

Wolfgang Bergmann
Christoph Leyens

Werkstofftechnik 2

Anwendung



5., aktualisierte Auflage

HANSER



bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Wolfgang Bergmann
Christoph Leyens

Werkstofftechnik 2

Anwendung

5., aktualisierte Auflage

HANSER

Die Autoren:

Prof. Dipl.-Ing. Wolfgang Bergmann, ehemals TU Berlin

Prof. Dr.-Ing. Christoph Leyens, Institut für Werkstoffwissenschaft, TU Dresden;

Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS



Alle in diesem Buch enthaltenen Informationen wurden nach bestem Wissen zusammengestellt und mit Sorgfalt geprüft und getestet. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die im vorliegenden Buch enthaltenen Informationen mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autor(en), Herausgeber) und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Weise aus der Benutzung dieser Informationen – oder Teilen davon – entsteht.

Ebenso wenig übernehmen Autor(en), Herausgeber) und Verlag die Gewähr dafür, dass die beschriebenen Verfahren usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, sind vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) – auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2021 Carl Hanser Verlag München

Internet: www.hanser-fachbuch.de

Lektorat: Frank Katzenmayer

Herstellung: Anne Kurth

Covergestaltung: Max Kostopoulos

Coverkonzept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Titelbild: © shutterstock.com/fokke baarssen, Suwin und Nieuwland Photography

Satz: Dr. Naake, Brand-Erbisdorf

Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

Printed in Germany

Print-ISBN 978-3-446-46746-0

E-Book-ISBN 978-3-446-46818-4

Vorwort

Die praktische Werkstoffanwendung besteht in der funktionsgemäßen und formgebenden Gestaltung (Konstruktion, Fertigung) von Materie (Werkstoffe) zu Produkten. Ein wesentliches Ziel des vorliegenden Teils 2 „Anwendung“ liegt darin, dem Studenten des Ingenieurwesens diese enge Verknüpfung von Konstruktions-, Werkstoff- und Fertigungstechnik bewusst zu machen.

Werkstofftechnik bedeutet auch die technische Umsetzung von Werkstoffwissenschaft, deren Grundlagen – auf welcher Verständnisebene auch immer – die Basis für das Fachgebiet „Werkstofftechnik“ darstellen. Keines der in diesem Buch zahlreich gewählten Verfahrens- und Anwendungsbeispiele ist für sich genommen von grundsätzlicher Bedeutung, in ihrer Gesamtheit sollen sie jedoch nachdrücklich vor Augen führen, dass jede effektive Art moderner Werkstoffanwendung die Kenntnis und Beachtung der chemisch-physikalischen Grundlagen, die jegliches Werkstoffverhalten bestimmen, voraussetzt. Insofern ist der 2. Teil „Anwendung“ nur als beispielgebende Ergänzung zum 1. Teil „Grundlagen“ zu betrachten. Ohne Beachtung der werkstoffwissenschaftlichen Grundlagen bliebe das Fach „Werkstofftechnik“, was es früher, in den Anfängen auch vielfach war, eine wenig logische und dem Prozess rascher Alterung unterliegende Ansammlung von Faktenwissen.

Ungeachtet dieser Einschränkungen benötigt der angehende Ingenieur neben den unverzichtbaren Grundlagen auch ein gehöriges Maß an Praxisbezug. Erstaunlich selten kommt es beim Gebrauch von technischen Systemen zu konstruktiv, fertigungs- oder werkstofftechnisch bedingten Störungen oder gar katastrophalen Schadensfällen. Die Ursachen für solche Schadensfälle liegen fast immer in menschlichem Fehlverhalten bis hin zu unverantwortlicher Nachlässigkeit. Dies könnte allerdings zu der absolut irri- gen Annahme führen, dass moderne Produkte mit modernen Entwurfsmethoden entwickelt, mit modernen Fertigungsverfahren hergestellt und mit modernen Prüfverfahren qualifiziert grundsätzlich perfekt seien und daher auf detailliertere Werkstoffkenntnisse auch verzichtet werden könne. Das Gegenteil ist der Fall. Werkstoffe in neueren Konstruktionen werden – abgesehen von einem notwendigen Sicherheitsabschlag – zunehmend in ihrem oberen Grenzbereich beansprucht. Nur eine Werkstoffentwicklung, die sich die Fortschritte der Werkstoffwissenschaft zunutze macht, sowie eine Werkstofftechnik, die hieraus strikt und akribisch einzuhaltende Regeln für die Anwendung erarbeitet, machen die in letzter Zeit erzielten Leistungssteigerungen bei gleichzeitig hohem Zuverlässigkeitsniveau möglich. Die notwendige Sicherheitsmarge muss in beleg- und verantwortbarer Weise kalkuliert sein, dazu bedarf es eines intensiven, sachbezogenen Dialoges zwischen Konstrukteur, Fertigungs- und Werkstoffspezialist. Diesen Dialog mit seinen am technischen Entscheidungsprozess mitbeteiligten Partnern führen zu können und eine gewisse Vertrautheit mit den Prinzipien und Denkweisen des jeweils anderen Fachgebietes gehören zu den Grundqualifikationen eines Ingenieurs. Die im Kapitel G aufgeführten Anwendungsbeispiele sollen helfen,

beim angehenden Ingenieur diese Dialogfähigkeit und das Verantwortungsbewusstsein für die von ihm geschaffenen Produkte zu entwickeln.

Beide Bücher bieten weitaus mehr, als es ein knappes, repetitorienhaftes Skriptum leisten kann; sie informieren den interessierten Leser kurz und unter Fortfall weitreichender Details auch über die wesentlichen Problemstellungen der verschiedenen werkstofftechnischen Sondergebiete, ohne dass er zur für eine solche Orientierung immer viel zu umfangreichen und nur selten verfügbaren Spezialliteratur greifen muss.

Studenten beklagen oftmals den Umfang beider Bücher, den sie bei ihrer Prüfungsvorbereitung im Grundstudium kaum zu bewältigen vermögen. Dem ist zu entgegnen, dass es sich bei Lehrbüchern dieser Art nicht um Lesebücher handelt, die man Seite für Seite bis zum Ende durchliest. Es kommt vielmehr darauf an, sich zuvor einen detaillierten Plan darüber zu erstellen, welche Begriffe und Zusammenhänge man nach erfolgreich vollzogener Vorbereitung eigentlich verstanden bzw. „begriffen“ haben sollte. Die Frage, „was will ich eigentlich lernen?“, sollte immer am Anfang stehen. Erst dann beginnt die gezielte und anfangs sogar sehr selektive Arbeit mit und in dem Buch. Ein breit angelegtes Sachwortverzeichnis kann dabei nur willkommen sein.

Neuerungen auf dem Gebiet der Werkstofftechnik ersetzen nur sehr selten bereits vorhandene Werkstoffe, im Allgemeinen erweitern sie das ohnehin schon breite Spektrum dieses Fachgebietes. Um aber auch hier Neuentwicklungen ohne Ausweitung des Buchumfanges berücksichtigen zu können, war ein Kleindruck von Textpassagen mit mehr ins Detail gehenden, eher ergänzenden Ausführungen unumgänglich. In der aktuellen weltweiten Forschung stellt die umfassende Erarbeitung der physikalisch-chemischen Grundlagen der so genannten Nanotechnologie und deren Nutzbarmachung für vielfältige Anwendungen auch in der Werkstofftechnik ein ganz zentrales Thema dar. Diese Arbeiten befinden sich aber überwiegend in einem noch so frühen und spekulativen Anfangsstadium, dass auf einen eigenständigen Abschnitt „Nanotechnologie“ in dieser Auflage verzichtet wurde.

Die fortschreitende Spezialisierung des Wissens, namentlich im naturwissenschaftlich-technischen Bereich hat zur Folge, dass das Angebot an zusammenfassenden Standardwerken im Gegensatz zu dem an Büchern mit spezieller Fachthematik deutlich abnimmt. Da aber auch Spezialliteratur auf einen ausreichend großen Leserkreis angewiesen ist, dominieren eindeutig Publikationen in englischer Sprache. Das hier zusammengestellte erweiterte Quellen- und Literaturverzeichnis spiegelt diese Entwicklung wider. Es zeigt sich auch hier, wie existenziell wichtig möglichst gute Englischkenntnisse für einen angehenden Wissenschaftler oder Ingenieur in einer weitgehend globalisierten Wissenschaft und Technik sind.

Die fünfte Auflage wurde um Inhalte zu den Themen Additive Fertigung, Photovoltaik-Materialien und Halbleiteranwendungen ergänzt und aktualisiert.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|---|----|
| E | Werkstoffherstellung | |
| 1 | Herstellung von Metallen | 17 |
| 1.1 | Metallurgische Verfahren | 17 |
| 1.1.1 | Erzaufbereitung | 18 |
| 1.1.2 | Herstellung des Rohmetalls | 19 |
| 1.1.2.1 | Pyrometallurgie | 19 |
| 1.1.2.2 | Hydrometallurgie | 22 |
| 1.1.2.3 | Schmelzflusselektrolyse | 23 |
| 1.1.3 | Herstellung des Gebrauchsmetalls | 23 |
| 1.1.3.1 | Raffination des Rohmetalls | 23 |
| 1.1.3.2 | Legieren | 24 |
| 1.1.4 | Gießen und Verformen | 25 |
| 1.2 | Eisen und Stahl | 26 |
| 1.2.1 | Herstellung von Eisen | 27 |
| 1.2.1.1 | Hochofenverfahren | 27 |
| 1.2.1.2 | Direktreduktions- und Schmelzreduktions-Verfahren | 29 |
| 1.2.2 | Herstellung von Stahl | 30 |
| 1.2.2.1 | Unerwünschte Begleitelemente | 31 |
| 1.2.2.2 | Konverterverfahren | 37 |
| 1.2.2.3 | Elektrostahlverfahren | 39 |
| 1.2.2.4 | Nachbehandlungsverfahren | 41 |
| 1.3 | Aluminium | 46 |
| 1.4 | Kupfer | 47 |
| 1.5 | Nickel | 50 |
| 1.6 | Titan | 53 |
| 1.7 | Magnesium | 54 |
| 2 | Herstellung von Kunststoffen | 55 |
| 2.1 | Technische Durchführung von Polyreaktionen | 55 |
| 2.2 | Chemischer Ablauf von Polyreaktionen | 57 |
| 2.2.1 | Polymerisation | 57 |
| 2.2.2 | Polykondensation | 60 |
| 2.2.3 | Polyaddition | 61 |
| 2.3 | Aufbereitung des polymeren Rohstoffs zum polymeren Werkstoff | 63 |
| 3 | Herstellung nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe | 64 |
| 3.1 | Keramik | 64 |
| 3.1.1 | Standardverfahren | 64 |
| 3.1.1.1 | Silicatkeramik | 64 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 3.1.1.2 | Oxidkeramik | 66 |
| 3.1.1.3 | Nichtoxidkeramik | 66 |
| 3.1.2 | Spezielle Herstellverfahren | 66 |
| 3.1.3 | Kohlenstoffprodukte | 67 |
| 3.1.3.1 | Diamant | 67 |
| 3.1.3.2 | Kohlenstoff- und Graphit-Werkstoffe | 69 |
| 3.2 | Glas | 72 |
| 3.2.1 | Rohstoffe und Gemengeansatz | 72 |
| 3.2.2 | Schmelzen | 73 |
| 3.2.3 | Homogenisieren und Läutern | 74 |
| 3.2.4 | Herstellungsbedingte Glasfehler | 75 |
| F | Werkstoffverarbeitung | |
| 1 | Verarbeitung metallischer Werkstoffe | 76 |
| 1.1 | Gießen | 78 |
| 1.1.1 | Gießverfahren | 78 |
| 1.1.1.1 | Sandguss | 79 |
| 1.1.1.2 | Formmaskenguss | 82 |
| 1.1.1.3 | Ausschmelzverfahren | 82 |
| 1.1.1.4 | Kokillenguss | 83 |
| 1.1.1.5 | Druckguss | 84 |
| 1.1.1.6 | Schleuderguss | 85 |
| 1.1.2 | Vorgänge bei der Erstarrung reiner Metalle | 85 |
| 1.1.2.1 | Lunkerbildung | 85 |
| 1.1.2.2 | Porenbildung | 88 |
| 1.1.3 | Vorgänge bei der Erstarrung von Legierungen | 89 |
| 1.1.3.1 | Seigerung | 89 |
| 1.1.3.2 | Konstitutionelle Unterkühlung | 92 |
| 1.1.3.3 | Warmrisse | 94 |
| 1.1.4 | Erstarrungsmorphologie | 95 |
| 1.1.5 | Gießbarkeit | 96 |
| 1.1.6 | Möglichkeiten zur Beeinflussung des Erstarrungsgefüges | 97 |
| 1.1.7 | Vergleich Gussgefüge – Verformungsgefüge | 99 |
| 1.2 | Galvanoformen | 100 |
| 1.3 | Pulvermetallurgie | 101 |
| 1.3.1 | Technische Durchführung pulvermetallurgischer Prozesse | 102 |
| 1.3.1.1 | Pulverherstellung und -aufbereitung | 102 |
| 1.3.1.2 | Herstellung neuer Werkstoffe in Pulverform | 104 |
| 1.3.1.3 | Formgebung | 106 |
| 1.3.1.4 | Sintern | 109 |
| 1.3.1.5 | Nachbehandlungen | 110 |
| 1.3.2 | Mechanische Eigenschaften gesinterter Bauteile | 110 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 1.4 | Umformen | 111 |
| 1.4.1 | Eigenschafts- und Gefügeänderungen | 111 |
| 1.4.2 | Verfahrensparameter | 112 |
| 1.4.3 | Reibung und Schmierung | 113 |
| 1.4.4 | Umformverfahren | 114 |
| 1.4.4.1 | Walzen | 114 |
| 1.4.4.2 | Schmieden | 116 |
| 1.4.4.3 | Strangpressen | 117 |
| 1.4.4.4 | Fließpressen | 118 |
| 1.4.4.5 | Tiefziehen | 119 |
| 1.4.5 | Umformbarkeit | 120 |
| 1.4.5.1 | Kenngrößen | 120 |
| 1.4.5.2 | Umformverhalten metallischer Werkstoffe | 122 |
| 1.5 | Zerspanen | 125 |
| 1.5.1 | Verfahren | 125 |
| 1.5.2 | Versagen des Schneidwerkzeuges | 127 |
| 1.5.2.1 | Versagen durch Überbeanspruchung | 127 |
| 1.5.2.2 | Versagen durch Verschleiß | 127 |
| 1.5.3 | Zerspanbarkeit | 129 |
| 1.5.3.1 | Beurteilungskriterien und Einflussgrößen | 129 |
| 1.5.3.2 | Zerspanungsverhalten einphasiger Metalle | 130 |
| 1.5.3.3 | Zerspanungsverhalten zwei- bzw. mehrphasiger Metalle | 131 |
| 1.5.3.4 | Automatenlegierungen | 131 |
| 1.5.3.5 | Trocken-, Hart- und Hochgeschwindigkeitszerspanung | 133 |
| 1.6 | Erodieren | 135 |
| 1.7 | Thermisches Trennen | 136 |
| 1.8 | Schweißen | 138 |
| 1.8.1 | Grundvorgang des Fügens | 138 |
| 1.8.2 | Schmelzschweißen | 141 |
| 1.8.2.1 | Lichtbogenhandschweißen | 141 |
| 1.8.2.2 | Unterpulver- und Elektroschlackeschweißen | 144 |
| 1.8.2.3 | Schutzgasschweißen | 147 |
| 1.8.2.4 | Schmelzschweißen mit Strahlen hoher Energiedichte | 151 |
| 1.8.2.5 | Sonstige Schmelzschweißverfahren | 157 |
| 1.8.3 | Pressschweißen | 159 |
| 1.8.3.1 | Widerstandspressschweißen | 159 |
| 1.8.3.2 | Diffusionsschweißen | 160 |
| 1.8.3.3 | Reib-, Reibrühr- und Ultraschallschweißen | 161 |
| 1.8.3.4 | Kaltpressschweißen | 163 |
| 1.8.4 | Schweißbarkeit technisch wichtiger Werkstoffe | 163 |
| 1.8.4.1 | Gefügeausbildung im Schweißnahtbereich | 163 |
| 1.8.4.2 | Gefügeausbildung in der Wärmeeinflusszone (WEZ) | 164 |
| 1.8.4.3 | Schweißfehler | 166 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 1.8.4.4 | Schweißspannungen | 169 |
| 1.8.4.5 | Probleme beim Schmelzschiessen von Eisenwerkstoffen | 171 |
| 1.8.4.6 | Probleme beim Schmelzschiessen von Nichteisenmetallen | 179 |
| 1.8.4.7 | Probleme beim Schmelzschiessen verschiedenartiger Metalle | 183 |
| 1.8.4.8 | Schweißbarkeit | 183 |
| 1.9 | Löten | 184 |
| 1.9.1 | Prinzipieller Vorgang und technische Durchführung | 184 |
| 1.9.2 | Weichlöten | 186 |
| 1.9.3 | Hartlöten | 187 |
| 1.9.4 | Lötbarkeit | 188 |
| 1.10 | Kleben | 189 |
| 1.10.1 | Klebvorgang sowie Vor- und Nachteile des Klebens | 189 |
| 1.10.2 | Ursachen der Adhäsion | 190 |
| 1.10.3 | Festigkeitsverhalten von Klebverbindungen | 191 |
| 1.10.4 | Klebstoffe für konstruktive Anwendungen | 194 |
| 1.10.4.1 | Phenolharz-Klebstoffe | 195 |
| 1.10.4.2 | Epoxidharz-Klebstoffe | 195 |
| 1.10.4.3 | Polyurethan-Klebstoffe | 196 |
| 1.10.4.4 | Acrylharz-Klebstoffe | 196 |
| 1.10.4.5 | Klebstoffe für erhöhte Temperaturen | 197 |
| 1.10.5 | Technische Durchführung von Klebungen | 197 |
| 1.11 | Beschichten | 199 |
| 1.11.1 | Reinigende Vorbehandlungen | 200 |
| 1.11.2 | Beschichten mit metallischen Überzügen | 201 |
| 1.11.2.1 | Schmelztauchen | 201 |
| 1.11.2.2 | Galvanisieren | 202 |
| 1.11.2.3 | Thermisches Spritzen | 208 |
| 1.11.2.4 | Plattieren | 209 |
| 1.11.2.5 | Diffusions- und Umschmelzlegieren | 210 |
| 1.11.2.6 | Abscheiden aus der Gas-(Dampf-)phase (PVD, CVD) | 211 |
| 1.11.3 | Beschichten mit organischen Überzügen | 217 |
| 1.11.3.1 | Anstriche | 217 |
| 1.11.3.2 | Pulverbeschichtungen | 220 |
| 1.11.4 | Beschichten mit anorganischen Überzügen | 221 |
| 1.11.4.1 | Konversionsschichten | 221 |
| 1.11.4.2 | Oxidschichten | 222 |
| 1.11.4.3 | Emaillieren | 223 |
| 1.12 | Wärmebehandlung | 224 |
| 1.12.1 | Technische Durchführung von Wärmebehandlungen | 225 |
| 1.12.2 | Allgemeine Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstoffe | 229 |
| 1.12.2.1 | Spannungsarmglühen | 229 |
| 1.12.2.2 | Homogenglühen | 231 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 1.12.2.3 | Weichglühen | 231 |
| 1.12.2.4 | Aushärten | 232 |
| 1.12.2.5 | Dispersionshärten | 236 |
| 1.12.3 | Spezielle Verfahren zur durchgreifenden Wärmebehandlung von Stahl | 237 |
| 1.12.3.1 | Normalglühen | 237 |
| 1.12.3.2 | Härten | 239 |
| 1.12.3.3 | Vergüten | 249 |
| 1.12.3.4 | Isothermes Umwandeln in der Bainitstufe | 251 |
| 1.12.3.5 | Weichglühen von Stahl | 252 |
| 1.12.3.6 | Glühen auf verbesserte Zerspanbarkeit | 254 |
| 1.12.3.7 | Thermomechanische Behandlungen | 254 |
| 1.12.4 | Verfahren zur Verfestigung der Randschicht von Stahlteilen | 256 |
| 1.12.4.1 | Wirkung einer Randschichtverfestigung auf das mechanische Verhalten von Bauteilen | 257 |
| 1.12.4.2 | Flamm- und Induktionshärten | 259 |
| 1.12.4.3 | Einsatzhärten | 261 |
| 1.12.4.4 | Nitrieren | 268 |
| 1.12.4.5 | Borieren | 274 |
| 1.13 | Spezielle Verfahren zur endformnahen Herstellung von Bauteilen | 276 |
| 1.13.1 | NNS-Urformverfahren | 277 |
| 1.13.1.1 | Spritzgießen | 277 |
| 1.13.1.2 | Thixoformen | 277 |
| 1.13.1.3 | Sprühkompaktieren | 279 |
| 1.13.1.4 | Additive Fertigung | 280 |
| 1.13.2 | NNS-Umformverfahren | 282 |
| 1.13.2.1 | Pulverschmieden | 282 |
| 1.13.2.2 | Innenhochdruck-Umformen | 283 |
| 1.13.2.3 | Superplastische Formgebung | 284 |
| 2 | Verarbeitung von Kunststoffen | 286 |
| 2.1 | Verarbeitungseigenschaften | 286 |
| 2.1.1 | Unvernetzte Polymere (Thermoplaste) | 286 |
| 2.1.2 | Vernetzte Polymere | 289 |
| 2.2 | Spanlose Formgebung thermoplastischer Kunststoffe | 290 |
| 2.2.1 | Urformen | 290 |
| 2.2.1.1 | Gießen | 290 |
| 2.2.1.2 | Extrudieren | 291 |
| 2.2.1.3 | Spritzgießen | 293 |
| 2.2.1.4 | Kalandrieren | 297 |
| 2.2.1.5 | Sintern | 298 |
| 2.2.1.6 | Schäumen | 298 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 2.2.2 | Umformen | 300 |
| 2.2.2.1 | Blasen | 300 |
| 2.2.2.2 | Warmformen | 301 |
| 2.2.2.3 | Verstrecken | 302 |
| 2.3 | Spanlose Formgebung vernetzender Kunststoffe | 303 |
| 2.3.1 | Duroplaste | 303 |
| 2.3.1.1 | Gießen | 303 |
| 2.3.1.2 | Pressen | 304 |
| 2.3.1.3 | Verarbeitung faserverstärkter Duroplaste | 306 |
| 2.3.2 | Elastomere | 310 |
| 2.4 | Zerspanen | 311 |
| 2.5 | Fügen | 312 |
| 2.5.1 | Schweißen | 312 |
| 2.5.2 | Kleben | 314 |
| 2.6 | Beschichten | 315 |
| 2.7 | Thermische Nachbehandlungen | 316 |
| 3 | Verarbeitung nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe | 318 |
| 3.1 | Keramik | 318 |
| 3.1.1 | Silicatkeramik | 318 |
| 3.1.1.1 | Formgebung | 319 |
| 3.1.1.2 | Trocknen | 320 |
| 3.1.1.3 | Brennen | 321 |
| 3.1.1.4 | Glasieren | 322 |
| 3.1.2 | Oxid- und Nichtoxidkeramik | 323 |
| 3.1.2.1 | Formgebung | 323 |
| 3.1.2.2 | Brennen | 325 |
| 3.1.2.3 | Metallisieren und Löten | 326 |
| 3.2 | Glas | 327 |
| 3.2.1 | Formgebung | 327 |
| 3.2.2 | Nachbehandlungen | 331 |
| 4 | Verarbeitungsbedingte Eigenschaftsänderungen | 332 |
| G | Werkstoffanwendung | |
| 1 | Korrosions-, Verzunderungs-, Verschleißschutz | 335 |
| 1.1 | Korrosionsschutz | 335 |
| 1.1.1 | Grundsätzliche Möglichkeiten | 335 |
| 1.1.2 | Aktiver Korrosionsschutz | 336 |
| 1.1.2.1 | Werkstoffwahl | 336 |
| 1.1.2.2 | Kathodischer Korrosionsschutz | 336 |
| 1.1.2.3 | Inhibitoren | 338 |
| 1.1.2.4 | Konstruktive Maßnahmen | 339 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 1.1.3 | Passiver Korrosionsschutz | 341 |
| 1.1.3.1 | Metallische Überzüge | 341 |
| 1.1.3.2 | Anstriche | 344 |
| 1.2 | Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion | 348 |
| 1.2.1 | Verzundern | 348 |
| 1.2.2 | Heißgaskorrosion | 351 |
| 1.2.3 | Schutzmaßnahmen | 352 |
| 1.2.4 | Niedertemperatur-Korrosion (Taupunkt-) | 354 |
| 1.3 | Verschleißschutz | 355 |
| 1.3.1 | Verschleißsystem | 355 |
| 1.3.2 | Verschleißmechanismen | 356 |
| 1.3.2.1 | Adhäsionsverschleiß | 356 |
| 1.3.2.2 | Abrasionsverschleiß | 357 |
| 1.3.2.3 | Ermüdungverschleiß | 358 |
| 1.3.2.4 | Tribochemischer Verschleiß | 358 |
| 1.3.3 | Verschleißverhalten | 359 |
| 1.3.3.1 | Metalle | 359 |
| 1.3.3.2 | Nichtmetalle | 360 |
| 1.3.4 | Verschleißschutz | 361 |
| 1.3.4.1 | Wahl geeigneter Werkstoffe | 361 |
| 1.3.4.2 | Beschichtungen | 362 |
| 1.3.4.3 | Schmiermittel | 363 |
| 2 | Leichtbau | 365 |
| 2.1 | Gewichtsminderung und Betriebssicherheit | 365 |
| 2.2 | Betriebsfestigkeit | 368 |
| 2.3 | Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung | 375 |
| 2.3.1 | Fehler an der Werkstückoberfläche | 375 |
| 2.3.1.1 | Eindringverfahren | 375 |
| 2.3.1.2 | Magnetpulverprüfung | 376 |
| 2.3.2 | Fehler im Werkstückinnern | 377 |
| 2.3.2.1 | Durchstrahlungsprüfung mit Röntgen- und Gammastrahlen (Radiographie) | 377 |
| 2.3.2.2 | Ultraschallprüfung | 379 |
| 2.3.2.3 | Magnetinduktive Prüfverfahren | 383 |
| 2.4 | Leichtbauweisen | 384 |
| 2.4.1 | Stoffleichtbau | 384 |
| 2.4.2 | Formleichtbau | 385 |
| 3 | Leichtbauwerkstoffe | 388 |
| 3.1 | Verbundwerkstoffe | 388 |
| 3.1.1 | Prinzip der Faserverstärkung | 389 |
| 3.1.2 | Verbundwerkstoffe mit Polymermatrix (PMC) | 391 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.1.3 | Verbundwerkstoffe mit Metallmatrix (MMC) | 395 |
| 3.1.4 | Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix (CMC) | 398 |
| 3.2 | Leichtmetalle | 400 |
| 3.2.1 | Aluminium-, Titan-Legierungen | 400 |
| 3.2.2 | Magnesium-Legierungen | 400 |
| 3.2.3 | Beryllium-Werkstoffe | 401 |
| 4 | Werkstoffe im Maschinenbau | 403 |
| 4.1 | Bauteile | 403 |
| 4.1.1 | Allgemeine Baustähle | 403 |
| 4.1.2 | Vergütungsstähle | 404 |
| 4.1.3 | Einsatzstähle | 406 |
| 4.1.4 | Gusseisen | 407 |
| 4.1.4.1 | Grauguss mit Lamellengraphit (EN-GJL) | 407 |
| 4.1.4.2 | Grauguss mit Kugelgraphit (EN-GJS) | 408 |
| 4.1.4.3 | Temperguss (EN-GJM) | 409 |
| 4.1.4.4 | Hartguss (EN-GJN) | 410 |
| 4.1.4.5 | Sondergusseisen | 411 |
| 4.1.5 | Stahlguss | 411 |
| 4.2 | Federn | 413 |
| 4.3 | Verschraubungen | 414 |
| 4.4 | Lager | 414 |
| 4.4.1 | Wälzlager | 414 |
| 4.4.2 | Gleitlager | 415 |
| 4.4.2.1 | Anforderungen | 415 |
| 4.4.2.2 | Metallische Gleitlagerwerkstoffe | 416 |
| 4.4.2.3 | Nichtmetallische Gleitlagerwerkstoffe | 419 |
| 4.5 | Gehäuse | 422 |
| 4.6 | Dichtungen | 422 |
| 5 | Werkstoffe in der Fertigungstechnik | 424 |
| 5.1 | Werkzeugstähle | 424 |
| 5.2 | Schneidstoffe | 427 |
| 5.2.1 | Schnellarbeitsstähle | 428 |
| 5.2.2 | Hartmetalle | 428 |
| 5.2.3 | Oxidische Schneidkeramik | 431 |
| 5.2.4 | Nichtoxidische Schneidkeramik | 432 |
| 5.2.5 | Schleifmittel | 434 |
| 6 | Werkstoffe im Verkehrswesen | 436 |
| 6.1 | Werkstoffe in der Luft- und Raumfahrt | 436 |
| 6.1.1 | Flugzeugzelle | 436 |
| 6.1.1.1 | Al-Legierungen | 436 |
| 6.1.1.2 | Verbundwerkstoffe | 441 |
| 6.1.1.3 | Sonstige | 443 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1.2 | Fahrwerk | 446 |
| 6.1.3 | Triebwerk | 449 |
| 6.1.3.1 | Funktionsweise | 449 |
| 6.1.3.2 | Hochtemperaturbeanspruchungen | 451 |
| 6.1.3.3 | Werkstoffe | 452 |
| 6.1.4 | Weltraumfahrzeuge | 458 |
| 6.2 | Werkstoffe im Automobilbau | 463 |
| 6.2.1 | Karosserie | 463 |
| 6.2.2 | Motor | 465 |
| 6.2.3 | Fahrwerk | 470 |
| 6.3 | Werkstoffe im Schienenfahrzeugbau | 472 |
| 6.4 | Werkstoffe im Stahl- und Schiffbau | 476 |
| 6.4.1 | Stahlbau | 476 |
| 6.4.1.1 | Normalfeste, schweißbare Baustähle | 476 |
| 6.4.1.2 | Hochfeste, schweißbare Feinkornbaustähle | 476 |
| 6.4.2 | Schiffbau | 480 |
| 7 | Werkstoffe in der Energie- und Verfahrenstechnik | 483 |
| 7.1 | Warmfeste Stähle | 486 |
| 7.2 | Kaltzähe Stähle | 489 |
| 7.3 | Korrosionsbeständige Werkstoffe | 490 |
| 7.3.1 | Eisen und Eisenlegierungen | 490 |
| 7.3.1.1 | Unlegierte, niedriglegierte Stähle und Gusseisen | 490 |
| 7.3.1.2 | Korrosionsbeständige Stähle | 492 |
| 7.3.2 | Aluminium und Aluminiumlegierungen | 497 |
| 7.3.3 | Kupfer und Kupferlegierungen | 500 |
| 7.3.4 | Nickel und Nickellegierungen | 502 |
| 7.3.5 | Titan und Titanlegierungen | 503 |
| 7.3.6 | Sondermetalle | 503 |
| 7.3.7 | Nichtmetalle | 504 |
| 8 | Werkstoffe der Elektrotechnik und Elektronik | 505 |
| 8.1 | Werkstoffe mit Leitfunktion | 505 |
| 8.1.1 | Elektrische Leitung | 505 |
| 8.1.1.1 | Ionen-, Elektronenleitung | 505 |
| 8.1.1.2 | Bändermodell | 506 |
| 8.1.1.3 | Leiter, Halbleiter, Nichtleiter | 507 |
| 8.1.1.4 | Temperaturverhalten | 508 |
| 8.1.1.5 | Thermoelektrizität | 510 |
| 8.1.2 | Leiterwerkstoffe | 511 |
| 8.1.3 | Kontaktwerkstoffe | 512 |
| 8.1.4 | Widerstandswerkstoffe | 515 |
| 8.1.5 | Supraleiter | 517 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 8.1.6 | Halbleiter | 522 |
| 8.1.6.1 | Eigen-, Störstellen-, Verbindungshalbleiter | 522 |
| 8.1.6.2 | Halbleiter-Werkstoffe | 525 |
| 8.1.6.3 | Herstellen von Halbleitereinkristallen | 527 |
| 8.1.6.4 | Planartechnik | 532 |
| 8.1.6.5 | Anwendungen | 539 |
| 8.2 | Werkstoffe mit Isolierfunktion | 552 |
| 8.2.1 | Dielektrizität | 552 |
| 8.2.1.1 | Polarisationserscheinungen | 552 |
| 8.2.1.2 | Permittivitätszahl | 553 |
| 8.2.1.3 | Dielektrische Verluste | 554 |
| 8.2.2 | Elektrischer Widerstand | 555 |
| 8.2.2.1 | Durchgangswiderstand, Durchschlagfestigkeit | 555 |
| 8.2.2.2 | Oberflächenwiderstand, Kriechstromfestigkeit | 557 |
| 8.2.3 | Isolierstoffe | 558 |
| 8.2.3.1 | Anorganische Isolierstoffe | 558 |
| 8.2.3.2 | Organische Isolierstoffe | 561 |
| 8.2.3.3 | Gasförmige und flüssige Isolierstoffe | 563 |
| 8.3 | Werkstoffe mit magnetischer Funktion | 564 |
| 8.3.1 | Elektrische und magnetische Feldwirkung | 564 |
| 8.3.2 | Arten des Stoffmagnetismus | 564 |
| 8.3.2.1 | Dia-, Paramagnetismus | 565 |
| 8.3.2.2 | Ferro-, Antiferro-, Ferrimagnetismus | 565 |
| 8.3.3 | Magnetisierungsvorgänge | 568 |
| 8.3.4 | Magnetische Anisotropie | 571 |
| 8.3.5 | Weichmagnetische Werkstoffe | 572 |
| 8.3.6 | Hartmagnetische Werkstoffe | 576 |
| 8.4 | Werkstoffe mit dielektrischer Funktion | 579 |
| 8.4.1 | Kondensatorwerkstoffe | 579 |
| 8.4.2 | Ferroelektrika | 581 |
| 8.4.3 | Piezoelektrizität, Pyroelektrizität | 583 |
| H | Tabellenanhang | |
| 1 | Metallische Werkstoffe | 585 |
| 2 | Polymerwerkstoffe | 599 |
| 3 | Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe | 603 |
| 4 | Werkstoffe der Elektrotechnik | 606 |
| | Quellenverzeichnis und weiterführende Literatur | 612 |
| | Sachwortverzeichnis | 632 |

E Werkstoffherstellung

1 Herstellung von Metallen

1.1 Metallurgische Verfahren

Abgesehen von *Edelmetallen*, die in der Erdkrinde „gediegen“, d. h. in metallischer Form vorliegend, gefunden werden, kommen die **Metalle nur als Mineralien** in chemischer Verbindung, zumeist **oxidischer** oder **sulfidischer Art**, vor. **Erze sind in der Regel Mischungen mehrerer Mineralien**. Die Metallurgie hat die Herstellung von Metallen aus ihren Erzen zum Inhalt. Der metallurgische Herstellungsprozess vollzieht sich i. Allg. in drei Teilschritten (Abb. E.1-3):

- *Erzaufbereitung*, womit ein metallreicheres Konzentrat und/oder ein für die weiteren Verfahrensschritte besser präpariertes Erz erzeugt wird;
- *Gewinnung eines Rohmetalls*, was sowohl auf die Freisetzung des Metalls aus seiner chemischen Verbindung als auch auf eine Entfernung der Verbindungen anderer Metalle (Gangart) hinausläuft;
- *Raffination des Rohmetalls* bis zur gewünschten Reinheit, d. h. möglichst weitgehende Entfernung unerwünschter Begleitelemente.

Die Wahl des geeigneten Metallgewinnungs- und Raffinationsverfahrens hängt u. a. vom Erztyp, der Erzzusammensetzung, der Metallkonzentration ab, aber auch davon, ob bestimmte, wertvolle Begleitelemente ebenfalls gewonnen werden sollen, wie Edelmetalle bei der Kupfergewinnung oder Cobalt bei der Nickelgewinnung. So existiert eine Vielzahl von Verfahrenskombinationen und -varianten, die speziell auf das jeweils zu verarbeitende Erz zugeschnitten sind.

Im Wesentlichen sind drei grundsätzliche Verfahrensrichtungen zu unterscheiden, nämlich *pyrometallurgische*, *hydrometallurgische* und *schmelzelektrolytische* Verfahren. Außerdem gibt es prinzipielle Unterschiede zwischen Metallen mit relativ *geringer* Sauerstoffaffinität wie Eisen, Nickel, Kupfer, Cobalt, die mit Kohlenstoff oder Wasserstoff reduziert oder als Metall aus wässriger Lösung abgeschieden werden können, und Metallen *hoher Sauerstoffaffinität* wie Aluminium, Titan, Magnesium, deren Herstellung kompliziertere Verfahrensweisen erfordert. Die pyrometallurgischen Verfahren werden bereits sehr lange und noch immer am meisten angewendet. So wichtige Gebrauchsmetalle wie Blei, Cobalt, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan werden überwiegend oder vollständig pyrometallurgisch hergestellt.

1.1.1 Erzaufbereitung

Das im Tage- oder Bergbau geförderte Erz ist für eine direkte Weiterverhüttung i. Allg. nicht geeignet, sondern bedarf je nach Zustand und Zusammensetzung einer mehr oder weniger aufwendigen *Aufbereitung*. Diese Aufbereitung umfasst häufig eine *Konzentration* der metallhaltigen Erzkomponente (Anreicherung), vielfach auch ein so genanntes *Stückigmachen* des Erzkonzentrats. Mit der Anreicherung soll ein möglichst großer Teil der *unerwünschten Begleitsubstanzen*, insbesondere das als *Gangart* bezeichnete Begleitgestein, vom Erz abgetrennt werden. Zunächst wird das Erz gebrochen, zerkleinert und gegebenenfalls gemahlen. In manchen Fällen erfolgt der Bruch beim Zerkleinern des Roherzes an den Grenzflächen der verschiedenen Erzbestandteile, so dass sie auf diese Art und Weise bereits voneinander gelöst und mit Hilfe verschiedener Trennverfahren getrennt werden können. Manche Trennverfahren nutzen die unterschiedliche Dichte von Erz- und Gangartpartikeln, andere beispielsweise das magnetische Verhalten bestimmter Eisen- und Nickelerze.

Ein sehr wichtiges Trennverfahren ist die so genannte *Flotation* (Abb. E.1-1). Bei der Flotation werden nach einer Feinmahlung des Erzes auf Partikelgrößen $\varnothing \leq 0,2$ mm die Erzteilchen von den Gangartteilchen in einer wässrigen Suspension dadurch getrennt, dass die Erzteilchen durch oberflächenaktive, so genannte Sammlersubstanzen an ihrer Grenzfläche wasserabweisend (hydrophob) eingestellt werden. Wegen ihrer Nichtbenetzung durch Wassermoleküle binden sich die Erzteilchen an feine, durch so genannte Schäumersubstanzen stabilisierte Luftbläschen, die durch den Flotationsbehälter hindurchperlen, an und werden von diesen durch Auftriebswirkung nach oben getragen. An der Oberfläche wird ein mit Erz um einen Faktor bis 10 angereicherter Schaum abgezogen.

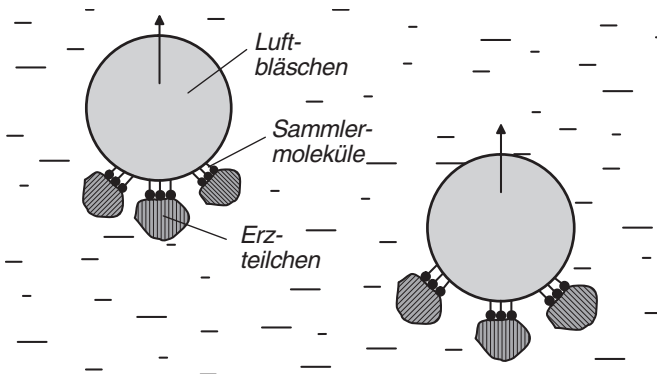


Abb. E.1-1 Erzanreicherung durch Flotation (nach Lit. E.8)

Die Feinmahlung des Erzes ist jedoch für eine Verhüttung in einem Schachtofen (z. B. Hochofen), in dem das zu einer Schüttsäule angeordnete Erz von einem Reaktionsgas durchströmt werden soll, ungeeignet. Das Feinerz wird in diesem Fall durch *Pelletieren* oder durch Sintern zu Stückchen geeigneter Größe und ausreichender Druckfestigkeit weiterverarbeitet (so genanntes Stückigmachen). Beim Pelletieren wird das gegebenenfalls mit etwas Bindemittel versehene, angefeuchtete Erzpulver in einem rotierenden Behälter zu kugelförmigen Pellets mit etwa 10 mm Durchmesser gerollt, danach getrocknet und gebrannt. Das Pelletieren kommt mehr

bei oxidischen als bei sulfidischen Erzen zur Anwendung. Bei den meist sulfidischen Erzen der *Nichteisenmetalle* wird das Stückigmachen oftmals mit dem Röstprozess kombiniert, indem das *Rösten* auf einem Band erfolgt und die Erzteilchen dabei zu einem porösen Sinterkuchen zusammenbacken. Dieses Röstgut wird anschließend gebrochen und bis zur gewünschten Teilchengröße zerkleinert.

Mit dem Rösten soll ein Erz in einen für die Verhüttung günstigeren Verbindungszustand gebracht werden. So werden vielfach sulfidische Erze in besser lösliche sulfatische oder in besser reduzierbare oxidische umgewandelt. Auch das Chlorieren von Titandioxid zum leichter behandelbaren Titanetrachlorid ist als Röstprozess zu verstehen. Ob ein sulfidisches Erz durch Rösten in ein oxidisches umgewandelt werden kann, hängt von der Affinität des Metalls zu Schwefel und zu Sauerstoff ab. Eisen besitzt eine größere Affinität zu Sauerstoff als zu Schwefel, folglich kann Eisensulfid beim Rösten zu Eisenoxid oxidiert werden, Kupfersulfid dagegen nicht, weil Kupfer eine größere Affinität zu Schwefel aufweist als zu Sauerstoff.

1.1.2 Herstellung des Rohmetalls

1.1.2.1 Pyrometallurgie

Die pyrometallurgische Metallgewinnung erfolgt i. Allg. in zwei Teilprozessen, nämlich dem *Schmelz-* und dem *Konverterprozess*. In beiden Prozessstufen – die meist in getrennten Aggregaten ablaufen, bei der Kupferverhüttung teils auch schon zu einem kontinuierlichen Schmelz- und Konverterprozess zusammengefasst sind – findet eine weitgehende Abtrennung der Gangart und unerwünschter Begleitelemente statt. Außerdem wird in einem der beiden Verfahrensschritte die metalltragende Erzkomponente zum Rohmetall reduziert. Die dabei entstehenden störenden Reaktionsprodukte – meist Oxide, gelegentlich auch Sulfide – lösen sich in einer flüssigen Schlackenphase, sofern sie den Reaktionsraum als gasförmige Verbindungen nicht ohnehin verlassen.

Schlacken sind ionische Schmelzen. Aufgrund ihrer in der Regel geringeren Dichte trennt sich die Schlackenphase von der schwereren Metallkomponente und kann separat abgezogen werden. Bis auf wenige Ausnahmen wird jede pyrometallurgische Operation mit einer Schlackenphase durchgeführt. Seltener geschieht dies nur zum Schutz der i. Allg. sehr reaktiven Metallschmelze gegen die umgebende Atmosphäre mit einer Abdeckschlacke; überwiegend wird eine reaktive Schlacke aufgebaut, die über die reine Abschirmfunktion hinaus noch bestimmte metallurgische Aufgaben erfüllen soll und zu diesem Zweck eine eigens auf die Reaktionspartner abgestimmte Zusammensetzung aufweist. Im Stadium der Rohmetallgewinnung wird die Schlacke von den meist silicatischen Bestandteilen der Gangart, den Oxiden der Schmelzcharge und einem zuzugebenden Flussmittel, das den Schmelzpunkt der Schlacke hinreichend erniedrigt, gebildet. Obwohl das Arbeiten mit einer Schlacke als ein unverzichtbarer Bestandteil pyrometallurgischer Vorgänge anzusehen ist, sollte die anfallende Schlackenmenge aus verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gründen

immer möglichst klein gehalten werden. Erreichen lässt sich dies vor allem mit einer möglichst weitgehenden Erzaufbereitung.

Wichtig für das metallurgische Verhalten einer Schlacke ist deren **Basizität**. Der basische oder saure Charakter einer Schlacke richtet sich nach der Art und Menge der in ihr enthaltenen Oxide. Oxide von Metallen wie CaO oder MgO ergeben als Basenanhydride ein basisches Verhalten, Oxide von Nichtmetallen wie SiO₂ oder P₂O₅ führen als Säureanhydride zu einem sauren Verhalten. Entscheidend ist, dass bei der Neutralisation eines sauren Oxids, z. B. SiO₂ mit einem basischen Oxid, z. B. CaO, ein niedriger schmelzendes Produkt gebildet wird. Daraus folgt auch, dass ein saures Oxid von einer basischen Schlacke aufgenommen wird und umgekehrt, und dass ein saures Oxid als *Flussmittel* für ein basisches Oxid und umgekehrt verwendet werden kann.

Bei vielen Schmelzprozessen dienen Quarz (SiO₂) oder Kalk (CaO) als Flussmittel für die Gangart und die in der Schmelze vorhandenen Oxide. Zur Abschätzung der Schlackeneigenschaften kann ein Basizitätsgrad B

$$B = \frac{\sum \text{basische Oxide}}{\sum \text{saure Oxide}}$$

herangezogen werden, der im Fall $B > 1$ ein basisches, im Fall $B < 1$ ein saures Schlackenverhalten anzeigt. Manche Oxide wie Al₂O₃ verhalten sich amphoter, d. h., in stark saurem Milieu wirken sie wie ein basisches Oxid und in stark basischem Milieu wie ein saures Oxid.

Der Schmelzprozess kann in zwei unterschiedlichen Formen vor sich gehen, entweder als *Reduktionsschmelzen* (z. B. Hochofenprozess) oder als *Steinschmelzen* (z. B. Kupferverhüttung). Einem Reduktionsschmelzen werden in erster Linie oxidische Erze unterworfen. Hierbei findet neben der über die Schlacke erfolgenden Entfernung der erheblichen Verunreinigungen gleichzeitig auch eine Reduktion des Metalloxids zum Rohmetall statt. Die Reduktionsbedingungen sind allerdings so einzustellen, dass möglichst nur das Metalloxid reduziert wird und die Bestandteile der Gangart sowie die unerwünschten Begleitelemente als Oxide in der Schlacke verbleiben. Als wirksame und gleichzeitig wirtschaftliche **Reduktionsmittel** kommen vor allem *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* in Betracht, seltener wird die Nichtmetallkomponente an ein billigeres Metall, wie Natrium oder Magnesium im Fall der Titangewinnung, gebunden.

Für die Metallurgie ist von entscheidender Bedeutung, dass die Reduktionskraft von Kohlenstoff, d. h. seine Affinität zu Sauerstoff mit steigender Temperatur zunimmt, während sie bei anderen Substanzen zu höheren Temperaturen hin abnimmt. In Abbildung E.1-2 ist die Bildungsenthalpie für die Oxidbildung verschiedener Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Im obereren Bereich des Diagramms mit niedriger(!) Bildungsenthalpie erscheinen die Edelmetalle, im unteren Bereich mit hoher Bildungsenthalpie die stark sauerstoffaffinen Metalle.

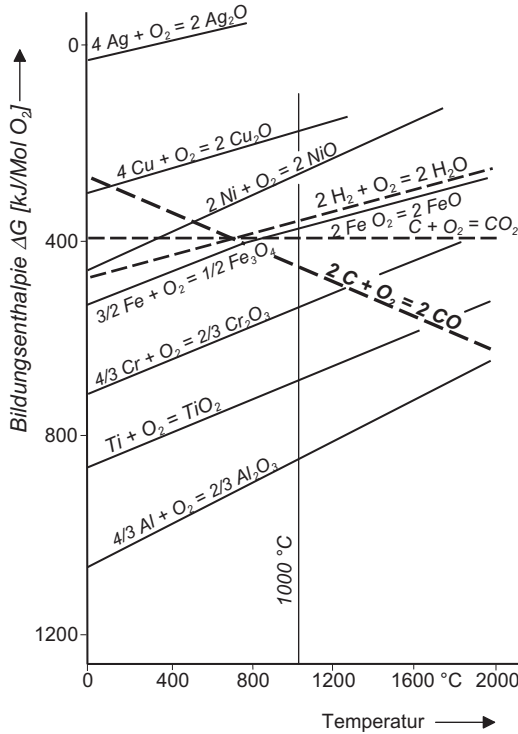


Abb. E.1-2 Bildungsenthalpien von Metall/Metalloxid-Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur (Richardson-Ellingham-Diagramm, nach Lit. E.9)

Je größer die Bildungsenthalpie einer Metall/Metalloxid-Reaktion, um so stabiler ist das jeweilige Oxid und um so schwieriger ist seine Reduktion. Zum Beispiel können bei einer Temperatur von 1 000 °C Eisen- oder Nickeloxid durch Kohlenstoff reduziert werden, nicht jedoch Titan- oder Aluminiumoxid. Dem Diagramm kann auch der interessante Hinweis entnommen werden, dass Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen ein effektiveres Reduktionsmittel als Kohlenstoff ist.

Als *Stein* oder *Matte* wird ein Gemisch verschiedener Metallsulfide bezeichnet, z. B. das Gemisch aus Kupfersulfid Cu_2S und Eisensulfid FeS als Kupferstein. Das Steinschmelzen stellt also nur den ersten pyrometallurgischen Verhüttungsschritt sulfidischer Kupfer- und Nickelerze dar. Es zielt auf eine Entfernung der Gangart und der beim Rösten von unerwünschten Begleitelementen gebildeten Oxide durch Schlackenbildung ab.

Meist schließt sich dem Reduktions- und dem Steinschmelzen ein so genanntes **Frischen** des Rohmetalls bzw. des Steins in einem Blaskonverter an. Der Frischprozess ist ein selektiver Oxidationsprozess, bei dem durch Ein- oder Aufblasen von Luft bzw. Sauerstoff der größte Teil der in der Schmelze noch verbliebenen Verunreinigungselemente oxidiert und in die durch Zugaben gebildete Konverterschlacke verdrängt wird (Abb. E.1-3). Im Konverter fällt natürlich eine sehr viel geringere Schlackenmenge

an als im Schmelzofen. Die im Konverter erreichte Reinheit genügt i. Allg. nicht den gestellten Anforderungen; eine anschließende Raffination des Rohmetalls zum Reinmetall ist praktisch immer vonnöten.

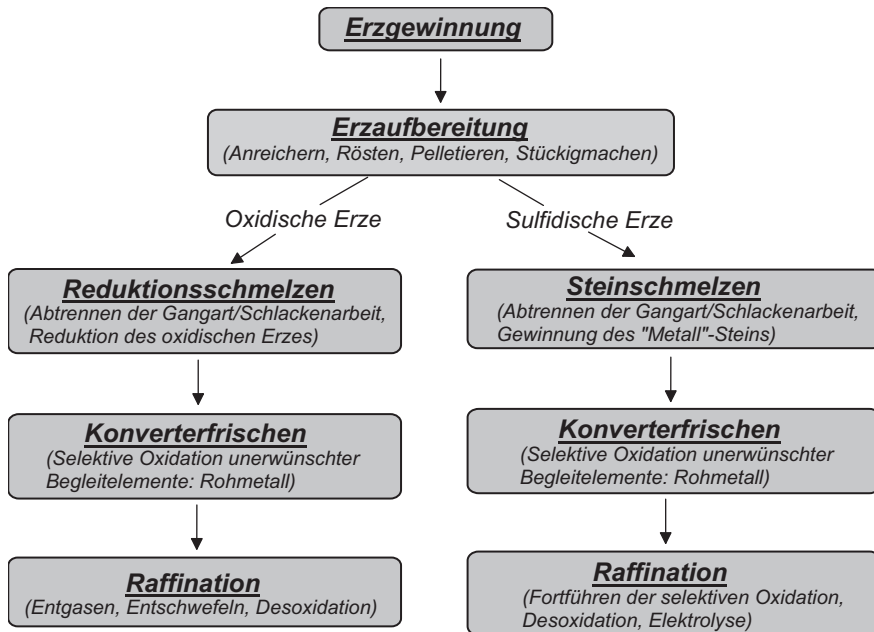


Abb. E.1-3 Verfahrensschritte der pyrometallurgischen Metallgewinnung (schematisch)

1.1.2.2 Hydrometallurgie

Bei der hydrometallurgischen Metallgewinnung wird die Metallkomponente mit einer reaktiven Flüssigkeit – häufig Schwefelsäure, manchmal Ammoniak – aus dem Erz herausgelaugt. Die *Erzlaugung* kann sowohl am gefördertem und aufbereitetem Erz in Behältern oder im Freien an großen Erzanhäufungen als auch unter günstigen Bedingungen, d. h. poröses Erz und undurchlässiges Umgebungsgestein, direkt in der Erzgrube stattfinden. Das Verfahren verläuft zwar vergleichsweise langsam, ist aber durch einen gegenüber üblichen Abbaumethoden geringen Verfahrensaufwand verhältnismäßig kostengünstig. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich jedoch bei optimaler Wahl der Verfahrensparameter wie Temperatur, Druck, Reaktionsatmosphäre u. a. m. beachtlich steigern. Hydrometallurgische Erzlaugung empfiehlt sich bei Erzen, die für eine wirtschaftliche pyrometallurgische Verhüttung zu „arm“ oder ungeeignet sind. Sie gelangt u. a. bei verschiedenen Kupfer-, Nickel- und Cobalterzen zur Anwendung.

Die angereicherte Lösung erfährt nach entsprechender Reinigung eine chemische oder elektrolytische Behandlung, mit der das ionisch gelöste Metall abgeschieden wird. Die

chemische *Ausfällung* kommt beispielsweise durch Verdrängung der Metallionen mit einem aktiveren, aber billigeren Metall zu Stande (z. B. $\text{Cu}^{++} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$). Auch können aus einer Lösung von Kupfer und Nickel die Kupferionen durch in Lösung gehendes Nickelpulver als Kupferniederschlag ausgefällt werden.

Das *elektrolytische Metallabscheiden* ist zwar teurer als die chemische Ausfällung, es liefert aber reinere Produkte und spart somit die Kosten einer weiteren Raffination. Ist eine Raffination des ausgefallenen Metalls erforderlich, so kommen auch hier grundsätzlich die gleichen Raffinationsverfahren wie bei der pyrometallurgischen Metallgewinnung in Frage.

1.1.2.3 Schmelzflusselektrolyse

Sehr unedle Metalle können aus wässrigen Elektrolyten nicht abgeschieden werden. Bei den erforderlichen Potenzialen käme es hauptsächlich zu einer Zersetzung des Wassers. Daher müssten eigentlich ihre geschmolzenen Metallverbindungen elektrolytisch getrennt werden. Dies stößt wegen der allgemein hohen Schmelztemperaturen, z. B. der Metalloxide, auf beträchtliche Schwierigkeiten. Als Ausweg bietet sich eine Lösung der Metallverbindung in einem niedriger schmelzenden, wasserfreien Elektrolyten an. Bei der Herstellung von Aluminium dient das geschmolzene Mineral *Kryolith* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ als Lösungsmittel für Aluminiumoxid Al_2O_3 . Beide Verbindungen bilden bei 10 % Al_2O_3 ein bei 962 °C schmelzendes *Eutektikum*, während die Schmelztemperaturen von Kryolith und von Al_2O_3 1 008 °C bzw. 2 050 °C betragen.

1.1.3 Herstellung des Gebrauchsmetalls

1.1.3.1 Raffination des Rohmetalls

Die Reinigung des Rohmetalls kann über drei verschiedene Arten von Raffinationsverfahren vorgenommen werden. Die größte Bedeutung kommt wiederum pyrometallurgischen Methoden zu, aber auch das Raffinieren auf elektrolytischem Wege wird – meist als eine weitere Raffinationsstufe – vor allem bei der Kupferherstellung in beträchtlichem Umfang angewendet. Im Vergleich hierzu spielen chemische Raffinationsmethoden eine eher begrenzte Rolle.

Pyrometallurgische Raffination bedeutet, dass das Metall im Schmelzzustand gereinigt wird. Die Atome der verunreinigenden Elemente sind im geschmolzenen Metall gelöst. Jede Art der Raffination läuft dann darauf hinaus, Umstände herbeizuführen, unter denen die Löslichkeit der Schmelze für das verunreinigende Element geringer ist. Dies kann durch Druck- (Vakuumentgasen, Inertgasspülen) oder Temperaturänderung (Ausscheiden, Zonenschmelzen, Destillieren), vor allem aber auch dadurch erfolgen, dass der Schmelze – wie schon beim Frischen – Stoffe zugesetzt werden, die eine höhere Affinität zum verunreinigenden Element besitzen als das Metall und in der Schmelze unlösliche Reaktionsprodukte bilden. Die unlöslichen Reaktionsprodukte

sollten sich leicht von der Schmelze trennen, d. h. als Gase (z. B. Entschwefeln, Entkohlen mit Sauerstoff) oder als feste Partikel (z. B. Desoxidieren von Eisen mit Aluminium) oder leichtere Schlackenprodukte (z. B. Entschwefeln mit Kalk) in der Schmelze aufsteigen.

Das *elektrolytische Raffinieren* läuft zwar recht langsam ab und stellt damit ein relativ teures Verfahren dar, es besitzt aber gegenüber pyrometallurgischen Methoden zwei wichtige Vorteile. Erstens sind deutlich höhere Reinheiten erreichbar; zweitens können teure Begleitelemente wie *Edelmetalle* vom Basismetall separiert und damit gewonnen werden. Bei der elektrolytischen Raffination wird das meist schon pyroraffinierte und zu möglichst ebenen und glatten Anodenplatten gegossene Metall unter der Wirkung eines äußeren Potentials in einem Elektrolyten anodisch gelöst und an einem dünnen hochreinen Kathodenblech abgeschieden.

Unedlere Metalle gehen ebenfalls im Elektrolyten in Lösung und reichern ihn an. Liegt das Abscheidopotenzial dieser Verunreinigungen in der Nähe des abzuscheidenden Metalls, besteht die Gefahr ihrer Mitabscheidung an der Kathode. In diesem Fall wird der Elektrolytraum zwischen Anode und Kathode mit einem Diaphragma getrennt, der Anodenelektrolyt herausgeführt und die störende Verunreinigung durch Fällung entfernt. Erst der entsprechend gereinigte Elektrolyt gelangt dann an die Kathode. Auch wenn das Abscheidopotenzial der Verunreinigungen nicht in kritischer Nähe zum Potential des Metalls liegt, ist der Elektrolyt kontinuierlich oder in gewissen Zeitabständen zu regenerieren, da das Abscheidopotenzial konzentrationsabhängig ist. Edelmetalle gehen aufgrund ihres Potentials nicht in Lösung, sondern fallen mit zunehmender Auflösung der Anode dort als so genannter Anodenschlamm zu Boden.

Bei *chemischen Raffinationsmethoden* wird entweder eine flüchtige Metallverbindung (z. B. Ni-Carbonyl) gebildet oder das interessierende Metall aus dem Rohmetall durch selektives Herauslaugen extrahiert. Aus der gasförmigen Verbindung oder der flüssigen Lösung kann das Metall dann durch thermische Zersetzung oder durch Abscheidung in relativ reiner Form gewonnen werden.

1.1.3.2 Legieren

Die Herstellung technischer Legierungen erfolgt praktisch immer im Schmelzzustand, weil nur dann eine ausreichend schnelle und gleichmäßige Verteilung der Legierungszusätze und auch eine ausreichende Löslichkeit gewährleistet sind. Aus verschiedenen Gründen (Schmelzpunkt, Wirtschaftlichkeit, Oxidationsempfindlichkeit, Herstellbarkeit) verwendet man meist keine Reinmetallzusätze, sondern so genannte *Vorlegierungen*, bei denen der Legierungszusatz bereits an das Basismetall gebunden ist. Zum Beispiel dienen für das Legieren von Stahl so genannte *Ferrolegerungen* wie Ferromangan, Ferrochrom, Ferrotitan u. a., die aus eisenreichen Erzen gewonnen werden. Auf eine aufwendige metallurgische Abtrennung der Eisenkomponente kann dann verzichtet werden. Der Eisenanteil der häufig kohlenstoffreichen Ferrolegerungen liegt meist unter 50 %.

Entscheidend für den Zeitpunkt der Legierungsmittelzugabe ist die Frage, wie sich das Legierungsmetall bei den noch ausstehenden metallurgischen Arbeitsschritten verhält. Sauerstoffaffine Zusätze wie Chrom, Titan, Aluminium sollten erst nach einer eventuell durchzuführenden Oxidation und unter neutralen oder reduzierenden Bedingungen zugefügt werden, da sie ande-

renfalls unter Oxidbildung (so genannter *Abbrand*) weitgehend verloren gingen. Weiterhin ist darauf zu achten, dass zum Aufschmelzen des Legierungsmittels noch genügend Heizenergie und bis zum Abgießen noch genügend Zeit für die Verteilung des Legierungselementes zur Verfügung stehen. Weniger sauerstoffaffine Legierungselemente, wie Nickel oder Cobalt, werden häufig durch Zugabe von legiertem Schrott eingebracht, so dass vor dem Abstich bzw. Abguss nur noch eine Korrektur der Legierungszusammensetzung vorgenommen zu werden braucht.

1.1.4 Gießen und Verformen

Das Abgießen des schmelzflüssig gewonnenen Metalls kann auf zwei verschiedene Arten vor sich gehen, und zwar als **Blockguss** in einzelne, stehende Kokillen oder kontinuierlich als **Strangguss** (Abb. E.1-4). Die optimale Gießtemperatur liegt etwa 50 °C über der jeweiligen Liquidustemperatur, sowohl zu niedrige als auch zu hohe Gießtemperaturen können zu fehlerhaften Blöcken bzw. Strängen führen.

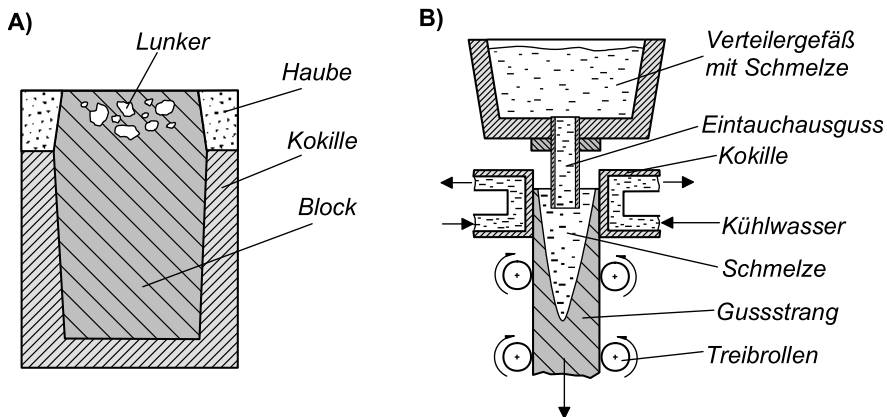


Abb. E.1-4 Rohguss; A) Blockguss, B) Strangguss

Um beim Blockgießen zu einem möglichst kleinen bzw. flachen Kopflunker zu kommen (vgl. F 1.1.2.1), erweitert man die Blockkokille nach oben hin oder setzt zusätzlich eine wärmeisolierende Haube auf, die möglicherweise noch mit einer wärmeliefernden Auskleidung versehen ist. Solche Auskleidungen enthalten beispielsweise metallisches Aluminiumpulver, das bei Berührung mit flüssigem Stahl exotherm abbrennt. Aufgrund bedeutender wirtschaftlicher, aber auch technologischer Vorteile hat das Stranggießen den Blockguss nun auch bei Stahl so gut wie vollständig verdrängt. Das Blockgießen hat nur noch für die Herstellung von Spezialsorten, die in geringer Menge anfallen, Bedeutung.

Als Gießform dient beim Strangguss eine wassergekühlte, nach oben und unten offene Kupferkokille, die in ihren Abmessungen – teils sogar während des Gießens – in Grenzen verändert werden kann. In der Kokille erstarrt die kontinuierlich zulaufende Schmelze nur in einer vergleichsweise dünnen Randschicht von 10 bis 15 mm

Dicke. Der im Kern noch flüssige Strang wird nach unten durch Führungsrollen mit kontrollierter Geschwindigkeit abgezogen, umgelenkt, gerichtet und nach mittlerweile vollständiger Durcherstarrung zu Strangstücken gewünschter Länge getrennt. Die *wirtschaftlichen Vorteile* des Stranggießens liegen in dem mehr automatisierten, damit weniger personalintensiven Ablauf und einem geringeren nachfolgenden Verformungsaufwand, wodurch beträchtliche Betriebs- und Anlagekosten gespart werden. Außerdem wird wegen des praktisch fehlenden Lunkervolumens ein höheres Materialausbringen erreicht. Vom *technologischen Standpunkt* aus erweist sich das Stranggießen wegen eines feineren und homogeneren Gussgefüges als überlegen, das durch eine höhere Unterkühlung der Schmelze sowie insgesamt einheitlichere Erstarrungsbedingungen zu Stande kommt.

Das als Strang oder Block erstarrte Metall erfährt in jedem Fall eine anschließende Warmverformung (*Primärverformung*), die nur bedingt auf eine bestimmte Formgebung (*Halbzeug*) abzielt, vielmehr in erster Linie über eine Zertrümmerung der groben und heterogenen Gussstruktur und deren Rekristallisation zu einem gleichmäßigen und feinkörnigen Umformgefüge führen soll. Zudem können bei dieser Warmverformung innere Hohlräume wie Poren oder Lunker, deren Randflächen nicht oxidiert sind, verschweißen. Als Umformverfahren kommen je nach späterer Halbzeugform (Blech, Stange, Profil, Schmiederohling) Walzen und Schmieden, bei Al- und Cu-Werkstoffen in großem Umfang auch Strangpressen in Betracht (vgl. F 1.4.4.3).

Andererseits wird aus Kostengründen versucht, das Ausmaß an Primärverformung auf das technologisch noch unbedingt notwendige Minimum zu reduzieren, indem die Schmelze in einen schmalen von zwei rotierenden Walzenkörpern gebildeten Spalt gegossen wird. Die Qualität des bei diesem als **Bandgießen** bekannt gewordenen Verfahren entstehenden Primärgefüges ist dank hoher Zugaben an Fremdkeimmitteln für viele Anwendungen ausreichend, so dass über die Alternative „konventioneller Strang- oder verformungsarmer Bandguss“ i. Allg. nach wirtschaftlichen Kriterien entschieden wird.

Der Verarbeitungsweg „Block-/Strang-/Bandguss-Warmverformen“ betrifft natürlich nur die so genannten *Knetwerkstoffe*. *Gusswerkstoffe* werden in der Hütte in Metall- oder Sandformen zu kleineren, einfach und leicht handhabbaren Barren (so genannte *Masseln*) vergossen und in dieser Form von Gießereien als Rohmaterial bezogen.

1.2 Eisen und Stahl

Die außergewöhnliche technische Bedeutung von Eisen spiegelt sich in seiner Verwendung als Basismetall für eine Fülle unterschiedlicher Gusseisen- und Stahlsorten wieder. Hinsichtlich Preiswürdigkeit, Verfügbarkeit und Vielfalt wichtiger Eigenschaften übertrifft es andere Metalle bei weitem. Die Herstellung von Gusseisen und Stahl geht in erster Linie von im Hochofen erzeugtem Roheisen aus, hinzukommen der in großen Mengen wiederverarbeitete Schrott und ein noch recht bescheidener Anteil von durch Direktreduktion gewonnenem Eisenschwamm (vgl. Abb. E.1-15).

1.2.1 Herstellung von Eisen

1.2.1.1 Hochofenverfahren

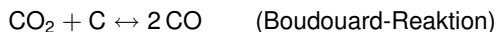
Die Hauptreaktion des Hochofenprozesses besteht in der *Reduktion von Eisenerz* mit Hilfe von Kohlenmonoxid zu einer stark verunreinigten und kohlenstoffreichen Eisenschmelze, dem *Roheisen*. Die wichtigsten eisenhaltigen Minerale in Eisenerzen sind die Oxide Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4).

Unter den Reaktionsbedingungen des Hochofens werden nicht allein die Oxide des Eisens reduziert, sondern auch andere im Erz enthaltene Verbindungen, deren Reduktionsprodukte zur Verunreinigung des Roheisens beitragen. *Phosphorverunreinigungen* stammen beispielsweise aus der Verbindung Apatit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Bei einer silicatischen Gangart werden mit dem Erzeinsatz Ca-haltige Zuschläge in den Hochofen eingebracht, um bei einem CaO/SiO₂-Verhältnis von etwa 1 eine leichtflüssige Schlacke zu erhalten. Die Zuschläge sind vor allem Kalkstein (CaCO_3) oder Dolomit ($(\text{CaMg})\text{CO}_3$). Die Carbonate zersetzen sich unter CO₂-Abspaltung zu Oxiden. Mit dem „gebrannten“ Kalk CaO wird ein großer Teil des vorwiegend mit Koks eingeschleppten *Schwefels* als CaS abgebunden und verschlackt, eine vollständige bzw. ausreichende *Entschwefelung* im Hochofen ist jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, so dass dem Entschwefelungsproblem auch außerhalb des Hochofens noch eine erhebliche Bedeutung zukommt.

Abbildung E.1-5 gibt einen Querschnitt des *Reduktions- und Schmelzaggregats* „Hochofen“ wieder. Der feuerfest ausgekleidete Hochofen wird von oben wechselweise mit Erz zuzüglich Zuschlägen (Möller) und Koks beschickt. Die schlackebildenden Zusätze sind dem Erz bereits bei seiner Aufbereitung zu Sinter oder Pellets in abgestimmter Dosierung zugefügt worden, so dass eine getrennte Chargierung von Erz und Zuschlägen entfallen kann.

Der Koks dient einerseits als Brennstoff zur Erzeugung der hohen Reaktions- bzw. Schmelztemperaturen, andererseits zur Erzeugung von Kohlenmonoxid CO, das im Hochofenprozess als Reduktionsmittel wirkt. Zur Verbrennung des Kokses wird auf ca. 1100 °C vorgewärmte Heißluft im unteren Ofenbereich eingeblasen. An *Hochofenkoks* werden hinsichtlich Festigkeit, Porosität und Stückgröße bestimmte Anforderungen gestellt, da die Reduktion des festen Erzes durch gasförmiges CO erfolgt und hierfür eine ausreichende Durchströmbarkeit des Hochofeneinsatzes gegeben sein muss.

Für die Vorgänge im Hochofen ist das so genannte *Boudouard-Gleichgewicht* zwischen C, CO und CO₂ bestimmend. Gemäß der Reaktion



wird das bei der Reduktion von Eisenoxid durch CO entstandene CO₂ durch Reaktion mit Kohlenstoff wieder zu CO zurückgebildet und steht für eine Reduktion erneut zur Verfügung.

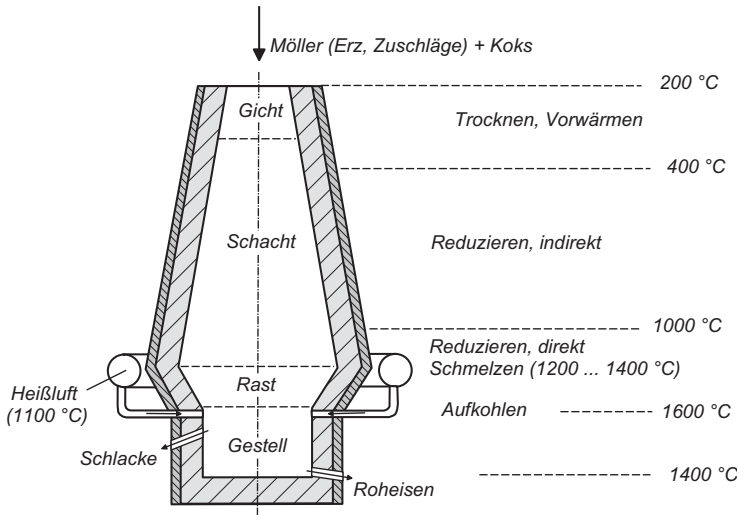


Abb. E.1-5 Hochofen

Dem in Abbildung E.1-6 dargestellten Diagramm ist zu entnehmen, dass das Gleichgewicht oberhalb von etwa 1 000 °C ganz auf der rechten Seite, also auf der CO-Seite, und unterhalb etwa 450 °C ganz auf der linken Seite, also bei 100 % CO₂ liegt. Die Reduktion von CO₂ zu CO läuft im Hochofen nur bei Temperaturen oberhalb von 1 000 °C ab.

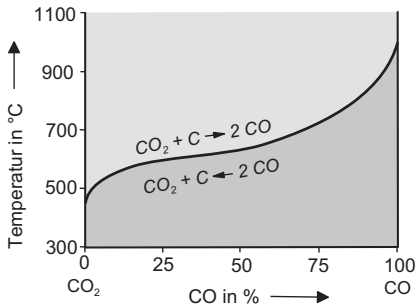
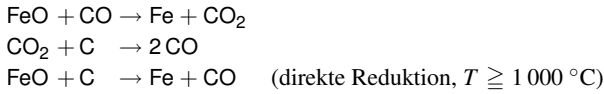


Abb. E.1-6 Boudouard-Gleichgewicht

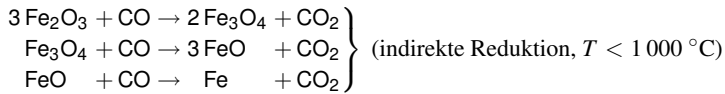
Im Hochofen verbrennt der Koks direkt vor den Eintrittsdüsen der Heißluft nach der stark *exothermen* Reaktion: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, die Temperaturen von über 2 000 °C liefert. Dieses CO₂ wird jedoch in der weiteren Umgebung entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht mit Kohlenstoff vollständig in CO umgewandelt: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$. Da diese Reaktion *endotherm* verläuft, ergibt sich in diesem Ofenbereich eine Temperatur von etwa 1 600 °C, die in der darüberliegenden Rast zum Schmelzen des reduzierten Eisens und der Schlacke führt.

Die Eisenreduktion vollzieht sich mit Hilfe von Kohlenmonoxid CO, das dabei zu CO₂ oxidiert wird. Bei Temperaturen über 1 000 °C setzt sich dieses CO₂ jedoch entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht sofort mit Kohlenstoff zu 2 CO um, so dass die Eisenreduktion scheinbar direkt mit Kohlenstoff stattgefunden hat. Man spricht dann von einer direkten Reduktion, z. B.

$\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$, wobei es sich aber tatsächlich um die Summe zweier Teilreaktionen handelt:



Im Schacht, also bei Temperaturen unter $1\,000\text{ °C}$ regeneriert sich das bei der Reduktion gebildete CO_2 nicht mehr zu CO , es wird nun von indirekter Reduktion gesprochen. Es laufen im Schacht folgende Reaktionen ab:



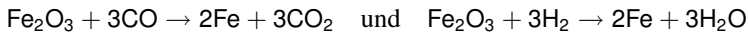
Für den Hochofenbetrieb ist die indirekte Vorreduktion im Schacht bei niedrigeren Temperaturen außerordentlich wichtig. Müßte nämlich im unteren Ofenbereich (Rast) das gesamte Eisenerz aus seinem dreiwertigen Oxidationszustand Fe_2O_3 reduziert werden, so würde diese im Gegensatz zur indirekten Reduktion endotherme Reaktion zu einer unter die Schmelztemperatur sinkenden Ofentemperatur und damit zum Einfrieren des Ofens führen.

Der intensive Kontakt des reduzierten Eisens mit Kohlenstoff hat eine *Aufkohlung* des Eisens bis zu etwa 4 % C zur Folge, womit eine merkliche Erniedrigung des Schmelzpunktes verbunden ist. Schmelzende Schlacke und schmelzendes Roheisen tropfen aus der Schmelzzone ab und sammeln sich im untersten Hochofenbereich, dem Gestell, sie trennen sich dort aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte. Entstehen große Schlackenmengen, so werden Roheisen und Schlacke über getrennte Öffnungen entleert, anderenfalls erfolgt der Abstich gemeinsam und die Trennung wird außerhalb des Hochofens vorgenommen.

Das vom Hochofen gelieferte Roheisen wird überwiegend zu *Stahl*, ein geringerer Teil zu *Gusseisen* weiterverarbeitet. Je nach weiterer Verwendung werden bereits beim Abstich etwas voneinander abweichende Zusammensetzungen des Roheisens, vor allem im Si- und Mn-Gehalt, angestrebt.

1.2.1.2 Direktreduktions- und Schmelzreduktions-Verfahren

Als *Direktreduktion* wird die Arbeitsweise von Verfahren bezeichnet, die Eisenerz im festen Zustand mit Hilfe eines reduzierenden CO/H_2 -Gemisches zu einem stückigen, porösen Eisenrohprodukt, dem so genannten **Eisenschwamm**, reduzieren. Die Reaktion wird in einem Schachtofen oder in retortenähnlichen Behältern bei 800 bis $1\,000\text{ °C}$ vorgenommen und läßt sich insgesamt mit den Gleichungen:



beschreiben. Zu beachten ist, dass eine Rückoxidation des Eisens während der Abkühlungsphase unterbleibt. Das Eisen wird daher entweder unter Schutzgasatmosphäre abgekühlt oder im Anschluss an die Reduktion durch Aufkohlung mit einer gegen Rückoxidation weitgehend schützenden Fe_3C -Randschicht versehen.

Das begleitende Ganggestein wird bei der Direktreduktion nicht abgetrennt, sondern muss mit den in ihm noch enthaltenen Verunreinigungen in einem nachfolgenden *Schmelzprozess* an eine entsprechende Schlacke gebunden werden. Eine wichtige Voraussetzung für die Erzeugung von Eisenschwamm ist daher die Verwendung von gut aufbereiteten Eisenerzen mit einem Ganganteil unter 10 %.

In seiner Eignung für die Stahlherstellung ist Eisenschwamm etwa mit Stahlschrott zu vergleichen, wobei gewisse Vorteile auf Seiten des Eisenschwamms liegen. Zu diesen Vorteilen gehören seine gleichmäßige Zusammensetzung, das Fehlen störender Legierungselemente sowie seine für das Einschmelzen und Dosieren vorteilhafte Stückform. Eisenschwamm lässt sich im Lichtbogenofen zu Rohstahl einschmelzen, im Konverterbetrieb als Kühlmittel verwenden oder wird zur Einsparung von Koks dem Hochofenmüller zugeschlagen.

Das Direktreduzieren von Eisenerz zu Eisenschwamm besitzt gegenüber dem Hochofenprozess eine Reihe von Vorteilen. Beispielsweise benötigt es als Heiz- und Reduktionsmittel keinen teuren Hochofenkoks, sondern kann mit Erdgas, Erdöl oder Kohle betrieben werden. Weiterhin erfordert es geringere Anlagekosten und erweist sich im Betriebsablauf und in der gewünschten Produktionsleistung als sehr anpassungsfähig. Dass dieses Verfahren mit einem äußerst geringen Anteil an der Gesamtstahlproduktion hinsichtlich seiner Einführung in die Praxis dennoch weit hinter den allgemeinen Erwartungen geblieben ist, liegt vornehmlich in wirtschaftspolitischen Umständen wie der jeweiligen Energie- und Rohstoffpolitik begründet.

Andere Bemühungen zielen darauf ab, die Direktreduktion von Eisenerz und das Einschmelzen von Eisenschwamm zu Rohstahl in einem zusammenhängenden Prozess miteinander zu verbinden. Auch für solche so genannten Schmelzreduktionsverfahren existieren eine Reihe von Verfahrensvarianten, deren wirtschaftliche Bedeutung gegenwärtig aber noch äußerst gering ist.

1.2.2 Herstellung von Stahl

Während sich bei der Verhüttung von Eisenerz zu Roheisen neue Verfahrensweisen nur sehr zögernd einführen, hat sich im Bereich der Stahlindustrie in wenigen Jahren ein beträchtlicher Wandel der Stahlerzeugungsverfahren vollzogen. Die bis etwa 1960 seit einem knappen Jahrhundert die Stahlherstellung beherrschenden Verfahren nach BESSEMER und THOMAS auf der einen und nach SIEMENS-MARTIN auf der anderen Seite sind durch *sauerstoffblasende Konverter* und elektrisch einschmelzende Öfen (*Elektrostahl*) verdrängt worden.

Eine ähnlich rasante Entwicklung hat auch die Einführung des kontinuierlichen *Stranggießens* an Stelle des sonst üblichen *Blockgießens* genommen. Das Stranggießen hat selbst einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Stahlherstellungsverfahren ausgeübt. So hat es wesentlich zur Entwicklung der so genannten *Pfannen-* oder *Sekundärmetallurgie* beigetragen. Mit der Pfannenmetallurgie sind veredelnde Nachbehandlungen des im Konverter gefrischten oder im Elektroofen eingeschmolzenen Stahles gemeint, die auch bei in großen Mengen herzustellenden Stählen zu einem Qualitätsniveau geführt haben, das bislang nur recht hochwertigen Stählen vorbehalten war.

Da die Qualität eines Stahles vor allen Dingen von seinem Gehalt an unerwünschten, d. h. schädlichen Begleitelementen bestimmt wird und sich hiervon die metallurgi-

schen Maßnahmen bei der Stahlherstellung ableiten, sei zunächst auf die Wirkung solcher Begleitelemente eingegangen.

1.2.2.1 Unerwünschte Begleitelemente

Roheisen enthält je nach Ausgangszusammensetzung des Erzes und metallurgischer Vorgehensweise beim Hochofenprozess im Mittel etwa 4 % Kohlenstoff, 2 % Mangan, 1 % Silicium, 0,5 % Phosphor und 0,05 % Schwefel. Ein solches Roheisen ist vor allem wegen seiner hohen Gehalte an Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel bruchempfindlich und nicht verformbar. Seine Weiterverarbeitung zum festen und gleichzeitig zähen Werkstoff „**Stahl**“ bedeutet in erster Linie eine erhebliche Verminderung der schädlichen Gehalte. Bei der hierfür erforderlichen, pyrometallurgisch durchgeführten Behandlung nimmt das Eisen aufgrund seiner im flüssigen Zustand erhöhten Löslichkeit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff auf. Diese Elemente können selbst bei sehr geringen Gehalten zu schwerwiegenden Versprödungserscheinungen führen, sie sind ebenso wie Phosphor und Schwefel für die meisten Stähle als schädliche Begleitelemente anzusehen.

Phosphor gelangt im Wesentlichen über das Erz in das Roheisen. Er löst sich in der festen Eisenmatrix und verursacht eine *Abnahme der Kerbschlagzähigkeit* und eine *Erhöhung der Übergangstemperatur* in einem solchen Maße, dass generell, insbesondere aber im Hinblick auf rissfreies Schweißen oder Härten, möglichst niedrige Phosphorgehalte angestrebt werden. Außerdem trägt Phosphor zur Versprödung beim Anlassen bei. Die zulässigen Gehalte betragen bei allgemeinen Baustählen 0,05 %, bei härt- und vergütbaren Edeltählen 0,035 %. Bei diesen mittleren Gehalten ist zu beachten, dass Phosphor stark zum *Seigern* neigt und örtliche Konzentrationen, vor allem an Korngrenzen, deutlich über den genannten Werten liegen können. Die Entphosphorung des Roheisens erfolgt bei der Stahlherstellung durch Oxidation („*Frischen*“) und Lösung des sauren P_2O_5 in einer *basischen Schlacke*.

Der **Schwefel**gehalt des Roheisens kann dem Erz, den Zuschlägen, dem Hochofenkoks oder Bestandteilen des Schrotts (z. B. Kautschuk) entstammen. Schwefel ist in festem Eisen nur in äußerst geringen Mengen löslich, er bildet mit Eisen eine bei knapp 1 200 °C schmelzende Verbindung FeS (Abb. E.1-7). Dieses vergleichsweise niedrigschmelzende Sulfid FeS ist spröde und bildet mit Eisen ein bei 1 000 °C schmelzendes binäres sowie mit Fe und FeO ein unter 900 °C schmelzendes ternäres *Eutektikum*. Die jeweiligen eutektischen Restschmelzen erstarren erwartungsgemäß als Korngrenzenfilme. Im Fall des binären Eutektikums Fe-FeS kristallisiert die Eisenphase an die γ -Matrixkörner an, so dass ein dünner Korngrenzenfilm von Eisensulfid zurückbleibt.

Die maßgebenden Eigenschaften von Eisensulfid, nämlich Sprödigkeit und niedriger Schmelzpunkt, bewirken bei dieser Anordnung *Bruchempfindlichkeit* sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen. Die Niedrigtemperaturbrüchigkeit zeigt sich beim Warmverformen oberhalb 800 °C und wird dann als *Rotbrüchigkeit*

bezeichnet. Die Hochtemperatur- oder *Heißbrüchigkeit* setzt oberhalb 1 200 °C mit dem Schmelzen des FeS ein. Die Heißrissempfindlichkeit von S-haltigem Eisen ist nicht nur für die Warmverformbarkeit, sondern auch für die Gieß- und Schweißbarkeit sehr schädlich.

Folglich muss der Schwefelgehalt auf unkritische Werte abgesenkt werden, was bereits im Roheisen durch Bindung an Calcium und Entfernung über eine basische Schlacke zwar zu einem großen, aber noch nicht ausreichenden Teil geschah.

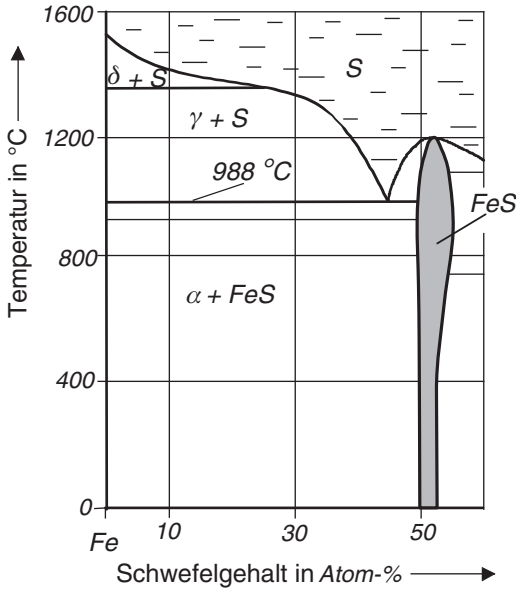


Abb. E.1-7 Zustandsdiagramm Fe-FeS (nach Lit. B.2)

Es wird also auch noch bei der folgenden Stahlherstellung eine weitere Entschwefelung nötig sein. Dann noch verbleibende Schwefelreste werden üblicherweise an das schwefelaffinere Mangan zu MnS gebunden. Dieses Mangansulfid hat den entscheidenden Vorteil, bei etwa 1 500 °C zu erstarren, sich also schon in der Eisenschmelze zu bilden und sich daher innerhalb der später erstarrenden Eisenkörner globular anzuordnen (Abb. E.1-8).



Abb. E.1-8 Anordnung von FeS- und MnS-Einschlüssen in erstarrtem Stahl

Obwohl mit der Bindung des restlichen Schwefels an Mangan sein schädlicher Einfluss zunächst als beseitigt erscheint, werfen die im Stahl verbleibenden *MnS-Einschlüsse*

ein neues Problem auf. Mangansulfid erweist sich nämlich bei der Warmverformung von Stahl als außerordentlich plastisch, so dass die MnS-Teilchen in Verformungsrichtung gestreckt werden. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften richtungsabhängig. In Verformungsrichtung bleiben sie praktisch unverändert, in Quer- und Normalrichtung zur Verformung können jedoch die *Festigkeits-* und *Zähigkeitswerte* stark abnehmen. Gegen die durch MnS-Zeilen hervorgerufene *Anisotropie* hilft entweder eine weitergehende Entschwefelung oder die Verwendung anderer S-affiner Elemente, die im Unterschied zu Mangan harte, nichtplastische Sulfide ausbilden. Hierfür kommen Zirkonium oder Cer in Betracht.

Bei den allgemeinen Baustählen werden Schwefelgehalte bis 0,05 %, bei Edeltählen bis 0,035 % zugelassen. Da Schwefel in Stahl von allen Begleit- und Legierungselementen am stärksten seigert, ist für eine im ganzen Querschnitt sichere Schwefelabbindung ein beträchtlicher Mn-Überschuss erforderlich. Abschließend soll aber auch der günstige Einfluss eines gewissen Anteils an Mn-Sulfid im Gefüge von Stählen auf deren *Zerspanungseigenschaften* hervorgehoben werden (vgl. F 1.5.3.4).

Sauerstoff gelangt durch Kontakt mit der Atmosphäre, insbesondere aber auch durch den Frischvorgang bei der Stahlherstellung in die Eisenschmelze. Im festen Eisen liegt der Sauerstoff wegen außerordentlich geringer Löslichkeit in oxidischer Form vor. Er wirkt schon bei niedrigen Gehalten stark *verspröndend* und muss auch wegen seines ungünstigen Zusammenwirkens mit Schwefel bei der Auslösung von *Heißbrissigkeit* entfernt werden. Höhere Sauerstoffgehalte, die zu einer intensiven *Desoxidation* mit sauerstoffaffinen Mitteln wie Si, Mn, Al zwingen, stellen sich in der Eisenschmelze nur bei geringen C-Gehalten ein, da mit dem Kohlenstoff schon ein stark desoxidierendes Element in der Schmelze gelöst ist. Die von den zuvor genannten Desoxidationsmitteln gebildeten Oxide schwimmen zum überwiegenden Teil in der Schmelze auf und gehen in die Schlacke. Je nach Art der Oxide und der Abscheidebedingungen wird ein gewisser Anteil der Desoxidationsprodukte als nichtmetallische Einschlüsse zurückbleiben. Eine Entgasung mittels Vakuumbehandlung, bei der ja keine festen Reaktionsprodukte entstehen, führt demnach zu einschlussärmeren, reineren Gefügen.

Die Roheisen- oder Stahlschmelze nimmt **Stickstoff** aus der Atmosphäre vor allem beim Abstechen oder Gießen auf. Stickstoff verursacht bei C-Gehalten $\leq 0,01$ %, die als Alterung bezeichnete *Versprödung* von Stahl (vgl. Abb. B.2-26, B.2-27), die auf einer Blockierung von Gleitversetzungen durch Wolken von N-Atomen beruht. Die Blockierungswirkung ist im Temperaturbereich um 300 °C besonders effektiv, weil die Stickstoffatome nun eine Beweglichkeit erlangt haben, die sie zu permanenter Versetzungsblockierung befähigt. Da im Fall eines Sprödbruchs die frische Bruchfläche bei dieser Temperatur blau anläuft, wird die Versprödung bei 300 °C auch als *Blausprödigkeit* bezeichnet.

Die durch Stickstoff verursachte Sprödbruchanfälligkeit von Stahl kann durch Abbinden des Stickstoffs mit einem entsprechend affinen Zusatz unterbunden werden. Es

eignen sich hierfür insbesondere Aluminium, Titan und Niob. Diese Maßnahme führt nicht nur zu einem Verschwinden der Alterungsanfälligkeit, sondern erzeugt auch sehr feine Ausscheidungen, beispielsweise von *Aluminiumnitrid* AlN , die das Wachstum von Austenitkörnern hemmen und so eine *feinkörnige Gefügeausbildung* bewirken. Dies zieht eine niedrigere Übergangstemperatur, also eine verbesserte Zähigkeit nach sich. Darüber hinaus hat sich Stickstoff in letzter Zeit zu dem nach Cr und Ni sowie neben Mo wichtigsten Legierungselement in nichtrostenden bzw. korrosionsbeständigen Stählen entwickelt (vgl. G 7.3.1.2).

Es ist anzunehmen, dass sich **Wasserstoff**-Atome nach dem Lösen im Fe-Gitter als Protonen im Wirtsgitter bewegen. Trotz ihrer geringen Größe verursachen die Protonen wegen ihrer positiven Ladung eine Gitteraufweitung bzw. -verspannung. Die Menge der in dieser Weise bei Raumtemperatur im Gleichgewicht löslichen H-Atome ist außerordentlich klein. Da die Aufnahmefähigkeit des Fe-Gitters für H-Atome mit der Zahl seiner Gitterdefekte stark zunimmt, andererseits aber der Diffusionskoeffizient unerwartet abnimmt, ist zu vermuten, dass ein großer Teil der H-Atome in Gitterfehlstellen „gefangen“ ist. Als Fallen („traps“) für H-Atome fungieren vor allem Versetzungen und innere Grenzflächen wie Korn- und Phasengrenzen. Bei der Ausscheidung von H-Atomen an Grenzflächen besteht die Möglichkeit der Rekombination zu H_2 -Molekülen. Solche Ausscheidungen erfolgen bevorzugt an Sulfideinschlüssen.

Gasmoleküle müssen vor ihrer Lösung sowohl in einer Metallschmelze als auch im Metallgitter zu Atomen dissoziieren. Eine derartige Dissoziation von H_2 -Molekülen findet an Eisen unterhalb von 300 °C praktisch nicht mehr statt. Hingegen ist eine Wasserstoffaufnahme auch bei niedrigeren Temperaturen noch möglich, wenn sich der Wasserstoff an der Eisenoberfläche in Folge einer chemischen oder elektrochemischen Reaktion „*in statu nascendi*“, also *atomar* entwickelt. Dies ist der Fall beim *Säurebeizen*, bei *Wasserstoffkorrosion*, bei *kathodischem Reinigen* oder *galvanischem Beschichten* (vgl. F 1.11.2.2).

Abgesehen von der weiter hinten erwähnten Entkohlungswirkung kann überschüssiger Wasserstoff in Stahl zu spezifischen Rissbildungen und damit zu schwerwiegenden Schädigungen führen. Der schädliche Einfluss kann in zwei sehr unterschiedlichen Erscheinungen zutage treten,

- zum Einen in Form so genannter *Flockenrisse* in meist großen Schmiedeteilen vor allem aus niedriglegierten CrNi- oder CrMn-haltigen Stählen,
- zum Anderen in hochfesten Stählen als so genannte *Wasserstoffversprödung* oder besser *H-induzierte Rissbildung*.

Unter Flocken versteht man rundliche innere Mikrorissbildungen von schneeflockenähnlichem Aussehen, die sich in einem H-haltigen warmverformten Teil beim Abkühlen im Temperaturbereich um 200 °C abspielen. Vielfach gelangt der Wasserstoff schon bei der Stahlherstellung durch feuchte Zusätze oder durch Kontakt der Schmelze mit feuchter Luft in den Stahl; ein Schmiedeteil kann ihn aber auch beim Glühen in

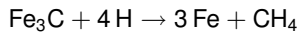
reduzierender H₂-haltiger Atmosphäre aufgenommen haben. Offenbar ist die Ausdiffusion des Wasserstoffs bei großen Teilquerschnitten stark behindert, und es kommt beim Abkühlen wegen der abnehmenden Löslichkeit, die sich beim Übergang $\gamma \rightarrow \alpha$ nochmals um etwa 1/3 verringert, zu starken, möglicherweise lokalen Übersättigungen an Wasserstoff. Diese Übersättigung entlädt sich – durch welchen Mechanismus auch immer – bei etwa 200 °C in der Ausbildung von Flockenrisen. Als einzige Maßnahme gegen das Auftreten von Flocken hilft nur eine Absenkung des Wasserstoffgehalts, in kritischen Fällen auf Werte unter 3 ppm. Dies kann durch extrem langsames Abkühlen, eine längere Temperbehandlung zwischen 200 °C (unlegiert) und 600 °C (höher legiert) oder eine Vakuumbehandlung bei der Stahlherstellung herbeigeführt werden. Hochfeste Stähle ($R_{eH} \geq 1\,000\text{ N/mm}^2$ bzw. $H \geq 350\text{ HV}$) sind, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, durch so genannte Wasserstoffversprödung gefährdet. Die *Wasserstoffversprödung* äußert sich in einer starken Abnahme der Verformungsfähigkeit, die jedoch nur bei niedriger Beanspruchungsgeschwindigkeit auftritt, also nicht bei der Kerbschlagbiegeprüfung, sondern nur in einem langsam durchgeführten Zugversuch deutlich wird. Als weiteres typisches Merkmal der *H-Versprödung* ist zu beobachten, dass sie sich nur im Temperaturbereich etwa zwischen –100 °C und +100 °C einstellt, was offensichtlich mit einer zu geringen Beweglichkeit der H-Atome bei der niedrigen Temperatur bzw. einer zu großen Beweglichkeit bei der höheren Temperatur zusammenhängt und an die ausgeprägte Stickstoffversprödung bei etwa 300 °C erinnert.

Bei ausreichend hohen Eigenspannungen kann es auch ohne äußere Beanspruchung zu einer Rissbildung kommen, die möglicherweise stark verzögert, d. h. erst längere Zeit nach der Wasserstoffbeladung des Bauteils einsetzt und in eine schrittweise Rissausbreitung mündet. Unter ungünstigen Bedingungen genügt auch hier zur Versprödung ein Wasserstoffgehalt von wenigen ppm. Die *Wasserstoffversprödung* hochfester Stähle wird, da die Wasserstoffbeladung des Bauteils oftmals durch einen Korrosionsvorgang hervorgerufen wird, manchmal auch als *kathodische Spannungsrisskorrosion* bezeichnet. Wasserstoffbedingte Versprödungen bedeuten auch eine ernste Gefährdung hochfester Schweißverbindungen. In diesem Fall wird der Wasserstoff in der Regel über feuchte Zusatzwerkstoffe bzw. -hilfsstoffe in das Schweißbad und damit in die Schweißverbindung eingebracht.

Zur Erklärung der Rissbildungs- bzw. Versprödungsursache werden verschiedene Theorien diskutiert, von denen jedoch keine alle mit der Wasserstoffschädigung von Stahl zusammenhängenden Beobachtungen zu erklären vermag. Die so genannte *Drucktheorie* nimmt an, dass sich bei der Ausscheidung von Wasserstoff und seiner Rekombination zu H₂-Molekülen an inneren Grenzflächen hohe Drücke entwickeln, die das Gefüge an diesen Stellen aufzureißen vermögen. Andere Theorien operieren mit der Senkung der Gitterkohäsion durch Wasserstoff oder der Reduzierung der Brucharbeit in Folge Wasserstoffabsorption an den Rissflächen oder mit der Beeinflussung der Versetzungsbeweglichkeit durch H-Atomwolken. Unstrittig ist, dass neben der Wasserstoffkonzentration und -beweglichkeit das im gefährdeten Gitterbe-

reich wirkende Spannungsfeld eine ganz wichtige Einflussgröße für die H-induzierte Rissbildung und Rissausbreitung darstellt. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um Eigenspannungen oder äußere Lastspannungen handelt. Bei *hochfesten* Stählen ist ja generell mit einem hohen Spannungsniveau sowohl für Eigen- als auch Lastspannungen zu rechnen.

Eine Schädigung ganz anderer Art geht von heißen, wasserstoffhaltigen Gasen aus. Sie vermögen oberhalb 300 °C nach entsprechender Dissoziation in das Eisengitter einzudringen und eine Zersetzung von Eisencarbidteilchen Fe₃C vorzunehmen:



Abgesehen von der durch *Entkohlung* hervorgerufenen Entfestigung führt das entstehende Methangas zur Bildung innerer Hohlräume. Dieser Schädigungsprozess läuft sehr viel schneller und auch schon bei Temperaturen unter 300 °C ab, wenn das wasserstoffabgebende Gas unter erhöhtem Druck steht, ein z. B. in der Erdölverarbeitung sehr oft auftretender Beanspruchungsfall. *Druckwasserstoffbeständige* Stähle müssen daher Carbide enthalten, die gegen eine Zersetzung durch Wasserstoff stabil sind. Erfüllt wird diese Forderung von legierten Stählen, die thermodynamisch stabile Sondercarbide wie Cr-, Mo- oder V-Carbide ausscheiden.

Bei den in einem Stahlgefüge vorhandenen **nichtmetallischen Einschlüssen** oder *Schlacken* handelt es sich in erster Linie um die nicht mehr zur Abscheidung aus der Schmelze gelangten *Desoxidations-* und *Entschwefelungsprodukte* des Siliciums, Mangans und Aluminiums. Es sind also oxidische (SiO₂, MnO, Al₂O₃), sulfidische (MnS) und silicatische (MO · SiO₂, MO = Metalloxid) Verbindungen. Außerdem können solche Einschlüsse auch aus der metallurgischen Schlacke stammen und beim Rühren oder Abgießen in die Schmelze gelangt sein. Eine weitere Quelle stellt die feuerfeste Ausmauerung der Öfen, Tiegel, Pfannen, Kokillen dar, sie kann Partikel durch Lösung oder mechanischen Abrieb an die Schmelze abgeben.

Der Einfluss solcher in der Schmelze unlöslicher Einschlüsse auf die Stahleigenschaften hängt von deren Art und Menge, insbesondere aber auch von ihrer Teilchengröße, -form und -anordnung ab. So kann das harte Al₂O₃ (Tonerde) in größerer Menge einen erheblichen Werkzeugverschleiß bei der zerspanenden Weiterverarbeitung nach sich ziehen. Im Fall stark gerichteter Warmverformung ordnen sich die Einschlüsse, allen voran das plastische Mn-Sulfid, zeilig an. Dieses *Zeilengefüge* wird häufig auch als *Faser* (*Walz-*, *Schmiedefaser*) bezeichnet. Die zeilige Anordnung wirkt sich hinsichtlich Festigkeit und Zähigkeit in Zeilen- bzw. Verformungsrichtung kaum, quer und vor allem senkrecht dazu jedoch je nach Ausprägung mindernd bis katastrophal aus. *Größere Einschlüsse* können bei dynamischer Beanspruchung besonders in hochfesten Gefügen zur Rissbildung führen. Schließlich wird die *Polierbarkeit* eines Stahles, die beispielsweise bei der Herstellung bestimmter Formwerkzeuge wichtig ist, entscheidend von seinem Gehalt an Einschlüssen bestimmt. Es ist einsichtig, dass solche Einschlüsse je nach Menge und Größe die Qualität einer polierten Oberfläche beeinträchtigen würden.

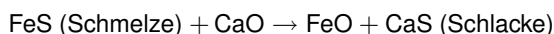
Die für nichtmetallische Einschlüsse getroffenen Aussagen gelten weitgehend auch für „echte Gefügeeinschlüsse“, also z. B. carbidische Partikel. Dennoch besteht ein entscheidender Unterschied. Die Carbidteilchen sind in der Regel im austenitischen Matrixgefüge und dann auch bei der Warmverformung gelöst, werden folglich auch nicht zu Zeilen gestreckt. Vielmehr werden sie meist durch Wärmebehandlung in eine für die angestrebten Eigenschaften günstige Form und Verteilung gebracht.

Zur sicheren Desoxidation und Entschwefelung werden Silicium, Mangan und Aluminium in ausreichender, d. h. überschüssiger Menge zugesetzt. Das α -Gitter des Eisens besitzt für alle drei Elemente eine hohe Aufnahmekapazität, die jeweilige Überschussmenge wird daher in der Ferritphase gelöst. Da es sich aber fast immer um relativ geringe Mengen handelt, üben diese Elemente auf die mechanischen Eigenschaften der Stähle keinen entscheidenden Einfluss aus. Ein Überschreiten der üblichen bzw. zulässigen Gehalte an Silicium, Mangan und Aluminium würde wegen der dann erhöhten Einhärbarkeit bei Stählen mit an der oberen Grenze liegendem Kohlenstoffgehalt wohl zuerst zu Lasten ihrer Schweißbarkeit gehen. Abgesehen hiervon ist aber ein bestimmter Mn-Anteil im Ferrit durchaus erwünscht, weil er neben einer gewissen Verfestigung auch eine feinere Gefügeausbildung mit verbesserten Zähigkeitseigenschaften zur Folge hat.

1.2.2.2 Konverterverfahren

Im Konverter sollen die im Roheisen enthaltenen Begleitelemente, insbesondere Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Mangan und Schwefel, die sich zum Teil auf die mechanischen Eigenschaften von Stahl – wie soeben näher ausgeführt – negativ auswirken, entfernt bzw. in ihrem Gehalt auf ein vertretbares Maß reduziert werden. Dies ist mit Ausnahme des Schwefels durch selektive Oxidation möglich, da sowohl Kohlenstoff als auch Silicium, Phosphor und Mangan eine größere Affinität zum Sauerstoff besitzen als das Eisen. Wird der selektive Oxidationsprozess mit reinem Sauerstoff durchgeführt, so liefern die stark exothermen Abläufe der Silicium- und Phosphorverbrennung so viel Wärme, dass sich das Schmelzbad nicht nur von etwa 1 250 °C auf 1 600 °C erwärmt, sondern zur Verhinderung eines weiteren Temperaturanstieges sogar *Schrott*, *Eisenerz* oder *Eisenschwamm* quasi als Kühlmittel zugegeben werden müssen. In der Fähigkeit der O₂-blasenden Konverter, zusätzlich Schrott verarbeiten zu können, liegt ein wesentlicher Vorteil gegenüber den nur mit Luft frischenden, früher üblichen Bessemer- und Thomas-Konvertern.

Zur Bindung der sauren Oxide SiO₂ und P₂O₅ muss der Konverterprozess mit einer *basischen Schlacke* durchgeführt werden. Hierzu wird dem Bad vor allem Kalk CaO zugefügt. Die Kalkbeigabe neutralisiert nicht nur die sauren und amphoteren Oxide, sondern bewirkt – in gewissen Grenzen – gleichzeitig eine *Entschwefelung* der Schmelze, die nach der endothermen Reaktion:



abläuft.

Unter oxidierenden Bedingungen kann nur bis zu einem gewissen Grad entschwefelt werden, da die Löslichkeit von CaS in der Schlacke bei Anwesenheit von FeO relativ gering ist. Eine starke Reduzierung des Schwefelgehaltes der Schmelze würde daher sehr große Schlackenmengen mit hoher Basizität, d. h. hohem CaO-Überschuss erfordern. Damit die Konverterauskleidung nicht von der basischen Schlacke aufgelöst wird, muss sie ebenfalls *basischen* Charakters sein, also aus Magnesit- oder Dolomitsteinen bestehen. Um andererseits ein Herauslösen von MgO aus den Steinen in der Schlacke zu verhindern, enthält die Schlacke einen MgO-Anteil von 5 bis 10 %, der sich auf die Lebensdauer der Konverterauskleidung günstig auswirkt.

Beim Bessemer- und Thomas-Konverter wurde die frischende Luft durch Düsen im Konverterboden von unten eingeblasen, so dass die durch die Schmelze strömende Luft in einen intensiven Kontakt mit der Metallschmelze gelangte. Diese Vorgehensweise konnte beim **Frischen mit reinem Sauerstoff** wegen der dabei auftretenden hohen Temperaturen, denen das Bodenmaterial nicht standgehalten hätte, nicht übernommen werden. Vielmehr musste der Sauerstoff nun durch eine wassergekühlte Lanze aus Kupfer von oben auf das Schmelzbad aufgeblasen werden (Abb. E.1-9).

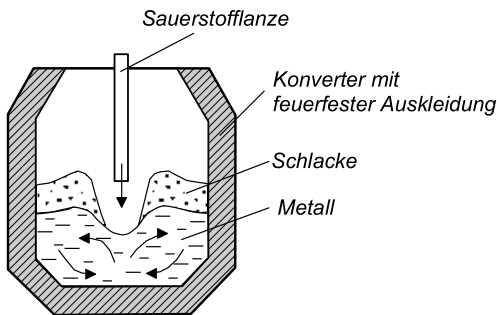


Abb. E.1-9 Frischen von Roheisen (LD-Prozess)

Dabei erzeugt der mit hoher Geschwindigkeit auftreffende O_2 -Strahl in einem begrenzten Volumenbereich eine emulsionsartige Mischung aus Sauerstoff, Roheisen, Kohlenmonoxid und Schlacke, in der ein intensiver Stoffaustausch stattfinden kann. Bei diesem als **LD-Prozess** (LD = Linz/Donawitz) bekanntgewordenen Verfahren erfolgt die Bildung der reaktionsfähigen Schlacke aus stückigem Kalk und oxidiertem Eisen zu langsam, um eine nachhaltige *Entphosphorung* zu erreichen. Somit lassen sich im LD-Prozess nur P-arme Roheisenchargen verarbeiten.

Zur Verschlackung höherer Phosphorgehalte wird feiner Kalkstaub mit dem Sauerstoff in das Bad eingeblasen. In diesem so genannten *LDAC-Prozess* bildet sich in der Reaktionszone sofort die das oxidierte Phosphor aufnehmende Schlacke, so dass die Entphosphorung des Bades parallel mit seiner Entkohlung und dem Abbrand der anderen Begleitelemente verläuft. Nach etwa 15 Minuten Blaszeit wird die phosphorreiche Schlacke abgezogen, und es wird unter Bildung einer neuen Schlacke etwa 5 Minuten nachgeblasen. Mit dieser Zweischlackentechnik lassen sich auch bei P-reichen Roheisensorten Gehalte von weniger als 0,025 % P erzielen.

Zwischen zwei Abstichen vergehen etwa 30 Minuten. Da der Phosphor im LD-Prozess erst nach dem Kohlenstoff verbrennt, ist ein Abfangen der Charge bei einem Kohlenstoffgehalt oberhalb

von 0,1 % nicht möglich. Die Chargen werden daher zum sicheren Abbrand des Phosphors auf C-Gehalte unter 0,1 % gefrischt. Höhere C-Gehalte müssen dann außerhalb des Konverters mittels Rückkohlung eingestellt werden.

Durch eine spezielle Gestaltung der Bodendüsen, wobei diese von einem ringförmigen Kühlkanal umgeben werden, lässt sich auch ein O_2 -Blasen durch den Konverterboden realisieren (Abb. E.1-10). Als Kühlgas dient bei diesem *OBM-Prozess* (OBM = Oxygen Bottom Blown Maxhütte) ein Kohlenwasserstoffgas wie Methan oder Propan. Die Kühlwirkung beruht einerseits auf der endothermen Zersetzung dieser Verbindung in Kohlenstoff und Wasserstoff und andererseits darauf, dass die Oxidationsreaktion zwischen dem einströmenden Sauerstoff und der Schmelze nun nicht unmittelbar am Düseneintritt, sondern in einiger Entfernung von der Düse einsetzt.

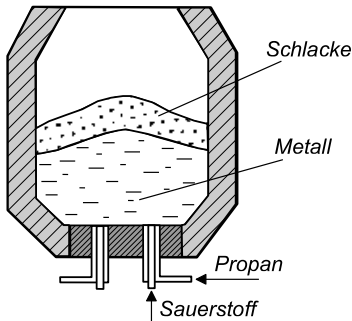


Abb. E.1-10 Bodenblasender OBM-Konverter

Der entscheidende Vorteil des Bodenblasens besteht in der intensiveren Durchmischung des Bades mit der Folge einer größeren Badhomogenität, einer rascheren Schlackenbildung und der Erzielung gleichgewichtsnäherer Phasenzustände. Dies bedeutet nicht nur kürzere Reaktionszeiten, sondern auch eine bessere Oxidationsausbeute insofern, als die Oxidation der Begleitelemente vor dem weitgehenden Ausbrand von Kohlenstoff und Mangan vollendet ist. Damit wird es leichter möglich, eine Charge bei einem vorgegebenen C-Gehalt abzufangen. Diese Vorteile kommen in einer zunehmenden Bevorzugung des OBM- an Stelle des LD-Verfahrens zum Ausdruck. Bei phosphorreicherem Roheisen wird der Kalk entsprechend dem LDAC-Verfahren als Kalkstaub in das Bad geblasen. Mit dem Einbringen des Kühlgases ergeben sich in der Schmelze allerdings höhere Wasserstoffgehalte, die ein Nachblasen mit inertem Spülgas erforderlich machen.

Zu den beiden klassischen Konverterformen (LD und OBM) sind eine Reihe von Verfahrensvarianten entwickelt worden, um bestimmte, vorteilhafte Verfahrensmerkmale zu kombinieren. Beispielsweise geht es beim aufblasenden Konverter vor allem um eine bessere Baddurchmischung, wozu man den Konverter mit zusätzlichen Spülgasanschlüssen im Boden ausstattet. Als Folge der intensiveren Baddurchmischung stellen sich wiederum gleichgewichtsnähere Reaktionszustände ein, und der damit verbundene bessere Stoff- und Energieumsatz ermöglicht auch einen höheren Schrotteinsatz. Im Fall des bodenblasenden Konverters versucht man, durch zusätzliche Lanzen oder seitliche Düsen eine bessere Energienutzung zu erreichen und auf diese Weise die verarbeitbare *Schrottmenge* zu erhöhen.

1.2.2.3 Elektrostahlverfahren

Als Schmelzofen dient meist ein Dreiphasen-Wechselstrom-Lichtbogenofen (Abb. E.1-11). Er wird überwiegend mit *Stahlschrott* beschickt, kann aber auch mit Eisenschwamm oder einer Mischung von Roheisen (max. 40 %), Schrott und Erz betrieben werden.

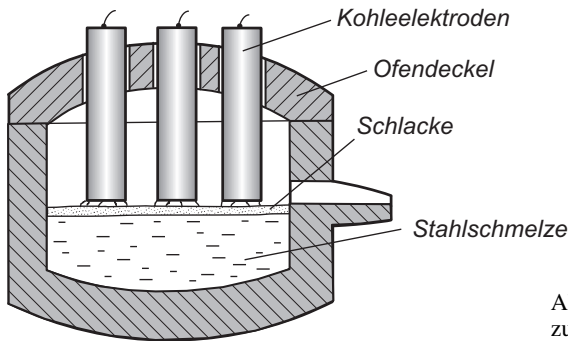
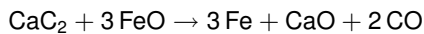


Abb. E.1-11 Lichtbogenofen
zum Einschmelzen von Stahl

Im klassischen Elektroofen-Prozess wird die gesamte metallurgische Arbeit vom Schrotteinschmelzen bis hin zur raffinierten gießfertigen Schmelze in diesem Ofen geleistet. Der Gesamtprozess erfolgt dann in drei Verfahrensschritten. Er beginnt mit dem Einschmelzen des Einsatzes, dem sich zumeist eine oxidierende und dann eine zweite reduzierende Reaktionsperiode mit jeweils basischer Schlacke anschließen. Im oxidierenden Abschnitt werden die oxidierbaren Stahlbegleiter Silicium, Phosphor, Kohlenstoff und Mangan mit einer kalkreichen Schlacke entfernt, wobei als Oxidationsmedium eingeblasener Sauerstoff oder Eisenerz fungieren.

Dann erfolgt ein Schlackenwechsel. Nach Abzug der phosphorreichen Erstschlacke wird mit Kalk, Flussspat, Kohlenstoff und Ca-Carbid CaC_2 eine basische und gleichzeitig reduzierende Schlacke aufgebaut. Die Wirkung von CaC_2 ist dabei besonders vorteilhaft, weil neben entschwefelndem Kalzium auch reduzierender Kohlenstoff eingebracht wird:



Die reduzierenden Bedingungen, zu denen auch der Abbrand der Kohlenstoffelektroden im Lichtbogen beiträgt, erweisen sich in zweierlei Hinsicht als Vorteil. Sie ermöglichen erstens eine weitgehende Entschwefelung mittels Kalk und zweitens die Zugabe oxidierbarer Legierungselemente.

Die besonderen Vorteile des **Elektroofens** liegen also

- in seiner Anpassungsfähigkeit an recht unterschiedliche Einsatzstoffe wie Schrott, Roheisen und Gusseisen,
- in seiner guten Temperaturregelbarkeit, mit der exotherme Reaktionen (Oxidation) durch niedrige Temperaturen und endotherme Reaktionen (Carbidbildung, Entschwefelung) durch erhöhte Temperaturen besonders gefördert werden können,
- in dem Umstand, dass durch einen oxidierenden und einen reduzierenden Reaktionsabschnitt hochwertige, d. h. P- und S-arme, unlegierte, niedrig- und hochlegierte Stähle hergestellt werden können.

Abgesehen von der im Vergleich zum Konverter deutlich langsameren Arbeitsweise erweist sich ein erhöhter Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Schmelze als nachteilig. Dies hängt mit der

dissoziierenden Wirkung des Lichtbogens zusammen, wodurch der Anteil in der Schmelze löslicher H- und N-Atome stark erhöht wird. Die reduzierende Atmosphäre stabilisiert den höheren H- und N-Gehalt in der Schmelze noch zusätzlich, während unter oxidierenden Bedingungen von den durch das Bad perlenden CO-Bläschen ein gewisser Spülgas-Effekt ausginge. So ist bei Elektrostahl zum Prozessende hin noch eine entgasende und N-abbindende Behandlung unumgänglich.

Die weitere Entwicklung geht jedoch in eine ganz andere Richtung. So wird nicht etwa eine Verfeinerung der metallurgischen Arbeitsweise im Elektroofen angestrebt, sondern es wird der recht aufwendige metallurgische Reaktionsabschnitt aus dem Elektroofen herausgenommen und in ein anderes, speziell hierfür vorgesehenes Reaktionsgefäß verlegt. Dieses Reaktionsgefäß hat sich aus der einfachen Pfanne, die ursprünglich nur die Funktion eines Transportgefäßes für die Schmelze vom Ofen oder Konverter zu den Gießformen hatte, zu einem wichtigen metallurgischen Werkzeug entwickelt, in dem je nach Ausstattung bis hin zum Pfannenofen grundsätzlich alle metallurgischen Arbeitsschritte wie Heizen, Frischen, Schlackemachen, Desoxidieren, Spülen, Entgasen und Legieren möglich sind. Bei dieser metallurgischen Arbeit handelt es sich um die bereits erwähnte *Pfannenmetallurgie*. Mit der Integration der Pfannenmetallurgie in den Stahlherstellprozess erhält der Elektroofen mehr die Bedeutung eines leistungsstarken Einschmelzaggregates.

1.2.2.4 Nachbehandlungsverfahren

Zu den Nachbehandlungsverfahren gehören die in der Pfanne noch durchzuführenden metallurgischen Behandlungen, mit denen die angestrebte Stahlqualität eingestellt wird, sowie weitere Umschmelzbehandlungen, mit denen Stahlstücke großer Abmessungen (große Schmiedestücke) mit hoher Reinheit und Homogenität erzeugt werden können.

Die Anstöße zur Entwicklung der Pfannenmetallurgie kamen im Wesentlichen von zwei Seiten. Einerseits verlangte der Stahlbau zunehmend nach Walzprodukten mit in allen Richtungen, also auch in Quer- und Normalrichtung, möglichst gleich hohen Zähigkeitswerten. Diese Forderung läuft auf niedrige *Schwefelgehalte* und hinsichtlich der verbleibenden Sulfideinschlüsse auf unschädliche Formen der Sulfidteilchen hinaus. Auf der anderen Seite setzte die allgemeine Einführung des Stranggießens generell beruhigte sowie reinere, homogenere und genauer temperierte Schmelzen voraus als der bis dahin übliche Blockguss. Reinere, d. h., zu einschlussärmeren Gefügen führende Schmelzen waren u. a. deshalb erforderlich, weil stranggegossener Stahl bei seiner Verarbeitung zu Halbzeug eine wesentlich geringere Verformung erfährt als in Kokillen gegossener Stahl und von daher seine nichtmetallischen Einschlüsse weniger zerkleinert und verteilt werden. Damit hat die *Pfannenmetallurgie* eine weitgehende *Raffination* (Desoxidation, Entschwefelung, Entgasung) sowie die thermische und chemische Homogenisierung der Schmelze zum Ziel. In Abb. E.1-12 ist eine derartige Pfanne schematisch dargestellt.

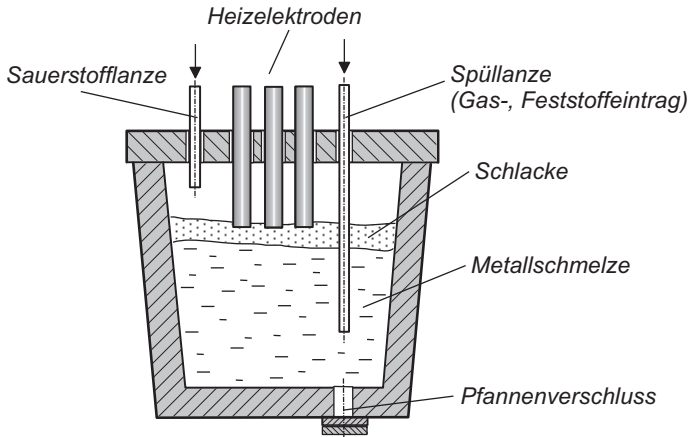


Abb. E.1-12 Metallurgisch arbeitende Pfanne (nach Lit. E.1)

Als *Desoxidationsmittel* eignen sich sauerstoffaffine Elemente, die in der Stahlschmelze selbst löslich sind, jedoch Oxide bilden, die in der Schmelze unlöslich sind. In Betracht kommen hauptsächlich Silicium, Aluminium, außerdem Mangan, meist werden sie kombiniert angewendet, z. B. Si/Al, Mn/Al oder Mn/Si. Das Desoxidationsmittel wird bereits beim Abstich der Schmelze in die Pfanne in den Gießstrahl eingebracht, wodurch eine rasche und gleichmäßige Verteilung erreicht wird. Es bindet den gesamten in der Schmelze gelösten, meist vom Frischprozess im Konverter herrührenden Sauerstoff ab. Die leichten und in der Schmelze unlöslichen Desoxidationsprodukte steigen auf und sammeln sich in der Schlacke. Die Dosierung des Desoxidationsmittels erfolgt mit einem gewissen Überschuss, um einer späteren Nachoxidation beim Gießen vorzubeugen.

Mit der Desoxidation wird die Stahlschmelze *beruhigt*. Ohne Beruhigung würde es bei der Erstarrung der Schmelze aufgrund ihrer abnehmenden Sauerstofflöslichkeit durch CO-Bildung zu einer intensiven Kochreaktion kommen, und eine Weiterverarbeitung im Strangguss wäre unmöglich. Dennoch hat eine unberuhigte Erstarrung im Block gewisse Vorteile, besonders wenn der Block zu Feinblech ausgewalzt werden soll, so dass früher ein großer Teil des erzeugten Stahles mit Absicht unberuhigt vergossen wurde.

Mit der Einführung des Stranggießens ist die Bedeutung des unberuhigten Stahles in gleichem Maße zurückgegangen wie die des Blockgießens. Zur Entschwefelung der Schmelze werden entweder pulverisierte Ca-Verbindungen eingeblasen oder eine hochbasische Schlacke aufgebaut. Zusätzlich werden schwefelaffine Metalle eingebracht, die den restlichen Schwefel zu unschädlichen (Mangan) oder zu harten und nicht streckbaren Sulfiden (Titan, Zirkonium, Cer) abbinden. Eine wichtige Voraussetzung für diese Entschwefelung ist eine sorgsame Desoxidation, da die schwefelaffinen

Zusätze gleichzeitig auch sauerstoffaffin sind und sonst statt zur Entschwefelung für eine Desoxidation verbraucht würden.

Eine *Vakuumbehandlung* der Schmelze dient im Wesentlichen zur Entfernung von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, wobei letzterer als CO entweicht, also auch mit einer Entkohlung verbunden ist. Die Behandlung kann als so genannte *Gießstrahl-, Pfannen- oder Teilmengenentgasung* durchgeführt werden (Abb. E.1-13). Beim Teilmengenverfahren taucht ein Vakuumgefäß mit einem Rohr in die Pfanne und saugt einen Teil der zu entgasenden Schmelze ein und entgas sie.

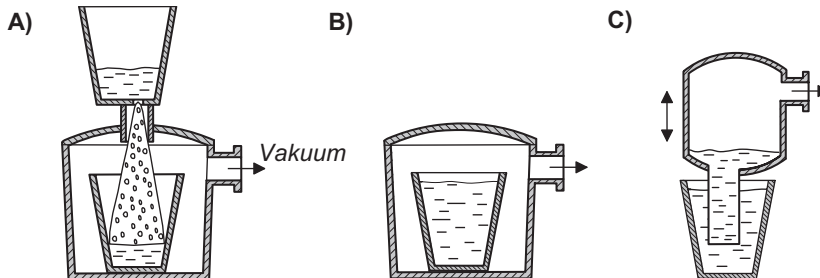


Abb. E.1-13 Entgasen von Stahlschmelzen durch Vakuumbehandlungen
A) Gießstrahlentgasen, B) Pfannenentgasen, C) Teilmengenentgasen

Beim Anheben des Gefäßes fließt diese Teilmenge in die Pfanne zurück, um beim erneuten Absenken eine weitere Teilmenge anzusaugen und zu entgasen. Mehrmaliges Heben und Senken des Vakuumgefäßes führt zu einer recht guten Entgasung der Schmelze. Die Gießstrahlmethode ist besonders wirksam, aber auch aufwendig, dagegen lässt sich das Teilmengenverfahren leichter in einen kontinuierlichen Betriebsablauf integrieren. Hervorzuheben ist, dass bei einer Desoxidation mittels Vakuum keine Desoxidationsprodukte anfallen. Weiterhin bietet die Vakuumbehandlung die Möglichkeit, oxidationsempfindliche Legierungsmittel wie z. B. Titan in die Schmelze einzubringen.

Als ein ebenfalls recht wichtiges Hilfsmittel der Pfannenmetallurgie erweist sich das Spülen der Schmelze mit Inertgas entweder durch eine Bodendüse oder einen porösen Bodenstein. Damit lassen sich vielfältige Homogenisierungs- und Reinigungseffekte erzielen. So unterstützt man mit dem Bodenspülen die schnellere Auflösung und gleichmäßigere Verteilung von Reaktionsstoffen und Legierungsmitteln. Reinigungseffekte ergeben sich dadurch, dass suspendierte Desoxidationsprodukte vom Spülgas zum Aufschwimmen gebracht werden.

Durch Inertgasspülen lässt sich generell eine gewisse Entgasung der Schmelze erreichen. Da in den Inertgasbläschen der Partialdruck für das auszutreibende Gas anfangs null ist, folgt das in der Schmelze gelöste Gas dem bestehenden Konzentrationsgefälle und reichert sich durch Diffusion in den aufsteigenden Inertgasblasen an.

Große Schmiedestücke (Wellen von Turbinen, Schiffsmotoren, Generatoren usw.) mit hohen Anforderungen hinsichtlich Reinheit und Homogenität bedürfen vor der Umformung noch eines weiteren Umschmelzens in einer entgasenden (Vakuum-) oder speziell reinigenden (Elektroschlacke-Umschmelzen) Umgebung. Das Umschmelzen erfolgt auf elektrischem Wege. Der durch Gießen oder Verformen in eine geeignete Form gebrachte Stahl dient dabei als so genannte selbstverzehrende Elektrode, die in der raffinierenden Umgebung abschmilzt, in eine wassergekühlte Kupferkokille tropft und dort ähnlich wie beim Stranggießen erstarrt. Dieser Erstarrungsablauf führt auch zu einem feinkörnigeren und weniger geseigten Erstarrungsgefüge.

Beim *Vakuumschmelzen* schmilzt die Elektrode in einem Lichtbogen ab (Abb. E.1-14, A). Der Lichtbogen besteht beim Vakuumschmelzen vor allem aus ionisiertem Metall Dampf. Bedingt durch den tropfenförmigen Metallübergang findet eine intensive Entgasung der Charge statt, die sich in niedrigen Gehalten an Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auswirkt. Gegenüber der üblichen Abbindung entstehen bei einer Vakuumentgasung außerdem keine einschlussbildenden Partikel. Die Legierungszusammensetzung ändert sich beim Umschmelzen kaum, wenn von der Verdampfung verschiedener Begleitelemente wie Blei, Arsen, Zinn u. a. abgesehen wird. Das bedeutet allerdings auch weitgehend unveränderte P- und S-Gehalte.

Beim *Elektroschlackeschmelzen* (ESU) schmilzt der zu reinigende Stahl in einem flüssigen Schlackebad ab, das durch Widerstandserwärmung auf hoher Temperatur gehalten wird (Abb. E.1-14, B). Während des Durchganges der Metalltropfen ereignen sich in dem Schlackebad die gewünschten metallurgischen Reaktionen. Die Schlacke enthält als wesentliche Komponenten CaO zum Entschwefeln, CaF₂ als Flussmittel und Al₂O₃ zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes der Schlacke.

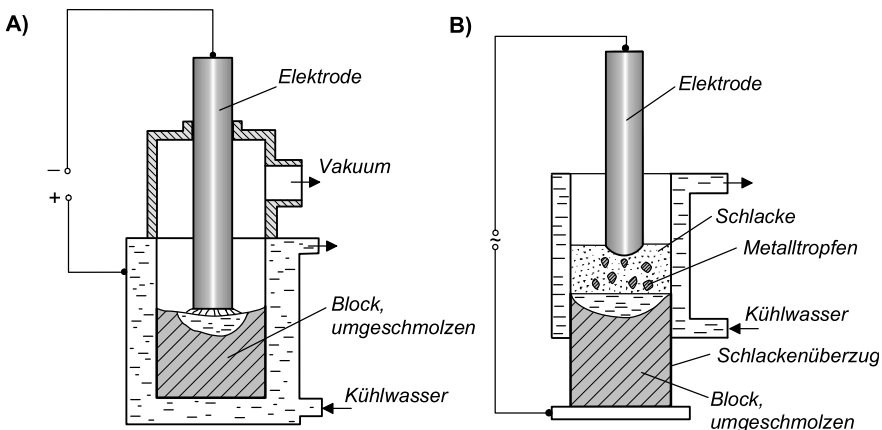


Abb. E.1-14 Raffination von Stahl durch Umschmelzen

A) Vakuumschmelzen, B) Elektroschlackeschmelzen (ESU)

Ein hoher Widerstand ist zur Erreichung hoher Temperaturen und damit hoher Abschmelzleistungen nötig. Als entscheidender Vorzug einer solchen ESU-Behandlung ist eine beträchtliche Verminderung des Schwefelgehaltes sowie eine deutliche Reduzierung der Gehalte an Sauerstoff, bedingt auch an Stickstoff und Wasserstoff hervorzuheben.

Beide Umschmelzbehandlungen führen zu verbesserten mechanischen Eigenschaften, speziell zu besseren Verformungs-, Zähigkeits- und Dauerfestigkeitswerten. Das Vakuumumschmelzen empfiehlt sich eher, wenn besonders niedrige Wasserstoffgehalte gefordert sind, während der Hauptvorteil des Elektroschlackeumschmelzens in der Erzielung besonders niedriger Schwefelgehalte liegt.

Abb. E.1-15 zeigt in einer schematischen Übersicht die verschiedenen Verfahrensschritte der Eisen- und Stahlerzeugung auf.

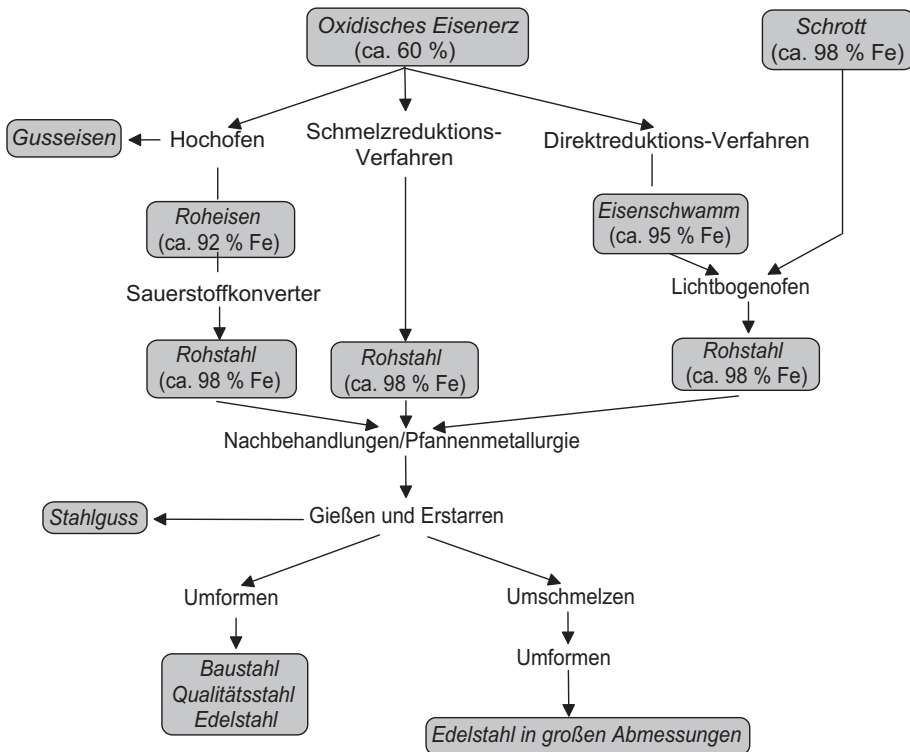


Abb. E.1-15 Verfahrensschritte zur Herstellung von Eisen und Stahl

1.3 Aluminium

Die Aluminiumherstellung beginnt mit der Erzeugung reinen Aluminiumoxids Al_2O_3 (mind. 99,5 %) aus *Bauxit* nach dem Bayerverfahren. *Bauxit* stellt, abgesehen von Verunreinigungen, ein Gemisch verschiedener Aluminiumoxidhydrate dar mit einem über 50 % liegenden Anteil an Al_2O_3 . Mittels Drucklaugung werden die Al-Verbindungen des *Bauxits* in heißer Natronlauge NaOH als Natriumaluminat ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) in Lösung gebracht. Unlösliche Oxide, besonders Fe_2O_3 setzen sich als so genannter *Rotschlamm* ab. Aus der abgetrennten Aluminatlauge kann durch Abkühlen und Verdünnen reines Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt werden. Mit dem Einbringen feinsten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen, die als Fremdkeime wirken, kann der sehr langsam verlaufende Fällungsvorgang beschleunigt werden. Das abfiltrierte $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird bei etwa $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ zu Al_2O_3 calciniert (vgl. E 3.1.1.2). Die Reduktion des Al_2O_3 erfolgt auf elektrolytischem Wege, wozu etwa 10 % feinen Al_2O_3 -Pulvers in einem überwiegend aus *Kryolith* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ bestehenden und bei $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ schmelzflüssigen Elektrolyten gelöst werden. Als Material sowohl für die Kathode als auch für die Anoden dient Kohlenstoff. Die mit einer Spannung von 6 V arbeitende Elektrolysezelle liefert an der Kathode Reinaluminium (99,0 bis 99,9 %) und an den Anoden Sauerstoff. Diese Sauerstoffentwicklung an den Anoden bewirkt in der Nähe der Elektroden eine gute Durchmischung des Bades und fördert damit die Abscheidegeschwindigkeit, sie führt aber gleichzeitig zu einem höheren Anodenabbrand durch CO - bzw. CO_2 -Entwicklung.

Abbildung E.1-16 gibt eine Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung in schematischer Weise wieder. Das an der Kathode abscheidende flüssige Aluminium sammelt sich wegen seiner höheren Dichte am Boden der als Wanne ausgebildeten Kathode. Darüber schwimmt der leichtere Elektrolyt, in den die C-Anoden tauchen. Das Bad wird zur Atmosphäre hin von einer erstarrten Elektrolytkruste abgedeckt und somit gegen die Atmosphäre und gegen zu hohe Wärmeverluste geschützt. Zur Beschickung des Bades mit Al_2O_3 und mit der sich nur wenig verbrauchenden Elektrolytsubstanz muss die Kruste an einzelnen Stellen durchstoßen werden.

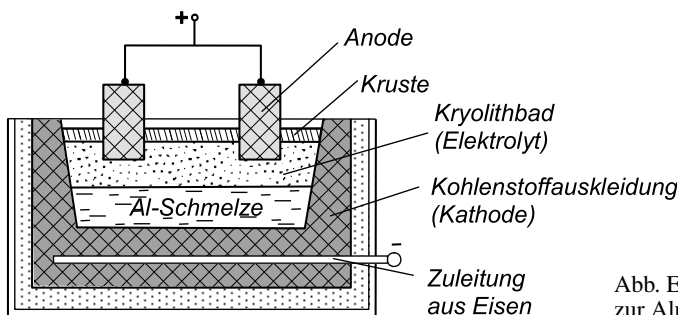


Abb. E.1-16 Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung

Das Reinaluminium wird von Zeit zu Zeit mit einem Rüssel ebenfalls durch die Kruste hindurch abgesaugt.

Die *Raffination von Reinaluminium* erfolgt ebenfalls durch Elektrolyse, da andere Methoden wie Destillation oder selektive Oxidation aufgrund der hohen Verdampfungstemperatur bzw. der hohen Oxidationsneigung von Aluminium nicht realisierbar sind. Mit Hilfe der so genannten *Dreischichten-Schmelzelektrolyse* kann ein Reinstaluminium mit Reinheitsgraden von 99,995 bis 99,999 % hergestellt werden. Das Elektrolysebad besteht aus drei verschiedenen Schmelzen, deren Dichten so aufeinander abgestimmt sind, dass sie sich scharf voneinander trennen. Ein solches Elektrolysebad ist in Abb. E.1-17 dargestellt. Auf der aus Kohlenstoff gefertigten Anode sammelt sich am Boden der Elektrolysewanne das flüssige Anodenmetall, das zur Erreichung einer Dichte von $2,9 \text{ g/cm}^3$ aus einer Al-Legierung mit 30 % Kupfer besteht. Auf dem Anodenmetall befindet sich der Elektrolyt, der aus verschiedenen Fluoriden (NaF , AlF_3 , CaF_2 , BaF_2) so zusammengesetzt ist, dass er bei Prozesstemperatur (ca. $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$) eine Dichte von $\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

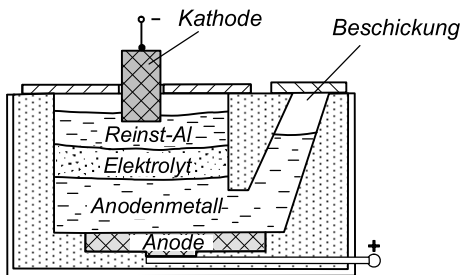


Abb. E.1-17 Dreischichtenelektrolyse zur Herstellung von Reinstaluminium

Darüber sammelt sich das kathodisch abgeschiedene Reinstaluminium mit einer Dichte von $\rho = 2,3 \text{ g/cm}^3$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$). Das zu raffinierende Aluminium und der zu ergänzende Elektrolyt werden dem Bad seitlich über das Anodenmetall zugeführt. Da bereits die normale Schmelzflusselektrolyse ein für die meisten Anwendungen ausreichend reines Aluminium liefert, wird nur ein geringer Anteil der Aluminiumproduktion nach der Dreischichtenelektrolyse weiterraffiniert.

1.4 Kupfer

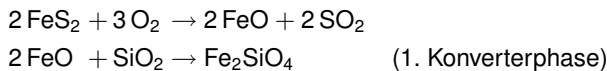
Das für die Kupferherstellung wichtigste Mineral ist der *Kupferkies* CuFeS_2 . Die sulfidischen Cu-Erze, auf die über 80 % der Kupfererzeugung zurückgeht, werden fast ausschließlich pyrometallurgisch verhüttet. Dagegen erfahren die restlichen oxidischen Kupfererze im Allgemeinen eine hydrometallurgische Verarbeitung. Das von den Erzgruben geförderte Roherz hat selten einen Kupfergehalt von mehr als 2 %. Mittels Flotation kann ein beträchtlicher Teil des begleitenden Gesteins und Pyrits (FeS_2) abgetrennt werden, so dass der Kupferanteil des in die Kupferhütte gelangenden Erzkonzentrats bei ca. 25 % liegt. Für das Erschmelzen von Kupferstein wird ein

bestimmter Schwefelgehalt eingestellt. Schwefelreiche Erze erfahren daher eine Teilröstung, wobei etwa die Hälfte des Eisensulfidanteils zu Eisenoxid und gasförmigem Schwefeldioxid oxidiert:

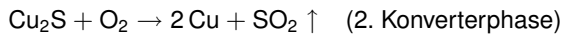


Danach wird das Erz unter Verschlacken der Gangart und des beim Rösten gebildeten Eisenoxids zu Kupferstein geschmolzen. Für die Schlackenbildung wird der Schmelzcharge vor allem SiO_2 zugeschlagen. Die Schlacke muss so zusammengesetzt sein, dass sie eine möglichst geringe Cu-Löslichkeit besitzt, da Cu-haltige Schlacken zur Vermeidung hoher Cu-Verluste aufgearbeitet werden müssen. Als Produkte des Schmelzens ergeben sich also eine sulfidische Schmelzphase „Kupferstein“, im Wesentlichen aus Cu- und Fe-Sulfid bestehend, und eine oxidische Schmelzphase „Schlacke“, in der das Begleitgestein und Fe-Oxid gelöst sind.

Nach Abtrennung der Schlacke gelangt der Kupferstein in einen *Blaskonverter* (Abb. E.1-17). Im Konverter wird die Steinschmelze durch seitlich eingeblasenen Sauerstoff oxidiert. Der Oxidationsprozess besteht aus zwei Abschnitten. Im ersten Teil wird das Eisen vollständig oxidiert und mit Hilfe von SiO_2 verschlackt:



Bevor der Prozess fortgeführt wird, wird die Fe-reiche Schlacke entfernt. Im zweiten Reaktionsschritt wird das nun noch verbliebene Kupfersulfid zu Rohkupfer verblasen:



Die bei beiden Konverterreaktionen anfallende Schlacke enthält genügend Kupfer, so dass sich eine Wiederaufarbeitung lohnt. Oder es wird die Schlacke der zweiten Konverterphase, die allerdings in geringerer Menge anfällt, zur Schlackebildung in der ersten Reaktionsphase mitverwendet.

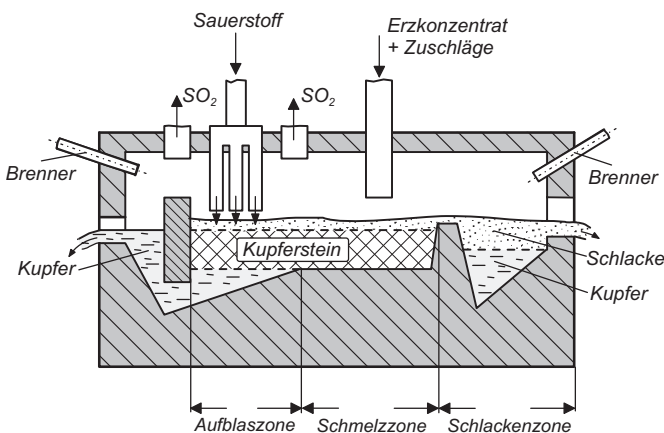


Abb. E.1-18 Blaskonverter zur Herstellung von Rohkupfer

Die zu Ende geblasene Konverterschmelze besteht zu mindestens 98 % aus Kupfer, sie hält abgesehen von anderen Verunreinigungen noch eine bestimmte Restmenge an Sauerstoff und Schwefel in stabiler Lösung. Beim Erstarren nimmt die Löslichkeit für die beiden Elemente deutlich ab. Es scheidet sich SO_2 -Gas aus, das zum größten Teil nicht mehr aus der erstarrenden Schmelze entweichen kann. Der Konverterprozess liefert also ein blasig erstarrendes Kupfer, das so genannte *Blasen-* oder *Blister-Kupfer* (Abb. E.1-18). Neuere Verfahren fassen einzelne Reaktionsschritte wie Rösten, Schmelzen und Verblasen zusammen und ermöglichen unter Umständen einen kontinuierlichen Ablauf in einer einzigen Ofenanlage, die an einem Ende mit angereicherterem Erz und Zuschlägen beschickt wird und am anderen Ende Rohkupfer abgibt.

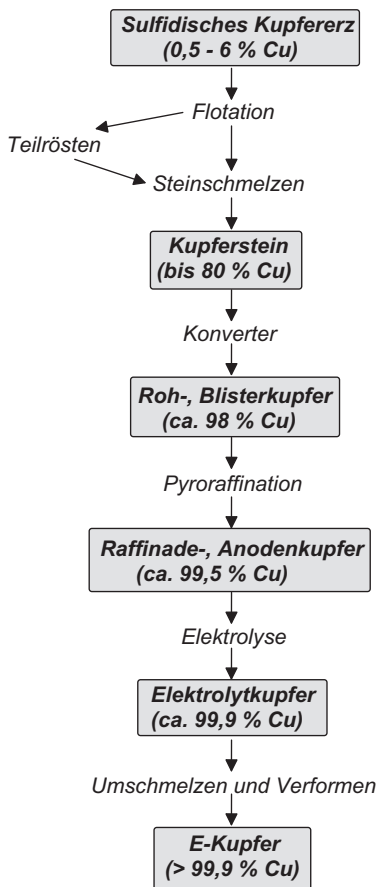


Abb. E.1-19 Verfahrenswege der Kupferherstellung (nach Lit. E.8)

Das vom Konverter produzierte Blasenkupfer erfährt in jedem Fall noch eine pyrometallurgische, meist sogar eine weitere elektrolytische Raffinationsbehandlung.

Die Pyroraffination wird wiederum in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst erfolgt durch Einblasen von Luft eine selektive Oxidation, wobei ein Teil der unerwünschten Begleitelemente wie Zn, Sn, Fe, Pb, As, Sb und vor allem Schwefel oxidiert wird. Die flüchtigen Oxide, namentlich SO_2 , entweichen; die nichtflüchtigen werden mit SiO_2 verschlackt. Mit dieser Prozedur kann der Schwefelgehalt auf unter 0,01 % gesenkt werden. Allerdings ist dieser Raffinationsschritt auch mit einer Sauerstoffanreicherung des Kupfers bis 1 % verbunden, so dass sich noch eine Desoxidationsbehandlung anschließen muss. Zur Desoxidation der Kupferschmelze tauchte man früher stark durchnässte Baumstämme in das Schmelzbad, ein als „*Polen*“ bezeichneter Vorgang. Die bei der Zersetzung des Holzes entstehenden Gase wirkten desoxidierend. Heute wird der Desoxidationsprozess mit Hilfe entsprechend wirksamer Industriegase (gespaltenes Ammoniak, Wassergas, Endogas, vgl. Abschn. F 1.12.1) durchgeführt.

Der überwiegende Teil des pyroraffinierten Kupfers wird zu Anoden gegossen und anschließend einer weiteren, nun elektrolytischen Raffination unterzogen, einerseits, um die Reinheit weiter zu erhöhen, zum anderen auch, um auf diese Weise wertvolle Begleitelemente wie Edelmetalle zu gewinnen. Mit der elektrolytischen Raffination gelingt es, den Reinheitsgrad von ca. 99,5 % auf ca. 99,9 % Cu zu bringen. Durch die Verwendung inhibierender Elektrolytzusätze ist es heute möglich, glatte und von Elektrolyteinschlüssen freie Cu-Abscheidungen zu bekommen, so dass die früher übliche, der Elektrolyse noch nachgeschaltete weitere Pyroelektrolyse entfallen kann.

Die elektrolytisch gewonnenen Cu-Kathoden werden entweder zur Herstellung von Cu-Legierungen verwendet oder in einem Schachtofen unter einer schwach reduzierend wirkenden, schwefelfreien Atmosphäre eingeschmolzen und zu Bändern, Strängen oder Barren vergossen. Dieses E-Kupfer mit einer Reinheit $> 99,98\%$ Cu wird entsprechend der weiteren Verwendung durch Walzen, Pressen oder Ziehen zu Blechen, Stangen, Profilen oder Drähten weiterverarbeitet.

Die einzelnen Verfahrensschritte der Kupferherstellung und -raffination sind ausgehend vom sulfidischen Erz Kupferkies in Abbildung [E.1-19](#) schematisch dargestellt.

1.5 Nickel

Zur Herstellung von Nickel gelangen überwiegend sulfidische Erze zum Einsatz. Das durch magnetische Trennung oder durch Flotation gewonnene Erzkonzentrat enthält neben Nickel zu erheblichen Anteilen noch Kupfer und Eisen jeweils in sulfidischer Form. Die Verhüttung dieses Erzes ist in den ersten Schritten mit der von Kupfererzen identisch. Eine durchgehend gleiche Behandlung ist jedoch aus mehreren Gründen nicht möglich. Erstens ist nicht nur als ein wesentlicher Erzanteil Eisen abzutrennen, sondern auch Kupfer. Zweitens ist die Oxidationsneigung des Nickels größer als die des Kupfers, es besteht daher beim *Konverterblasen* die Gefahr, dass Nickel oxidiert und in die Schlacke übergeht. Drittens liegt der Schmelzpunkt von Nickel beachtlich über dem von Kupfer, die erforderlichen Prozesstemperaturen sind schwerer

zu erreichen und zu halten. Daher existieren eine Reihe von Verfahrensvarianten, die hydrometallurgische und chemische Raffinationsmethoden einschließen.

Die Nickelherstellung beginnt üblicherweise mit einer Vorröstung, wobei der Eisenanteil teilweise oxidiert wird. Das Röstgut wird mit entsprechenden Zuschlägen zu einem Kupfernickelstein und einer Schlacke, die im Wesentlichen die Gangart und Eisenoxid enthält, geschmolzen. Im Konverter wird dieser Rohstein mit Zuschlägen so weit verblasen, dass das restliche Eisensulfid weitgehend oxidiert und verschlackt. Es verbleibt eine homogene Steinschmelze von Kupfer-Nickel-Sulfiden mit einem für dieses Behandlungsstadium üblichen Reinheitsgrad.

Beachtung verdient ein neues Verfahren, bei dem das Konverterblasen mit reinem Sauerstoff erfolgt, wodurch sehr hohe Reaktionstemperaturen erreicht und gehalten werden können. Dies und eine intensive Durchmischung der Reaktionspartner Sauerstoff und Steinschmelze, die durch Rotation des Blaskonverters noch unterstützt wird, gestatten wie beim Konverterblasen von Kupfer die Reduktion des Sulfids zu metallischem Nickel.

Gewöhnlich geht die Nickelgewinnung jedoch von der homogenen sulfidischen Konverterschmelze aus. Zur Separierung in ihre Einzelkomponenten nutzt man den Umstand, dass bei der Erstarrung der Schmelze, bedingt durch eine geringe Löslichkeit im festen Zustand, eine Entmischung in drei feste Phasen, nämlich ein Cu-reiches Sulfid, ein Ni-reiches Sulfid und eine metallische NiCu-Legierung, stattfindet. Um eine möglichst weitgehende Trennung der drei Phasen zu erreichen, wird die Steinschmelze in gut isolierten Kokillen äußerst langsam abgekühlt. Aus dem sehr groben Phasengemisch lässt sich nach mechanischer Zerkleinerung die metallische NiCu-Phase magnetisch abtrennen, die beiden Sulfidphasen werden durch Flotation isoliert. Das Cu-Sulfid gelangt in einen Kupferverhüttungsprozess, die metallische NiCu-Legierung, die auch die begleitenden *Edelmetalle* enthält, wird einer elektrolytischen Raffination zugeführt und das Ni-Sulfid wird meist pyrometallurgisch weiterbehandelt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, Ni-Sulfid zu Anoden zu gießen und bereits als Sulfid elektrolytisch zu raffinieren.

Der weitere pyrometallurgische Weg führt nach Pelletieren und Abrösten zu einem körnigen Ni-Oxid, das mit Hilfe von Kohlenstoff oder entsprechenden Reaktionsgasen zu metallischem Nickel reduziert wird. Zur Raffination bieten sich die *Elektrolyse* und die *Carbonylmethode* an. Bei der Elektrolyse ist zu beachten, dass eine Reihe der Begleitelemente wie Eisen, Cobalt, Arsen und Kupfer ein nur wenig unterschiedliches Abscheidepotenzial besitzen und diese Elemente dem Elektrolyten vor der kathodischen Abscheidung entzogen werden müssen.

Das Carbonylverfahren beginnt bereits beim abgerösteten Ni-Oxid und setzt es bei erhöhten Drücken mit Kohlenmonoxid CO zu gasförmigem Ni-Carbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ um. Da sich bei dieser Reaktion auch andere Metallcarbonyle, insbesondere auch $\text{Fe}(\text{CO})_5$, bilden, werden die gasförmigen Verbindungen durch Kühlen verflüssigt und anschließend durch Destillation getrennt. Das reine Ni-Carbonyl wird bei Atmosphärendruck und erhöhter Temperatur thermisch zersetzt und auf pelletartigen Körnern abgeschieden. Während Elektrolytnickel etwa eine Rein-

heit von 99,5 % besitzt, liegt diese bei Carbonylnickel mit 99,95 % etwa eine Größenordnung höher. Abbildung E.1-20 gibt die verschiedenen metallurgischen Wege zur Nickelherstellung in schematischer Weise wieder.

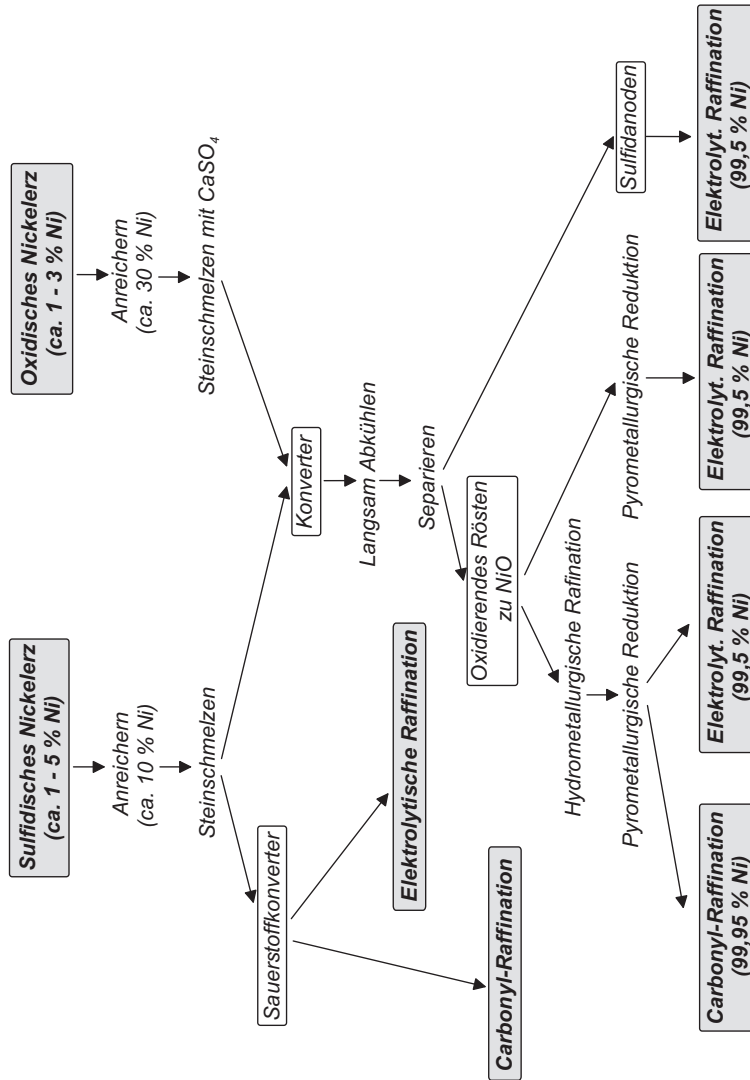
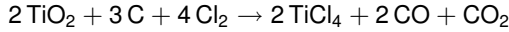


Abb. E.1-20 Verfahrenswege der Nickelherstellung (nach Lit. E.8)

Oxidische Nickelerze werden oftmals mit Gips CaSO_4 zu Sulfiden erschmolzen, um über das Verblasen einer Steinschmelze eine Trennung des begleitenden Eisens vom Nickel herbeizuführen. Diese Trennung ist nämlich bei oxidischem Erz auf pyrometallurgischem Wege nicht möglich. Der weitere Verhüttungsgang entspricht dann dem sulfidischer Erze.

1.6 Titan

Wegen der hohen Sauerstoffaffinität des Titans ist das in Ti-reichen Erzen befindliche Titandioxid TiO_2 eine äußerst stabile Verbindung und muss zur Reduktion erst in eine leichter trennbare Verbindung übergeführt werden. Dies geschieht durch chlorierendes *Rösten* von TiO_2 , das in Anwesenheit von Kohlenstoff bei 800 bis 1 000 °C nach der Gleichung:



abläuft. Das gasförmige Titan-tetrachlorid TiCl_4 wird gereinigt, von den Chloriden der Begleitelemente getrennt und durch Abkühlen verflüssigt. Die Lagerung des 99,98 % reinen TiCl_4 findet zum Schutz gegen die Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Stickstoff unter Inertgas statt.

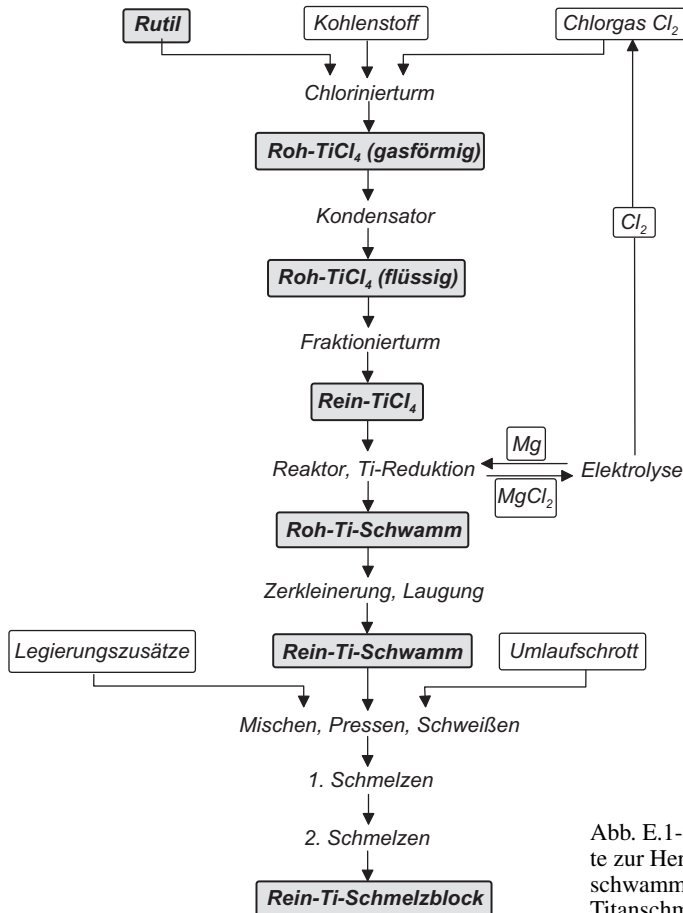
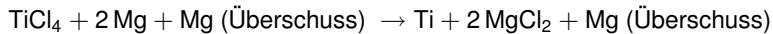


Abb. E.1-21 Verfahrensschritte zur Herstellung von Titanschwamm (Kroll-Prozess) und Titanschmelzblöcken

Die Reduktion von TiCl_4 zu metallischem Titan ist mit ebenfalls reaktiven Metallen wie Magnesium oder Natrium möglich. Hierzu wird flüssiges TiCl_4 unter Inertgas in einen sorgsam präparierten, anschließend verschweißten Behälter in flüssiges Magnesium oder Natrium eingeleitet und im Temperaturbereich von 700 bis 900 °C entsprechend

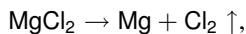


zu Titan reduziert. Diese als *Kroll-Prozess* bezeichnete Reaktion wird mit einem etwa 20%-igen Mg-Überschuss gefahren, um gegen Ende des Prozesses eine Reaktion zwischen TiCl_4 und Titan zu TiCl_3 und TiCl_2 zu verhindern.

Nach mehrstündiger Reaktionsdauer und nachfolgender Abkühlung wird das erstarrte Gemisch aus Titan, Magnesiumchlorid und Überschuss-Magnesium aus dem Reaktionsgefäß mechanisch herausgearbeitet und aus den dabei gewonnenen Brocken Magnesium und Magnesiumchlorid mit verdünnter Salzsäure herausgelaut oder durch Destillation abgetrennt. Es bleibt ein *Titanschwamm* von etwa 99 % Reinheit zurück. Die einzelnen Titanschwammstücke werden zu kompakteren Briketts gepresst, diese werden zu größeren Elektroden verschweißt und in einem Lichtbogenofen meist unter Vakuum, zumindest unter Schutzgas zu Titan technischer Reinheit umgeschmolzen (Abb. E.1-21). Das Schmelzen im Vakuum hat u. a. den Vorteil, zu einem niedrigeren Wasserstoffgehalt zu führen.

1.7 Magnesium

Magnesium wird zum überwiegenden Teil auf elektrolytischem Weg gewonnen. Allerdings lässt es sich – wie auch schon Aluminium – als unedles, hochreaktives Metall nicht durch Elektrolyse aus einer wässrigen Lösung herstellen (vgl. E 1.1.2.3), sondern durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Magnesiumchlorid nach



wobei der MgCl_2 -Schmelze zur Verbesserung der Elektrolyteigenschaften (Schmelzpunkt, Dichte, Leitfähigkeit u. a. m.) verschiedene Alkalichloride zugesetzt werden. Das benötigte MgCl_2 wird aus unterschiedlichen in der Natur vorkommenden Mg-Verbindungen, unter anderem auch aus den im Seewasser enthaltenen Mg-Salzen gewonnen. In einer anderen pyrometallurgischen Erzeugungsrouten wird Mg-Oxid (MgO) bei 1200 bis 1500 °C mit Silicium zu metallischem Magnesium reduziert. Das MgO entsteht z. B. beim Calzinieren des Doppelcarbonates Dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$.

Das auf diesen beiden Wegen hergestellte Rohmagnesium wird dann je nach Bedarf verschiedenen pyrometallurgischen Raffinationsbehandlungen bis hin zur Vakuumdestillation unterzogen.

2 Herstellung von Kunststoffen

2.1 Technische Durchführung von Polyreaktionen

Bei der Herstellung von Kunststoffen werden bestimmte niedermolekulare Substanzen (*Monomere*) mit Hilfe einer chemischen Reaktion zu hochmolekularen Verbindungen (*Polymere*) in Form **kettenförmiger Makromoleküle** oder **räumlicher Netzwerke** aufgebaut. Für derartige *Polyreaktionen* sind nur solche organischen Substanzen geeignet, die in ihren Molekülen über mindestens zwei reaktionssensible Stellen verfügen. Diese Stellen werden als *funktionelle Gruppen* bezeichnet.

Monomere mit zwei funktionellen Gruppen oder mit einer Gruppe zweifacher Funktionalität heißen *bifunktionell*. Bifunktionelle Monomere führen zu kettenförmigen Molekülen mit thermoplastischem Verhalten, tri- und multifunktionelle Monomere zu räumlichen Netzwerken mit je nach Vernetzungsgrad gummielastischem oder duroplastischem Verhalten. Als bedeutsame Beispiele für funktionelle Gruppen seien

- Doppelbindungen, insbesondere C-Doppelbindungen,
- die OH-Gruppen in Alkoholen,
- die COOH-Gruppen in Carbonsäuren,
- die NH₂-Gruppen in Aminen sowie
- die NCO-Gruppen in Cyanaten

genannt. Bifunktionelle Monomere sind demnach Alkene, Vinylverbindungen, Diole, Dicarbonsäuren, Diamine und Diisocyanate. Die Reaktivität der Alkene nimmt mit zunehmender Molekülgröße rasch ab, so dass die Alkene oberhalb des Butens für die Herstellung makromolekularer Werkstoffe nicht mehr in Betracht kommen.

Die Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen kann mitunter allein durch Zuführung thermischer oder elektromagnetischer Energie (Wärme, Licht, UV-, γ -Strahlen) erreicht werden, meist verwendet man hierzu jedoch *initiiierend* oder *katalytisch wirkende Zusätze*. Da sich bei manchen Systemen bereits Spuren von Begleitsubstanzen wie O₂ oder H₂O äußerst störend auf den Verlauf der Polyreaktion auswirken, wird sie dann im Hochvakuum oder unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Auf eine hohe Reinheit der Ausgangsstoffe ist generell zu achten, weil eine spätere Reinigung der polymeren Substanz sehr aufwendig ist. Verbliebene Monomer-Reste müssen meist durch Abdampfen entfernt werden. Bei jeder Art von Polyreaktion erhöht sich durch das Zustandekommen von Primärbindungen die atomare Packungsdichte, so dass hierbei jeweils beachtliche Volumenverminderungen eintreten.

Abhängig von der Art des Monomeren, den Möglichkeiten einer Reaktionssteuerung, den Anforderungen an das Reaktionsprodukt und wirtschaftlichen Gesichtspunkten kann die Polyreaktion in unterschiedlicher Weise durchgeführt werden. Wird ausschließlich das reine, unverdünnte Monomere, das allenfalls noch den geeigneten Initiator oder Katalysator enthält, zur Reaktion gebracht, so spricht man von einer

„*Polyreaktion in Substanz*“. Die Vorteile dieser Verfahrensweise bestehen vor allem in außerordentlich reinen und gleichmäßigen Reaktionsprodukten. Von Nachteil sind vielfach die relativ hohen Reaktionstemperaturen, die für ein Flüssighalten der zunehmend viskoser werdenden Masse erforderlich sind. Außerdem kann der Prozess bei stark exothermen Reaktionen aufgrund der schlechten Wärmeabführung einen unkontrollierten Verlauf nehmen und entsprechend unzureichende Ergebnisse liefern.

Daher wird das Monomere bei solchen Reaktionsabläufen oder bei thermisch empfindlichen Reaktionskomponenten stark verdünnt und in gelöster oder dispergierter Form zur Reaktion gebracht. Wäßrigen Dispersionen kommt hierbei eine große Bedeutung zu. Das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel nimmt einerseits die Reaktionswärme auf – erlaubt also einen nahezu isothermen Reaktionsverlauf – und hält andererseits das reagierende System in einem beweglichen Zustand. „*Polyreaktionen in Lösung*“ werden i. Allg. nur dann vorgenommen, wenn das Polymere später beispielsweise als Beschichtungsmaterial oder als Klebstoff auch in gelöster Form zur Anwendung kommt, es sei denn, das Polymere ist im Lösungsmittel nicht löslich und fällt bei der Reaktion als feste Substanz aus.

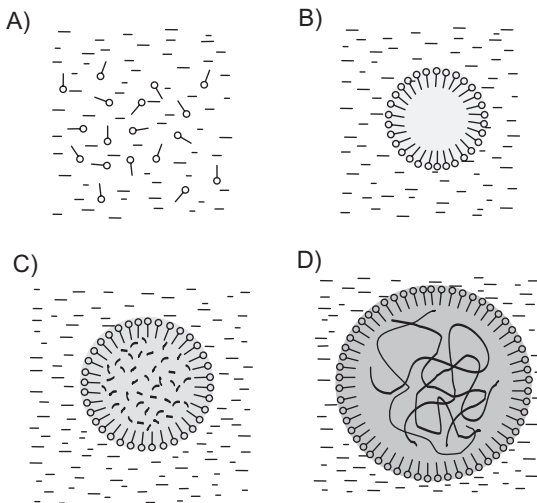


Abb. E.2-1 Polyreaktion in Emulsion (nach Lit. E.13)

A) Einzelne Emulgatormoleküle, B) Emulgatormoleküle in Mizellenanordnung, C) Mizelle, monomergefüllt D) Mizelle, polymergefüllt

Die „*Polyreaktionen in Dispersion*“ unterteilt man noch in Emulsions- und in Suspensionsreaktionen. Als Dispersionsmittel eignet sich in besonderem Maß Wasser, in dem das Monomere nicht oder nur geringfügig löslich ist. Bei einer Emulsionsreaktion enthält das Dispersionsmittel seifenähnliche Emulgatoren, die oberhalb einer kritischen Konzentration so genannte Mizellen bilden (Abb. E.2-1). Die Mizellen entstehen dadurch, dass die Emulgatormoleküle ihre hydrophoben Molekülteile von

der wäßrigen Phase weg nach innen wenden, ihre hydrophilen Moleküleenden dagegen nach außen zur wäßrigen Phase hin richten. Die in Wasser unlöslichen Monomere reichern sich in den Mizellen an und vollziehen dort ihre Polyreaktion.

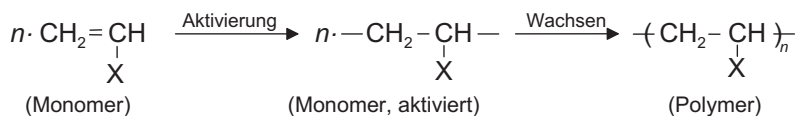
Innerhalb der Mizellen wächst das Polymere zu Teilchen entsprechend geringer Größe heran und liegt nach abgeschlossener Reaktion als latexartige Dispersion vor. Häufig findet es bereits in dieser Form z. B. als Anstrichmittel Verwendung. Durch Trocknen oder die Emulgatorwirkung aufhebende Zusätze kann das Polymere auch in Pulverform gewonnen werden. Im Fall einer Suspensionsreaktion wird das Monomere im Wasser durch Rühren mechanisch dispergiert. Die Polyreaktion findet in den feinen Monomertröpfchen statt. Gegebenenfalls werden geringe Mengen eines Suspensionsmittels zugefügt, das ein Koagulieren von Monomertröpfchen und Polymerteilchen während der Reaktion verhindern soll. Zum festen, i. Allg. sehr reinen Polymerprodukt gelangt man durch Trocknen, Zentrifugieren oder Filtrieren.

2.2 Chemischer Ablauf von Polyreaktionen

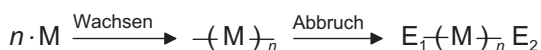
2.2.1 Polymerisation

Als **Polymerisation** im engeren Sinne bezeichnet man die Polyreaktion organischer Monomere mit reaktionsfähigen Doppelbindungen, insbesondere C-Doppelbindungen, oder Ringverbindungen. Der Umbau instabiler C-Doppelbindungen in stabilere Einfachbindungen geht mit einer deutlichen Wärmetönung vor sich, so dass Polymerisationen exotherm verlaufen. Bei rasch vonstatten gehender Kettenreaktion stellen sich im Fall ungenügender Wärmeabfuhr hohe Reaktionstemperaturen ein, die zu stark verzweigten Polymeren mit niedrigeren Polymerisationsgraden führen. Daher werden Polymerisationen nur dann „in Substanz“ vorgenommen, wenn die Reaktion genügend langsam verläuft. Polymerisationen „in Dispersion“ bzw. „in Lösung“ umgehen diese Schwierigkeiten und werden daher vorgezogen.

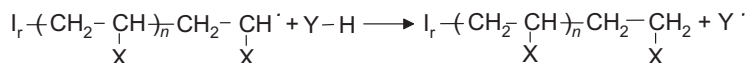
Polymerisationen werden von einem *Initiator* oder *Katalysator* durch Öffnen der C-Doppelbindung eines Monomers gestartet und laufen dann als Kettenreaktion bis zum Verbrauch des Monomeren weiter. Die aktivierten Monomere M wachsen zu Polymeren des Polymerisationsgrades n . Als Beispiel wird die Polymerisation einer Vinylverbindung aufgeführt:



Mit zunehmendem Verbrauch an Monomeren stellen sich an den aktiven Kettenenden so genannte *Abbruchreaktionen* ein, *Endgruppen E* schließen die Molekülkette ab:



Bei einer Übertragungsreaktion wird das Radikal auf ein anderes Molekül Y—H übertragen, das nun seinerseits ein Kettenwachstum beginnen kann:

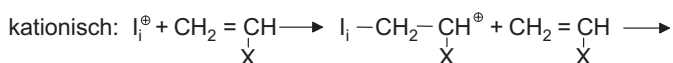
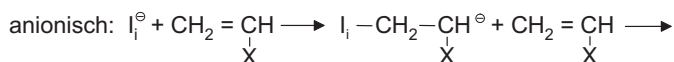


Erfolgt die Radikalübertragung auf ein Kettensegment, so kann von dieser Stelle eine *Kettenverzweigung* ausgehen.

Soll eine radikalische Polymerisation bereits bei Raumtemperatur ablaufen, so muss der Zerfall der Initiatoren zu Radikalen durch Herabsetzung der für ihre Spaltung erforderlichen Aktivierungsenergie erleichtert werden. Hierfür werden so genannte *Beschleuniger* zugesetzt. Als Beschleuniger kommen Salze bestimmter Übergangsmetalle oder Aminverbindungen in Frage. Ebenso kann mit Hilfe so genannter *Inhibitoren* eine radikalische Polymerisation verlangsamt oder gar verhindert werden, indem die Inhibitormoleküle vorhandene Radikale abbinden und reaktionsunwirksam machen.

Radikalisch können nicht nur *Homopolymere* hergestellt werden, sondern auch *Co-* und *Pfropfcopolymer*. Hierzu werden die *Comonomere* i. Allg. gemischt und dann gemeinsam polymerisiert. Meist stellt sich eine *statistische* Reihenfolge der Comonomere ein, lediglich in solchen Fällen, in denen die einzelnen Comonomere für sich nicht polymerisierbar sind und eine Monomeranlagerung an die wachsende Kette immer nur vom jeweils andersartigen Monomer ausgeführt werden kann, ergibt sich eine *alternierende* Folge.

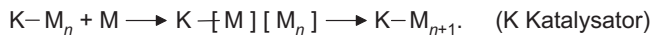
Bei einer **ionischen Polymerisation** wird das Kettenwachstum durch Ionen gestartet. Ionische Initiatoren zerfallen in der Monomerlösung in Ionen, von denen sich eine Art mit Monomeren verbindet. Beim Ankoppeln an ein Monomer verschiebt das Ion dessen π -Elektronenpaar und ruft eine starke Polarisierung der π -Bindung hervor. Der polarisierte Komplex lagert weitere Monomere an. Ist das polarisierende Initiatorion negativ, so liegt eine anionische Polymerisation vor, anderenfalls eine kationische:



Als *anionische* Initiatoren fungieren *basische* Verbindungen, als *kationische saure*. Normale Abbruchreaktionen finden bei ionischer Polymerisation nicht statt, weil die wachsenden Kettenenden von gleicher Polarität sind und sich daher abstoßen. Die Ketten wachsen bis zum vollständigen Verbrauch an Monomeren und bleiben besonders im Fall anionischer Polymerisation noch eine gewisse Zeit reaktionsfähig. Da die Polymermasse mit dem Einbringen weiterer Monomersubstanz weiterpolymerisiert, spricht man auch von „*lebenden Polymeren*“. Derart lebende Polymere eignen sich besonders zur Herstellung von *Blockcopolymeren*, indem die Copolymerisation nach Verbrauch eines Monomeren jeweils mit einer anderen Monomersorte fortgesetzt wird. Ein gezielter Abbruch ionisch polymerisierender Ketten kann durch Zusatz geeigneter Ionen anderer Ladung herbeigeführt werden.

Gegenüber einem radikalischen Mechanismus weist der ionisch verlaufende Polymerisationsprozess eine Reihe von Vorteilen auf. Außer Monomeren mit C-Doppelbindungen sind auch Moleküle mit C=O-, C=N- und ringförmigen Bindungen ionisch polymerisierbar. Mit bestimmten ionischen Initiatoren kann eine regelmäßige (*stereospezifische*) Anordnung der Substituenten erzielt werden. Weiterhin ist der ionische Mechanismus durch niedrige Aktivierungsenergien für die Start- und Wachstumsreaktion gekennzeichnet, so dass diese Polymerisationen auch bei niedrigen Temperaturen – in Einzelfällen bis zu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – noch mit hoher Geschwindigkeit ablaufen.

Im Fall einer **katalytisch-koordinativen Polymerisation** dienen katalytisch wirkende, metallorganische Komplexverbindungen (z. B. Titanchlorid TiCl_4 und Triethylaluminium $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Polymerisationsinitiatoren. Der Wirkungsmechanismus ist recht kompliziert und noch nicht restlos geklärt. Das Makromolekül wächst von der Katalysatoroberfläche aus, nicht jedoch durch Monomeranlagerung am wachsenden Kettenende, sondern indem sich das anlagernde Monomer zwischen Katalysatoroberfläche und Makromolekül schiebt. An der Katalysatoroberfläche erfährt das Monomer häufig eine spezielle sterische Ausrichtung (Koordination), so dass bei diesem Wachstumsprozess i. Allg. *unverzweigte* und *stereospezifische* (*iso-*, *syndiotaktische*) Polymere erzeugt werden:



Die Katalysatoren werden nach ihren Entdeckern auch *Ziegler-Natta-Katalysatoren* genannt, sie haben eine besondere technische Bedeutung für die Polymerisation von *Olefinen* (*Polyethylen*, *-propylen*) und von *Dienen* (*Polybutadien*, *-isopren*) erlangt.

2.2.2 Polykondensation

Bei einer **Polykondensation** verknüpfen sich i. Allg. zwei unterschiedliche Monomere M_1 und M_2 mit verschiedenen funktionellen Gruppen, wobei je Verknüpfungsreaktion ein Molekül Z eines niedermolekularen Spaltproduktes (Kondensat) entsteht:

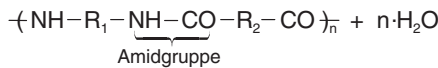
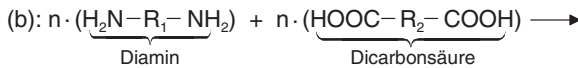
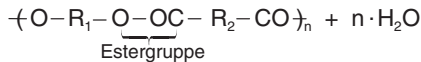
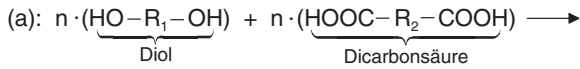


Das anfallende Spaltprodukt Z ist bei den meisten Polykondensationen Wasser, seltener Chlorwasserstoff oder Ammoniak. Um ein brauchbares Polykondensationsergebnis zu erhalten, müssen die Reaktionspartner M_1 und M_2 in ihrem Mengenverhältnis sehr genau aufeinander abgestimmt werden. Der wesentliche Unterschied zur Polymerisation besteht darin, dass die Polykondensation keine Kettenreaktion darstellt, sondern in Stufen nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht zwischen den Reaktionspartnern abläuft. Eine Fortsetzung der Reaktion erfordert dann eine Änderung der Reaktionsbedingungen wie Änderungen von Temperatur und Druck, die weitere Zugabe von Monomerensubstanz oder aber die Abführung des angefallenen Kondensats z. B. bei hohen Temperaturen durch Verdampfen, bei niedrigen Temperaturen durch Arbeiten im Vakuum.

Der stufenweise Reaktionsablauf bringt es mit sich, dass die Reaktion an gewünschter Stelle unterbrochen werden kann und so noch reaktionsfähige, d. h. verarbeitbare *Vorprodukte* unterschiedlichen Kondensationsgrades gewonnen werden können. Auf diese Weise erhält man flüssige oder feste, lösliche bzw. schmelzbare Vorprodukte eines

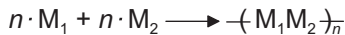
einigen Kunststofftyps. Weiterhin erlaubt der kontrollierbare Kondensationsverlauf in den meisten Fällen die Herstellung der Vorprodukte im *Substanzverfahren*, wobei im schmelzflüssigen Zustand gearbeitet wird.

Als wichtige Beispiele für Polykondensationserzeugnisse seien nachfolgend die Bildung von *Polyestern* (a) aus einem *Diol* und einer *Dicarbonsäure* bzw. die Bildung von *Polyamiden* (b) aus einem *Diamin* und einer *Dicarbonsäure* angegeben (R jeweils aliphatischer Rest o. Ä.):



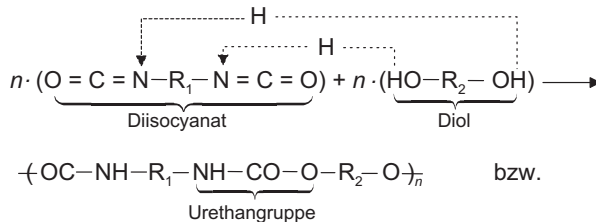
2.2.3 Polyaddition

Eine **Polyaddition** ähnelt einer Polykondensation viel mehr als einer Polymerisation, obwohl sie wie eine Polymerisation ebenfalls ohne die Bildung eines Nebenproduktes zu Stande kommt:



Die Gemeinsamkeit beider Polyreaktionen besteht im Gegensatz zur Kettenreaktion der Polymerisation in ihrem schrittweisen Ablauf, der wiederum die Herstellung von *Vorprodukten* unterschiedlichen Additionsgrades erlaubt. Eine genaue Dosierung der Ausgangskomponenten ist aber auch hier unbedingt einzuhalten. Die additive Verknüpfung zweier Monomer-Moleküle geschieht durch Umlagerung eines Atoms – meist H-Atom – von einer funktionellen Gruppe eines Moleküls an eine funktionelle Gruppe des anderen Moleküls.

Die beiden technisch wichtigsten Polyaddukte sind *Polyurethane* und *Epoxidharze*, ihren Entstehungsmechanismus soll die Reaktion von *Diisocyanaten* mit *Diolen* bzw. von *Diepoxiden* mit *Diaminen* verdeutlichen:



In Einzelfällen werden an dem chemischen Zustand von Makromolekülen oder Netzwerken, der durch eine der genannten Polyreaktionen erhalten wurde, noch weitere Veränderungen vorgenommen. So dienen nachträglich auf *radiochemischem* (z. B. mit γ -Strahlen) oder *thermochemischem* (z. B. mit Peroxiden) Weg erzeugte Vernetzungen einer Erhöhung der Steifigkeit, Abrieb- oder Warmfestigkeit thermoplastisch geformter Erzeugnisse. Zur Steigerung der chemischen Beständigkeit werden einige Kunststoffe „chloriert“, hierbei werden Wasserstoffsubstituenten durch Cl-Atome ersetzt.

2.3 Aufbereitung des polymeren Rohstoffs zum polymeren Werkstoff

Dem bei der jeweiligen Polyreaktion entstandenen, meist pulverigen oder körnigen Material müssen zur Erlangung bestimmter Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften stets eine Reihe von Zusätzen beigemischt werden. Diese Zusätze machen den Polymer-Rohstoff erst zum Polymer-Werkstoff. Das Einarbeiten dieser Zusätze wird als *Compoundieren*, *Konfektionieren* oder *Aufbereiten* bezeichnet. In der Regel werden die Aufbereitung und die Umwandlung des polymeren Materials in eine für die Verarbeitung günstige Form (z. B. Granulat) beim Kunststoffhersteller vorgenommen. Lediglich bei PVC findet dies i. Allg. erst beim Verarbeiter selbst statt.

Zu den Verarbeitungshilfsmitteln zählen vor allem *Gleitmittel*, *Stabilisatoren* und *Keimbildner*. Gleitmittel sollen die bei der thermoplastischen Verarbeitung auftretende Reibung zwischen der Polymerschmelze und den metallischen Oberflächen der Verarbeitungsmaschine verringern. Hierfür werden Wachse oder *Metallseifen* (Zn-, Ca-, Mg-Stearate) verwendet. Andere Zusätze sollen die Fließeigenschaften der Schmelze verbessern. Stabilisatoren sollen einen *thermisch-oxidativen Molekülabbau* bei den meist hohen Verarbeitungstemperaturen verhindern. Keimbildner (so genannte *Nukleierungsmittel*) beschleunigen die Kristallisation erheblich und erlauben somit höhere Abkühlungs- und Fertigungsgeschwindigkeiten.

Wichtige Additive für eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften sind *Stabilisatoren* gegen Alterungsvorgänge (vgl. C 3.2), *Antistatik-* und *Flammschutzmittel*. Hinzukommen die in Abschn. C 2.3 bereits beschriebenen Zusätze zur Verbesserung vornehmlich der mechanischen Eigenschaften wie *Weichmacher*, *Polymerzusätze* sowie *Füll-* und *Verstärkungsmittel*.

Diese vielfältigen Zugaben werden mit der polymeren Grundsubstanz im festen oder plastischen Zustand intensiv gemischt. Als Mischeinrichtungen kommen neben Knet- und Rührwerken auch Walzwerke, insbesondere aber *Doppelschneckenextruder* zur Anwendung. Für eine leichtere Handhabbarkeit im Verarbeitungsprozess werden die homogen gemischten Formmassen im plastischen Zustand vielfach in Granulat-, Tabletten- oder Brikettform gebracht.

3 Herstellung nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe

3.1 Keramik

3.1.1 Standardverfahren

Bei den keramischen Werkstoffen lassen sich Herstellung und Verarbeitung nicht immer so eindeutig voneinander trennen, wie dies etwa bei den metallischen Werkstoffen der Fall ist, **weil der eigentliche keramische Werkstoff erst beim Brennen, einem Endstadium der Verarbeitung, entsteht.** Es geht daher im vorliegenden Abschnitt hauptsächlich um die Gewinnung der ungeformten keramischen Rohmassen, die also in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrem Phasenzustand mit dem späteren Keramikwerkstoff nicht übereinstimmen müssen.

Keramische Rohstoffe sind teils natürlichen, teils synthetischen Ursprungs. Eine synthetische Herstellung wird vielfach dann erforderlich, wenn eine Keramik mit eng tolerierten Eigenschaften herzustellen ist, wozu Rohstoffe hoher Reinheit und Homogenität benötigt werden. Bei *natürlichen Rohstoffen* ist dagegen die Zusammensetzung vor allem auch die Art und Menge der Verunreinigungen von der jeweiligen Lagerstätte abhängig. Auf *synthetische Rohstoffe* muss außerdem zurückgegriffen werden, wenn es für spezielle Keramiken keine natürlichen Rohstoffe gibt. Für die synthetische Herstellung existiert eine Vielzahl von Verfahren; meist erfolgt sie durch chemischen Aufschluss geeigneter Minerale. Auch die natürlichen Rohstoffe erfahren, da sie i. Allg. nicht in der gewünschten Reinheit und Korngröße auftreten, eine umfangreiche Aufbereitung durch Reinigen, Mahlen und Sieben.

Aus historischen und verarbeitungstechnischen Gründen ergibt sich eine Unterteilung in klassische, *silicatische* und in neuere, *nichtsilicatische Keramikwerkstoffe*. Auch hinsichtlich der Herkunft der Rohstoffe kann eine ähnliche Unterscheidung vorgenommen werden, so handelt es sich bei den Rohstoffen der Silicatkeramik in aller Regel um natürliche und bei den Rohstoffen der nichtsilicatischen Keramik überwiegend um synthetische Rohstoffe. Die Grenze zwischen Silicatkeramik und nichtsilicatischer Keramik verläuft nicht scharf, so gibt es zahlreiche Keramiken, die wohl einen – allerdings geringen – Anteil silicatischer Substanzen enthalten, ihrem Charakter nach aber eher der nichtsilicatischen Keramik zuzurechnen sind.

3.1.1.1 Silicatkeramik

Silicatkeramische Massen enthalten drei verschiedenartige silicatische Grundstoffe (vgl. D 3.1.1), als wichtigste Komponente eine durch Wasser **plastifizierbare Tonsubstanz**, des weiteren als **nichtplastische** Zusätze **Quarz** und **Feldspat**, der beim Brennen als **Flussmittel** fungiert. Neben Feldspat kommen auch Kalk, Talk oder Glimmer als Flussmittel in Betracht.