlanze ist ein Rohr von ca. 5 cm Durchmesser und mit einer Länge zwischen 0,5 und 8 m. Am hinteren Ende der Spritzlanze befindet sich der sogenannte Spritzkopf, wo Wasser durch mehrere Bohrungen in den Materialfluß eingedüst wird und die Teilchen der Masse mehr oder weniger gut benetzt. Sekundenbruchteile später verläßt der Materialstrom die Düse. Durch die unvollständige Benetzung liegen einzelne Teilchen noch trocken vor, die meisten sind aber unterschiedlich stark benetzt und können sich schon zu kleinen Agglomeraten zusammenlagern. Sehr wahrscheinlich liegen auch einige freie Wassertropfen vor, die vom Preßluftstrom mitgerissen wurden. Erst an der Wand verteilt sich die Feuchtigkeit, und es entsteht die zähe plastische Spritzschicht. Die einzelnen Mechanismen ihres Zustandekommens werden im Verlaufe dieser Arbeit eingehende Betrachtung finden.

## ad c) Additives

Some requirements can be met by the maintenance mixes only then, if – in addition to the refractory base material and the proper binders – other additives are present. Depending on the intended purpose, quite a variety of substances are in use. They serve as plastifiers, sintering aids, binding-accelerators, pore forming additions, dust-binding liquids, etc.

## 2.2. Processing

Maintenance mixes are generally processed by machines. Manual application using trowel or shovel is restricted to only a few applications. Two types of processing methods have found worldwide acceptance: The gunning process and the slinger process. Since this paper presented here is focused in special on the properties of basic maintenance mixes during their processing and application, these processes will be presented more in detail.

### 2.2.1. The gunning process

Fig. 1 shows the principle of the Rotor-gunning machine.

The dry mix is charged into the Rotor gunning machine through an open funnel, dumps through a slot-shaped opening at the bottom of the funnel into the cylinder shaped chambers of the rotor. Upon turning, the charged chambers get into a position, where they are emptied by compressed air. Thus, the gunning mix comes into the discharge chamber, from where it is conveyed with the now added main quantity of the air through the conveying hose to the gunning lance. On the way through the conveying hose uniformity of the solids contents is reached, so that the flow of material continuously passes through the gunning jet. The gunning lance is a tube with a diameter of appr. 5 cms and a length of from 0.5 to 8 meters. At the rear end of the gunning lance, there is the so-called gunning head, where water is jetted into the flow of material through several drilled holes, wetting the particles of the mix more or less. Fractions of a second later, the stream of material leaves the jet. Because of incomplete wetting, some particles still are present in a dry state, most of them, however, are differently wetted and may already cohere to small aggregates. Very probably there are still some free water droplets present which have been torn along by the stream of compressed air. Only at the wall the moisture is distributed and the tough, plastic gunned layer develops. The single mechanisms of the development of this layer will be properly considered in the course of this paper.

Fig. 2 shows a pressure chamber gunning machine. It differs from the rotor gunning machine

Abb. 2 zeigt eine Druckkammerspritzmaschine. Sie unterscheidet sich von der Rotorspritzmaschine dadurch, daß die Masse in einen geschlossenen Trichter gefüllt und bereits dort mit Preßluft beaufschlagt wird. Durch ein Klapp- oder Kugelventil wird die Masse kontinuierlich in die Abblas-kammer und von dort mit der nun dazukommenden Förderluft zur Spritzdüse gefördert. Eine Variante dieses Maschinentyps stellt die Zweikammermaschine dar, deren obere Kammer als Druckschleuse funktioniert und das Nachfüllen der eigentlichen Druckkammer während des Spritzvorganges ermöglicht.

Die Rotor- und die Druckkammermaschinen arbeiten mit einem Preßluftdruck von ca. 6 atm, der durch Ventile auf das erforderliche Maß reduzierbar ist. Beim Austritt des Strahls aus der Düse liegt die Geschwindigkeit meist bei 25 m/sec., verringert sich aber während der freien Strahlausbreitung. Die über den Druck regelbare Teilchengeschwindigkeit hängt jedoch nicht nur vom Lanzenabstand (= Weg der freien Strahlausbreitung zwischen Düse und Wand) ab, sondern von einer Reihe weiterer Faktoren, auf die an anderer Stelle genauer eingegangen wird.

insofar as the mix is charged into a closed funnel and treated with compressed air there. By means of a flap- or ballvalve the mix is continuously fed into the discharge chamber and from there it is conveyed to the gunning jet by means of the conveying air. An alternative of this type of machine is the double chamber machine, whose upper chamber is a pressure lock permitting recharging of the actual pressure chamber during the gunning process.

Rotor- and pressure chamber machines operate with an air pressure of appr. 6 atm., which can be reduced to the degree wanted by means of valves. The speed of the stream leaving the jet generally is at around 25 m/sec., and reduces itself during the free development of the stream. The particle speed that can be controlled by regulating the pressure not only depends on the distance of the lance from the wall (= way of free stream development between jet and wall), but also on a series of other factors which will be discussed in more detail later.

It may also be mentioned that for the maintenance of large converters it is useful to apply automati-

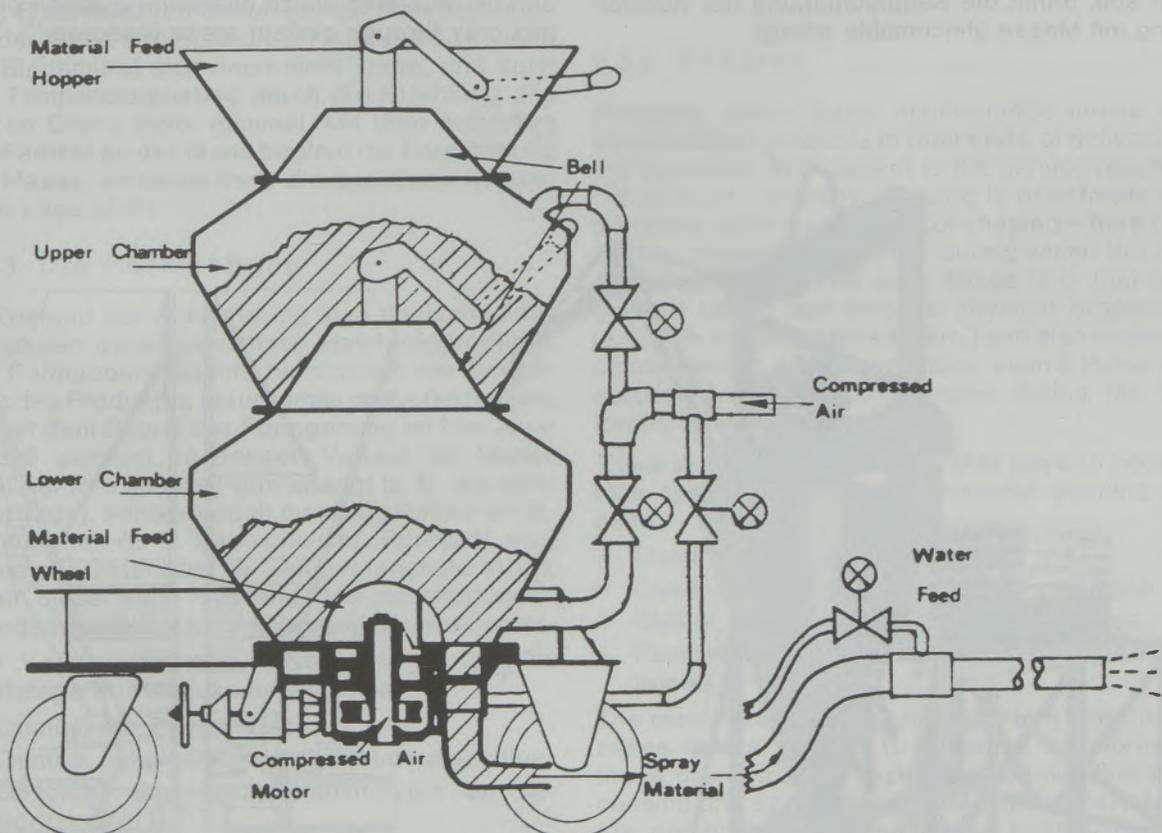


Abb./Fig. 2

Druckkammerspritzmaschine (Doppelkammersystem)  
Pressure chamber gunning machine (Double chamber system)

Zu erwähnen wäre noch, daß für die Pflege großer Konverter der Einsatz von automatischen Lanzenführungsgeräten mit bis zu 12 m langen Teleskoplanzen vorteilhaft ist, um zielsicherere Spritzreparaturen zu ermöglichen und um den Bedienungsmann der Spritzlanze nicht der schweren körperlichen Anstrengung unter extremer Hitzebelastung auszusetzen. Das ändert aber nichts am Prinzip des Spritzvorganges.

### 2.2.2. Das Schleuderverfahren

Eine Schleudermaschine ist in Abb. 3 dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Trichter, an dessen unteren Ende die trockene Masse durch einen einstellbaren Ringspalt in die sogenannte Schnecke fällt. Diese ist ein rasch rotierender Teil mit spiralförmig angeordneten Schaufeln, die weniger eine Transportfunktion haben, sondern eigentlich als Mischaggregat arbeiten. Hier wird von außen Wasser eingedüst und mit der Masse vermischt. Die feuchte Masse fällt nun auf das Schleuderrad ( $\varnothing$  ca. 800 mm), das um die vertikale Achse rotiert ( $8-13 \text{ s}^{-1}$ ) und mit senkrechten, radialen Stegen ausgestattet ist. Die Masse wird von diesen Stegen erfaßt, beschleunigt und zur Ofenwand geschleudert, wobei sich die Maschine, an einem Kran hängend, möglichst im Zentrum des zu pflegenden Aggregates befinden soll, damit die Beaufschlagung der Auskleidung mit Masse gleichmäßig erfolgt.

cally regulated lances with lance lengths of up to 12 meters, in order to conduct well-aimed gunning repairs, and also not to expose the operating man with his heavy work to an extreme temperature burden. This, however, does not change anything of the principle of the gunning process.

### 2.2.2. The slinger process

A slinger machine is described in fig. 3. Basically, there is a funnel, at whose lower end the dry mix falls through a regulated slot into the so-called screw. This is a fast rotating part with blades in a spiral array, which are not so much for transportation but for intensive mixing. Here, water is injected from outside and mixed into the mix. The moist mix now drops on the slinger-wheel (diameter appr. 800 mms) rotating around a vertical axis, provided with vertical, radial bars. The mix is taken by those bars, accelerated and ejected onto the furnace wall, whereby the machine is suspended from a crane and should be arranged in such way as to operate from the center of the vessel in order to evenly distribute the mix onto the lining.

Out of the rotary slinger the mix leaves the slinger wheel along all of its circumference. A more modern design is the sector slinger, where the slinger wheel case is fitted with closing plates that can be regulated which direct the ejection of the mix only through certain areas ("sectors"). This

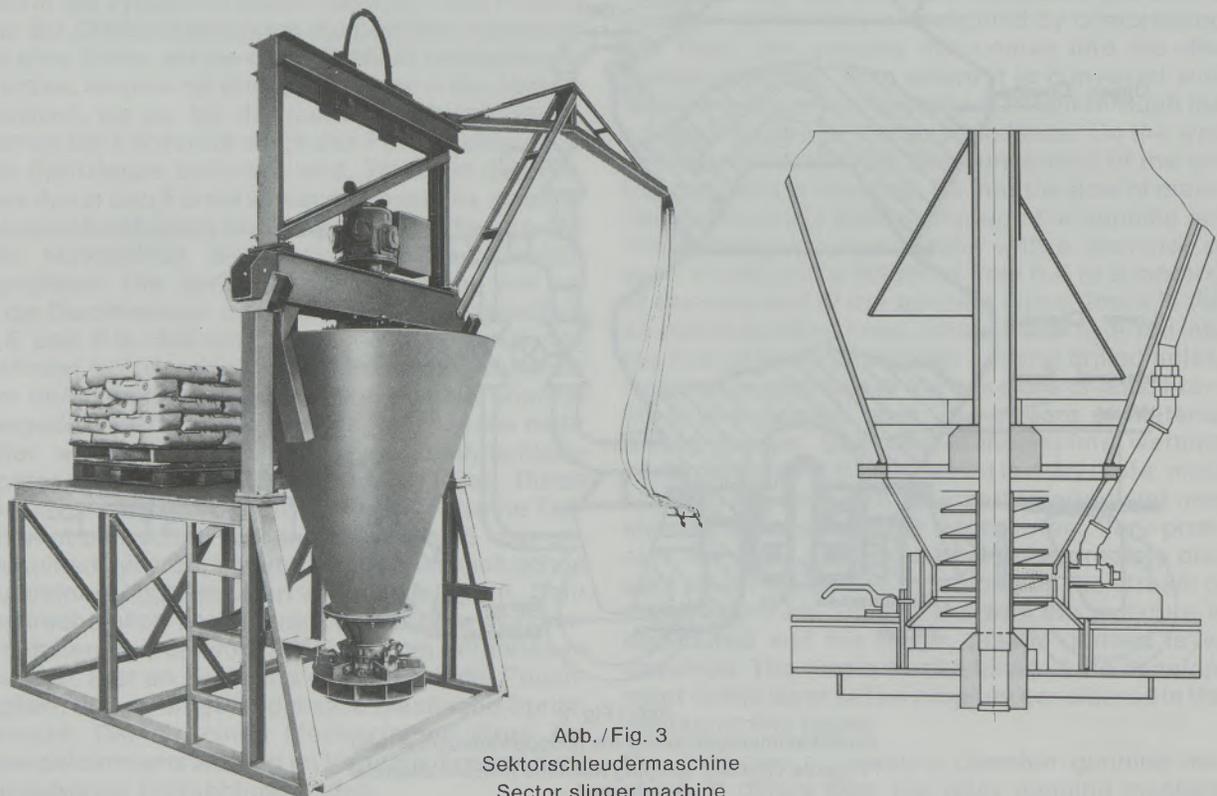


Abb. / Fig. 3  
Sektorschleudermaschine  
Sector slinger machine

Bei der Rundschleuder verläßt die Masse das Schleuderrad längs seines ganzen Umfanges. Eine modernere Bauart stellt die Sektorschleuder dar, bei der das Schleuderradgehäuse mit verstellbaren Verschlußplatten ausgestattet ist, mit denen der Austritt der Masse nur durch bestimmte Bereiche („Sektoren“) erzwungen wird. Das ermöglicht sparsamere und gezieltere Reparaturen, speziell der hochbeanspruchten Wandpartien gegenüber den Elektroden („hot spots“) von Elektrolichtbogenöfen.

Die beiden Verfahren – Spritzen und Schleudern – arbeiten also nach grundsätzlich verschiedenen Prinzipien: Beim Spritzen werden die einzelnen Teilchen pneumatisch beschleunigt, durch die Turbulenz im Rohr mehr oder minder gut mit Wasser benetzt, und sie gelangen im Luftstrom zur Reparaturstelle. In der Schleudermaschine kommt es dagegen zu einer Zwangsdurchmischung des Kornes und des Feinanteiles mit Wasser. Sowohl in der Schnecke als auch auf dem Schleuderrad kommt es zu einer Kompaktierung. Es ist nicht mehr mit freien Teilchen zu rechnen, sondern mit kleinen Zusammenlagerungen von Korn, Mehl, Bindemittel und Wasser. Diese Agglomerate werden mit rund 5 m/sec an die Wand geschleudert.

Beiden Verfahren gemeinsam ist der Umstand, daß der Wasserzusatz erst wenige Sekunden bzw. Bruchteile von Sekunden vor dem Auftreffen auf der Wand erfolgt. In dieser kurzen Zeit können die Bindemittel sich noch nicht lösen, und auch der Temperaturanstieg durch die Strahlung des heißen Ofens bleibt minimal. Mit dem Auftreffen der Partikel an der Wand beginnt die Formgebung der Masse, an deren Ende die gesinterte keramische Lage steht.

### 2.2.3. Die Formgebung

Im Zustand der Auslieferung sind basische Pflegemassen genau genommen Halbfertigprodukte. Der Formgebung kommt hinsichtlich der Bewährung des Produktes naturgemäß große Bedeutung zu. Mit dem Begriff der Formgebung ist hier jener Prozeß gemeint, in dessen Verlauf die Masse nicht nur ihre äußere Form erlangt (z. B. die einer Spritzlage), sondern auch ihre physikalischen Eigenschaften (z. B. Raumgewicht, Porosität etc.) sowie charakteristische Gefügemerkmale erhält, wenn diese auch während des nachfolgenden Brandes vielfältigen Veränderungen unterliegen.

Vier Voraussetzungen müssen für erfolgreiche Spritzreparaturen zusammenwirken:

- Qualität der Pflegemasse
- Qualität der Spritz- bzw. Schleudermaschine
- Geschick des Bedienungsmannes an der Spritzlanze
- Günstige Voraussetzungen seitens des zu pflegenden Ofenaggregates

Der Produzent hat nur in seltenen Fällen direkten Einfluß auf mehrere dieser Voraussetzungen. Die

makes more economic and well aimed repairs possible, especially at the highly loaded parts of the wall opposite of the electrodes (“hot spots”) of electric arc furnaces.

The two processes – gunning and slinging – operate according to basically different principles: During gunning the single particles are accelerated pneumatically, on account of the turbulence in the tube they are more or less well wetted with water, and they get to the spot of repair within the air-stream. In the slinger machine, on the contrary, there occurs a forced thorough mixing of grains and fines with the water. As well within the conveyor screw, as also on the slinger wheel there occurs compacting. No more single, free particles may be assumed, but small agglomerations of grains, fines, binder and water prevail. These agglomerates are hurled onto the wall with a velocity of about 5 m/sec.

It is common with both procedures that the water addition occurs only a few seconds or even fractions of a second prior to hitting the wall. During that short time interval the binders cannot dissolve, and also the temperature increase through the radiation of the hot furnace is at a minimum. Within the moment of impact of the particles at the wall the shaping of the mix commences, at the end of which there is the secured ceramic positioning of same.

### 2.2.3. Shaping

Precisely taken, basic maintenance mixes are semi-finished products in their state of delivery at the customer. With regard to the service result of the product, naturally, shaping is of extreme importance. With the concept of shaping – here this special process is meant – during which the mix will not only reach its outer shape (e.g. that of a gunned layer), but also its physical properties (e.g. bulk density, porosity, etc.) and also receives characteristic data of structure, even if those are subjected to manifold changes during the following firing.

There are four prerequisites that have to cooperate synchronously in successful gunning repairs:

- Quality of the maintenance mix
- Quality of the gunning- or slinger machine
- Skill of the operator of the gunning lance
- Favorable conditions of the furnace to be maintained

The manufacturer of the mix only in a minority of cases is in a position to influence a majority of these prerequisites. Experience shows that processing and application conditions in most cases are not optimal. Aiming for the possibility of a rather wide spectrum of application, it is necessary to conceive a good maintenance mix in such way, as to make it successfully usable also under unfavorable conditions.

Erfahrung zeigt, daß die Verarbeitungs- und Einsatzbedingungen meist nicht optimal sind. Im Sinne einer möglichst breiten Anwendbarkeit wird eine gute Pflegemasse daher so gestaltet sein müssen, daß sie auch unter ungünstigen Voraussetzungen noch erfolgreich eingesetzt werden kann.

Bis die Masse ihre endgültigen Eigenschaften aufweist, durchläuft sie drei Stadien:

- Zusammenlagerung und Bindung der Teilchen durch vorwiegend physikalische Kräfte (Formgebung)
- Trocknung mit nachfolgender chemischer Bindung
- Sinterung bzw. keramische Bindung

In jedem Stadium gibt es mannigfache Ursachen, die zu einem Versagen führen können. Erst die genaue Analyse der Vorgänge ermöglicht wirksame Gegenmaßnahmen. Zur Untersuchung der Eigenschaften von Massen im Zustand der chemischen oder keramischen Bindung steht das ganze Spektrum der konventionellen Prüfmethode für feuerfeste Baustoffe zur Verfügung. Die analoge Anwendung bereits bekannter Fakten der Technik basischer feuerfester Steine erleichtert überdies die Beurteilung der Massen nach Trocknung oder Brand.

Anders verhält es sich mit dem Teilschritt a). Über das unmittelbare Entstehen der Pflegeschicht gibt es zwar eine Reihe von Erfahrungswerten, die jedoch häufig auf falsche Ursachen zurückgeführt werden. Das mangelnde physikalisch begründete Verständnis erwies sich in der Vergangenheit als Hindernis für die Weiterentwicklung der Produkte. Was für den Spritzprozeß als solchen gilt, trifft auch auf die Prüfmethode zu, mit denen die Massen geprüft werden. Die Prüfung beschränkt sich vielfach auf die Analysen der Chemie und der Korngrößenverteilung und läßt die für den Spritzerefol maßgeblichen Eigenschaften außer Betracht.

Until the mix shows its final properties, it passes through three stages:

- Aggregation and binding of particles mainly through physical forces (shaping)
- Drying and subsequently, chemical bonding
- Sintering, resp. ceramic bonding

There are manifold reasons in every stage that may lead to failure. Only exact analysis of the single phenomena makes effectful countermeasures possible. To determine the properties of mixes in the state of chemical or ceramic bond, the whole spectrum of conventional testing methods for refractories is available. Analogous application of already known facts of the technique of basic refractory bricks also facilitates assaying the quality of mixes after drying or firing.

It is quite different with stage a). There are actually a number of data of experience on the direct formation of the maintenance layer, which, however, are traced back to wrong causes. The lacking physical understanding was an obstacle for the advanced development of the products in the past. The same that holds for the gunning process itself, also holds for the testing methods applied to the mixes. In most cases, the testing is restricted to chemical analysis and determination of the grain distribution and does not consider essential properties that are important for successful gunning.

### 3. Discussion of literature

The literature is effectfully examined following two points of view: Regarding external factors, considering the influences of machines, the handling and the spot of repair (table 2), and the internal factors, that are those prerequisites characterizing the mix itself (table 3).

Kayworth and Carswell (1) present the various designs of gunning and slinger machines

Tabelle 2

Externe Faktoren	Literatur
Spritzmaschine	1, 2
Spritzrate	3
Preßluftdruck	2, 3, 4
Wasserzusatz	3, 4, 5, 6
Wassertemperatur	1, 5, 7, 8
Lanzlänge	3
Handhabung der Lanze	2, 3
Lanzabstand	3, 4, 6
Auftreffwinkel	3, 6
Wandtemperatur	3, 4, 5, 6, 8
Haftung zwischen Masse und Wand	6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
Ofenatmosphäre	6, 9
Metallurgische Einflüsse, Verschleißmechanismus	6

Table 2

External factors	Reference
Gunning machine	1, 2
Rate of gunning	3
Pressure of compressed air	2, 3, 4
Water addition	3, 4, 5, 6
Water temperature	1, 5, 7, 8
Length of lance	3
Handling of lance	2, 3
Lance distance from wall	3, 4, 6
Angle of impact	3, 6
Wall temperature	3, 4, 5, 6, 8
Adhesion of mix at wall	6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
Furnace atmosphere	6, 9
Metallurgical influences, wear mechanism	6

### 3. Literaturübersicht

Die Durchsicht der Literatur erfolgt zweckmäßigerweise nach zwei Gesichtspunkten: den externen Faktoren, worin die Einflüsse seitens der Maschinen, der Handhabung und der Reparaturstelle zusammengefaßt sind (Tabelle 2), und den internen Faktoren, das sind jene Voraussetzungen und Eigenschaften, die die Masse selbst kennzeichnen (Tabelle 3).

Kayworth und Carswell (1) stellen die verschiedenen Prinzipien der Spritz- und Schleudermaschinen vor, die technisch in Verwendung sind, Braun und Majdic (2) berichten über eine Einrichtung, die ein automatisiertes und daher reproduzierbares Spritzen ermöglicht. Nishikawa et al. (3) gehen auf Probleme ein, die bei zu ungünstigen Spritzraten auftreten. Zu geringe Feststoffgehalte im Förderstrom verursachen eine schlechte Anfeuchtung des Materials und damit Verstaubungsverluste. Zu hohe Feststoffgehalte führen zu ungleichmäßiger Förderung. Die idealen Werte hängen außerdem vom Lanzendurchmesser ab und liegen bei 1-Zoll-Lanzen zwischen 30 und 40 kg/min und bei 1,5-Zoll-Lanzen doppelt so hoch. Besonderes Augenmerk kommt daher der optimalen Einstellung des Luftdruckes zu (2), (4), die auch vom Lanzenabstand abhängt (3) und die Teilchengeschwindigkeit beeinflußt (7). Noch entscheidender ist die richtige Dosierung des Wasserzusatzes (3). Yount (4) untersuchte die optimalen Wasserzusätze in Abhängigkeit vom Lanzenabstand und von verschiedenen Bindemitteln mittels Laborspritzversuchen. Wenn seine Ergebnisse auch nicht ohne weiteres auf kommerzielle Massen übertragbar sind, zeigen sie doch, daß bei Abweichungen von rund  $\pm 1,5\%$  vom Optimum bereits mit deutlichen Spritzverlusten (Rückprall) zu rechnen ist. Watanabe et al. (5) untersuchten die Abbindezeit verschiedener Massen bei Wassergehalten von 10–30% und konnten keinen Einfluß feststellen. Die Haftung wurde dagegen sehr

that are technically in use; Braun and Majdic (2) report on an installation that permits automated and, consequently, reproduceable gunning. Nishikawa et al. (3) discuss problems occurring with unfavorable gunning rates. Too small contents of solids in the conveyed stream cause poor wetting of the material and therefore losses on account of dusting. Too high contents of solids lead to uneven conveying. The ideal values additionally depend on the lance diameter and rate with 1-inch lances between 30 and 40 kg/min and with 1.5-inch lances twice as much. Proper attention has to be paid to an optimum rate of the air-pressure (2), (4), which again depends on the lance-wall distance (3) also influencing the particle velocity (7). Still more important is the correct regulating of the water addition (3). Yount (4) has investigated the optimum water additions in relation to lance distance and to various binding agents using lab gunning trials. Even if his results cannot be directly applied to commercial mixes, they show, however, that with deviations of about  $\pm 1.5\%$  with regard to the optimum, markable gunning losses (rebouncing) must be expected. Watanabe et al. (5) investigated the binding times of various mixes under water contents from 10 to 30% and was not able to find an influence. Adherence, however, clearly was effected by the water content. Berthet and Guenard (6) show the difficulty to determine the optimum water content in advance, since it depends on many factors, on the kind of product, the grain size distribution, the lance distance, the wall temperature, etc. The optimum water contents of the single mixes were around 10 and 25 per cent.

Regarding the problem of water temperature, Kayworth (1) notes that at 75 Centigrade the water quantity required is dropping and the adherence increases. Also Watanabe et al. (5), Fujimoto and Kawase (7), as well as Furumi et al. (8) have registered a positive effect on adherence using hot water.

Tabelle 3

Interne Faktoren	Literatur
Phasenbestand, chemische Analyse	1, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 16, 19
Korngrößenverteilung	4, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17
Bindemittel	1, 4, 6, 7, 8, 10, 15, 16
Plastifizierer	1, 15
Rheologische Eigenschaften, Viskosität	17, 20
Abbindegeschwindigkeit	9, 17
Dichte, Porosität	1, 6, 8, 17, 19
Festigkeit (KDF, HDF, HBF, HSF . . .)	6, 7, 9, 11, 16, 17, 19
Feuerfestigkeit (DFB, HDE, therm. Dilat.)	1, 6, 7, 9, 16
TWB	6, 9

Table 3

Internal factors	Reference
Phase components, chem. analysis	1, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 16, 19
Grain size distribution	4, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17
Binding agents	1, 4, 6, 7, 8, 10, 15, 16
Plastifiers	1, 15
Rheological properties, Viscosity	17, 20
Binding velocity	9, 17
Density, porosity	1, 6, 8, 17, 19
Strength (CCS, HCS, HMOR, Hot shear strength . . .)	6, 7, 9, 11, 16, 17, 19
Refractoriness (ref. und. load, therm. dilat.)	1, 6, 7, 9, 16
Spalling resistance	6, 9

wohl vom Wassergehalt beeinflusst. Berthet und Guenard (6) weisen auf die Schwierigkeit hin, den optimalen Wassergehalt von vornherein zu bestimmen, weil er von vielen Faktoren abhängt: von der Art des Produktes, der Beschaffenheit des Binders, der Korngrößenverteilung, dem Lanzenabstand, der Wandtemperatur usw. Die günstigsten Wassergehalte der einzelnen Massen lagen zwischen 10 und 25%.

Zum Problem der Wassertemperatur notiert Kayworth (1), daß bei 75°C der Wasserbedarf sinkt und die Haftfähigkeit steigt. Auch Watanabe et al. (5), Fujimoto und Kawase (7) sowie Furumi et al. (8) registrierten bei der Anwendung von Warmwasser einen positiven Effekt auf die Haftung.

Zur Form der Spritzlanze finden sich nur wenige Hinweise in der Literatur. Es handelt sich meist um ein gerades Rohr, an dessen vorderem Ende der sogenannte „Krümmer“ sitzt, ein Rohrstutzen, der den Spritzstrahl um 45–90 Grad ablenkt. Die Länge dieses Rohrstutzens beeinflusst wieder den optimalen Lanzenabstand (3), dessen Auswahl sowie allgemein die Handhabung der Lanze vom Bedienungsmann viel Erfahrung erfordert (2), (3), (4), (6). Die Lanzenabstände bei Lanzen mit Krümmern liegen zwischen 0,5 und 2 m (3), bei freien Lanzen auch darüber (4), (6). Der Krümmer hat meist die Funktion, daß der Auftreffwinkel möglichst nahe an 90 Grad kommt, wo die Rückprallmengen naturgemäß am geringsten sind (3), (6).

Ein weiterer Punkt, der den Erfolg einer Spritzreparatur mitbestimmt, sind die Beschaffenheit und Temperatur der Wandoberfläche. An schlackenfreien Wänden kommt es bei Temperaturen von ca. 900–1400°C zu verstärktem Rückprall dadurch, daß sich der Beginn der Haftung verzögert. Die Zeit bis zur ersten Teilchenhaftung, also bis zur Ausbildung von „adhesion nuclei“, von denen Nishikawa et al. (3) sprechen, beträgt bei 1000°C 3 Sekunden, bei 1400°C aber bereits 9 Sekunden. Auch von den anderen Autoren (5) wird bestätigt, daß bei Wandtemperaturen von über 1400°C nur mehr wenige Massen spritzbar sind. So führen etwa Berthet und Guenard (6) aus, daß silikatgebundene Massen optimal bei 1200–1250°C zu spritzen sind, wogegen Binder auf Ca-Phosphat-Basis höhere Wandtemperaturen zulassen.

Furumi et al. (8) stellten in Versuchen wiederum fest, daß generell Wandtemperaturen von 1300–1400°C ideal zu spritzen seien, während bei niedrigeren Temperaturen die Rückprallrate steigt – ein Ergebnis, das nur bei verschlackten Wänden plausibel erscheint. Einige Autoren haben herausgefunden, daß die optimale Wandtemperatur zwischen der Solidus- und Liquidustemperatur der sie bedeckenden Schlacke liegt, weil ein gewisser Anteil schmelzflüssiger Phasen die Spritzschicht besonders gut einbindet (6). Diese Ansicht wird in den Arbeiten von Guenard, Piasecki und Raoult (9) sowie Boiché et al. (10)

In the literature, only few citations are found regarding the shape of the gunning lance. It generally consists of a straight tube with an „elbow“ at the end, a piece of tube diverting the gunning jet-stream by 45 to 90 degrees. The length of this piece again influences the optimum lance distance (3), whose choice and generally, the handling of the lance, require a lot of experience by the operator (2), (3), (4), (6). The lance distances of lances with elbows are from 0.5 to 2 m (3), with free lances also more (4), (6). The elbow in general is considered to make it possible to attain an angle of impact as near as possible at 90 degrees, where naturally the rebound is at a minimum (3), (6).

Another point determining the success of the gunning repair is the consistency and temperature of the wall surface of the vessel. At slag-free walls and at temperatures of 900–1400 Centigrade increased rebound occurs, because the beginning of the adherence is retarded. The time it takes until the first particles adhere, e. g. until the formation of „adhesion nuclei“ mentioned by Nishikawa et al. (3), is 3 seconds at 1000°C, however, already 9 seconds at 1400°C. Also other authors state that at wall temperatures of above 1400°C it is possible to use very few mixes for gunning only. Berthet and Guenard (6) report that silicate-bonded mixes may optimally be gunned at 1200–1250°C, whereas binders based on Ca-phosphate basis allow gunning at higher wall temperatures.

Furumi et al. (8) found through experiments that generally, at wall temperatures of 1300–1400°C gunning is ideal, while at lower temperatures the rate of rebound increases – a result that only seems feasible with slagged walls. Some authors have found that the optimum wall temperature is between the solidus and liquidus temperature of the slag covering the wall, since a certain percentage of liquid phases especially well incorporates the gunned layer (6). This view is extensively discussed in the papers by Guenard, Piasecki and Raoult (9), as well as by Boiche et al. (10). Also Dreyling and Belding (11) emphasize the importance of a slag coating for the adherence. According to their experience basic, rather high-MgO containing slags are the best underground for a gunning mix. Japanese authors (7), (8) on the other hand consider the hot adhesion in connection with the bonding velocity and refractoriness of the binding agent.

Aside from the influencing of the success of the gunning, the wall temperature also is responsible for the proper adhesion of the sintered layer. Pirogov et al. (12), (13) and Yamana et al. (14) tried to measure this strength of adherence, determining either hot tensile strength (12) or hot shearing strength (13), (14). Practical difficulties, as well as a certain unrealistic approach that have to be conceded with these measurements clearly reduce the value of these results.

ausführlich diskutiert. Auch Dreyling und Belding (11) streichen die Bedeutung des Schlackenüberzuges für die Haftung heraus. Nach ihren Erfahrungen bilden basische, möglichst MgO-reiche Schlacken den besten Untergrund für eine Spritzmasse. Japanische Autoren (7), (8) sehen die Heißhaftung dagegen in Zusammenhang mit der Abbindegeschwindigkeit und Feuerfestigkeit des Bindemittels.

Neben der Beeinflussung des Spritzerfolges verursacht die Wandtemperatur noch die Haftfestigkeit der angesinterten Schicht. Pirogov et al. (12), (13) sowie Yamana et al. (14) versuchten, diese Haftfestigkeit zu messen, wobei entweder Heißzugfestigkeiten (12) oder Heißscherfestigkeiten (13), (14) ermittelt wurden. Praktische Schwierigkeiten sowie eine gewisse Realitätsferne, die bei diesen Messungen in Kauf genommen werden müssen, schränkten die Aussagekraft der Ergebnisse allerdings stark ein.

Der Einfluß der externen Faktoren reicht noch über die Beschaffenheit der Wand hinaus. Sogar die Ofenatmosphäre sowie bestimmte metallurgische Bedingungen können sich auf den Spritzerfolg und die Haltbarkeit auswirken (6), (9), indem sie durch die Oxidationsstufe der Eisenoxide die Konsistenz der Schlacke beeinflussen. Die Aufzählung aller dieser Außeneinflüsse, die in der Literatur keineswegs vollständig und erschöpfend behandelt sind, zeichnet ein anschauliches Bild von der Vielfalt der Bedingungen, unter denen die „Formgebung“ abzulaufen hat. Dazu kommt noch die Vielfalt der Eigentümlichkeiten der verschiedenen basischen Pflegemassen, ein Punkt, der nachfolgend zu besprechen ist:

Hinsichtlich der chemischen Analyse sowie des Phasenbestands gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei basischen feuerfesten Steinen, wenn auch mitunter die Bewertung anders ist. So wird beispielsweise einem eisenreichen Sintermagnesit wegen seines besseren Sintervermögens der Vorzug vor hochreinen, eisenarmen, synthetischen Sintern gegeben (1). Aus demselben Grund wird ein Gemisch aus Dolomit und Magnesit (6), (9) oder ein Magnesit-Dolomit-Co-Klinker (1), (16), insbesondere in Japan, für die Herstellung von Pflegemassen herangezogen, wobei – ebenso wie bei reinen Dolomitmassen – die Hydratationsneigung ein besonderes Problem darstellt. Für Dolomit (1), (16) spricht der niedrige Preis, und dasselbe gilt auch für Chrommagnesit-Bruch, der bevorzugt in Elektrolichtbogenöfen (1), (6), in AOD-Konvertern (11) und Stranggußverteilerinnen (19) als Pflegemasse zum Einsatz kommt. Auch aus Konvertern ausgebrochene Steinreste werden als Rohstoff für Pflegemassen erwähnt (4). Bei der Auswahl der Rohstoffe für Massen muß neben den Kosten und dem Sintervermögen auch noch die Schlackenbeständigkeit im Auge behalten werden (6), (7), aber dennoch liegen die MgO-Gehalte von Magnesitmassen viel niedriger als bei Steinen. Guenard et al. (9) un-

The influence of the external factors actually reaches beyond the state of the wall. Even the furnace atmosphere, as also certain metallurgical factors may influence the gunning result and the life attained (6), (9), when they influence the consistency of the slag through the stage of oxidation of the iron oxides. The listing of all these external influences, that certainly are not exhaustively listed in the literature, presents a visual picture of the manifold conditions under which the "shaping" must take place. To this, the manifold properties of the various basic maintenance mixes have to be added, a point to be discussed in the following.

With regard to the chemical analysis and the phase contents, the same rules are to be applied as with basic refractory bricks, however, occasionally the weights may be different. For instance, high-iron dead burned magnesia is preferred to low-iron, synthetic magnesia (1) because of its better sintering properties. Because of the same reason, a mixture of dolomite and magnesite (6), (9) or a magnesite dolomite co-clinker (1), (16), especially in Japan, is used for manufacturing maintenance mixes, where – equally so with pure dolomite mixes – the tendency to hydration is a special problem. Dolomite is low in price (1), (16) and the same holds for chrome magnesite bats which are preferred used in electric arc furnaces (1), (6), in AOD-convertern (11) and continuous casting distributors (19) in maintenance mixes. Also, used linings removed from converters are mentioned as raw material for maintenance mixes (4). When selecting raw materials for maintenance mixes, aside from costs and sintering properties, also the slag resistance has to be kept in mind (6), (7); however, MgO-contents of magnesite mixes are considerably lower than those of bricks. Guenard et al. (9) investigated a series of products on the market and found MgO-contents from 78 to 86%. Magnesite-dolomite mixes or magnesite-chrome mixes contain approximately 70% MgO.

Most of the authors see no connection between the phase composition of a mix and its adhesion. Only Boiche et al. (10) found better bonding between the mix and the slagged brick surface in that case, where lime (out of a dolomitic mix) dissolves in the slag and increases its liquidus temperature.

Other than the raw material, the grain size distribution of maintenance mixes is quite well of influence on the adherence. Some authors note the connection between grain size and bulk density with some prominence (4), (6), however, other properties are discussed, such as gas permeability during drying (6), (9), (15), the water required (7), (9), the amount of rebound (8), (9), (15) and the viscosity (9), all of which make up for certain facets of the adherence. All authors are in agreement that the maximum grain must not exceed

tersuchten eine Reihe gängiger Produkte und fanden MgO-Werte von 78–86%. In Magnesit-Dolomit-Massen oder in Magnesit-Chrom-Massen sind MgO-Gehalte von rund 70% nicht ungewöhnlich.

Die meisten Autoren sehen keinen Zusammenhang zwischen dem Phasenaufbau der Masse und ihrer Haftung. Lediglich B o i c h é et al. (10) stellten eine bessere Bindung zwischen der Masse und der verschlackten Steinoberfläche dann fest, wenn Kalk (aus dolomitischen Massen) sich in der Schlacke löst und deren Liquidustemperatur erhöht.

Anders als das Rohmaterial hat die Korngrößenverteilung von Pflegemassen sehr wohl einen Einfluß auf die Haftung. Zwar sehen einige Autoren den Zusammenhang zwischen Körnung und Rohdichte im Vordergrund (4), (6), doch werden auch andere Punkte angeschnitten, wie z. B. die Gasdurchlässigkeit bei der Trocknung (6), (9), (15), der Wasserbedarf (7), (9), die Rückprallmenge (8), (9), (15) und die Viskosität (9), die alle gewisse Facetten der Haftung verkörpern. Einigkeit herrscht bei vielen Autoren darüber, daß das Größtkorn 3 mm nicht überschreiten soll, da ansonsten verstärkter Rückprall auftritt (6), (7), (9), (10), (15). Die Mengen an Grobkorn, Feinkorn und Mehl werden von den einzelnen Autoren aber unterschiedlich beurteilt.

Eine stetige Korngrößenverteilung wird günstiger eingeschätzt als eine Körnung mit Korngrößenlücke (9), (15), weil letztere eine geringere Gasdurchlässigkeit hat und außerdem beim Durchgang durch die Maschine zu Entmischungen neigt.

Die Durchsicht der Fachliteratur hinsichtlich der Körnung zeigt, daß es keine allen Anforderungen gerecht werdende Korngrößenverteilung gibt. Gerade für die Auswahl der besten Korngrößenverteilung für die jeweils konkrete Masse bzw. Anwendung ist es daher nötig, die grundlegenden Mechanismen zu kennen, denen das Grobkorn, Feinkorn oder Mehl beim Spritzprozeß unterliegt.

Ein weiterer Punkt, dem in der einschlägigen Literatur breiter Raum eingeräumt wird, beschäftigt sich mit dem Fragenkreis rund um die Bindemittel. Auch hier geht die Beurteilung nur in einzelnen Fällen vom Spritzverhalten aus; vielfach werden die mechanische Festigkeit oder andere Eigenschaften der Masse, wie Raumgewicht, Porosität, Feuerfestigkeit oder Verschleißresistenz, als Auswahlkriterien herangezogen.

Mit Abstand die meisten basischen Pflegemassen sind silikatgebunden. Natriumsilikate mit  $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ -Verhältnissen von 2 („alkalisches Wasserglas“) bis 3,3 („neutrales Wasserglas“) sind nicht nur preisgünstig (1), (7), sondern zeichnen sich durch eine Reihe günstiger Eigenschaften aus: Sie sind unempfindlich hinsichtlich des Wasserzusatzes und des Lanzenabstandes (4), (6) und binden verhältnismäßig schnell ab (6). Y o u n t (4) wies nach, daß der Bereich günstigen Spritzwasserzusatzes bei neutralen Wassergläsern noch breiter ist als bei alkalischen. Ein wei-

3 mms, otherwise there is an increase of rebound (6), (7), (9), (10), (15). The quantities of coarse grain, fine grain and fines proportion receive different judgement by the single authors, however.

A steady grain size distribution is considered more advantageous than grain sizing with a grain size gap (9), (15), because the latter has a lower gas permeability and also tends to grain segregation when passing the machine.

Scanning the specialized literature with respect to grain sizing, it is found that there is no such grain size distribution that would meet all requirements. Therefore, for determining the optimum grain size distribution for any given mix or application, it is necessary to know the basic mechanisms coarse grain, fine grain and fines are subjected during the gunning process.

Another point that finds ample space in the specialized literature refers to the questions around the binders. Here, too, the judging only in few cases relates to the gunning behavior; mostly, mechanical strength or other properties of the mix, such as bulk density, porosity, refractoriness or wear-resistance are the criteria of choice.

By far the most basic maintenance mixes are silicate bonded. Sodium silicates with  $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$  ratios from 2 („alkaline waterglass“) to 3.3 („neutral waterglass“) are not only cheap (1), (7) but also show a number of favorable properties: They are rather insensitive with regard to the water addition and the lance distance (4), (6) and bind relatively quickly (6). Y o u n t (4) has proven that the band width of useful gunning water addition is still wider with neutral waterglasses than with alkaline ones. Another advantage of the silicate bonding is seen in their property to adheringly fuse at 600–1000 °C initiating a very early ceramic bonding (1), (6), (15). On the other hand, the refractoriness is reduced and slag-infiltration is promoted when N-C-S glasses are present (15).

Differently from Europe and the USA, in Japan phosphate bonded maintenance mixes have found general acceptance (7), (8). This certainly is in connection with the high lime raw materials that are used for maintenance mixes in Japan. Sodiumpolyphosphate shows a number of advantages compared to silicate bonding: Under favorable conditions adherence is better (4), (8), binding strengths and densification reached during gunning are higher (1), (6), and also the hot properties and the corrosion resistance receive more favorable judgement in general (6), (8), (15). However, N a m e i s h (16) restrictingly states that this only holds for 2 high  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  ratio, since otherwise low-melting silicophosphates or magnesium-phosphates are formed (8).

These advantages are opposed by a number of disadvantages: Water requirement is lower for

terer Vorteil der Silikatbindung wird darin gesehen, daß diese Silikate bei 600–1000 °C aufschmelzen und damit sehr früh eine keramische Bindung einleiten (1), (6), (15). Andererseits wird durch die Anwesenheit von N-C-S-Gläsern in der Masse die Feuerfestigkeit beeinträchtigt und die Schlackeninfiltration erleichtert (15).

Zum Unterschied von Europa und den USA haben sich in Japan phosphatgebundene Pflegemassen allgemein durchgesetzt (7), (8). Das hängt sicher eng mit dem Einsatz der CaO-reichen Rohstoffe zusammen, die in Japan für Pflegemassen verwendet werden. Natriumpolyphosphat weist gegenüber der Silikatbindung einige Vorteile auf: Die Haftung ist unter günstigen Bedingungen besser (4), (8), die Binfestigkeiten und die beim Spritzen erreichbare Verdichtung sind höher (1), (6), und auch die Heißeigenschaften und der Korrosionswiderstand werden im allgemeinen günstiger beurteilt (6), (8), (15), wenngleich N a m e i s h i (16) einschränkt, daß dies nur bei hohem CaO:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis gilt, da sich andernfalls niedrigschmelzende Silicophosphate oder Magnesiumphosphate ausbilden (8).

Diesen Vorteilen steht eine Reihe von Nachteilen gegenüber: Der Wasserbedarf beim Spritzen ist niedriger (6) und damit die Wasserdosierung und die Wahl des Lanzenabstandes wesentlich heikler, wobei hier noch der Einfluß der Kettenlänge  $x$  des Na<sub>2</sub>O(NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> dazukommt (4). Ein weiterer Nachteil ist die langsame Abbindereaktion des Polyphosphats mit MgO, der man unbedingt durch Zusatz von Abbindebeschleunigern begegnen muß (6), (7), (8).

Neben den Wassergläsern und den Natriumpolyphosphaten finden in der Literatur noch weitere Bindemittel Erwähnung, wie etwa Magnesiumsulfate, deren langsame Abbindereaktion (Sorelbindung) und ausgeprägter Festigkeitsverlust bei der Zersetzungstemperatur von ca. 1000 °C einem verbreiteten Einsatz in Heißspritzmassen entgegenstehen (1), (15). Auch die Chromatbindung, die meist mit der Boratbindung kombiniert ist, findet in Pflegemassen nur eher selten Anwendung und bleibt auf reine, hochwertige Massentypen beschränkt (1), (15). Schließlich wäre auch noch Steinkohlenteerpech (als Pulver oder in Form von Pellets) als Bindemittel zu erwähnen (1), doch ist es nur in Kombination mit anderen Bindemitteln geeignet. Es verschlechtert die Spritzhaftung, verursacht mitunter Abplatzungen (schlechte Gasdurchlässigkeit der Masse) und trägt zur Festigkeit wenig oder nichts bei. Der Vorteil von Pech liegt allenfalls in einer besseren Schlackenresistenz (1), (4).

Über Zusätze, die keine Binfunktion erfüllen, sondern eine andere Wirkung haben, wurde nur wenig veröffentlicht. Von Interesse für die Haftung beim Spritzen sind hier die verschiedenen Plastifizierer. Sie verleihen der Masse thixotrope Eigenschaften und beeinflussen die Bildsamkeit und das Wasserrückhaltevermögen. Die gebräuch-

gung (6) and therefore water regulation and choice of lance distance quite trickier, whereby the influence of the chain-length  $x$  of Na<sub>2</sub>O(NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> is added (4). Another clear disadvantage is the slow binding reaction of the polyphosphate with MgO which on all accounts has to be met by the addition of binding enhancing agents (6), (7), (8).

Aside from water glasses and sodiumpolyphosphates other binders are mentioned in the literature, such as magnesium-sulfates, whose slow binding reaction (sorel bonding) and expressed loss in strength at the decomposition temperature of appr. 1000 °C are an obstacle for wider use in hot-gunning mixes (1), (15). Chromate bonding – mostly in combination with borate bonding – is rather rare in maintenance mixes and is restricted to pure, high-grade types if mixes (1), (15). Finally, coal tar pitch (powdered or as pellets) should be mentioned (1) as a binder; however, it can be used only in combination with other binding agents. It deteriorates the gunning adhesion, occasionally causing spalling (poor gas permeability of the mix) and does not, or helps only little, to increase the strength. The only possible advantage of pitch is an improved slag resistance (1), (4).

With regard to additives other than binding agents that show different effects, there are only very few publications. For better adherence when gunning, various plastifiers are of interest. They impart the mix thixotropic properties, influence the shapeability and the capacity of water retention. The most usual plastifiers are dried, milled clay or organic compounds on basis of cellulose (1), (15).

In the literature, the influence on the rheological properties already was stressed, which is caused by binding agents as well as plastifiers. One paper on the viscosity of gunning mixes was published by N i s h i k a w a and M i y a s h i t a (17). These authors investigated the toughness by means of a rotation viscosimeter, and, in relation to the grain size distribution and the water contents. These authors measured the viscosity of the complete mix-grains, which certainly caused some considerable difficulties. Unfortunately, they generally talk about viscosity without specifying the shearing velocity, i.e., they did not consider the structural viscous behavior; it is assumed that they conducted the measurements at very low shearing velocities, that is, very near to the yield point. The above authors summarized their results in the following formula:

$$\eta = A_0 \cdot \exp. (- a \cdot w)$$

- $\eta$  = viscosity
- $A_0$  = factor of proportionality, determined by the contents of fines (dim. of a viscosity)
- $a$  = constant (dim. 1)
- $w$  = water contents

lichsten pflastifizierenden Zusätze sind getrockneter, gemahlener Ton oder organische Verbindungen auf Zellulosebasis (1), (15).

Sowohl bei den Bindemitteln als auch bei den Plastifizierern wurde in der Literatur bereits der Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften hervorgehoben. Eine Arbeit über die Viskosität von Spritzmassen stammt von Nishikawa und Miyashita (17). Sie untersuchten die Zähigkeit mittels eines Rotationsviskosimeters, und zwar in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung und vom Wassergehalt. Die genannten Autoren maßen die Viskosität der vollständigen Massenkörnung, was meßtechnisch sicher beachtliche Schwierigkeiten mit sich brachte. Leider sprechen sie allgemein von der Viskosität, ohne die Schergeschwindigkeit zu spezifizieren, d. h. sie trugen dem strukturviskosen Verhalten nicht Rechnung; vermutlich führten sie die Messungen bei sehr niedrigen Schergeschwindigkeiten durch, also nahe der Fließgrenze. Die obigen Autoren faßten ihre Ergebnisse zusammen in der Formel

$$\eta = A_0 \cdot \exp(-a \cdot w)$$

$\eta$  = Viskosität

$A_0$  = Proportionalitätsfaktor, bestimmt durch den Mehlgehalt (Dim. einer Viskosität)

$a$  = Konstante (Dim. 1)

$w$  = Wassergehalt

Diese Formel sagt aus, daß die Zähigkeit, ausgehend von einer fiktiven „Zähigkeit der trockenen Masse“  $A_0$ , mit steigenden Wassergehalten exponentiell sinkt. Interessant sind die Aussagen zum Einfluß der Korngrößenverteilung: Die Viskosität steigt mit steigendem Mehlgehalt, wobei der Grobkorngehalt im Bereich zwischen 10–20% bleibt. Höhere Korngehalte verringern den Wasserbedarf und erniedrigen bei gleichem Wasserzusatz die Viskosität. Für ideale Spritzbedingungen gilt nach Nishikawa und Miyashita die Forderung nach möglichst niedriger Viskosität während der Förderung der Masse und möglichst hoher Viskosität der Masse an der Wand. Deshalb erscheint ihnen ein abrupter Viskositätsanstieg unterhalb gewissen Wassergehalten wünschenswert.

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit wird in einer jüngeren Arbeit von de Boer und Beelen (20) berücksichtigt, die die Korrelation zwischen den rheologischen Eigenschaften von nichtbasischen Feuerbetonen mit den Rückprallraten untersuchten. Obwohl es in dieser Arbeit nicht um basische Pflegemassen geht, sei sie hier erwähnt, weil die grundsätzlichen Gedanken darauf übertragbar sind. Auch de Boer und Beelen benützten ein Rotationsviskosimeter, unterschieden aber gedanklich zwischen dem viskosen Medium (wäßrige Suspension des Feinteiles der Feuerbetone) und dem Korn, das seine kinetische Energie beim Eindringen in dieses viskose Medium in Form von Reibungsarbeit verliert. Im Rotationsviskosimeter ermittelten sie

This formula states that the toughness – starting at a fictive “toughness of the dry mix”  $A_0$  – will fall exponentially with increasing water contents. Their statements also are interesting with regard to the influence of the grain size distribution: The viscosity increases with increasing percentage of fines, whereby the percentage of coarse grain remains in the range from 10 to 20 per cent. Higher percentages of grains reduce the water requirements and reduce the viscosity with the same quantity of water added. According to Nishikawa and Miyashita, for ideal gunning conditions the demand is for a minimized viscosity during transportation of the mix, and a maximum viscosity of the mix in situ at the wall. Therefore, they consider an abrupt increase of the viscosity below certain water contents as desirable.

The dependency of the viscosity on the shear velocity is considered in a newer paper by de Boer and Beelen (20). They investigated the correlation between the rheological properties of non-basic refractory concretes and the rates of rebound. Although in that paper not basic maintenance mixes are discussed, it is mentioned here, because the principal thoughts may also be applied here. Boer and Beelen also used a rotation viscosimeter, in their thinking, however, they differentiated between the viscous medium (watery suspension of the fines fraction of the concretes) and the grain that loses its kinetic energy upon intrusion into this viscous medium by means of friction work. In the rotation viscosimeter they determined the flow graph  $\tau = f(D)$  in dependency on type of cement and on water: Cement-value. They come to the conclusion that mix will show optimum gunning properties, whose fines-fraction can take a maximum shear tension  $\tau_0$  at a very low shear gradient  $D \cong 0$ , and at high shear gradient ( $D_{500}$  at 500 rpm) a minimum shear tension. As a deciding parameter they define the ratio  $\tau_0 : \tau_{500}$ . This, as well as the total contents of fines, determine the adhering properties of refractory concrete.

The binding velocity also has to be seen in close connection with the viscosity. Primarily, with this term the speed is meant, with which the strength of a mix increases through the chemical reactions of the binders; upon practical measurement, however, the chemical processes are more or less superposed by effects of thixotropy. A rather quick thickening is generally considered to be favorable, since this reduces slipping of the gunned layer and spalling to a great extent (9). Nishikawa and Miyashita (17) report that water contents exceeding a certain limit will not only greatly reduce the binding velocity, but also lower the final strength. With constant water percentage the binding velocity increases with the fines content.

The other properties listed in table III relate to the gunning process insofar, as they are influenced by

die Fließkurven  $\tau = f(D)$  in Abhängigkeit vom Zementtyp und vom Wasser: Zement-Wert. Sie kommen zum Schluß, daß diejenige Masse die besten Spritzeigenschaften aufweist, deren Feinanteil bei einem sehr niedrigen Schergefälle  $D \cong 0$  eine möglichst hohe Schubspannung  $\tau_0$  aufnehmen kann und bei hohem Schergefälle ( $D_{500}$  bei 500 U/min) eine möglichst niedrige Schubspannung. Als entscheidenden Parameter formulieren sie das Verhältnis  $\tau_0 : \tau_{500}$ . Dieses sowie die Gesamtmenge des Feinanteiles bestimmen die Hafteigenschaften von Feuerbetonen.

In engem Zusammenhang mit der Viskosität ist auch die Abbindegeschwindigkeit zu sehen. Primär meint man mit diesem Ausdruck zwar die Geschwindigkeit, mit der in einer Masse die Festigkeit durch die chemischen Reaktionen des Bindemittels ansteigt, bei der praktischen Messung sind die chemischen Prozesse aber mehr oder minder von Thixotropieeffekten überlagert. Ein möglichst rasches Ansteifen wird allgemein als günstig erachtet, da dadurch Abrutschungen und Abplatzungen weitgehend vermieden werden (9). Nishikawa und Miyashita (17) berichten, daß Wassergehalte, die über ein bestimmtes Maß hinausgehen, die Abbindegeschwindigkeit nicht nur sehr stark verzögern, sondern auch die Endfestigkeiten herabsetzen. Bei konstanten Wassergehalten steigt die Abbindegeschwindigkeit mit dem Feinanteil.

Die weiteren Eigenschaften, die in Tabelle 3 angeführt sind, haben mit dem Spritzprozeß nur insofern zu tun, als sie durch das beim Spritzen entstandene Gefüge der Masse beeinflusst werden. Sie sollen deshalb nur ganz kurz andiskutiert werden.

Eine hohe Dichte und niedrige Porosität werden mit Blick auf den Widerstand gegen Schlackenangriff im allgemeinen günstig eingestuft (1), (6), (8), (17). Nur in Sonderfällen wird eine hohe Porosität angestrebt, etwa bei Tundishmassen mit möglichst niedriger Wärmeleitfähigkeit (19).

Das Festigkeitsniveau ist bei Temperaturen unter 1200°C ein Indikator für die Güte der chemischen Bindung, bei höheren Temperaturen ein Maß für die Sinterung, d. h. die keramische Bindung in der Masse. Eine hohe Festigkeit ist für Pflegemassen dort wichtig, wo sie mechanischer Beanspruchung (z. B. Schrottchargieren im E-Lichtbogenofen), Erosion (z. B. durch Metallbadbewegungen) oder thermischen Spannungen ausgesetzt sind, die bei Heißspritzreparaturen praktisch immer auftreten. Am häufigsten mißt man die Kaltdruckfestigkeit nach entsprechendem Vorbrand (6), (9), (17), (19) oder die Heißbiegefestigkeit (1), (7), (9), (11), seltener die Heißdruckfestigkeit (6) und die Kaltbiegefestigkeit (7).

Selbstverständlich werden auch die üblichen Methoden zur Bestimmung der „Feuerfestigkeit“ zur Beurteilung der Massen herangezogen: Heißdruckerweichen (6), (9), Druckfeuerbeständigkeit (16) und die thermische Dilatation (1), (7), (9), (16).

the structure of the mix developing during gunning. They will only be discussed in short.

High density and low porosity are considered favorable with respect to resistance against slag attack (1, 6, 8, 17). Only in special cases high porosity is aimed at, e.g. for tundish mixes with minimized heat conductivity (19).

The level of strength reached at temperatures below 1200 Centigrade is an indicator for the quality of the chemical bond, at higher temperatures it is a measure for the degree of sintering, i.e. for the ceramic bond of the mix. High strength is important for a maintenance mix in such places, where it is exposed to mechanical load (e.g. scrap charging in electric arc furnaces), erosion (e.g. movements of the metal bath), or thermal tensions – which practically always are present with hot gunning repairs. Most frequently, the cold crushing strength after corresponding pre-firing is measured (6), (9), (17), (19), or the hot bending strength (1), (7), (9), (11), more rarely the hot compressive strength (6) and the cold bending strength (7).

Of course, all usual methods to determine the "refractoriness" are used to judge the mixes: Hot compressive load (6), (9), refractoriness under load (1), (7), (9), (16). Different from what has to be considered when judging brick, it is clear that good sintering may only be achieved for the price of reduced refractoriness.

Table III concludes with the spalling resistance, which only rarely (6), (9) is considered to be a decisive criterion for the quality of maintenance mixes.

This literature survey makes clear that the interests of the various authors on one side has concentrated on the composition of the maintenance mixes, and on the other side on the properties of the gunned layer (density, strength, refractoriness, adhesion). The investigations mostly were restricted to determine the data in the state of delivery, after drying or firing (21). However important these investigations may be, they do not give any information on the gunning process itself. As far as the phenomena of gunning are concerned, the majority of authors restricted themselves on optimizing some external factors (e.g. water addition, lance distance . . .). From rather costly laboratory gunning experiments (1), (2), (4), (6), (7), (9), (19), (20), (21), (22) occasionally no basic conclusions are drawn that reach beyond a comparison of different mixes. Also, conclusions drawn from simple tests in the laboratory, from the consistency to the gunning behavior, are often difficult and unreliable. The investigation of the rheological properties of mixes on the other hand has the advantage that the decisive property, i.e. the viscosity, is physically defined and gives access to direct measurement. The results may be fitted into model concepts that describe several details of

Anders als bei Steinen erfolgt die Beurteilung im Bewußtsein dessen, daß eine gute Sinterung nur um den Preis schlechterer Feuerfestigkeit zu realisieren ist.

Die Tabelle 3 schließt mit der Temperaturwechselbeständigkeit, die allerdings nur selten (6), (9) als entscheidendes Qualitätskriterium von Pflegemassen angesehen wird.

Diese Literaturübersicht macht deutlich, daß sich das Interesse der verschiedenen Autoren einerseits auf die Zusammensetzung der Pflegemassen und andererseits auf die Eigenschaften der gespritzten Schicht (Dichte, Festigkeit, Feuerfestigkeit, Haftfestigkeit) konzentrierte. Die Untersuchungen beschränkten sich meist auf die Ermittlung der Prüfdaten im Anlieferungszustand, nach Trocknung oder Brand (21). So wichtig diese Untersuchungen sein mögen, liefern sie doch keine Information über den Verlauf des Spritzprozesses selber. Was die Vorgänge beim Spritzen betrifft, beschränkte sich der Großteil der Autoren auf die Optimierung einiger externer Faktoren (z. B. Wasserzusatz, Lanzenabstand . . .). Aus relativ aufwendigen Laborspritzversuchen (1), (2), (4), (6), (7), (9), (19) – (22) werden mitunter keine grundlegenden Erkenntnisse gewonnen, die über eine vergleichende Bewertung verschiedener Massen hinausgehen. Auch Rückschlüsse von einfachen Konsistenztests im Labor auf das Spritzverhalten sind oft schwierig und unverlässlich. Die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von Massen hat demgegenüber den Vorteil, daß die entscheidende Größe, nämlich die Viskosität, physikalisch definiert und einer direkten Messung zugänglich ist. Die Ergebnisse lassen sich in Modellvorstellungen einbringen, die einige Details des Spritzprozesses beschreiben und damit ein tieferes Verständnis ermöglichen. Veröffentlichungen über die rheologischen Gegebenheiten beim Spritzen basischer Pflegemassen befinden sich in Vorbereitung.

the gunning process allowing thereby deeper understanding. Publications on the rheological situation during gunning of basic maintenance mixes are in preparation.

#### Literaturverzeichnis/References

1. Kayworth, P. M., G. P. Carswell: "Gunning Maintenance of BOS an Arc Furnaces"; *Refractories Journal* 54 (1979) 4, S. 11–20.
2. Braun, M., A. Majdic: „Verdichtungsmechanismen beim Spritzen feuerfester Erzeugnisse“; *Keram. Z.* 34 (1982) 3, S. 144–148.
3. Nishikawa, Y., et al.: "Some Problems with Hot Gunning"; *Taikabutsu* 33 (1981) 283, S. 52–56.
4. Yount, J. G. Jr.: "Hot Gunning Materials for Basic Oxygen Furnace Maintenance"; *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 47 (1968) 3, S. 259–263.
5. Watanabe, A., H. Takahashi, F. Ota, M. Kondo, O. Ebisu: „Abbindeverhalten bzw. Adhäsionsfähigkeit der Spritzmassen bei hohen Temperaturen“; *Taikabutsu* 33 (1981) 8, S. 436–440.
6. Berthet, A., C. Guenard: «Contrôle des principaux paramètres de la réparation par projection des fours d'aciérie», vorgetragen am 10. Gemeinsamen Werkstoffwissenschaftlichen Kolloquium, Saarbrücken 1981–12–12.
7. Fujimoto, S., Y. Kawase: „Warmspritzreparatur der LD-Konverter“; *Taikabutsu* 28 (1977) 1, S. 4–8.
8. Furumi, K., S. Fujimoto, Y. Ochi, Y. Kawase: "On the Methods of Gunning Repair for LD-Converters"; *Taikabutsu* 29 (1977) 3, S. 151–153.
9. Guenard, C., H. Piasecki, F. Raoult: "Quality Evaluation of Converter Gunning Materials"; *Industrial Measurements and Laboratory Tests; Proc. of the 1st Intern. Conf. on Refractories, Tokio (1983)*.
10. Boiché, G., P. Steinmetz, C. Gleitzer, C. Guenard: «Etude des mecanismes d'adhérence des matériaux de réparation des convertisseurs d'aciérie par projection à chaud»; *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 17 (1980) 4, S. 339–349.
11. Dreyling, L. J., J. H. Belding: "Advancements in AOD-Gunning"; *AOD Intern. Conference, Geneva, Switzerland, (1975), May 5–8*.
12. Pirogov, Yu. A., G. D. Prokopetz, L. A. Babkina: "Apparatus for Determining the Strength of the Adhesion of Gunitite Coating to the Refractory Masonry in the Breakaway Tests"; *Transl. from Ogneupory (1977) 1, S. 58–60*.

13. Pirogov, Yu. A., M. I. Prokopenko, G. D. Prokopetz: "Apparatus for Determining the Bonding Strength of Guncrete Coatings on Refractories"; *Transl. from Ogneupory* (1970) 6, S. 14-16.
14. Yamanaka, H., M. Ikeda, M. Sawano: "Testing Method for BOF Gunning Materials in a high Temperature Environment"; *Taikabutsu* 34 (1982) 296, S. 38-42.
15. Marr, R. J., P. E. Scheerer: "Basic Electric Furnace Slag Line and Bank Maintenance Refractories"; *Vortragsmanskript* 1977.
16. Nameishi, N.: "Recent Status of Steel Plant Refractories in Japan"; XIX. Intern. Feuerfestkolloquium Aachen - 14. bis 15. Oktober 1976.
17. Nishikawa, Y., H. Miyashita: "A Study on Gunning Materials in LD-Converters"; *Taikabutsu* 29 (1977) 3, S. 154-159.
18. Yoshino, S., et al.: "Adhesive Properties of Gunning Material for LD-Converters"; *Taikabutsu* 34 (1982) 196, S. 33-37.
19. Siegl, W. M.: „Eine neue isolierende Spritzmasse für Kaltverteiler von Stranggießanlagen“; *Radex-Rundschau* (1982) 4, S. 954-975.
20. De Boer, J., M. Beelen: "Correlation between Rheological Properties and Rebound by Tests with a Viscosimeter"; *Manuskript* 1982.
21. Routschka, G.: „Die Prüfung der Bau- und Reparaturmassen im Spiegel der Literatur“; *Keram. Z.* 20 (1968) 10, S. 643-649.
22. Martiensen, E. C.: „Prüfung feuerfester Spritzmassen“; *Keram. Z.* 31 (1979) 3, S. 152-153.

