

voestalpine

EINEN SCHRITT VORAUSS.



LEHRSTUHL FÜR METALLURGIE
MONTANUNIVERSITÄT

**Metallurgische Untersuchungen zur
Ermittlung alternativer Wege zur Herstellung
eines Vorsinterproduktes für Weichferrite**

An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Montanistischen Wissenschaften

eingereicht von



Dipl.-Ing. Hermann WOLFMEIR

Linz, im August 2008

Linz, 31. August 2008

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Kurzfassung

Die voestalpine Stahl GmbH produziert jährlich ca. 15000 Tonnen Eisenoxid als pulverförmiges Nebenprodukt bei der Regeneration der Salzsäureabbeize des Kaltwalzwerkes. Aufgrund seiner Reinheit dient es als Basis für die Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten, einen wichtigen Vertreter der Weichferrite. Diese finden als weichmagnetische Werkstoffe in hochfrequenten Induktivitäten in der Elektro- und Elektronikindustrie ein breites Applikationsgebiet.

Die Produktion von MnZn-Ferriten folgt einer Prozesskette bei der zur Homogenisierung der eingesetzten Rohstoffe nach deren Vermischung und Agglomeration diese in einem Vorsinterprozess thermisch behandelt werden. Dabei wird bereits die Spinellstruktur verantwortlich für die ferrimagnetischen Eigenschaften ausgebildet, welche bei der Abkühlung bis auf einen Restanteil <20 % wieder zerfällt. Stand der Technik ist das Vorsintern in indirekt beheizten Drehrohröfen bei Temperaturen von 950 bis 1100 °C mit Gesamtverweilzeiten von etwa 60 min, der spezifische Energiebedarf liegt bei 0,8 kWh/kg.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte zunächst eine Produktentwicklung qualitativ hochwertiger MnZn-Ferrite über die konventionelle Route, d.h. unter Verwendung des Drehrohrs als Vorsinteraggregat. Mit den gewonnenen Prozesskenntnissen wurde die Fertigungskette erneut unter Applikation alternativer Vorsinterprozesse durchlaufen. Zur Anwendung gelangten der Pulsationsreaktor und der Fallrohrreaktor (beide mit Verweilzeiten im Sekundenbereich) bzw. das Wirbelschichtverfahren mit Verweilzeiten im Minutenbereich. Durch verkürzte Verarbeitungszeiten sind Vorteile in der Durchsatzleistung, d.h. mit weniger Aggregaten lassen sich mehrere Drehrohröfen kompensieren, und ein verringerter Energiebedarf zu erwarten.

Nach Untersuchungen zur Reaktionskinetik von MnZn-Ferriten und wärmetechnischer Berechnungen konnten die Voraussetzungen für die Anwendung von Kurzzeitvorsinterverfahren definiert werden. Eine Rücknahme der Verweilzeit in den Sekundenbereich bedingt eine Steigerung des Temperaturniveaus auf >1200 °C. Die mit den Verfahren hergestellten Vorsinterprodukte wurden bis zu fertigen Bauteilen weiterverarbeitet und hinsichtlich ihrer magnetischen Kennwerte charakterisiert.

Vorsinterprodukte aus dem Fallrohrreaktor und der Wirbelschicht führen zu marktfähigen Ferritbauteilen. Der Pulsationsreaktor führt dagegen zu inhomogenen Vorsinterprodukten und nicht wettbewerbsfähigen Finalprodukten. Energetisch günstiger als das Drehrohr schneiden der Fallrohrreaktor und vor allem das Wirbelschichtverfahren ab. Für eine kontinuierlich arbeitende großtechnische Anlage kann ein Energiebedarf in der Größenordnung von 0,25 kWh/kg erwartet werden. Der Fallrohrreaktor empfiehlt sich für große Durchsatzleistungen, und besticht durch seinen einfachen Aufbau und Betrieb.

Abstract

voestalpine Stahl GmbH produces 15000 tons of ferric oxide per annum as powdery by-product in the regeneration process of spent pickling liquor of the cold rolling mill. Due to its cleanness it is the basis for the production MnZn-ferrites, an important group of soft ferrites. As soft magnetic materials they are found in various high frequency applications of the electro- and electronic industry.

The production chain of MnZn-ferrites requires a homogenisation of the used raw materials after mixing and agglomeration by means of a thermal treatment in a pre-sintering (calcination) process. The spinel structure as carrier of the ferrimagnetic properties is formed there initially, which decomposes during cooling down except for a residual content of <20 %. State of the art is the pre-sintering in indirectly heated rotary kilns at temperatures in a range of 950 to 1100 °C with a retention time of approximately 60 minutes, the specific energy demand is about 0,8 kWh/kg.

Within the scope of this work initially a product development of high quality MnZn-ferrites was carried out, using the rotary kiln as pre-sintering unit. With the gained process know-how the entire process chain was passed through again by using alternative pre-sintering processes. Applied processes were the pulsed combustion reactor and the indirectly heated vertical furnace (both with retention times of seconds) and the fluidised bed reactor with a retention time of some minutes respectively. Reduced treatment time may enable advantages in terms of throughput and may lead to a compensation of rotary kilns, furthermore advantages in energy consumption may be expected.

Investigation of reaction kinetics of MnZn ferrites and thermotechnical calculations enabled the definition of preconditions for the application of short-time pre-sintering processes. A reduction of retention time to the range of seconds requires a temperature increase at levels of above 1200 °C. The pre-sintering products of the applied processes were processed to final components and characterised with regard to their magnetic properties.

Pre-sinter products of the vertical furnace and the fluidised bed reactor lead to marketable ferrite products. The pulsed combustion reactor leads to inhomogeneous pre-sinter products and not marketable final products. With regard to the energy demand the vertical furnace and particularly the fluidised bed reactor show advantages compared to the rotary kiln. For a continuous operated fluidised bed process in industrial scale an energy demand of 0,25 kWh/kg may be expected. The vertical furnace recommends itself for high volume throughputs and shows advantages due to its simple construction and operation.

Danksagung

Mein Dank gilt

Herrn o. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Wilfried Krieger
für das Zustandekommen der vorliegenden Dissertation und
für die Betreuung von Seiten des
Lehrstuhls für Metallurgie.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Lothar Michalowsky
für die fachliche Unterstützung und
zahlreichen anregenden Diskussionen.

Mein Dank gilt auch

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter Schwab
für die Unterstützung von Seiten
meines Arbeitgebers der voestalpine Stahl GmbH.

Weiters möchte ich mich bei

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Parzermair
für chemische und verfahrenstechnische Anregungen
und

Herrn Dipl.-Ing. Peter Müllner,
der mir mit wärmetechnischen Ratschlägen zur Seite stand,
beide von der voestalpine Stahl GmbH bedanken.

Nicht zuletzt danke ich an dieser Stelle meiner Frau Alexandra und unseren beiden Kindern

Maximilian und Viktoria,
die mich stets unterstützt und motiviert
sowie verständnisvoll auf viele Stunden der Gemeinsamkeit verzichtet haben.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG | 1 |
| 1.1 | Hintergrund | 2 |
| 1.2 | Zielsetzung | 3 |
| 1.3 | Aufbau der Arbeit | 4 |
| 2 | LITERATURTEIL | 6 |
| 2.1 | Werkstoffkundliche Grundlagen zu den Magnetwerkstoffen | 6 |
| 2.1.1 | Elektromagnetisches Feld | 6 |
| 2.1.2 | Atomarer Magnetismus | 9 |
| 2.1.3 | Festkörpermagnetismus | 17 |
| 2.1.4 | Freie Energie magnetischer Werkstoffe | 23 |
| 2.1.5 | Bereichsbildung und Ummagnetisierung | 30 |
| 2.2 | Mangan-Zink-Ferrite | 39 |
| 2.2.1 | Klassifikation der Magnetwerkstoffe | 39 |
| 2.2.2 | Ferritwerkstoffsysteme | 40 |
| 2.2.3 | Struktur der Weichferrite - Spinellstruktur | 42 |
| 2.2.4 | Momentenbildung und Maximierung | 44 |
| 2.2.5 | Charakterisierung der weichmagnetischen Ferritwerkstoffe | 46 |
| 2.2.6 | Chemische Zusammensetzung und Klassifizierung der MnZn-Ferrite | 56 |
| 2.3 | Produktion von Mangan-Zink-Ferriten | 67 |
| 2.3.1 | Auswahl der Rohstoffe | 67 |
| 2.3.2 | Mischen und Mahlen | 71 |
| 2.3.3 | Agglomeration | 73 |
| 2.3.4 | Vorsintern | 76 |
| 2.3.5 | Mahlung und Granulation | 80 |
| 2.3.6 | Formgebung | 81 |
| 2.3.7 | Sintern und Nachbearbeitung | 82 |
| 2.4 | Alternative Vorsinterverfahren | 91 |
| 2.4.1 | Sprühröstverfahren | 92 |
| 2.4.2 | Fallschachtofen bzw. Fallrohrreaktor | 94 |
| 2.4.3 | Pulsationsreaktor bzw. Schwingfeuerreaktor | 98 |
| 2.4.4 | Wirbelschichttechnologie | 103 |
| 3 | ENTWICKLUNG UND HERSTELLUNG VON MANGAN-ZINK-FERRITEN ÜBER DIE KONVENTIONELLE DREHROHRROUTE AUF BASIS VOESTALPINE EISENOXID | 118 |
| 3.1 | Mischen und Mahlen der Rohstoffe | 119 |
| 3.1.1 | Rohstoffe | 119 |
| 3.1.2 | Ausrüstung | 124 |
| 3.1.3 | Mischungsrechnung | 124 |
| 3.1.4 | Wasser und Dispergierhilfsmittel | 125 |
| 3.1.5 | Durchführung | 126 |
| 3.2 | Sprühgranulation | 128 |
| 3.3 | Vorsintern im Drehrohrofen | 132 |
| 3.4 | Mahlung der Vorsinterprodukte | 138 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.5 | Herstellen von „ready-to-press“ Granulaten..... | 141 |
| 3.5.1 | Verschlickerung..... | 141 |
| 3.5.2 | Sprühgranulation..... | 142 |
| 3.6 | Pressen der Ringkerne..... | 143 |
| 3.7 | Sinterung und Auswertung..... | 145 |
| 3.7.1 | Sinterung von Leistungsferriten und Auswertung | 145 |
| 3.7.2 | Modifikation in der Aufbereitung für Leistungsferrite..... | 156 |
| 3.7.3 | Sinterung von hochpermeablen Ferriten und Auswertung..... | 162 |
| 3.8 | Zusammenfassung für die konventionelle Route..... | 169 |
| 4 | REAKTIONSMECHANISMEN UND BILDUNGSKINETIK VON MANGAN- | |
| | ZINK-FERRITEN | 170 |
| 4.1 | Einleitung zu Reaktionsmechanismen und zur Reaktionskinetik | 170 |
| 4.2 | Versuche mit dem Kammerofen und dem Rohrreaktor..... | 172 |
| 4.2.1 | Eingesetzte Grüngranulate..... | 172 |
| 4.2.2 | Versuchsdurchführung mit dem Kammerofen | 173 |
| 4.2.3 | Versuchsdurchführung mit dem Rohofen zur Reaktionskinetik..... | 174 |
| 4.3 | Auswertung zu den Reaktionsabläufen und Phasen..... | 176 |
| 4.4 | Auswertungen zur Reaktionskinetik..... | 179 |
| 4.4.1 | Auswertung für den Leistungsferrit..... | 179 |
| 4.4.2 | Auswertung für den hochpermeablen Ferrit..... | 187 |
| 4.4.3 | Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zur Kinetik | 188 |
| 4.5 | Anmerkungen zur Vorsinterzeit | 192 |
| 5 | WÄRMETECHNISCHE BETRACHTUNGEN | 195 |
| 5.1 | Einleitung | 195 |
| 5.2 | Darstellung der für die Berechnungen zugrunde gelegten Aggregate. | 196 |
| 5.2.1 | Indirekt beheizte Drehrohröfen..... | 196 |
| 5.2.2 | Pulsationsreaktor - Schwingfeuerreaktor..... | 196 |
| 5.2.3 | Isothermer Fallrohrreaktor, Fallschachtofen | 197 |
| 5.2.4 | Wirbelschichtreaktor..... | 198 |
| 5.3 | Festlegung von Stoffdaten | 200 |
| 5.4 | Gegenüberstellung der Reaktortypen..... | 202 |
| 5.5 | Berechnung der Temperaturverläufe in den Reaktoren für das | |
| | Vorsintern..... | 204 |
| 5.5.1 | Berechnungsmethodik..... | 205 |
| 5.5.2 | Berücksichtigung der Wärmestrahlung..... | 207 |
| 5.5.3 | Berechnete Temperaturverläufe..... | 209 |
| 6 | VERSUCHE MIT UNTERSCHIEDLICHEN APPARATIVEN KONZEPTEN | |
| | | 215 |
| 6.1 | Einleitung | 215 |
| 6.2 | Mischen und Mahlen der Rohstoffe | 216 |
| 6.2.1 | Rohstoffe..... | 216 |
| 6.2.2 | Ausrüstung..... | 221 |
| 6.2.3 | Herstellen der Versätze und Durchführung..... | 222 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 6.3 | Sprühgranulation | 227 |
| 6.3.1 | Sprühgranulation mit dem Sprühtrockner D200 der Fa. Dorst Technolgies | 227 |
| 6.3.2 | Sprühgranulation mit dem Sprühtrockner des HITK | 230 |
| 6.3.3 | Charakterisierung der Sprühgranulate..... | 231 |
| 6.4 | Vorsintern konventionell mit dem Drehrohr | 234 |
| 6.5 | Vorsintern mit dem Pulsationsreaktor | 236 |
| 6.5.1 | Pulsationsreaktor 5 der Fa. IBU-tec in Weimar..... | 236 |
| 6.5.2 | Herstellung eines Vorsinterproduktes für MnZn-Ferrite mit dem Pulsationsreaktor | 239 |
| 6.5.3 | Temperatur-Verweilzeit Regime | 241 |
| 6.5.4 | Charakterisierung der Vorsinterprodukte | 244 |
| 6.6 | Vorsintern mit dem Fallrohrreaktor | 250 |
| 6.6.1 | Einleitung | 250 |
| 6.6.2 | Isothermer Fallrohrreaktor der Universität Bochum | 251 |
| 6.6.3 | Einstellungsversuche und Reinigungsfahrt..... | 254 |
| 6.6.4 | Herstellung von Vorsintermaterial für die Weiterverarbeitung | 261 |
| 6.6.5 | Applikation an einer großtechnischen Einheit..... | 266 |
| 6.7 | Vorsintern mit dem Wirbelschichtreaktor | 267 |
| 6.7.1 | Charakterisierung der Versuchsmaterialien..... | 270 |
| 6.7.2 | Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverluste | 273 |
| 6.7.3 | Sinterversuche mit der Wirbelschichtapparatur an der Montanuniversität Leoben | 279 |
| 6.7.4 | Ergänzende Betrachtungen zum Wirbelschichtverfahren | 282 |
| 6.8 | Vergleichende Untersuchungen zu den Vorsintermaterialien | 295 |
| 6.9 | Mahlen der Vorsinterprodukte | 312 |
| 6.9.1 | Mahlung der Vorsinterprodukte aus dem Pulsationsreaktor mit der Zirkulationsmühle | 312 |
| 6.9.2 | Mahlung der Vorsinterprodukte im Attritor | 314 |
| 6.9.3 | Analyse des Schlickers mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop | 316 |
| 6.10 | Herstellen von „ready-to-press“ Granulaten | 319 |
| 6.10.1 | Sprühgranulation mit einem Sprühtrockner | 319 |
| 6.10.2 | Herstellen von Reibgranulaten | 322 |
| 6.11 | Pressen von Ringkernen | 324 |
| 6.12 | Sinterung und Auswertung | 325 |
| 6.12.1 | Sinterung von Leistungsferriten und Auswertung | 325 |
| 6.12.2 | Sinterung von hochpermeablen Ferriten und Auswertung..... | 337 |
| 7 | INTERPRETATION UND VERGLEICHENDE BEWERTUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN VORSINTERROUTEN | 344 |
| 7.1 | Zusammenfassung der Aktivitäten | 344 |
| 7.2 | Vergleich der Energiebedarfe | 349 |
| 7.3 | Verarbeitung der Vorsintermaterialien zu gesinterten Bauteilen | 351 |
| 7.4 | Bewertung, Ausblick und Potenziale der unterschiedlichen Vorsinterrouten | 355 |
| 8 | LITERATURVERZEICHNIS | 358 |

1 Einleitung und Zielsetzung

Die voestalpine Stahl GmbH produziert jährlich ca. 15.000 Tonnen Eisenoxid als pulverförmiges Nebenprodukt bei der Regeneration der Salzsäurebeize des Kaltwalzwerkes. Die Rückgewinnung der Salzsäure aus der Abbeize erfolgt nach dem Sprühröstverfahren.

Im Zuge der enormen Entwicklung der Elektronikindustrie ist der Bedarf an Rohstoffen für die Herstellung von oxidkeramischen Magnetwerkstoffen (Ferriten) stark gestiegen. Eisenoxid ist der wichtigste Bestandteil sowohl für hart- als auch für weichmagnetische Ferrite. Somit hat sich neben der Rückgewinnung der Salzsäure aus den Abbeizen das Interesse für die Produktion von Eisenoxiden als Rohstoff für die Ferritindustrie entwickelt.

Bei der Auswahl der Rohstoffe wird bei der Ferritherstellung neben physikalischen Parametern auf eine hohe Reinheit geachtet. Als Verunreiniger können alle Begleit- und Legierungselemente der eingesetzten Stahlgüten betrachtet werden, die im Zuge des Beizprozesses in die Beize übergeführt werden. Einer der Hauptstörfaktoren in Bezug auf die Verwendbarkeit des Eisenoxides ist der SiO_2 -Gehalt, daneben wird auch der Gehalt an P_2O_5 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Al_2O_3 Alkali- und Erdalkalimetallen und der prozessbedingt enthaltene Restchlorgehalt bewertet. Durch eine Beizsäurevorreinigung ist die voestalpine Stahl GmbH in der Lage, neben konventionellen Eisenoxiden sog. hochreine Eisenoxide mit einem Minimum genannter Verunreinigungen herzustellen.

Um den unterschiedlichsten Anforderungen der Ferritindustrie gerecht zu werden, produziert die voestalpine Stahl GmbH Eisenoxidqualitäten mit und ohne Beizsäurevorreinigung sowie in gemahlener und ungemahlener Form. Eisenoxidqualitäten ohne Beizsäurevorreinigung gelangen in die Hartferritindustrie und werden auch zur Herstellung von weichmagnetischen Nickel-Zink-Ferriten verwendet. Der Anteil hochreiner Oxide an der Gesamtproduktion wurde in den letzten Jahren auf über 80 Masse-% gesteigert. Aufgrund seiner Reinheit dient es als Basis für die Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten, den wichtigsten Vertretern der Weichferrite. Diese finden vor allem als Kernwerkstoffe für Leistungsübertrager und Signalübertrager in der Elektro- und Elektronikindustrie ein breites Applikationsgebiet.

Eine Auseinandersetzung mit den Produkten und Prozessen der nachfolgenden Verarbeitungs- und Wertschöpfungskette versteht sich als eine Pflicht für den Eisenoxidhersteller. Kenntnisse in der Anwendungstechnik ermöglichen die gezielte Weiterentwicklung der eigenen Produkte. Technologiesprünge in der Ferritherstellung können im Sinne optimaler Kundenbetreuung begleitet werden.

1.1 Hintergrund

Die Produktionskette zur Herstellung von Weichferriten stellt sich als eine Aneinanderreihung verfahrenstechnischer Prozesse dar (**Abbildung 1-1**). Bei der Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten wird Eisenoxid mit Mangan- und Zinkoxid vermischt, vermahlen und ein Granulat hergestellt. Das Granulat wird in indirekt beheizten Drehrohröfen in einem Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C bei Verweilzeiten im Bereich von einer Stunde vorgesintert. Das generierte Vorsinterprodukt wird erneut gemahlen, dabei mit Additiven versetzt und anschließend durch Sprühtrocknung in ein „ready-to-press“ Granulat übergeführt, bevor der eigentliche Bauteil (Kern) mittels Trockenpressen geformt wird. Daran schließt sich der Haupt-Sinterprozess mit abgestimmter Führung von Temperatur, Zeit und Atmosphäre an. Bei Bedarf erfolgen eine Nachbearbeitung zur Erzielung exakter Abmessungen und eine etwaige Isolierbeschichtung.

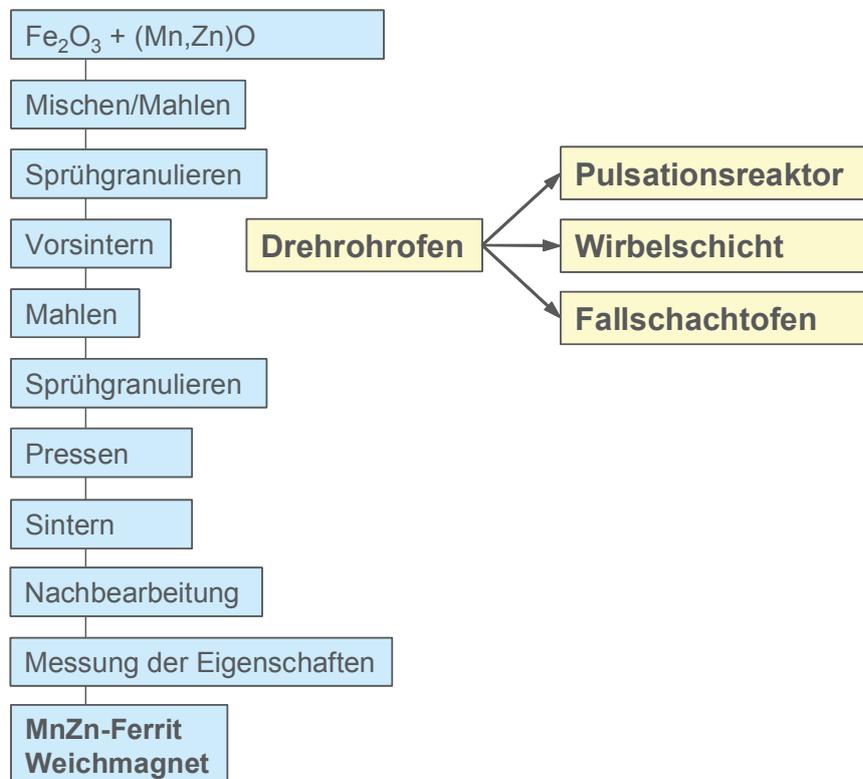


Abbildung 1-1: Prozesskette der Mangan-Zink-Ferritherstellung

Der Sinn des konventionellen Vorsinterprozesses liegt neben einer Kalzinierung von flüchtigen Bestandteilen (Feuchte, Carbonate, Chloride) vor allem in der Homogenisierung der eingesetzten Rohstoffe. Während des Vorsinterprozesses wird bereits Ferrit mit seiner Spinellstruktur gebildet, der im Zuge der Abkühlung wieder großteils zerfällt. Die an der Ferritbildung beteiligten Elemente liegen aber dann bereits in einer atomar homogenen Matrix vor. Der verbleibende Restferrit fungiert im eigentlichen Sinterprozess dann als Keimbildner [2].

Der Einsatz alternativer Reaktoren zur Vorsinterung zielt auf verkürzte Verweilzeiten ab. Durch verkürzte Verweilzeiten sind Vorteile in der Durchsatzleistung, d.h. mit weniger Aggregaten lassen sich mehrere Drehrohröfen kompensieren, und ein verringerter Energiebedarf zu erwarten. Als Motivation zum Einsatz alternativer Verfahren dient wie so oft eine Minimierung von Betriebs- und Investitionskosten, daneben sollten qualitative Parameter gleichwertig erfüllt oder verbessert werden.

Eine potenzielle Alternative zum Drehrohröfen stellt der Fallschachtofen bzw. der Fallrohrreaktor dar. In der Literatur [42, 71] wird über die Herstellung homogener Vorsinterprodukte berichtet, jedoch fehlen Charakterisierungen von daraus hergestellten Fertigprodukten hinsichtlich ihrer magnetischen Kennwerte. Aussagen über die Qualität der Prozesskette, d.h. auch des Vorsinterprozesses können jedoch erst an fertigen Bauteilen getroffen werden [2].

Versuche mit Sprühgranulaten an einer großtechnischen Anlage zur Herstellung von Hartferriten zeigen gegenüber dem bei Hartferriten genutzten, direkt beheizten Drehrohrprozess, einen etwa halbierten Energiebedarf [72] (vgl. **Abschnitt 2.4.2**).

1.2 Zielsetzung

Die Zielstellung dieser Arbeit besteht darin, Möglichkeiten zum Ersatz des Vorsinterns mittels Drehrohröfen durch alternative Vorsinterverfahren auf ihre technische Umsetzbarkeit hin zu untersuchen. Kernpunkt dabei ist die Reduzierung der Verweilzeit im Vorsinterprozess.

Zu diesem Zweck muss zuerst die Prozesskette für den Benchmarkprozess, d.h. unter Einbindung des Drehrohrs durchlaufen werden. Im Sinne einer Produktentwicklung durch eine Anpassung der Prozesskette und Variation der zugesetzten Additive wird das Ziel verfolgt, marktfähige Mangan-Zink-Ferrite zu generieren. Auf die erworbenen Erkenntnisse bauen die Versuche mit unterschiedlichen apparativen Konzepten zum Ersatz des Drehrohrs als Vorsinterverfahren auf.

Als mögliche Aggregate kommen der

- der Pulsationsreaktor mit einer Verweilzeit von maximal 2 Sekunden,
- der Fallschachtofen oder Fallrohrreaktor mit Verweilzeiten im Sekundenbereich und
- der Wirbelschichtreaktor mit Verweilzeiten im Minutenbereich in Betracht.

Es werden Versätze sowohl für einen Leistungsferrit als auch einen hochpermeablen Ferrit in Form von Sprühgranulaten hergestellt. Versuchschargen sollen in obigen Reaktoren verarbeitet und hinsichtlich Spinellgehalt und Homogenität charakterisiert werden.

Nach einer Weiterverarbeitung zu gepressten Ferritbauförmungen soll das Sintern zu fertigen Bauteilen bei industriellen Partnern erfolgen. An den hergestellten Ferritkernen wird der Gefügeaufbau hinsichtlich Korngrößen, Korngrößenverteilung und Porosität und charakterisiert.

Hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften erfolgt der Vergleich mit am Markt erhältlichen Qualitäten.

Für Leistungsferrite ausschlaggebend sind

- die Verlustleistung in Abhängigkeit von der Frequenz und Temperatur und
- die Flussdichte bei einer bestimmten Feldstärke.

Die Verlustleistung wird bei höheren Frequenzen zunehmend durch Wirbelstromverluste dominiert, zur Minimierung dieser sind feine Kornstrukturen erforderlich. Zur Erhöhung des spezifischen Widerstandes erweist sich eine Korngrenzenisolation durch ausgeschiedene amorphe Phasen als sinnvoll, diese sollen durch Dotierung des Vorsinterproduktes mit SiO_2 und CaO im Zuge der Mahlung erzielt werden.

Wichtige Kriterien für die Beurteilung magnetischer Eigenschaften von hochpermeablen Ferritkernen sind

- die Anfangspermeabilität und das
- Verhalten der Permeabilität in Abhängigkeit von der Frequenz und Temperatur.

Anhand der Ergebnisse magnetischer Kennwerte, der Charakterisierung der generierten Vorsinterprodukte und aus den gesammelten Betriebserfahrungen wird eine Bewertung der Alternativverfahren vorgenommen.

1.3 Aufbau der Arbeit

Im Literaturteil (**Kapitel 2**) werden zunächst die werkstoffkundlichen Grundlagen magnetischer Werkstoffe (**Abschnitt 2.1**) erörtert, bevor tiefer greifend auf das System der Mangan-Zink-Ferrite (**Abschnitt 2.2**) eingegangen wird. Ihre Klassifizierung in hochpermeable Ferrite und Leistungsferrite ist mit grundlegend unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen, Gefügestrukturen und Anwendungen verbunden. Additive können den Gefügeaufbau und die intrinsischen Eigenschaften der Werkstoffe beeinflussen. In **Abschnitt 2.3** werden die verfahrenstechnischen Grundlagen der Prozesskette zur Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten und ihre Einflussmöglichkeiten auf die Qualität der Produkte erörtert. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten alternativen Verfahren werden in **Abschnitt 2.4** vorgestellt.

In **Kapitel 3** wird zunächst die Produktentwicklung für einen hochpermeablen Ferrit und einen Leistungsferrit über die konventionelle Linie im halbtechnischen Maßstab auf Basis voestalpine Eisenoxid beschrieben. Verfahrenstechnische Parameter werden zunächst an Literaturwerte angepasst und zur Kennwertverbesserung weiterentwickelt.

Der Reaktionsmechanismus und die Kinetik der Ferritbildung werden anhand der Auswertung zahlreicher Versuche in **Kapitel 4** diskutiert. Neben einer mathematischen Abbildung der kinetischen Vorgänge werden die Voraussetzungen hinsichtlich Temperatur und Verweilzeit beim Einsatz von Kurzzeitsinterverfahren abgeleitet.

Neben der Reaktionskinetik muss durch Kurzzeitverfahren ein rasches Aufheizen der in die Prozesse eingebrachten Rohstoffgranulate gewährleistet sein. Berechnungsergebnisse zu Wärmeübergangskoeffizienten und Abschätzungen zur Aufheizzeit der Granulate werden in **Kapitel 5** dargestellt.

In **Kapitel 6** werden die Versuchsabläufe an den gewählten Alternativverfahren dokumentiert und eine umfangreiche Charakterisierung der produzierten Vorsinterprodukte diskutiert. Die Fertigung von Bauteilen, die Begutachtung der Gefügestrukturen und der Vergleich magnetischer Kennwerte runden das Bild über die eingesetzten Verfahren ab.

Interpretationen, eine abschließende vergleichende Bewertung und ein Ausblick auf die untersuchten Potenziale der Verfahren werden in **Kapitel 7** vorgenommen.

Zur Entlastung des Textes und zur Aufrechterhaltung des inhaltlichen „roten“ Fadens sind ergänzende Graphen, Tabellen und Berechnungsunterlagen im **Anhang** untergebracht.

2 Literaturteil

2.1 Werkstoffkundliche Grundlagen zu den Magnetwerkstoffen

2.1.1 Elektromagnetisches Feld

2.1.1.1 Maxwell – Gleichungen

Das elektromagnetische Feld kann über die Maxwell-Gleichungen beschrieben werden. Ausgedrückt wird dabei eine vollkommene Symmetrie zwischen elektrischen und magnetischen Feld, d.h. ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld erzeugt ein magnetisches Wirbelfeld bzw. ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld erzeugt ein elektrisches Wirbelfeld (**Abbildung 2-1**).

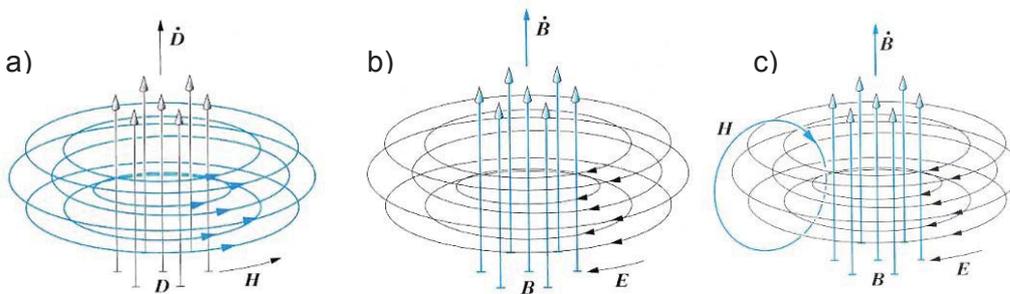


Abbildung 2-1 [5]:

- a) Ein sich änderndes elektrisches Feld erzeugt ein Magnetfeld (Durchflutungsgesetz, Oersted/Ampere)
- b) Ein sich änderndes Magnetfeld erzeugt ein elektrisches Feld (Induktionsgesetz, Faraday)
- c) Bei nicht konstantem Magnetfeld erzeugt das veränderliche elektrische Feld E ein weiteres Magnetfeld H

Über die 1. Maxwell-Gleichung kann das auf Oersted und Ampere zurückgehende Durchflutungsgesetz beschrieben werden. Es beschreibt das magnetische Feld, das konzentrisch um die von einer Stromdichte j durchflossenen Fläche A entsteht. Diese Stromdichte ist gleichbedeutend mit der zeitlichen Änderung eines elektrischen Verschiebungsfeldes D durch die vom Magnetfeld umschlossene Fläche A (**Abbildung 2-1a**):

$$\oint H \cdot ds = \iint j \cdot dA + \frac{d}{dt} \iint D \cdot dA \quad (2-1) \quad [1]$$

| | | | |
|---|-------|--|----------------------|
| H | | magnetische Feldstärke | [A/m] |
| s | | Weg | [m] |
| j | | elektrische Stromdichte | [A/m ²] |
| A | | vom Strom durchflossene Querschnittsfläche des magnetischen Feldes | [m ²] |
| D | | Verschiebungsstromdichte | [As/m ²] |
| t | | Zeit | [s] |

Durch die 2. Maxwell-Gleichung kann das auf Faraday zurückgehende Induktionsgesetz ausgedrückt werden. Hier wird gezeigt, dass innerhalb eines elektrischen Wirbelfeldes E, das eine Fläche umgibt, eine zeitliche Änderung des Induktionsflusses stattfindet (**Abbildung 2-2b**).

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = -\frac{d}{dt} \iint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} \quad (2-2) \quad [1]$$

| | | | |
|---|-------|---|----------------------|
| E | | elektrische Feldstärke | [V/m] |
| s | | Weg | [m] |
| B | | magnetische Induktion, magnetische Flussdichte | [Vs/m ²] |
| A | | vom magnetischen Fluss durchflossene Querschnittsfläche des elektrischen Feldes | [m ²] |
| t | | Zeit | [s] |

Die 3. Maxwell-Gleichung beschreibt den Tatbestand, dass magnetische Feldlinien immer geschlossen sind. Außerdem sind die magnetischen Feldlinien im Vakuum quellenfrei:

$$\Phi_M = \iint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad (2-3) \quad [1]$$

| | | | |
|----------|-------|---|-------------------------|
| Φ_M | | magnetischer Fluss | [Vs] |
| B | | magnetische Flussdichte | [Vs/m ² = T] |
| A | | vom magnetischen Fluss durchflossene Querschnittsfläche des elektrischen Feldes | [m ²] |

Die 4. Maxwell-Gleichung beschreibt, dass die elektrischen Feldlinien an einer Ladungsverteilung der Dichte ρ beginnen. Ladungen sind immer die Quellen elektrischer Feldlinien:

$$\Phi_E = \iint \mathbf{D} \cdot d\mathbf{A} = \sum_i Q_i = \iiint \rho \cdot dV \quad (2-4) \quad [1]$$

| | | | |
|----------|-------|--------------------------|----------------------|
| Φ_E | | elektrischer Fluss | [As] |
| D | | Verschiebungsstromdichte | [As/m ²] |
| A | | Querschnittsfläche | [m ²] |
| Q | | elektrische Ladung | [C] |
| ρ | | Ladungsdichte | [C/m ³] |
| V | | Volumen | [m ³] |

2.1.1.2 Materialgleichungen

Neben den zuvor beschriebenen Feldgleichungen existieren noch die wichtigen Materialgleichungen.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \mathbf{H} = \mu_0 \cdot \mathbf{H} + \mathbf{J} \quad (2-5) \quad [1]$$

| | | | |
|---------|-------|---|-------------------------|
| B | | magnetische Flussdichte | [Vs/m ² = T] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| μ_r | | relative Permeabilität | [1] |
| H | | magnetische Feldstärke | [A/m] |
| J | | magnetische Polarisierung | [Vs/m ²] |

Dabei wird die Veränderung des magnetischen Feldes zwischen zwei Polen unter Einfluss eines Mediums beschrieben. Wird in ein Magnetfeld magnetisches Material eingebracht, erhöht sich die magnetische Induktion B . Die Steigerung wird als magnetische Polarisation J bezeichnet. Die relative Permeabilität beschreibt das Verhältnis zwischen der magnetischen Induktion mit magnetischer Materie im Feld und der magnetischen Induktion ohne magnetische Materie im Feld.

Die Einwirkung eines Magnetfeldes auf Materie hat immer eine Magnetisierung zur Folge, die auch proportional zum Feld ist:

$$M = \kappa \cdot H \quad (2-6) \quad [4]$$

| | | | |
|----------|-------|------------------------|-------|
| M | | Magnetisierung | [A/m] |
| κ | | Suszeptibilität | [1] |
| H | | magnetische Feldstärke | [A/m] |

Die Magnetisierung steht auch mit der Polarisation in einem linearen Zusammenhang und zwar über die Permeabilität des Vakuums:

$$J = \mu_0 \cdot M = \mu_0 \cdot \kappa \cdot H \quad (2-7) \quad [1]$$

| | | | |
|----------|-------|---|-------------------------|
| J | | magnetische Polarisation | [Vs/m ² = T] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4.\pi.10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| M | | Magnetisierung | [A/m] |
| κ | | Suszeptibilität | [1] |
| H | | magnetische Feldstärke | [A/m] |

Weiters gilt

$$\mu_r = \kappa + 1 \quad (2-8) \quad [1]$$

| | | | |
|----------|-------|------------------------|-----|
| μ_r | | relative Permeabilität | [1] |
| κ | | Suszeptibilität | [1] |

Analoges gilt für das elektrische Feld:

$$D = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E = \epsilon_0 \cdot E + P \quad (2-9) \quad [1]$$

| | | | |
|--------------|-------|---|----------------------|
| D | | Verschiebungsstromdichte | [As/m ²] |
| ϵ_0 | | allgemeine Dielektrizitätskonstante, Influenzkonstante $\epsilon_0=8,8542.10^{-12}$ | [As/Vm] |
| ϵ_r | | relative Dielektrizitätskonstante | [1] |
| E | | elektrische Feldstärke | [N/C=V/m] |
| P | | elektrische Polarisation des Dielektrikums | [As/m ²] |

Auch aus dieser Gleichung kann man ersehen, dass die elektrische Verschiebungsstromdichte dann ansteigt, wenn Material ins Feld gebracht wird. Die Steigerung nennt man hier elektrische Polarisation.

2.1.2 Atomarer Magnetismus

Im Schalenmodell wird jedem Elektron eines Atoms ein Energiezustand zugeordnet, dieser wird durch jeweils vier Quantenzahlen (**Tabelle 2-1**) gekennzeichnet. Nach dem Pauli-Prinzip [20] kann jeder Zustand maximal nur mit einem Elektron besetzt werden.

| Quantenzahl | Bedeutung/Interpretation | Formelzeichen | Werte |
|--|--|---------------|--|
| Hauptquantenzahl | Elektronenschale | n | n=1,2,3.... |
| Nebenquantenzahl/ Drehimpulsquantenzahl | Bahndrehimpuls | l | l=0,1,..., n-1 mit den Bezeichnungen für n: 0 1 2 3 s p d f |
| Magnetische Quantenzahl/ Richtungsquantenzahl | Orientierung der Elektronenwolke | m | 2l+1 Werte von -l, -l+1,... 0... , l-1, l |
| Spinquantenzahl | Orientierungsquantenzahl des Eigendrehimpuls | s | s= -1/2, +1/2 |

Tabelle 2-1: Quantenzahlen [20]

Zu jedem Elektron eines Atoms gehören zwei magnetische Momente. Das eine ist mit der Eigenrotation des Elektrons, dem Spin, verbunden. Das andere entsteht durch seinen Bahnlauf um den Atomkern und wird deshalb als Bahnmoment bezeichnet (**Abbildung 2-2**). Die Bewegung von Elektronen ist mit einem Stromtransport verbunden, der zu einem magnetischen Moment führt.

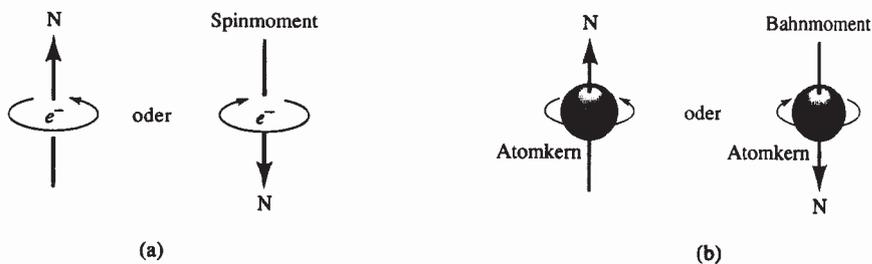


Abbildung 2-2: Elementare magnetische Momente [26]

- (a) Magnetisches Moment, das mit dem Spin (Eigenrotation) des Elektrons verbunden ist und sich parallel oder antiparallel zum äußeren Feld einstellt;
- (b) Bahnmoment infolge Rotation des Elektrons um den Atomkern

2.1.2.1 Magnetisches Bahnmoment, mechanischer Drehimpuls

Beim Bahnmoment fasst man das um den Kern kreisende Elektron als Kreisstrom auf. Das magnetische Moment ergibt sich somit als

$$m_L = I \cdot A \tag{2-10} \quad [3]$$

- m_L magnetisches Moment des Elektrons [Am²]
- I elektrische Stromstärke [A]
- A die vom Strom umrundete Fläche [m²]

Läuft das Elektron mit der Winkelgeschwindigkeit ω_0 um, ist der Strombetrag, den es liefert:

$$I = e \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (2-11) \quad [3]$$

und der Betrag des magnetischen Bahnmomentes:

$$m_L = I \cdot A = e \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} \cdot r^2 \cdot \pi = e \cdot \frac{\omega_0 \cdot r^2}{2} \quad (2-12) \quad [3]$$

| | | | |
|------------|-------|--|--------------------|
| m_L | | magnetisches Moment | [Am ²] |
| e | | Betrag der Elektronenladung $e=1,602 \cdot 10^{-19}$ | [As] |
| ω_0 | | Winkelgeschwindigkeit | [1/s] |
| r | | Radius der Umlaufbahn | [m] |

Da das Elektron nicht nur Ladung trägt, sondern auch eine Masse hat, ergibt sich aus der Bahnbewegung auch ein mechanischer Drehimpuls:

$$L = m_e \cdot \omega_0 \cdot r^2 \quad (2-13) \quad [3]$$

| | | | |
|------------|-------|--|----------------------------|
| L | | mechanischer Drehimpuls | [kgm ² /s = Js] |
| m_e | | Masse des Elektrons $m_e=9,109 \cdot 10^{-31}$ | [kg] |
| ω_0 | | Winkelgeschwindigkeit | [1/s] |
| r | | Radius der Umlaufbahn | [m] |

Wenn man nun aus Gleichung (2-13) $\omega_0 \cdot r^2$ in (2-12) einsetzt, erhält man Gleichung (2-14). Da die Elektronenladung negativ ist, ist der Vektor des magnetischen Momentes entgegengesetzt zum Vektor des mechanischen Drehimpulses orientiert.

$$\omega_0 \cdot r^2 = \frac{L}{m_e} \quad \text{aus (2-13)}$$

$$m_L = \frac{e}{2 \cdot m_e} \cdot L = \gamma \cdot L \quad (2-14) \quad [3]$$

| | | | |
|------------|-------|--|----------------------------|
| L | | mechanischer Drehimpuls | [kgm ² /s = Js] |
| m_e | | Masse des Elektrons $m_e=9,109 \cdot 10^{-31}$ | [kg] |
| ω_0 | | Winkelgeschwindigkeit | [1/s] |
| r | | Radius der Umlaufbahn | [m] |
| m_L | | magnetisches Moment | [Am ²] |
| e | | Betrag der Elektronenladung $e=1,602 \cdot 10^{-19}$ | [C] |
| γ | | gyromagnetisches Verhältnis | [As/kg] |

Die Proportionalität zwischen dem magnetischen Moment und dem mechanischen Drehimpuls $e/(2 \cdot m_e)$ wird gyromagnetisches Verhältnis γ genannt [3, 5].

2.1.2.2 Drehimpulsquantelung, Bohrsches Magneton

Nach Bohr können sich die Drehimpulse L verschiedener Zustände eines atomaren Systems immer nur um den Wert \hbar (Planksches Wirkungsquantum) oder ein Vielfaches davon unterscheiden (Grundregel der Quantenmechanik) [5]. Aus der Drehimpulsquantelung und dem gyromagnetischen Verhältnis ergibt sich die Einheit des magnetischen Bahnmoment-Betrages, das Bohrsche Magneton (Naturkonstante):

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (2-15) \quad [3]$$

| | | | |
|---------|-------|---|----------------------------|
| μ_B | | Bohrsches Magneton | [Am ²] |
| m_e | | Masse des Elektrons | [kg] |
| e | | Ladung des Elektrons | [C = As] |
| \hbar | | Planksches Wirkungsquantum $\hbar = (6,6260688 \pm 5) \cdot 10^{-34}$ | [Js = kgm ² /s] |

Betrachtet man eine Komponente des Drehimpulses in eine gegebene Richtung (z.B. z-Richtung als Richtung eines Magnetfeldes), kann diese die Werte

$$L_z = l \cdot \frac{\hbar}{2\pi}, (l-1) \cdot \frac{\hbar}{2\pi}, \dots, -(l-1) \cdot \frac{\hbar}{2\pi}, -l \cdot \frac{\hbar}{2\pi}$$

annehmen.

| | | | |
|---------|-------|---|--------------------------|
| L_z | | mechanischer Drehimpuls in z-Richtung | [Js=kgm ² /s] |
| l | | Drehimpulsquantenzahl | [1] |
| \hbar | | Planksches Wirkungsquantum $\hbar = (6,6260688 \pm 5) \cdot 10^{-34}$ | [Js=kgm ² /s] |

Es sind also $2l+1$ Werte möglich, da der Wert $L_z = 0$ für l als ganzzahlige Werte mit dabei ist. Dieser Sachverhalt ist in **Abbildung 2-3** für $l=1$ illustriert.

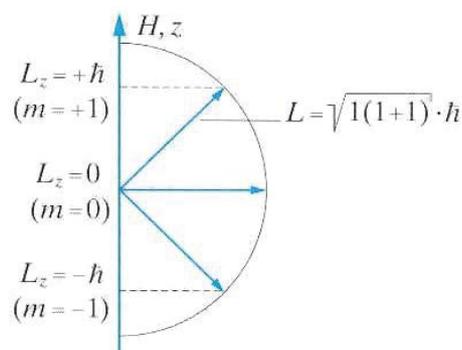


Abbildung 2-3: Einstellmöglichkeiten für das Bahnmoment ($l = 1$) im magnetischen Feld H nach [5]

Diese Quantelung des Drehimpulses gilt für jede seiner Komponenten in jeder beliebigen jeweils betrachteten Richtung. Daraus ergibt sich der Wert des Gesamtdrehimpulses des Systems.

Sein Betragsquadrat ist

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \text{ bzw. } L^2 = 3 \cdot L_z^2$$

da die Beiträge der drei Richtungen im Mittel natürlich gleich groß sind.

Das System sitzt mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/(2l+1)$ in einem bestimmten der $2l+1$ möglichen Zustände. Damit ergibt sich:

$$L_z^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{2l+1} \cdot \sum_{v=0}^{2l} (l-v)^2 = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \cdot l \cdot (l+1) \quad (2-16) \quad [5]$$

also ein Gesamtdrehimpuls (alle 3 Richtungen)

$$L^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \cdot l \cdot (l+1) \text{ bzw. } L = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} \quad (2-17) \quad [5]$$

| | | | |
|-------|-------|--|--------------------------|
| L_z | | mechanischer Drehimpuls in z-Richtung | [Js=kgm ² /s] |
| l | | Drehimpulsquantenzahl | [1] |
| h | | Planksches Wirkungsquantum $h=(6,6260688\pm 5) \cdot 10^{-34}$ | [Js=kgm ² /s] |

Setzt man nun Gleichung (2-16) in Beziehung mit Gleichung (2-15), so erhält man den Betrag des magnetischen Bahnmomentes sowie die Komponente des magnetischen Bahnmomentes in z-Richtung als:

$$m_L = \frac{e}{2m_e} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} = \mu_B \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} \quad (2-18) \quad [3]$$

$$m_{L,z} = \frac{e}{2m_e} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot m = \mu_B \cdot m \quad (2-19) \quad [3]$$

| | | | |
|-----------|-------|---|--------------------|
| m_B | | Betrag des magnetischen Bahnmomentes | [Am ²] |
| e | | Betrag der Elektronenladung $e=1,602 \cdot 10^{-19}$ | [As] |
| m_e | | Masse des Elektrons $m_e=9,109 \cdot 10^{-31}$ | [kg] |
| h | | Planksches Wirkungsquantum $h=(6,6260688\pm 5) \cdot 10^{-34}$ | [Js] |
| $m_{L,z}$ | | Betrag der Komponente des magnetischen Bahnmomentes in z - Richtung | [Am ²] |
| l | | Drehimpulsquantenzahl = Bahndrehimpuls | [1] |
| m | | magnetische Quantenzahl | [1] |
| μ_B | | Bohrsches Magneton $\mu_B=9,27 \cdot 10^{-24}$ | [Am ²] |

2.1.2.3 Magnetisches Spinnmoment, mechanischer Drehimpuls

Auch die Spinbewegung des Elektrons führt zu einem magnetischen Moment. In Analogie zur Ableitung für den Drehimpuls des Bahnmomentes lässt sich auch ein Spindrehmoment zuordnen. Mit $s = \pm \frac{1}{2}$ erhält man aus

$$S = \sqrt{s \cdot (s + 1)} \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (2-20) \quad [5]$$

Für den Drehimpuls in z-Richtung ergibt sich für $s = \pm \frac{1}{2}$:

$$S_z^2 = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \cdot s \cdot (s + 1) \quad \text{vgl. Gleichung (2-16)}$$

$$S_z = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right) \quad (2-21) \quad [5]$$

| | | | |
|----------------|-------|--|----------------------------|
| S | | Mechanischer Spindrehimpuls | [kgm ² /s = Js] |
| S _z | | Mechanischer Spindrehimpuls in z-Richtung | [Js] |
| s | | Spinquantenzahl | [1] |
| h | | Planksches Wirkungsquantum $h=(6,6260688\pm 5) \cdot 10^{-34}$ | [Js] |

Da der Drehimpuls über das gyromagnetische Verhältnis wie bei der Bahnbewegung mit dem magnetischen Moment zusammenhängt, ergibt sich somit als magnetisches Spinnmoment:

$$m_s = \gamma \cdot S = \frac{e}{2m_e} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{s \cdot (s + 1)}$$

| | | | |
|----------------|-------|--|----------------------------|
| m _s | | magnetisches Spinnmoment | [Am ²] |
| S | | Mechanischer Spindrehimpuls | [kgm ² /s = Js] |
| γ | | gyromagnetisches Verhältnis | [As/kg] |
| e | | Betrag der Elektronenladung $e=1,602 \cdot 10^{-19}$ | [As] |
| m _e | | Masse des Elektrons $m_e=9,109 \cdot 10^{-31}$ | [kg] |
| s | | Spinquantenzahl | [1] |
| h | | Planksches Wirkungsquantum $h=(6,6260688\pm 5) \cdot 10^{-34}$ | [Js] |

Allerdings wurde aus experimentellen Versuchen (Stern-Gerlach-Versuch) [5, 3, 11] nachgewiesen, dass sich für das Spinnmoment ein doppelt so großer Betrag wie beim Bahnmoment ergibt. Dieses Verhalten wird als magnetomechanische Anomalie bezeichnet und ergibt für den Drehimpuls und das magnetische Spinnmoment:

$$S = 2 \cdot \sqrt{s \cdot (s + 1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

und somit

$$m_s = \gamma \cdot S = \frac{e}{2m_e} \cdot S = \frac{e}{m_e} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{s \cdot (s + 1)} \quad (2-22) \quad [3]$$

bzw. mit Gleichung (2-15)

$$m_s = 2\mu_B \sqrt{s \cdot (s + 1)} \quad (2-23) \quad [6]$$

und für die Komponente in z-Richtung:

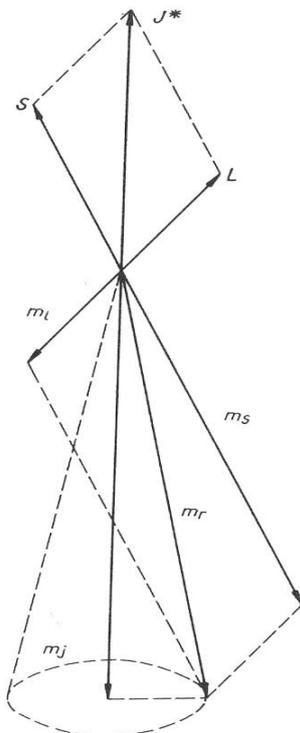
$$m_{s,z} = \frac{e}{m_e} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot s = 2 \cdot \mu_B \cdot s \quad (2-24) \quad [3]$$

Da die Spinquantenzahl s die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annimmt, resultiert für das magnetische Spinnmoment wieder die Größe von 1 Bohrschen Magneton.

| | | | |
|-----------|-------|---|----------------------------|
| m_s | | magnetisches Spinnmoment | [Am ²] |
| $m_{s,z}$ | | magnetisches Spinnmoment in z-Richtung | [Am ²] |
| e | | Betrag der Elektronenladung $e=1,602 \cdot 10^{-19}$ | [As] |
| m_e | | Masse des Elektrons $m_e=9,109 \cdot 10^{-31}$ | [kg] |
| S | | Mechanischer Spindrehimpuls | [kgm ² /s = Js] |
| S_z | | Mechanischer Spindrehimpuls in z-Richtung | [Js] |
| s | | Spinquantenzahl | [1] |
| h | | Planksches Wirkungsquantum $h=(6,6260688 \pm 5) \cdot 10^{-34}$ | [Js] |
| μ_B | | Bohrsches Magneton $\mu_B=9,27 \cdot 10^{-24}$ | [Am ²] |

2.1.2.4 Addition der magnetischen Momente und mechanischen Drehimpulse

Der Gesamtdrehimpuls eines Elektrons ergibt sich aus der Vektorsumme der Beiträge aus Spin- und Bahnbewegung.



Die Momente zeigen in die entgegengesetzte Richtung der Drehimpulse, da die Ladung des Elektrons negativ ist.

Das magnetische Gesamtmoment m_r des Atoms hat wegen der magnetomechanischen Anomalie nicht dieselbe Richtung wie J^* . Wegen der Erhaltung des Impulses ist aber J^* zeitlich konstant, behält also seine Richtung im Raum bei. Das resultierende magnetische Moment präzessiert also mit L und S um die Richtung von J^* und tritt folglich gar nicht selbst als magnetisches Gesamtmoment des Atoms in Erscheinung, sondern lediglich seine Komponente m_j , die sich in der Richtung von J^* befindet [4].

Abbildung 2-4: Lage des Gesamtdrehimpulses $J^* = L + S$ und des daraus resultierenden Gesamtdrehmomentes $m_r = m_l + m_s$. m_r führt eine Präzessionsbewegung um die Richtung von J^* aus, so dass nur die mit m_j bezeichnete Komponente von m_r gemessen wird [7]

Von Interesse ist nunmehr das aus der Wechselwirkung von Bahn- und Spinmomenten resultierende magnetische Gesamtmoment aller Elektronen eines Atoms, dabei werden folgende Regeln berücksichtigt.

a) aufgefüllte Elektronenschalen haben kein magnetisches Moment [3, 6]

Aufgefüllte Schalen von Atomen haben kein magnetisches Moment, da sich bei vollen Schalen die Bahndrehimpulse sowie auch die Spindrehimpulse und somit ihre korrespondierenden magnetischen Momente wegmitteln. Diese Kompensation tritt auch bei entsprechender Bindung der Valenzelektronen auf. Im Hinblick auf die Maximierung von magnetischen Momenten sind daher Elemente mit inneren, nicht aufgeföllten Schalen wie sie z.B. bei 3d und 4f Elementen auftreten von Interesse.

b) Spinmomente maximieren ihre Beiträge unter Beachtung des Pauli-Prinzips [3, 6]

Die Hundsche Regel [3, 20] verhindert in schwach besetzten Elektronenschalen die paarweise Absättigung der Spins. Die Spins halten solange als möglich ein maximales magnetisches Moment aufrecht und sättigen sich erst bei Platzmangel gegenseitig ab (**Abbildung 2-5**). Dieser Tatsache verdankt z.B. das Eisenatom (6 3d-Elektronen) sein permanentes magnetisches Moment.

| | | | | | | |
|----|-----------------|----|----|----|---|---|
| Mn | 3d ⁵ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| Fe | 3d ⁶ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| Co | 3d ⁷ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ |
| Ni | 3d ⁸ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ |

Abbildung 2-5: Schalenbeföllung nach Hundscher Regel für die 3d Schale (Spinmaximierung) [3]

c) Die Summe der Spindrehimpulse föhrt zu einem Gesamtspinimpuls $S = \sum s$, die der Bahndrehimpulse zu $L = \sum l$. Der Gesamtdrehimpuls J^* ergibt sich aus $J^* = |L - S|$ für ein Orbital, das weniger als halb voll ist und $J^* = |L + S|$ für ein Orbital, das mehr als halb voll ist [6]. Ist ein Orbital genau halb voll, d.h. 5 Elektronen im 3d-Orbital oder 7 Elektronen im 4f-Orbital gilt $L = 0$ und $J = S$. Der Betrag des magnetischen Moments eines Atoms mit dem Gesamtdrehimpuls J^* ergibt sich somit zu.

$$m_J = g \cdot \sqrt{J^* \cdot (J^* + 1)} \cdot \mu_B \quad \text{(2-25) [6]}$$

| | | | |
|---------|-------|--------------------------------|--------------------|
| m_J | | effektives magnetisches Moment | [Am ²] |
| g | | Landé-Faktor | [1] |
| J^* | | Gesamtdrehimpuls für ein Atom | [1] |
| μ_B | | Bohrsches Magneton | [Am ²] |

Der Landé-Faktor berücksichtigt die magnetomechanische Anomalie:

$$g = \frac{3 \cdot J \cdot (J + 1) + S \cdot (S + 1) - L \cdot (L + 1)}{2 \cdot J \cdot (J + 1)} \quad (2-26) \quad [4]$$

Er kann Werte zwischen 1 und 2 annehmen. Für reine Bahnmomente ($S = 0, J = L$) folgt $g = 1$ für reine Spinmomente ($L = 0, J = S$) erhält man für $g = 2$.

Einen Überblick über berechnete und experimentell bestimmte Werte für die magnetischen Momente von Ionen der 3d und 4f Elementen zeigt **Tabelle 2-2**. Bei den 3d Elementen wird ersichtlich, dass die Bahnmomente nur bedingt in Erscheinung treten. Vielmehr liegen die experimentell bestimmten Werte in der Nähe der Spinmomente. Bahnmomente werden durch die Fixierung von Atomen in Strukturen beeinflusst, während Spinmomente weitgehend frei beweglich bleiben.

| | Ti ³⁺ , V ⁴⁺ | V ³⁺ | Cr ³⁺ , V ²⁺ | Mn ³⁺ , Cr ²⁺ | Fe ³⁺ , Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|--|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Konfiguration | 3d ¹ | 3d ² | 3d ³ | 3d ⁴ | 3d ⁵ | 3d ⁶ | 3d ⁷ | 3d ⁸ | 3d ⁹ |
| m _J ^a | 1,55 | 1,63 | 0,78 | 0 | 5,92 | 6,71 | 6,63 | 5,59 | 3,55 |
| m _S ^b | 1,73 | 2,83 | 3,87 | 4,9 | 5,92 | 4,9 | 3,87 | 2,83 | 1,73 |
| m _{exp} | 1,8 | 3,87 | 3,8 | 4,9 | 5,9 | 5,4 | 4,8 | 3,2 | 1,9 |
| | Pr ³⁺ | Nd ³⁺ | Pm ³⁺ | Sm ³⁺ | Eu ³⁺ | Gd ³⁺ | Tb ³⁺ | Dy ³⁺ | Ho ³⁺ |
| Konfiguration | 4f ² | 4f ³ | 4f ⁴ | 4f ⁵ | 4f ⁶ | 4f ⁷ | 4f ⁸ | 4f ⁹ | 4f ¹⁰ |
| m _J | 3,58 | 3,62 | 2,68 | 0,85 | 0 | 7,94 | 9,72 | 10,65 | 10,6 |
| m _S | 2,83 | 3,87 | 4,90 | 5,92 | 6,93 | 7,94 | 6,93 | 5,92 | 4,9 |
| m _{exp} | 3,6 | 3,62 | 0 | 1,54 | 3,6 | 8,2 | 9,6 | 10,5 | 10,5 |

m_J berechnet über $m_J = g \cdot \sqrt{J \cdot (J + 1)} \cdot \mu_B$

m_S berechnet nur unter Berücksichtigung der Spinmomente über $m_S = 2 \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)} \cdot \mu_B$

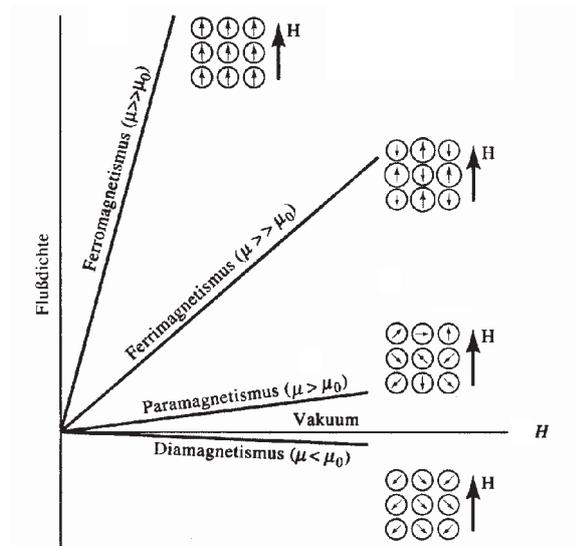
Tabelle 2-2: Berechnete und experimentell bestimmte magnetische Momente von Ionen der Übergangsmetalle und der Seltenerdmetalle in Bohrschen Magnetonen [6]

Nennenswerte magnetische Momente treten also nur bei Elementen mit inneren nicht vollständig aufgefüllten Elektronenschalen erstmalig bei den 3d Elementen auf und in weiterer Folge bei den Wertmetallen (4d), den Lanthanoiden (4f) und den Actinoiden (5f). Magnetische Werkstoffe müssen daher Vertreter dieser Gruppen enthalten.

2.1.3 Festkörpermagnetismus

In Bezug auf die magnetischen Eigenschaften können alle Stoffe durch drei Wertebereiche der Suszeptibilität unterschieden werden, die durch eine unterschiedliche Organisation der magnetischen Momente der einzelnen Atome zu Spinsystemen bestimmt wird.

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Diamagnetismus | $\kappa < 0$ bzw. $\mu < \mu_0$ |
| 2. Paramagnetismus | $\kappa > 0$ bzw. $\mu > \mu_0$ |
| 3. Ferro- und Ferrimagnetismus | $\kappa \gg 0$ bzw. $\mu \gg \mu_0$ |



- Schwächung der Flussdichte in diamagnetischen Stoffen infolge Dipoleinstellung gegen Feldrichtung
- zunehmende Verstärkung der Flussdichte durch para-, ferri- und ferromagnetische Stoffe bei gleich bleibender Feldstärke

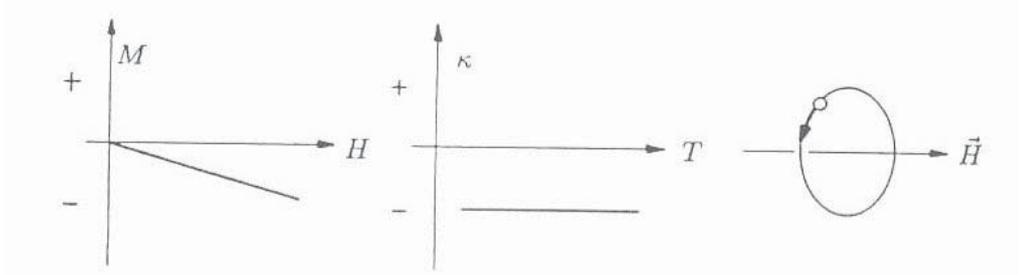
Abbildung 2-6: Einfluss des Spulenkernmaterials auf die Flussdichte [26]

Während bei dia- und paramagnetischen Stoffen (ungeordnete Spinsysteme) die Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten vernachlässigbar ist, werden die charakteristischen magnetischen Eigenschaften von ferro-, antiferro- bzw. ferrimagnetischen Substanzen (geordnete Spinsysteme) gerade durch die Kopplung zwischen den einzelnen Momenten bestimmt.

2.1.3.1 Ungeordnete Spinsysteme

2.1.3.1.1 Diamagnetismus

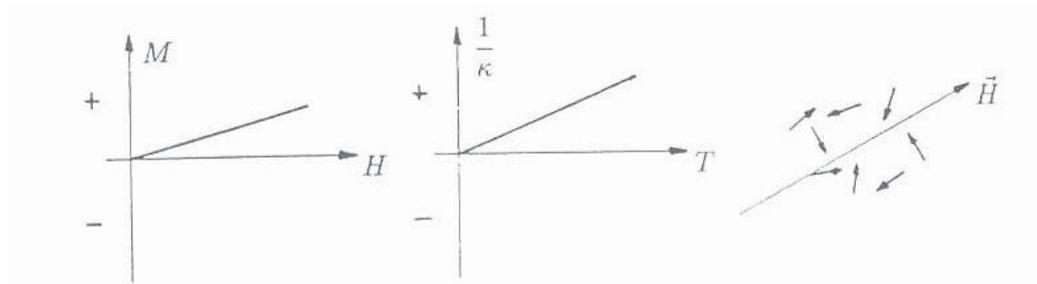
Der Diamagnetismus tritt als schwacher Magnetismus in Erscheinung, wobei die Magnetisierung stets entgegengesetzt zum angelegten Feld orientiert ist. Zu einer Feldstärke H stellt sich also eine negative Magnetisierung M ein.


Abbildung 2-7: Charakteristika diamagnetischer Stoffe [3]

Da die Magnetisierung über die Suszeptibilität κ proportional zur magnetischen Feldstärke ist, ist auch die Suszeptibilität negativ. Sie nimmt in etwa einen Wert von -10^{-5} an und ist temperaturunabhängig (**Abbildung 2-7**). Der Diamagnetismus setzt bei den Atomen kein permanentes magnetisches Moment voraus. Durch das von außen angelegte Magnetfeld wird hier im Atom eine zusätzliche Bahnbewegung der Elektronen induziert (zusätzlicher Strom), die ein entgegengesetzt orientiertes Magnetfeld hervorruft (Lenzsche Regel). Diamagnetische Substanzen sind neben Edelgasen z.B. Zn, Bi, Cu, Ag, Au oder Pb [4].

2.1.3.1.2 Paramagnetismus

Der Paramagnetismus ist eine schwache bis mittlere Form des Magnetismus, bei dem die Magnetisierung teilweise parallel zum angelegten Feld orientiert ist. Die Magnetisierung M ist proportional der Feldstärke H , die Suszeptibilität κ ist positiv und nimmt Werte zwischen 10^{-5} bis 10^{-3} an.


Abbildung 2-8: Charakteristika paramagnetischer Stoffe [3]

Die Suszeptibilität κ erweist sich als umgekehrt proportional zur Temperatur (**Abbildung 2-8, Mitte**), dies wird über das Curiegesetz ausgedrückt:

$$\kappa = \mu_0 \frac{N \cdot m^2}{3 \cdot k \cdot T} = \frac{C}{T} \quad (2-27) [1]$$

| | | | |
|---------|-------|--|---------------------|
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums | [Vs/Am] |
| m | | magnetisches Moment | [Am ²] |
| N | | Atomanzahl pro Volumen | [1/m ³] |
| k | | Boltzmann-Konstante $k=1,38065 \cdot 10^{-23}$ | [J/K] |
| T | | Temperatur | [K] |
| C | | Curiekonstante | [K] |

Der Paramagnetismus setzt voraus, dass die Atome ein permanentes, aber nicht untereinander wechselwirkendes, magnetisches Moment tragen. Das angelegte Feld richtet diese permanenten Dipole gegen die Wirkung der Temperaturbewegung teilweise parallel bzw. in einem bestimmten Winkel ϑ aus und erzeugt so eine schwache bis mittlere Magnetisierung. Typische paramagnetische Materialien sind z.B. Mg, Al, Pt, Pd [4].

2.1.3.2 Geordnete Spinsysteme

In geordneten Spinsystemen existiert im Gegensatz zu den ungeordneten Spinsystemen eine ausrichtende Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten. Diese verursacht auch ohne äußeres Feld eine so genannte spontane Magnetisierung. Diese spontane Orientierung der Spinmomente im Festkörper wird durch die Größe der Austauschwechselwirkungsenergie bestimmt, deren Ursache quantentheoretischer Natur ist [1, 7]. Die Wechselwirkung zweier benachbarter Spins wird durch Gleichung (2-28) beschrieben.

$$W_{ij} = -2 \cdot J_{ij} \cdot S_i \cdot S_j \quad (2-28) \quad [1, 7, 10]$$

- W_{ij} Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Spins [J]
- J_{ij} Austauschintegral [J]
- S_{ij} Spinfunktionen der Atome i und j [1]

Das Austauschintegral beschreibt die Überlappung der beiden Elektronenorbitale und ist ein Maß für die Stabilität der Bindung. Das Austauschintegral kann über die Curie-Temperatur als Näherung abgeschätzt werden:

$$J_{ij} = \beta \cdot k \cdot T_C \quad (2-29) \quad [10]$$

- J_{ij} Austauschintegral [J]
- β Gitterfaktor [1]
- k Boltzmann-Konstante $k=1,38065 \cdot 10^{-23}$ [J/K]
- T_C Curie-Temperatur [K]

Sein Vorzeichen bestimmt die magnetische Ordnung. Ist $J_{ij} > 0$, liegt ein ferromagnetisches Material vor, ist $J_{ij} < 0$, liegt ein antiferromagnetisches Material vor. Die parallele bzw. antiparallele Einstellung der Spins führt zu einer Minimierung der elektrostatischen Energie. In **Abbildung 2-9** sind die möglichen Ordnungen in magnetischen Festkörpern illustriert.

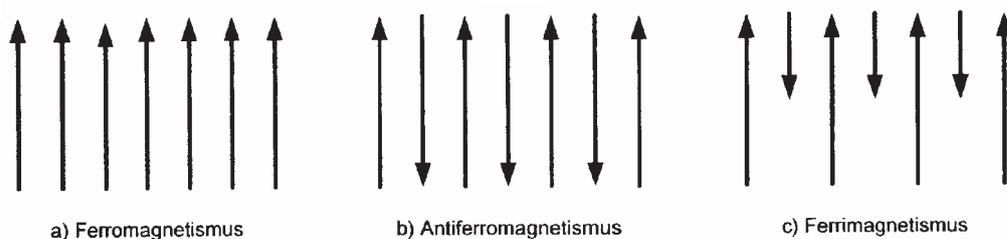


Abbildung 2-9: Ordnungszustände in magnetischen Festkörpern [2]

2.1.3.2.1 Ferromagnetismus

Beim Ferromagnetismus ist die entstehende Magnetisierung M zur angelegten Feldstärke H parallel und weist schon bei kleinsten Feldstärken sehr hohe Werte auf, nämlich die Sättigungsmagnetisierung M_S . Alle Spins sind in Betrag und Richtung gleich groß. Die Suszeptibilität ist positiv und kann Beträge bis zu $\kappa = 10^5$ annehmen [3].

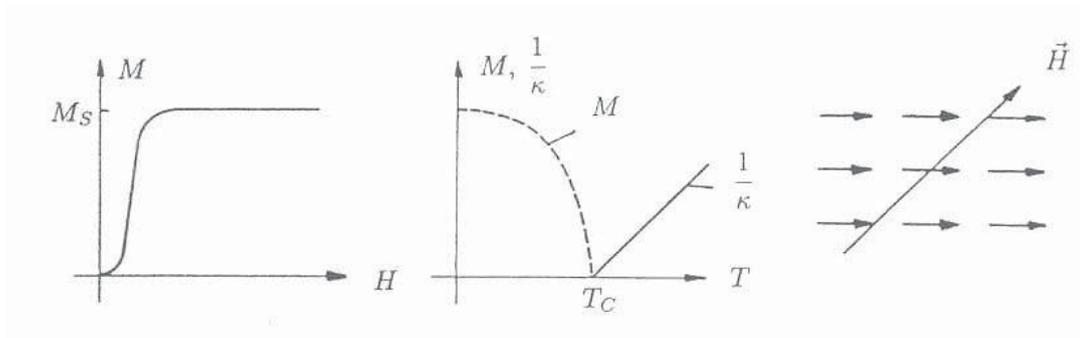


Abbildung 2-10: Charakteristika ferromagnetischer Stoffe [3]

Der Ferromagnetismus ist ein temperaturabhängiges Phänomen. Die Sättigungsmagnetisierung nimmt mit steigender Temperatur ab, bis sie schließlich bei einer bestimmten Temperatur T_C , der Curietemperatur, praktisch verschwindet und paramagnetisches Verhalten annimmt (**Abbildung 2-10** Mitte). Den Temperaturverlauf der Sättigungsmagnetisierung kann mit der folgenden Gleichung angefitet werden:

$$M_S(T) \approx M_S(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (2-30) [1]$$

| | | |
|----------|-------|---|
| $M_S(T)$ | | Sättigungsmagnetisierung bei gegebener Temperatur [A/m] |
| $M_S(0)$ | | Sättigungsmagnetisierung bei 0 K [A/m] |
| T | | gegebene Temperatur [K] |
| T_C | | Curie – Temperatur für das entsprechende Material [K] |
| β | | kritischer Exponent $\beta=0,36$ [1] |

Oberhalb der Curietemperatur erweist sich außerdem die Suszeptibilität umgekehrt proportional zu $(T - T_C)$. Die magnetischen Momente der Elektronen werden schon ohne Wirkung eines Magnetfeldes zufolge starker Wechselwirkungen im Kristallgitter zueinander parallel ausgerichtet (spontane Magnetisierung). Die Parallelrichtung ist zunächst nur auf räumliche Teilbereiche (**Abschnitt 2.1.5**) beschränkt, wodurch sich eine Magnetisierung zufolge gegenseitiger Kompensation noch nicht bemerkbar macht. Bei schon kleinen angelegten Feldstärken werden diese Bereiche dann aber parallel gerichtet. Typische ferromagnetische Materialien sind Eisen, Nickel und Kobalt [1].

2.1.3.2.2 Antiferromagnetismus

Beim Antiferromagnetismus wird die spontane Magnetisierung wie beim Ferrimagnetismus (**Abschnitt 2.1.3.2.3**) nicht durch die ferromagnetische Austauschwechselwirkung sondern durch Superaustausch (**Abbildung 2-12**) gebildet [1]. Es existieren bei antiferromagnetischen Substanzen 2 Untergitter mit antiparallelen magnetischen Momenten gleichen Betrages, so dass sich deren Momente gegenseitig kompensieren und somit eine schwache Form der Magnetisierung erzeugen, die in ihrer Wirkung dem Paramagnetismus sehr ähnlich ist.

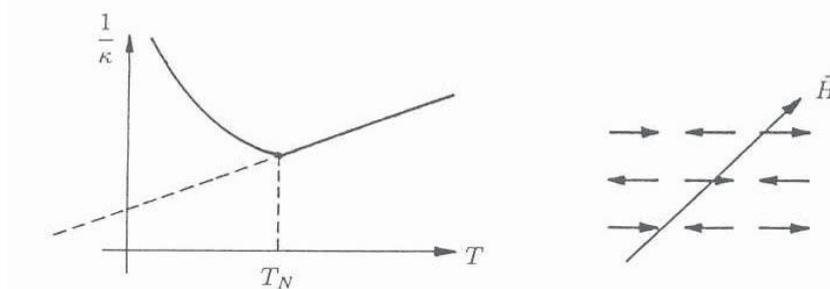


Abbildung 2-11: Charakteristika antiferromagnetischer Stoffe [3]

Weiters zeigt die Suszeptibilität, die wie beim Paramagnetismus kleine positive Werte aufweist, einen außergewöhnlichen Temperaturverlauf. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Suszeptibilität sehr klein und nimmt aber mit steigender Temperatur bis zur Néel-Temperatur zu. Nach dem Überschreiten dieser Temperatur nimmt sie aber wieder linear ab.

Ein Vertreter der antiferromagnetischen Substanzen ist das MnO (Mn- und O-Untergitter), bei dem die freien zwei 2p-Plätze beim Sauerstoff durch die 4s-Elektronen des Mangans gefüllt werden, die Mangan-Ionen verfügen über ein halb voll besetztes 3d-Orbital.

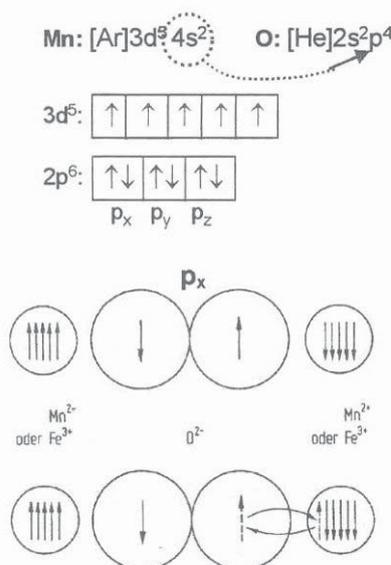


Abbildung 2-12: Superaustausch durch Polarisation eines Sauerstoffions durch zwei Mn – Ionen mit entgegengesetztem magnetischen Moment [1]

Die Elektronen in der p_x – Schale des Sauerstoffions stoßen sich gegenseitig ab und werden gleichzeitig von den Manganionen angezogen. Das Mangan baut jetzt in sein halb gefülltes 3d-Orbital Elektronen mit entgegengesetztem Spin ein (nach der Hundschen Regel nicht anders möglich). Das Elektron gehört nun teilweise zum Mangan und zum Sauerstoff. Wegen des antiparallelen Charakters der Spins in den p-Orbitalen funktioniert dieser Mechanismus nur, wenn die Spins der beiden Mn-Ionen entgegengesetzt polarisiert sind. Auf diese Weise entstehen die beiden antiferromagnetischen Untergitter. Weitere Vertreter des Antiferromagnetismus sind z.B. CuO, CuCl₂ sowie Oxide (Monoxide) und Fluoride der ferromagnetischen Elemente Ni, Co und Fe [1].

2.1.3.2.3 Ferrimagnetismus

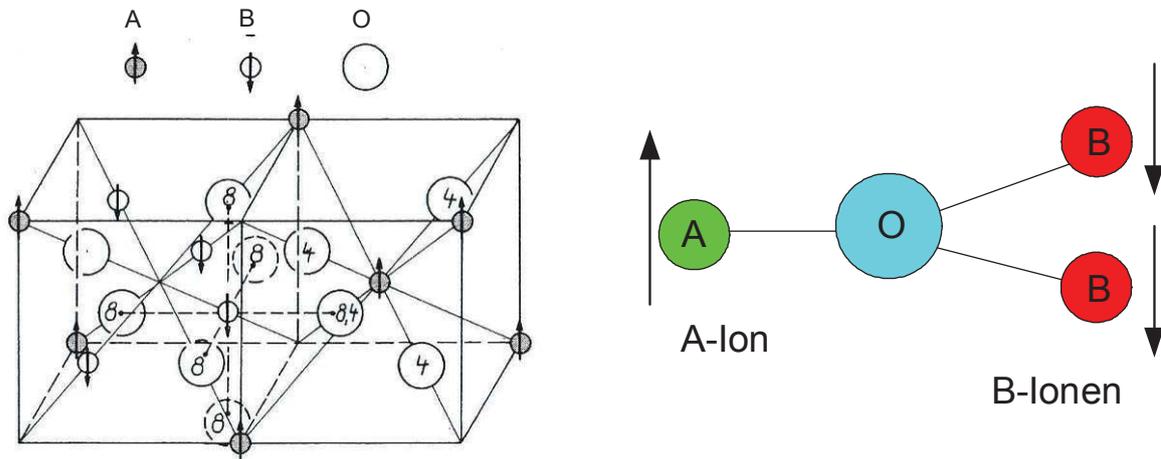
Der Ferrimagnetismus tritt bei verschiedenen Oxiden (z.B. Fe₃O₄) und oxidischen Verbindungen auf und beschreibt den Magnetismus der Ferritwerkstoffe (der Name Ferrite leitet sich vom Ferrimagnetismus ab). Er ist dem Antiferromagnetismus ähnlich, nur dass hier die antiparallel stehenden magnetischen Momente unterschiedliche Größe haben und so zu einer resultierenden Magnetisierung führen. Ferrimagnetismus versteht sich also als nicht kompensierter Antiferromagnetismus.



Abbildung 2-13: Charakteristika ferrimagnetischer Stoffe [3]

Es genügen bereits geringe Feldstärken, um die vorgeordneten, spontan magnetisierten Bereiche in die Feldrichtung auszurichten. Die Suszeptibilität nimmt unterhalb der Néel – (Curie-) Temperatur sehr hohe Werte an, darüber verhält sich die Substanz paramagnetisch [15]. Ferrimagnetische Stoffe verhalten sich äußerlich in vieler Hinsicht wie Ferromagnetika.

Die Antiparallelstellung der magnetischen Momente benachbarter Ionen erfolgt wie beim Antiferromagnetismus über die Superaustausch-Wechselwirkung und damit zur Ausbildung von zwei Untergittern mit gegensätzlich orientierten und in ihren Beträgen unterschiedlichen magnetischen Gesamtmomenten. In **Abbildung 2-14** werden die beiden Untergitter am Beispiel der Ferrite mit Spinellstruktur dargestellt.


Abbildung 2-14:

Linker Teil: Tetraeder- (A) und Oktaederplätze (B) eines Spinells als Beispiel für eine Substanz mit zwei Untergittern; (O) Sauerstoffionen; Pfeile: Spinrichtungen; (4), (8): Kennzeichnung der O^{2-} Ionen, die zu der Umgebung von Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen gehören [7].

Rechter Teil: Illustration zur resultierenden Magnetisierung

Durch die antiferromagnetische Kopplung der Untergitter ergibt sich somit eine resultierende Magnetisierung:

$$M_{\text{res}} = |M_B - M_A| \quad (2-31) [4]$$

M_A spontane Magnetisierung des A-Gitters [A/m]

M_B spontane Magnetisierung des B-Gitters [A/m]

M_{res} resultierende Magnetisierung [A/m]

Auf die Struktur der MnZn-Ferrite, die ebenfalls eine Spinellstruktur aufweisen und die Maximierung der resultierenden magnetischen Momente wird in **Abschnitt 2.2.4** noch näher eingegangen.

2.1.4 Freie Energie magnetischer Werkstoffe

Im Allgemeinen ist die spontane Magnetisierung im Volumen des magnetischen Festkörpers nicht einheitlich orientiert. Die Richtungsverteilung der spontanen Magnetisierung ergibt sich aus dem angestrebten Minimum an magnetischer Energie des gesamten Systems, welches eine bestimmte Ausrichtung der Magnetisierung erfordert. Wesentliche Beiträge zur Gesamtenergie E_{ges} , die minimal sein soll, liefern die Austauschenergie E_A , Kristallanisotropieenergie E_K , die magnetoelastische Kopplungsenergie E_{σ} , die Streufeldenergie E_{H_s} und die induzierte Anisotropieenergie E_U .

2.1.4.1 Austauschenergie

Beim Ferromagnetismus erfolgt die Ausrichtung der Spins, wie schon in **Abschnitt 2.1.3.2** erwähnt, mit Hilfe der Austauschwechselwirkung, die über die Gleichungen **(2-28)** und **(2-29)** bestimmt werden kann. Dabei ist die potentielle Energie eines Spinsystems dann minimal, wenn alle Spins parallel ausgerichtet und nicht gegeneinander verspannt sind. Möchte man nun den Spin aus der Lage minimaler Energie herausdrehen, muss man den Energiebeitrag

$$\Delta E \propto A \cdot \left(\frac{d\varphi}{da} \right)^2 \quad (2-32) \quad [1]$$

mit

$$A = J_{ij} \cdot \frac{S^2}{a} \quad (2-33) \quad [7]$$

| | | | |
|-----------|-------|--|-------|
| A | | Austauschenergiekonstante | [J/m] |
| φ | | Winkel zwischen Vorzugsrichtung und der Position nach dem Herausdrehen [°] | |
| a | | Gitterkonstante | [m] |
| J_{ij} | | Austauschintegral | [J] |
| S | | Spinfunktionen | [1] |

aufwenden. Die Austauschenergiekonstante stellt die potentielle Energie zwischen zwei benachbarten Spins dar. Sie ist ein Maß für die Spinsteifigkeit.

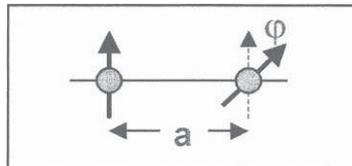


Abbildung 2-15: Zur Definition der Austauschenergie; a = Gitterkonstante [1]

2.1.4.2 Kristallanisotropieenergie

Die Kristallenergie wird durch das Auftreten magnetokristalliner Anisotropien K_1, K_2, \dots, K_n gebildet. Darunter versteht man Richtungen im Kristallgitter, in denen die Magnetisierung M bevorzugt vorliegt. Zur Bewegung der Magnetisierung in eine andere Richtung ist somit die Arbeit E_K (Kristallenergie) von einem äußeren Feld zu leisten. Als Ursache für die Bindung der Magnetisierung an das Kristallgitter wird unter anderem die Spin – Bahn – Wechselwirkung angesehen, welche bei anisotroper Ladungsverteilung eine Änderung der Überlappung der Elektronenwolken benachbarter Atome bewirkt und eine Änderung der gesamten Kristallenergie auslöst [1]. Anisotrope Ladungsverteilungen kommen vor allem in d- und f- Orbitalen vor. Die Richtungsabhängigkeit der Kristallanisotropieenergie kann durch eine Reihenentwicklung nach dem Richtungskosinus in Bezug auf eine kristallografische Hauptachse des Gitters dargestellt werden. Für kubische Kristalle ergibt sich somit:

$$E_K = K_1 \cdot (\gamma_x^2 \cdot \gamma_y^2 + \gamma_x^2 \cdot \gamma_z^2 + \gamma_y^2 \cdot \gamma_z^2) + K_2 \cdot \gamma_x^2 \cdot \gamma_y^2 \cdot \gamma_z^2 + \dots \quad (2-34) [1]$$

| | | | |
|------------|-------|------------------------------------|---------------------|
| E_K | | Kristallanisotropieenergie | [J/m ³] |
| K_i | | Anisotropiekonstante i-ter Ordnung | [J/m ³] |
| γ_i | | Richtungskosinus | [1] |

Für die Beschreibung des magnetokristallinen Anisotropieverhaltens reicht im Allgemeinen eine Betrachtung der Terme mit den Koeffizienten K_1 und K_2 aus, die unter anderem von der chemischen Zusammensetzung und von der Temperatur abhängen. Das Vorzeichen der Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 legt die Vorzugsrichtung fest. Diese liegen beim Eisen, wo K_1 und $K_2 > 0$ sind, in den Würfelkanten. Bei Nickel, mit einer Vorzugsrichtung in der Raumdiagonalen, ist K_1 negativ. Aufgrund fehlender Kristallsymmetrien existiert in amorphen Werkstoffen keine Kristallanisotropie, d.h. K_1 ist praktisch Null. Bei den üblicherweise in weichmagnetischen Legierungen verwendeten Übergangselementen Fe, Co und Ni liegt die Kristallanisotropie in der Größenordnung von $10^3 - 10^5$ J/m³. Seltenerdmetalle wie z.B. Nd und Gd, die für hartmagnetische Legierungen verwendet werden, weisen Werte für K_1 von 10^7 J/m³ auf [1]. Einen Überblick über die Kristallanisotropiekonstante 1. Ordnung ausgewählter Werkstoffe gibt **Tabelle 2-3**.

| Werkstoff | K_1 [kJ/m ³] | Temperatur [K] | Referenz |
|--|----------------------------|----------------|----------|
| Elemente | | | |
| Fe | 48 | 300 | [10] |
| Ni | 5 | 300 | [10] |
| Co | 430 | 300 | [10] |
| Hartmagnete | | | |
| SmCo ₅ | 17000 | 293 | [30] |
| Nd ₂ Fe ₁₄ B | 5000 | 293 | [30] |
| Hartferrite | | | |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | 325 | 300 | [11] |
| SrFe ₁₂ O ₁₉ | 350 | 300 | [11] |
| Weichferrite | | | |
| MnFe ₂ O ₄ | -4 | 300 | [10] |
| NiFe ₂ O ₄ | -7 | 300 | [10] |
| Mn _{0,45} Zn _{0,35} Fe _{2,2} O ₄ | +0,2 | 293 | [10] |

Tabelle 2-3: Kristallanisotropiekonstante 1. Ordnung ferromagnetischer Elemente und ausgewählter Magnetwerkstoffe

2.1.4.3 Magnetoelastische Kopplungsenergie, Magnetostriktion

Die Aufmagnetisierung einer Probe bringt parallel zur Magnetisierungsrichtung eine volumeninvariante Verlängerung oder Verkürzung, die als Magnetostriktion bezeichnet wird. Die im Sättigungszustand entstehenden Verzerrungen liegt dabei materialspezifisch im Bereich $\Delta l/l = 10^{-8} - 10^{-4}$, wobei auch hier eine Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung existiert. Mann definiert als Sättigungsmagnetostriktion:

$$\lambda_S = \frac{\Delta l(B_S)}{l} \quad (2-35) [1]$$

| | | |
|------------------|--|----------------------|
| Δl | Längenänderung des betrachteten Körpers bei vorhandenem Magnetfeld | [m] |
| l | Länge des betrachteten Körpers ohne außen angelegtes Magnetfeld | [m] |
| B_S | Sättigungsflussdichte | [Vs/m ²] |

λ_S ist positiv bei einer Dehnung längs der Magnetisierungsrichtung und negativ bei einer Stauchung längs der Magnetisierungsrichtung. Aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Flussdichte führt die Magnetostriktion bei Wechselfeldern zum Brummen von Transformatoren. Wegen der Umkehrbarkeit des Magnetostriktionseffektes verändert eine Zugspannung σ den Magnetisierungszustand einer Probe (**Abbildung 2-16**).

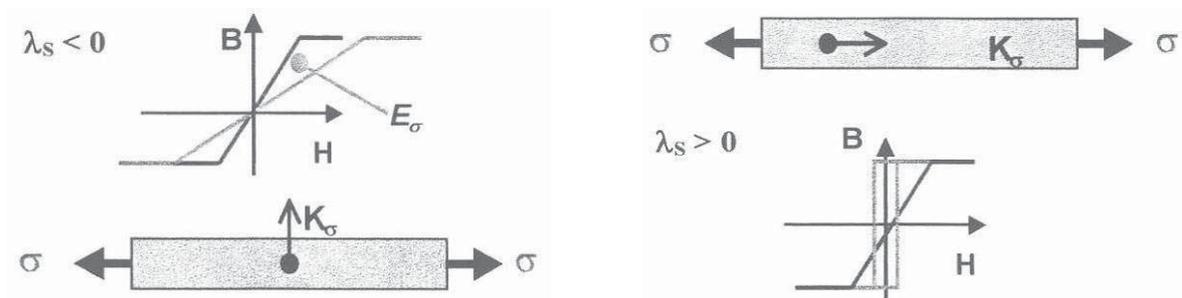


Abbildung 2-16: Änderung des Magnetisierungszustandes durch eine Zugkraft bei negativer und positiver Magnetostriktion [1]

Ist λ_S negativ, entsteht bei uniaxialem Zug eine Vorzugsrichtung senkrecht zur Zugrichtung, was zu einer Abflachung der Magnetisierungskurve führt, d.h. die Permeabilität nimmt ab. Bei positivem λ_S wird die Zugrichtung zur Vorzugsrichtung. Daraus kann sich eine rechteckige Hystereseschleife mit erhöhter Remanenz und erhöhter Koerzitivfeldstärke ergeben.

Die Magnetostriktion kann energetisch durch die Spannungsenergie E_σ beschrieben werden. Sie beinhaltet die Arbeit, die zum Herausdrehen der Magnetisierung aus der durch die Zugspannung erzeugten Vorzugsrichtung nötig ist. Die Spannungsenergie wird auch als magnetoelastische Anisotropie- oder Kopplungsenergie bezeichnet und ergibt sich aus:

$$E_\sigma = K_\sigma \cdot \cos^2 \varphi \quad \text{mit} \quad K_\sigma = -\frac{3}{2} \cdot \lambda_S \cdot \sigma \quad (2-36) [1]$$

| | | |
|-------------------|---|--|
| E_σ | Spannungsenergie | [J] |
| K_σ | Magnetostriktionskonstante | [J/m ³] |
| σ | Spannung | [N/m ² = J/m ³] |
| φ | Winkel zwischen der Richtung von Zugspannung und Magnetisierung | [°] |
| λ_S | Sättigungsmagnetostriktion | [1] |

Bei den kubischen Spinellen genügt es, die Magnetostriktion in der Würfelkante λ_{100} und in der Würfeldiagonale λ_{111} anzugeben. Aufgrund der Symmetrie der kubischen Spinelle ist mit diesen zwei Angaben das magnetostriktive Verhalten mono- und polykristalliner Prüfkörper vollständig charakterisiert. Der Zusammenhang zwischen der Sättigungsmagnetostriktion des polykristallinen Festkörpers und den Magnetostruktionskonstanten, die am Einkristall bestimmt werden, ist nach statistischen Berechnungen durch folgende Beziehung gegeben:

$$\lambda_S = \frac{2}{5} \cdot \lambda_{100} + \frac{3}{5} \cdot \lambda_{111} \quad (2-37) \quad [10, 15]$$

| | | |
|-----------------------|--|-----|
| λ_S | Sättigungsmagnetostriktion | [1] |
| λ_{100} | Magnetostriktion in Würfelkantenrichtung | [1] |
| λ_{111} | Magnetostriktion in Würfeldiagonalenrichtung | [1] |

Die Magnetostriktion von Ferriten mit Spinellstruktur bewegt sich, abhängig von der Zusammensetzung, in den Größenordnungen von 10^{-6} bis 10^{-4} [15].

2.1.4.4 Streufeldenergie, Formanisotropie

Die Streufeldenergie beschreibt den Einfluss von Form und Abmessungen eines magnetischen Körpers.

$$E_{H_s} = -\frac{1}{2} \int_V H_e J_S \cos \varphi dV \quad (2-38) \quad [32]$$

| | | |
|-----------------|--|----------------------|
| E_{H_s} | Streufeldenergie | [J] |
| H_e | entmagnetisierendes Feld | [A/m] |
| J_S | magnetische Sättigungspolarisation | [Vs/m ²] |
| φ | Winkel zwischen magnetischer Polarisation und Magnetfeld | [°] |
| V | Volumen | [m ³] |

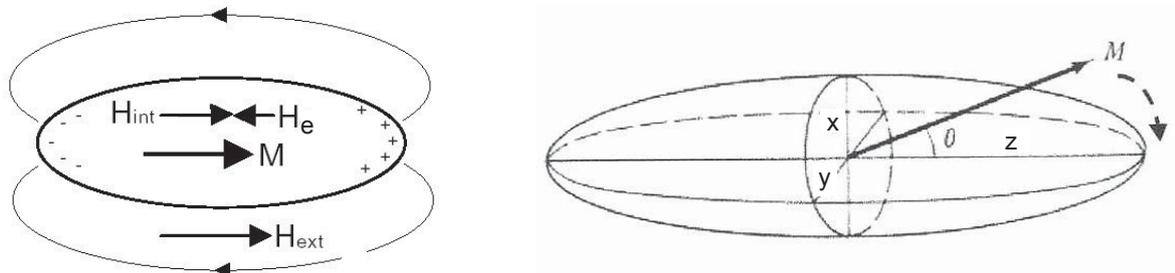


Abbildung 2-17 nach [1]:

Linker Teil: zur Erörterung des Streufeldes

Rechter Teil: Im Rotationsellipsoid orientiert sich die Magnetisierung M parallel zur langen Achse

Streifelder werden durch inhomogene Magnetisierungszustände und magnetische Oberflächenladungen erzeugt. Die Streifelder sind die Ursache für ein inneres, entmagnetisierendes Feld, das dem äußeren entgegengerichtet ist (**Abbildung 2-17**). Der Zusammenhang zwischen externem, internem Feld sowie dem entmagnetisierendem Streufeld lässt sich mit dem Entmagnetisierungsfaktor N darstellen.

$$H_i = H_a - H_e = H_a - N \cdot \frac{J_S}{\mu_0} \quad (2-39) \quad [1, 32]$$

| | | | |
|---------|-------|---|----------------------|
| H_i | | inneres magnetisches Feld | [A/m] |
| H_a | | äußeres magnetisches Feld | [A/m] |
| H_e | | entmagnetisierendes Feld | [A/m] |
| N | | Tensor des Entmagnetisierungsfaktors | [1] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| J_S | | magnetische Sättigungspolarisation | [Vs/m ²] |

Der Entmagnetisierungsfaktor hängt von der Geometrie des betrachteten Körpers ab. Die Anisotropie der äußeren geometrischen Gestalt eines magnetisierten Körpers führt also über die Streufeldenergie zu einer magnetischen Vorzugsrichtung, der so genannten Formanisotropie. Für die Komponenten von N entlang der drei Raumachsen x , y , z eines Probenkörpers gilt:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (2-40) \quad [32]$$

Für eine Kugel gilt $N_x = N_y = N_z = 1/3$, für eine dünne runde Platte sind innerhalb der Plattenebenen $N_x = N_y = 0$ und senkrecht zu dieser $N_z = 1$ [32]. Im Falle eines Rotationsellipsoids, als Näherung für ein Einbereichsteilchen, ist der Entmagnetisierungsfaktor für die lange Achse $N_z = 0$ und für die beiden senkrecht darauf stehenden Achsen $N_x = N_y = 1/2$ [1]. Für das Rotationsellipsoid errechnet sich die Streufeldenergie zu

$$E_{H_s} = \frac{1}{2\mu_0} \cdot J_S^2 \cdot (N_z - N_x) \cdot \sin^2 \varphi \cdot V = K_S \cdot \sin^2 \varphi \cdot V \quad (2-41) \quad [1,11]$$

| | | | |
|-----------|-------|---|--|
| K_S | | Formanisotropiekonstante | [J/m ³ = kg/s ² m] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| J_S | | magnetische Sättigungspolarisation | [Vs/m ²] |
| N_x | | Entmagnetisierungsfaktor der Nebenachse des Ellipsoids | [1] |
| N_z | | Entmagnetisierungsfaktor der Hauptachse des Ellipsoids | [1] |
| φ | | Winkel zwischen magnetischer Polarisation und Magnetfeld | [°] |

Damit wird die Streufeldenergie minimal, wenn die Magnetisierung in Richtung der langen Achse fällt (**Abbildung 2-17**), wodurch diese zur magnetischen Vorzugsrichtung wird.

2.1.4.5 Induzierte Anisotropieenergie, Diffusionsanisotropie

Durch Diffusionsprozesse kann in magnetischen Materialien eine magnetisch induzierte Nahordnung eingestellt werden, die zu einer einachsigen magnetischen Anisotropie, der so genannten induzierten oder auch induzierten uniaxialen Anisotropie, führt. Die unterhalb der Curietemperatur vorhandene magnetische Domänenstruktur wird durch diese Diffusionsprozesse zusätzlich stabilisiert. Während des Diffusionsprozesses können Kationen, Kationenleerstellen oder Elektronen diffundieren. Dieser Effekt tritt bei Metalllegierungen sowie auch bei den Spinell – Ferriten auf.

In Ferriten mit Spinellstruktur werden in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt bei geeigneter chemischer Zusammensetzung, bevorzugt auf Oktaederplätzen, Leerstellen gebildet. Diese Defektstruktur führt schon bei Raumtemperatur unter Anwesenheit eines Magnetfeldes oder durch die spontane Magnetisierung des Festkörpers zur Diffusion von Kationen. Im Ferrit – Spinell können diffundieren [10]:

- Kationen wie Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} und Fe^{3+}
- Kationen und Kationenleerstellen
- Elektronen (z.B. $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$)

Die im Zusammenhang mit dem Diffusionsprozess stehende freie Energie lässt sich für die induzierte Anisotropie polykristalliner Proben wie folgt beschreiben:

$$\frac{1}{V} \cdot E_U \propto K_U \cdot \sin^2 \varphi \quad (2-42) \quad [15]$$

| | | | |
|----------------|-------|--|---------------------|
| V | | Probenvolumen | [m ³] |
| E _U | | induzierte uniaxiale Anisotropieenergie | [J] |
| K _U | | induzierte uniaxiale Anisotropiekonstante | [J/m ³] |
| φ | | Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und der Messrichtung | [°] |

Die induzierte uniaxiale Anisotropieenergie ist die Ursache für [10]

- eingeschnürte Hystereseschleifen (Perminvarschleifen),
- zusätzliche frequenzabhängige Verluste, deren Maximum von der Temperatur abhängt und
- eine zeitliche Abnahme der Anfangspermeabilität (Desakkomodation) in bestimmten Werkstoffen.

2.1.5 Bereichsbildung und Ummagnetisierung

Wie im **Abschnitt 2.1.3** erwähnt, liegt bei ferro-, antiferro- und ferrimagnetischen Materialien eine spontane Magnetisierung vor. Die magnetischen Momente der Elektronen sind schon ohne äußere Einwirkung eines Magnetfeldes aufgrund starker Wechselwirkungen im Kristallgitter zueinander parallel ausgerichtet. Die Parallelrichtung ist zunächst nur auf räumliche Teilbereiche sog. Weißsche Bezirke oder Domänen beschränkt, wodurch sich die Magnetisierung zufolge gegenseitiger Kompensation noch nicht nach außen bemerkbar macht. Bei schon kleinen angelegten Feldstärken werden diese Bereiche dann parallel gerichtet.

2.1.5.1 Dömänenstruktur, Weißsche Bezirke

Magnetische Domänen stellen Volumenbereiche dar, in denen die Richtung der magnetischen Polarisation konstant ist. Die Domänen werden voneinander durch Übergangsschichten, sog. Domänenwände, abgegrenzt. Die Ausbildung von Domänen ergibt sich durch den vom Festkörper angestrebten Zustand minimaler freier Energien (**Abschnitt 2.1.4**).

2.1.5.1.1 Primär- und Sekundärstrukturen

Domänenstrukturen bilden sich aus, da die Streufeldenergie minimiert wird, wenn sich entgegengesetzt polarisierte Bereiche ausbilden. Zur Ausbildung solcher Domänen wird ein Teil der Streufeldenergie in den Domänengrenzen (sog. Wänden) gebunden.

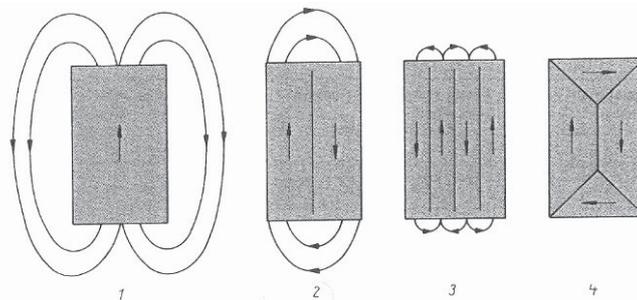


Abbildung 2-18: Linien der magnetischen Induktion (schematisch skizziert); das im Außenraum bemerkbare Feld wird mit einer feineren Unterteilung (1 bis 3) kleiner und durch die Ausbildung von Sekundärstrukturen (4) weitgehend aufgehoben [7]

Die Streufeldenergie nimmt also mit steigender Anzahl der Domänen ab.

$$E_{\text{Str}} = \frac{1}{n} \cdot V \cdot M_s^2 \quad (2-43) \quad [10]$$

| | | |
|------------------------|--------------------------|--------------------|
| E_{Str} | Streufeldenergie | [Am ²] |
| n | Anzahl der Domänen | [1] |
| V | Probenvolumen | [m ³] |
| M_s | Sättigungsmagnetisierung | [A/m] |

Durch die Ausbildung von sog. Primärstrukturen, wie sie in den ersten 3 Bildern der **Abbildung 2-18** zu sehen ist, lässt sich die Streufeldenergie nur bis zu einem gewissen Grad minimieren. Deshalb werden noch zusätzlich Sekundärstrukturen ausgebildet, um die Streufeldenergie noch weiter zu reduzieren (siehe 4. Bild in der **Abbildung 2-18**). Diese Sekundärstruktur in der Randzone ist nur selten streifenförmig ausgebildet. Sie kann auch aus ineinander geschachtelten dolchartigen Bereichen, so genannten Sporen bestehen:

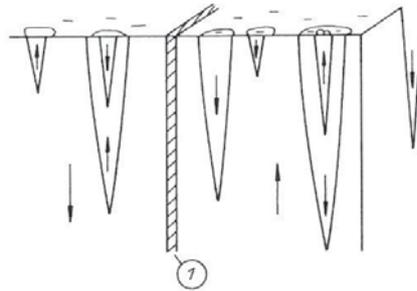


Abbildung 2-19: „Dolch“ – artige Abschlussbereiche an der Oberfläche eines magnetischen Werkstoffes; 1 Blochwand [7]

Domänen enthalten etwa 10^{12} bis 10^{15} Atome, deren Größe variiert im Mikrometerbereich [1].

2.1.5.1.2 Domänengrenzen (Bloch- und Néel – Wände)

Domänenwände bilden die Grenzschicht zwischen zwei in unterschiedlicher Richtung spontan magnetisierten Bereichen. Die spontane Magnetisierung liegt in den durch die Kristallanisotropie (siehe **Abschnitt 2.1.4.2**) gegebenen leichten Richtungen.

In der Domänenwand dreht sich die Magnetisierung von der einen Magnetisierungsrichtung des einen Weißschen Bezirkes in die Magnetisierungsrichtung des angrenzenden Weißschen Bezirkes. Findet diese Drehung wie in **Abbildung 2-20** außerhalb der Ebene der Magnetisierung statt, so spricht man von Blochwänden. Korngrenzen können ebenfalls Blochwände sein. Die Drehung in der Ebene der Magnetisierung wird dagegen als Néelwand bezeichnet. Letztere ist typisch für dünne Schichten (Plattendicke $d \sim$ Wanddicke δ_w) [1, 7].

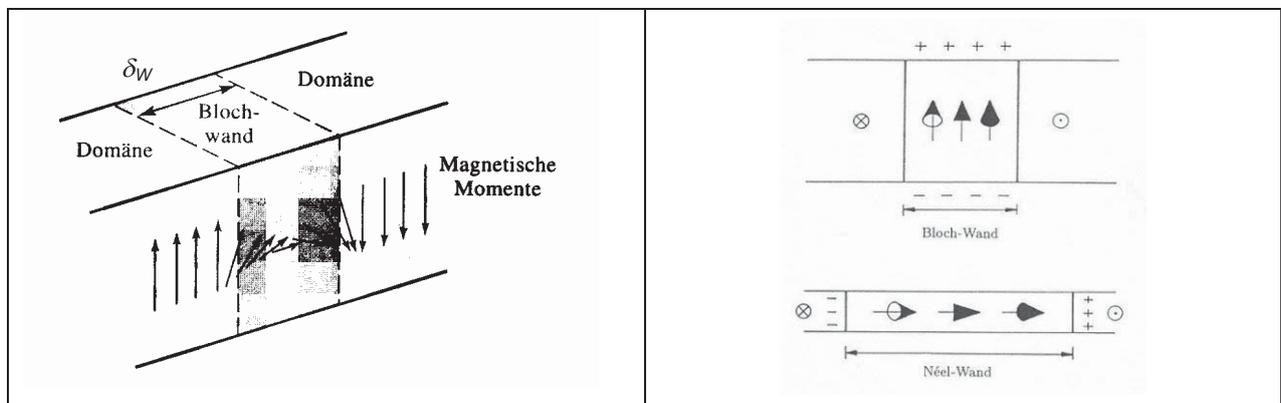


Abbildung 2-20:
Links: kontinuierliche Richtungsänderung magnetischer Momente in einer Blochwand [26]
Rechts: Unterschied der Magnetisierungsrichtungsänderung in Bloch – und Néel – Wänden [3]

Der Aufbau und die Bewegung einer Domänenwand erfordert Arbeit gegen die Austauschenergie und die Kristallanisotropieenergie. Für die resultierende Wandenergie einer 180° Blochwand gilt.

$$\gamma_W = 4 \cdot \sqrt{A \cdot K} \quad (2-44) [1,7]$$

Damit wird die Bereichsbildung umso feiner, je schwächer die Spinkopplung ist und je geringer die Kristallanisotropie ist. Dagegen nimmt die Wanddicke mit zunehmender Austauschenergie zu, aber mit steigender Kristallanisotropie ab.

$$\delta_W = \pi \cdot \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (2-45) [1,7]$$

| | | | |
|------------|-------|-------------------------------------|---------------------|
| δ_W | | Wanddicke | [m] |
| γ_W | | spez. Wandenergie | [J/m ²] |
| A | | Austauschenergiekonstante | [J/m] |
| K | | Kristallanisotropieenergiekonstante | [J/m ³] |

Typische berechnete Werte für Domänenwanddicken liegen im Bereich von 0,01 bis 1 µm [1].

2.1.5.2 Ummagnetisierung

Wird an eine spontan magnetisierte Materialprobe ein externes Magnetfeld angelegt, nimmt jedes Volumenelement der Probe mit der Sättigungsmagnetisierung M_S die potentielle Energie

$$E_{\text{Hext}} = -\mu_0 \cdot M_S \cdot H_{\text{ext}} \cdot \cos \varphi \quad (2-46) [1]$$

an.

| | | | |
|-------------------|-------|---|---------------------|
| E_{Hext} | | potentielle Energie, Zeemann - Energie | [J/m ³] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| M_S | | Sättigungsmagnetisierung | [A/m] |
| H_{ext} | | magnetische Feldstärke des externen Feldes | [A/m] |
| φ | | Winkel zwischen äußerem Feld und Magnetisierung | [°] |

Diese sog. Zeemann – Energie ist dann minimal, wenn in jedem Punkt der Probe die Magnetisierung parallel zum externen Feld ausgerichtet ist. Diesen Zustand nennt man Sättigungszustand. Der Sättigungszustand lässt sich durch den Mechanismus der Wandverschiebungen und durch Drehprozesse der Magnetisierungsvektoren erreichen.

2.1.5.2.1 Wandverschiebungen

Der Energiegewinn durch Ausrichtung der Magnetisierung in Feldrichtung führt über die Verschiebung von Domänenwänden zum Anwachsen günstiger Bereiche auf Kosten anderer.

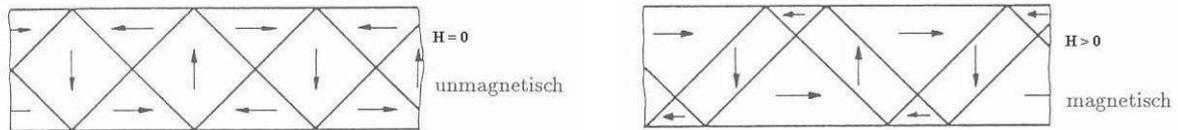


Abbildung 2-21: Domänenwandverschiebung, Anwachsen günstiger Bereiche auf Kosten ungünstiger [3]

Magnetisierungsvektoren, die hiervon abweichenden Anisotropien folgen, behalten jedoch zunächst noch ihre Richtung bei. Die Wandbewegung wird durch Spannungszentren, Korngrenzen, Versetzungen, Einschlüsse und andere Inhomogenitäten behindert. Die Überwindung solcher Hindernisse erfordert kritische Feldstärken, oberhalb denen sich die Wände vom Hindernis losreißen und sog. Barkhausen – Sprünge ausführen, die über eine Spule hörbar gemacht werden können [1].

Die Koerzitivfeldstärke (Erörterung siehe unter Hysteresekurve **Abschnitt 2.1.5.3**) für Wandverschiebungsprozesse kann nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$H_c \approx \frac{K_1 + \lambda \cdot \sigma + E_u + \dots}{J_s} \quad (2-47) \quad [11]$$

| | | | |
|-----------|-------|---|-------------------------|
| H_c | | Koerzitivfeldstärke | [A/m] |
| K_1 | | Kristallanisotropiekonstante 1. Ordnung | [J/m ³] |
| λ | | Magnetostriktion | [1] |
| σ | | Spannung | [N/m ²] |
| E_u | | Diffusionsanisotropieenergie | [J/m ³] |
| J_s | | Sättigungspolarisation | [Vs/m ² = T] |

Für sehr große Kristallanisotropiekonstanten ergeben sich Werkstoffe hoher Koerzitivfeldstärke, d.h. Permanentmagnetwerkstoffe. Eine Einteilung der Magnetwerkstoffe nach der Koerzitivfeldstärke befindet sich in **Abschnitt 2.2.1**.

2.1.5.2.2 Drehprozesse der Magnetisierungsvektoren

Drehprozesse entstehen, wenn das äußere Magnetfeld groß genug ist, um die Magnetisierung aus der durch die Anisotropie bestimmten Vorzugsachse herauszudrehen. Bei Drehprozessen der Magnetisierungsvektoren existiert ein Gleichgewicht zwischen hemmender Anisotropieenergie

$$E_K = K_U \cdot \sin^2 \Theta \quad (2-48) [1]$$

| | | |
|----------------|--|---------------------|
| E_K | Anisotropieenergie | [J/m ³] |
| K_U | uniaxiale Anisotropie | [J/m ³] |
| θ | Winkel zwischen Magnetisierung und Vorzugsrichtung | [°] |

und treibender Zeemann – Energie (die sich minimieren möchte):

$$E_{H_{ext}} = -J_S \cdot H_{ext} \cdot \cos(\alpha - \Theta) \quad (2-49) [1]$$

| | | |
|---------------------|--|----------------------|
| $E_{H_{ext}}$ | Zeemann - Energie | [J/m ³] |
| J_S | Sättigungspolarisation | [Vs/m ²] |
| H_{ext} | magnetische Feldstärke des externen Feldes | [A/m] |
| α | Winkel zwischen äußerem Feld und leichter Richtung | [°] |
| θ | Winkel zwischen Magnetisierung und leichter Richtung | [°] |

Die Art und Weise, wie die Magnetisierung dem äußeren Feld folgt, hängt dabei vom Winkel α zwischen äußerem Feld und leichter Richtung ab (**Abbildung 2-22**).

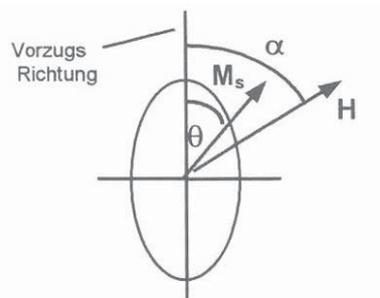


Abbildung 2-22: Zur Definition der Richtungen und Winkel beim Drehprozess [1]

Die Gleichgewichtsposition von M_S errechnet sich durch die Minimierung der Gesamtenergie mittels Variation des Winkels θ :

$$E_{ges}(\Theta) = E_K(\Theta) + E_{H_{ext}}(\Theta) = \min \quad (2-50) [1]$$

Führt man diese Rechnung der Reihe nach für unterschiedliche Werte von H_{ext} durch, so kommt man schließlich zur Magnetisierungskurve.

2.1.5.3 Hysteresekurve

Die Hysteresekurven stellen Ummagnetisierungsverläufe in einem magnetischen Wechselfeld dar, aus denen man für die Eigenschaftsbewertung des ferro- bzw. ferrimagnetischen Werkstoffes nützliche Aussagen gewinnt. Betrachtet werden die magnetische Flussdichte B bzw. die magnetische Polarisation über der magnetischen Feldstärke H . In **Abbildung 2-23** wird eine typische Hysteresekurve beschrieben:

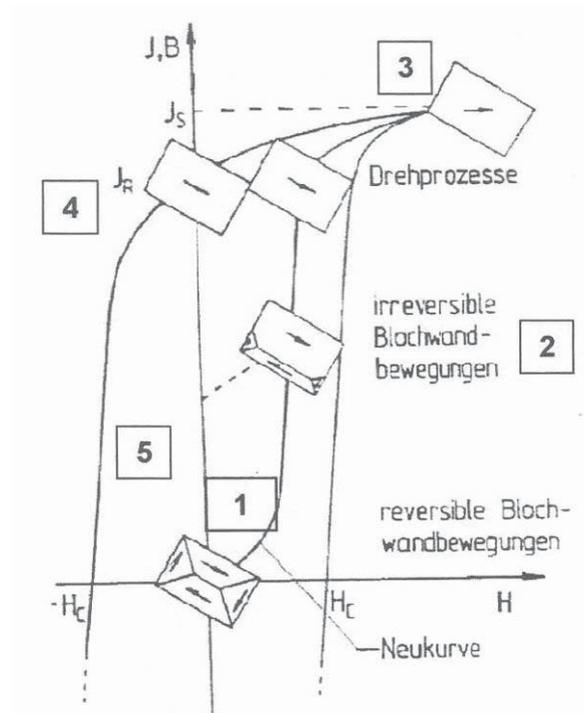


Abbildung 2-23: Schematische Darstellung der Magnetisierungsprozesse in einer Hysteresekurve [1]

Mit zunehmender Feldstärke verläuft die Magnetisierung zunächst auf der Neukurve. Im Bereich kleiner Feldstärken (Bereich 1), dem Rayleigh – Bereich, findet eine reversible Auslenkung bzw. Verschiebung von Domänenwänden statt, wobei die Induktion quadratisch vom Feld abhängt. Dieser Bereich wird durch die Anfangspermeabilität μ_i charakterisiert. Die Beweglichkeit der Wände im Bereich 1 ist begrenzt durch Gitterfehler, Verspannungen, Korngrenzen, Verunreinigungen und andere Inhomogenitäten.

Oberhalb einer kritischen Feldstärke (Bereich 2) reißen sich die Blochwände los, wobei die Induktion sprunghaft anwächst. Hier wachsen günstig orientierte Domänen auf Kosten ungünstig orientierter. Die Permeabilität sinkt dabei mit zunehmender Zahl und Höhe der Hindernisse. Der Bereich 2 wird auch als Barkhausen-Bereich bezeichnet. Die Blochwandbewegungen in diesem Bereich sind irreversibel [1].

Bei hohen Feldstärken (Bereich 3) sind alle Domänenwände ausgetrieben und es folgen Drehprozesse, in denen sich die Magnetisierung parallel zum Feld ausrichtet, was schließlich zur Sättigung führt. Die wirkliche Sättigung wird aber nur in annähernd idealen Einkristallen erreicht, da mögliche Punktfehler und Versetzungen im Material oberflächeninduzierte Streufelder hervorrufen, die das Sättigungsverhalten stören [1].

Nach Abschalten des äußeren Feldes (Bereich 4) fällt die Magnetisierung zurück in sog. Anisotropietäler, sie nimmt wieder ab. Allerdings verbleibt auch bei $H = 0$ eine mehr oder weniger große Restmagnetisierung zurück, die man als Remanenz (Remanenzpolarisation J_R oder Remanenzflussdichte B_R) bezeichnet. Die obere Grenze für die Remanenz ist durch die Sättigungspolarisation bzw. Sättigungsflussdichte gegeben [1].

Um diese bleibende Magnetisierung wieder aufzuheben, muss man ein entgegengesetztes Feld anlegen. Dabei werden aufgrund von Fluktuationen in Struktur, Kristallanisotropie oder Gestalt Gegendomänen ausgebildet. Diese wachsen mit zunehmender Feldstärke an und es kommt im Bereich 5 wieder zu Barkhausensprüngen. Die notwendige magnetische Feldstärke für die Aufhebung der Remanenzflussdichte nennt man Koerzitivfeldstärke H_C [1]. Die vollständige Entmagnetisierung gelingt jedoch nicht in einem Schritt. Nach Rotation der Magnetisierung wird schließlich die entgegengesetzte Sättigung erreicht, bis bei Wechsel der Feldrichtung die Magnetisierung wieder in die Gegenrichtung läuft (unterer Ast der Hystereseschleife). Ein vollständiges Durchlaufen der Hysteresekurve wird als Hysteresezyklus bezeichnet. Nur ein in der Amplitude abklingendes magnetisches Wechselfeld führt durch die allmähliche Annäherung der Hysteresezyklen an den Nullpunkt zur vollständigen Entmagnetisierung. Eine vollständige Hysteresekurve, ist in **Abbildung 2-24** zu ersehen.

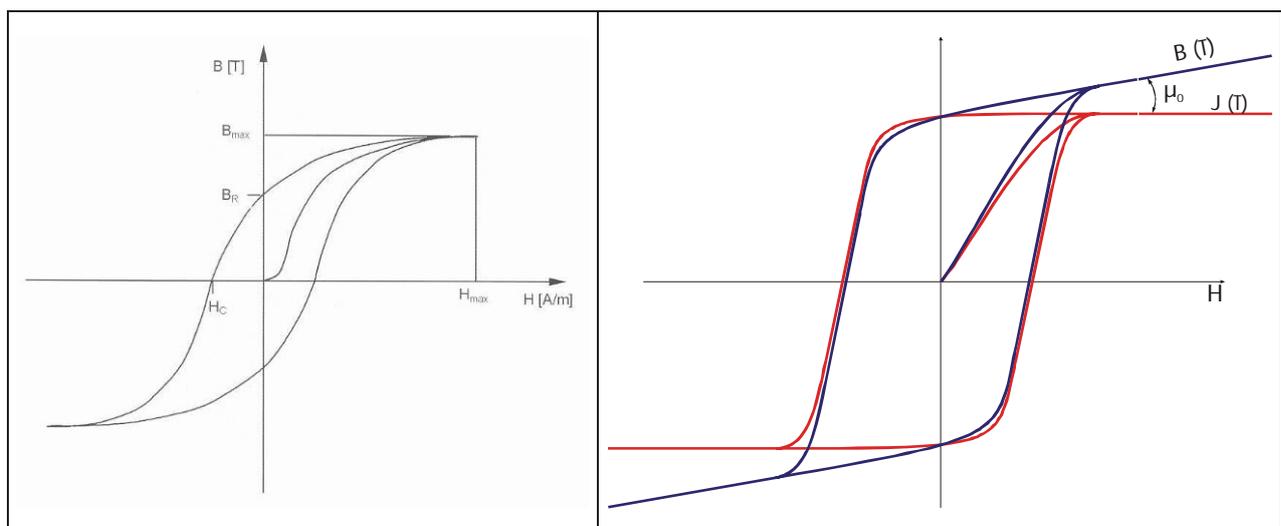


Abbildung 2-24:

Linker Teil: Hystereseschleife in der $B(H)$ – Darstellung mit Kennzeichnung der wichtigsten Größen [13]
Rechter Teil: $J(H)$ - und $B(H)$ -Darstellung im Vergleich [12]

Der rechte Teil von **Abbildung 2-24** zeigt den Unterschied zwischen der Hysteresekurve als Funktion der Polarisierung $J(H)$ bzw. der Flussdichte $B(H)$. Dieser ergibt sich aus dem bereits in **Abschnitt 2.1.1.2** beschriebenen grundlegenden Zusammenhang

$$B = \mu_0 \cdot H + J \quad (2-5) \quad [1, 12]$$

| | | | |
|---------|-------|---|-------------------------|
| B | | magnetische Flussdichte | [Vs/m ² = T] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| H | | magnetische Feldstärke | [A/m] |
| J | | magnetische Polarisierung | [Vs/m ²] |

Der Term $\mu_0 \cdot H$ beschreibt die magnetische Flussdichte ohne Werkstoff im Feld. Die Polarisierung beschreibt die Flussdichte nur im Werkstoff und kann aus der gemessenen Flussdichte aus Gleichung **(2-5)** ermittelt werden. Die Größe $\mu_0 \cdot H$ ist in jedem Punkt des Magnetisierungsverlaufes von B abgezogen, woraus sich dann die J - Kurve ergibt.

Die bislang dargestellten Hysteresekurven zeigen den typischen Verlauf, wenn die Aussteuerung so hoch gewählt wird, dass der Werkstoff in die Sättigung geführt wird. Bei sehr kleinen Aussteuerungen, also im Rayleighbereich nimmt die Hystereseschleife eine Lanzettenform an, die einer mathematischen Beschreibung zugänglich ist [33].

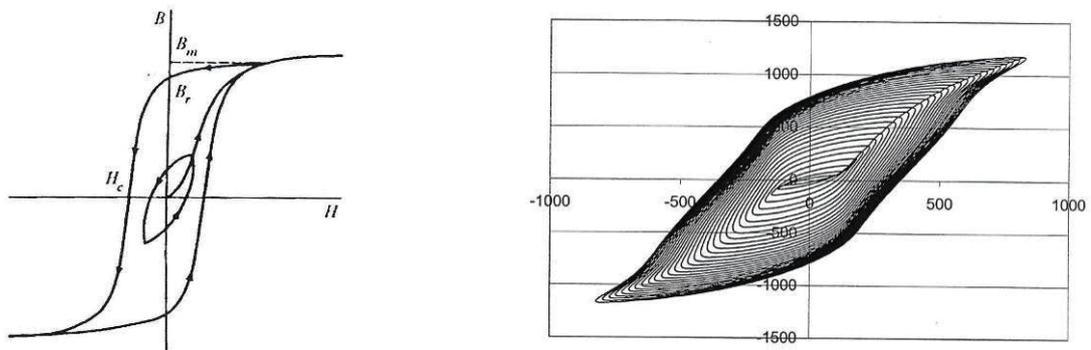


Abbildung 2-25: Linker Teil: Hystereseschleife mit hoher und geringer Aussteuerung [9]

Rechter Teil: Messreihe mit unterschiedlichen Aussteuerungen, aus der Kurvenschar kann die Neukurve konstruiert werden [12]

Die Sättigungsflussdichte, die Remanenzflussdichte, die Koerzitivfeldstärke und somit die Breite der Schleife sind also die wichtigsten Kenngrößen, die einen magnetischen Werkstoff beschreiben.

Bei einem Werkstoff mit ausgeprägter magnetischer einachsiger Anisotropie erhält man mit $B_r / J_s \approx 1$ eine nahezu rechteckige Schleifenform (**Abbildung 2-26a**). Der dominierende Magnetisierungsprozess ist die sprunghaft verlaufende Verschiebung von Domänenwänden.

Bei Perminvarschleifen (**Abbildung 2-26b**) ist der lineare Zentralbereich durch Drehprozesse bestimmt, der stark nichtlineare Bereich durch Barkhausensprünge [1]. Perminvarschleifen sind verbunden mit dem Vorhandensein starker induzierter Anisotropieenergien. Für weichmagnetische Ferrite wird eine Minimierung der freien Energien angestrebt (wie noch in **Abschnitt 2.2.5** erörtert wird) Eine verschwindende Kristallanisotropieenergie sowie Magnetostriktion und geringe induzierte Anisotropie führen zu Isopermschleifen (**Abbildung 2-26c**) [11].

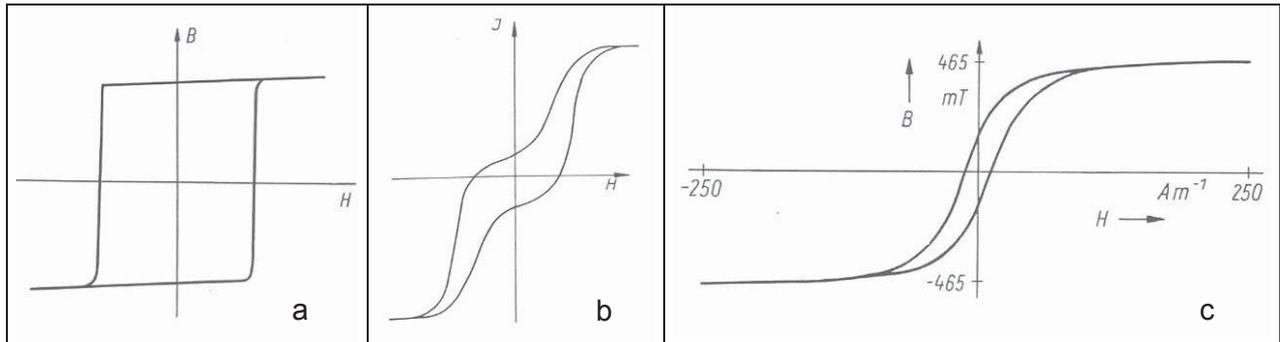


Abbildung 2-26: a) Rechtecksschleife [11]; b) Perminvarschleife [7]; c), Isopermschleife [11]

Die Schleifenform wird durch äußere Parameter wie Temperatur und Spannungen auf das Bauteil zusätzlich beeinflusst **Abbildung 2-27**.

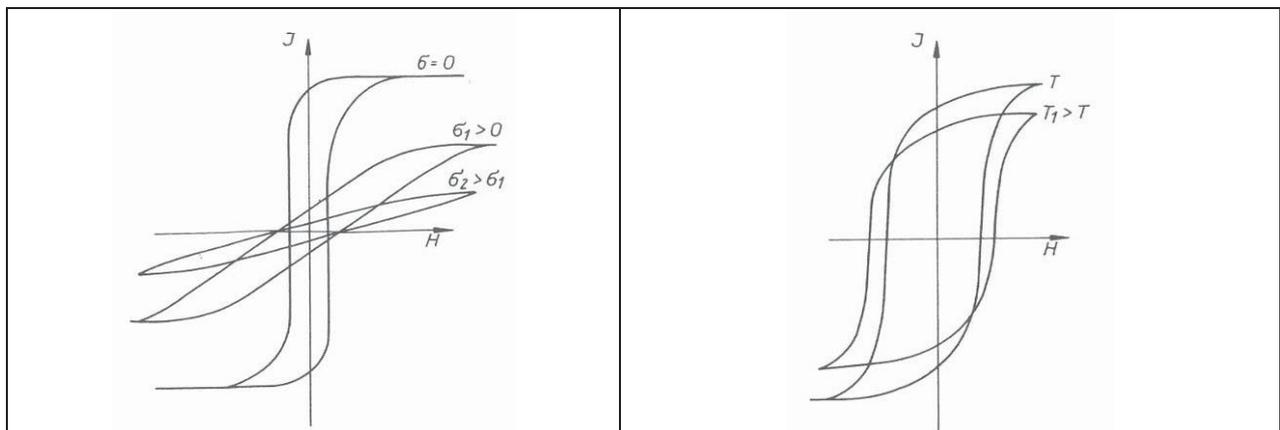


Abbildung 2-27 [7]: Links: Einfluss von äußeren Spannungen, Rechts: Einfluss der Temperatur

2.2 Mangan-Zink-Ferrite

In diesem Abschnitt wird ausgehend von einer Einteilung der magnetischen Werkstoffe auf die Gruppe der weichmagnetischen Ferritwerkstoffe, deren wichtigste Vertreter die MnZn-Ferrite sind, näher eingegangen. Beschrieben werden deren Kristallaufbau, die technische Charakterisierung dieser Werkstoffgruppe und die sich daraus ableitende chemische Zusammensetzung einschließlich zugesetzter Additive zur Steuerung magnetischer Eigenschaften.

2.2.1 Klassifikation der Magnetwerkstoffe

Magnetwerkstoffe können hinsichtlich ihrer Koerzitivfeldstärke H_C in magnetisch weiche und magnetisch harte Werkstoffe eingeteilt werden. Eine derartige Einteilung zeigt **Abbildung 2-28** und gibt einen Hinweis auf den Wertebereich der erzielbaren Sättigungspolarisation. Der Bereich 10^3 bis 10^4 mA/cm wird als semihartmagnetisch bezeichnet [1]. Weichmagnetische Werkstoffe zeichnen sich also durch eine schmale Hystereseschleife und leichte Magnetisierbarkeit aus und zeigen somit ohne Einwirkung von magnetischen Feldern nach außen hin ein annähernd unmagnetisches Verhalten. Hartmagnetische Werkstoffe werden wegen ihrer hohen Koerzitivfeldstärke und Remanenz als Permanentmagnete eingesetzt.

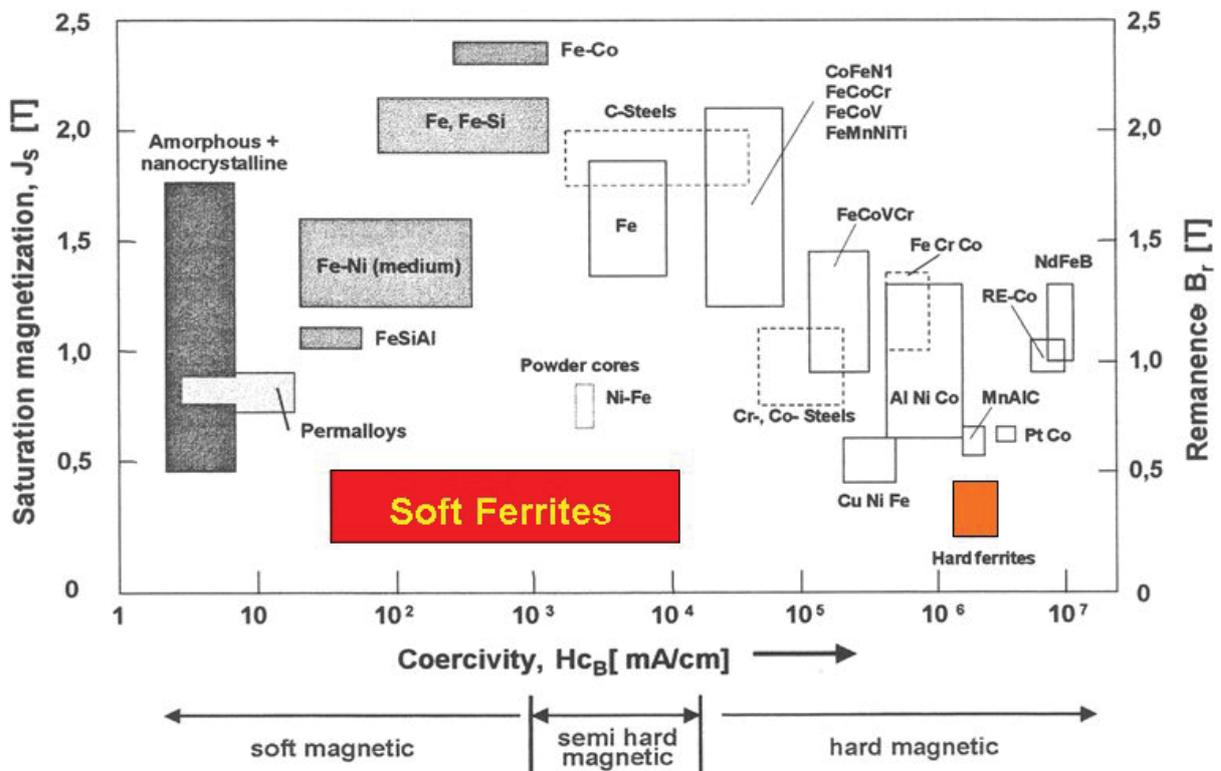


Abbildung 2-28: Übersicht über die wichtigsten Magnetwerkstoffe [1]

Weichferrite sind wie Hartferrite oxidkeramische Werkstoffe und unterscheiden sich wesentlich gegenüber anderen weichmagnetischen Werkstoffen.

- Während ein Metall wie Eisen eine Sättigungsinduktion von bis zu 2,3 T erreicht, erzielen die Weichferrite maximal 550 mT [2].
- Auch hinsichtlich der Permeabilitäten sind Ferrite den metallischen, amorphen und nanokristallinen Werkstoffen weit unterlegen.
- Weichferrite besitzen durch ihre oxidische Basis eine Leitfähigkeit verglichen mit Halbleitern (MnZn-Ferrite) bzw. Isolatoren (NiZn-Ferrite). Die Konsequenz daraus ist, dass induzierte Wirbelströme erst bei erheblich höheren Frequenzen wirksam werden [2] (vgl. **Abschnitt 2.2.5.2**).
- Ferritwerkstoffe (Weich- als auch Hartferrite) werden auf keramischem Aufbereitungswege hergestellt. Dieser Verarbeitungsweg lässt gegenüber metallurgischen Wegen zur Herstellung von Bandmaterial eine Vielzahl von Bauformen abgestimmt auf die spätere Applikation zu.
- Weich- als auch Hartferrite sind durch vergleichsweise preiswerte Rohstoffe kostengünstig darstellbar.

Die angeführte Grundeigenschaft niedriger elektrischer Leitfähigkeit lässt weichmagnetische Ferritwerkstoffe Anwendungsfrequenzen in der Leitungsübertragung von 10 kHz bis 3 MHz [2] und in der Nachrichtentechnik von bis zu 200 MHz erschließen [7].

2.2.2 Ferritwerkstoffsysteme

Ferrite sind der Farbe nach dunkelgraue bis schwarze ferrimagnetische (vgl. **Abschnitt 2.1.3.2**) oxidkeramische Materialien, sie sind dadurch sehr hart, spröde und chemisch weitgehend inert. Ihre Kristallstruktur entscheidet über anisotropes und somit hartmagnetisches bzw. isotropes und somit weichmagnetisches Verhalten. Ferrite sind Verbindungen von Eisenoxid und anderen Metalloxiden (**Abbildung 2-29**) wobei grundsätzlich zwei Werkstoffgruppen unterschieden werden können. Bei der ersten Werkstoffgruppe mit Magnetoplumbitstruktur bilden die Sauerstoffionen ein hexagonales Grundgitter, daher werden die Hartferrite auch als Hexaferrite bezeichnet [56]. In der zweiten Gruppe mit Spinell- bzw. Granatstruktur bauen die Sauerstoffionen ein kubisches Grundgitter auf.

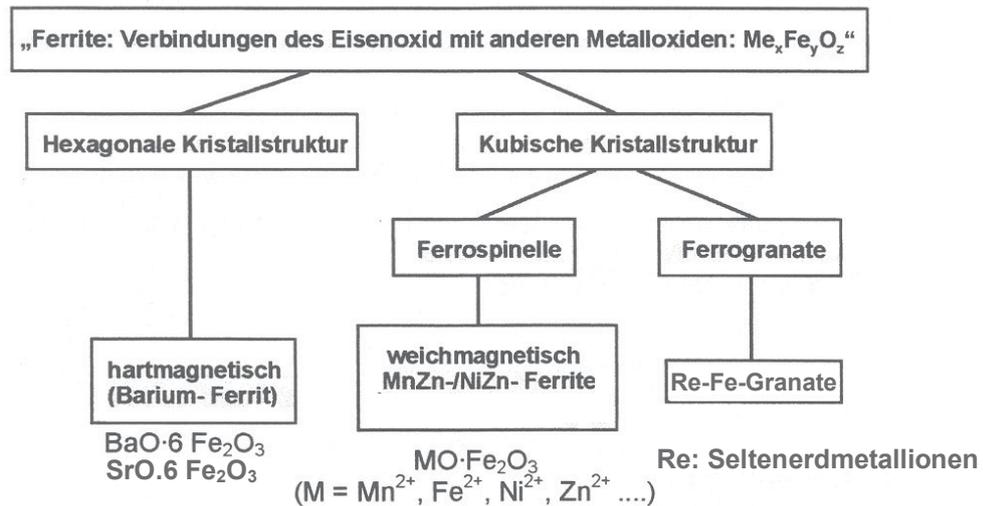


Abbildung 2-29: Übersicht der verschiedenen Ferrite [1]

Hexagonale Ferrite, wie der Bariumferrit, besitzen hartmagnetische Eigenschaften. Das bedeutet, dass sie eine steile und breite Hysteresekurve, große Remanenz und eine große Koerzitivfeldstärke aufweisen können. Die Magnetisierung bleibt nach dem Aufmagnetisieren größtenteils erhalten bzw. kann erst durch Anlegen großer entgegengesetzter Felder wieder abgebaut werden.

Die Ferrite mit kubischen Strukturen und untergliedern sich in 2 Untergruppen. Die erste Gruppe sind die Spinelle, deren wichtigste Vertreter MnZn - und NiZn – Ferrite sind. Die Spinell – Ferrite sind weichmagnetisch, sie zeigen eine kleine Koerzitivfeldstärke und somit auch eine schmale Hystereseschleife. Diese Materialien werden dort eingesetzt, wo eine häufige Ummagnetisierung stattfindet. Ist die Fläche der Hystereseschleife klein, muss man für die Ummagnetisierung nur wenig Energie aufwenden, d.h. kleine entgegengesetzte Felder anlegen, um die Remanenz wieder aufzuheben. Die zweite Gruppe der Granate haben eine komplizierte kubische Struktur und werden durch Seltenerdmetall-Eisen-Granate, z.B. Yttrium-Eisen-Granate (YIG), vertreten, ihr Anwendungsgebiet ist die Mikrowellentechnik [18].

Besonderes Augenmerk sei hier auf die weichmagnetischen Ferrite gelegt, die als passive Bauelemente in der Elektrotechnik und Elektronik vielseitige Anwendungen finden.

Die MnZn-Ferrite können in zwei Hauptgruppen unterteilt werden. Die in der Produktion mengenmäßig überwiegende Gruppe sind die sog. **Leistungsferrite**, die als Leistungsübertrager und Drosseln in Schaltnetzteilen in einem Frequenzbereich von 10 kHz bis 3 MHz bei hohen Aussteuerungen zur Anwendung kommen [2]. Die zweite Gruppe stellen die **hochpermeablen Ferrite** dar, ihr Einsatzgebiet finden diese als Signalübertrager bei kleinen Aussteuerungen (Rayleighbereich, $B < 10$ mT) oder auch in der elektromagnetischen Entstörung [18].

Aufgrund ihrer niedrigen Kristallanisotropie und gleichzeitig geringen Sättigungsmagnetostriktion erreichen diese Werkstoffe relativ hohe Permeabilitätswerte von bis zu 35000. Die chemische Zusammensetzung und die bestimmenden physikalischen Parameter werden in **Abschnitt 2.2.6** erörtert.

Die ebenfalls weichmagnetischen NiZn-Ferrite kommen z.B. in Antennen, Transpondern und Hochfrequenzspulen zum Einsatz, wo mit Frequenzen zwischen 1 und 200 MHz gearbeitet wird. Die NiZn-Ferrite zeichnen sich durch extrem hohe elektrische Widerstände aus (vgl. **Abschnitt 2.2.5.2**).

2.2.3 Struktur der Weichferrite - Spinellstruktur

Der Spinell ist ein Mineral mit der chemischen Formel $MgO \cdot Al_2O_3$. Entsprechend haben die Weichferrite analogen Aufbau ($MeO \cdot Fe_2O_3$). Der Spinell besteht aus drei- und zweiwertigen Metallkationen und Sauerstoffionen. Bezeichnet man die zweiwertigen Kationen mit A und die dreiwertigen Kationen mit B ergibt sich die allgemeine Summenformel AB_2O_4 . Das dreiwertige Metallion ist in der Regel ein Fe^{3+} - Ion. Das zweiwertige Metallion kann z.B. Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} oder Zn^{2+} sein [8].

Die Elementarzelle besteht aus 4 Würfeln der Sorte A und 4 der Sorte B (siehe linkes Bild in **Abbildung 2-30**). Die Sauerstoffionen bilden in jedem der 8 Würfel eine kubisch flächenzentrierte Struktur. Dabei bilden sich in jedem Würfel jeweils 8 Tetraeder und $1 + 12/4 = 4$ Oktaederlücken aus (siehe rechtes Bild, **Abbildung 2-30**). In einem „normalen“ Spinell platziert sich dann das zweiwertige Metallion in der Tetraederlücke (A-Lage), das dreiwertige in der Oktaederlücke (B-Lage). In **Abbildung 2-30** sind der Tetraeder- und der Oktaederplatz einzeln dargestellt.

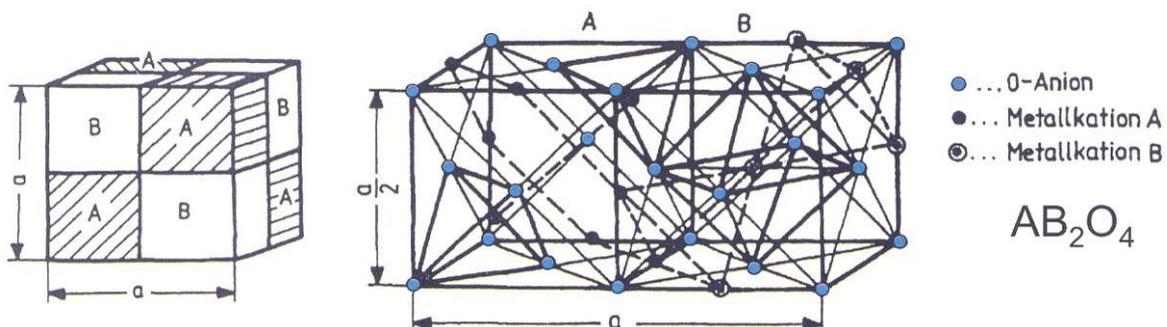


Abbildung 2-30: Elementarzelle des normalen Spinells mit 8 Einheiten AB_2O_4 [8]

Metallkationen A in Tetraederlücken
 Metallkationen B in Oktaederlücken
 Sauerstoff – Anionen bilden kfz – Gitter
 A/E: 24 Kationen + 32 Anionen = 56 Ionen pro Einheitszelle

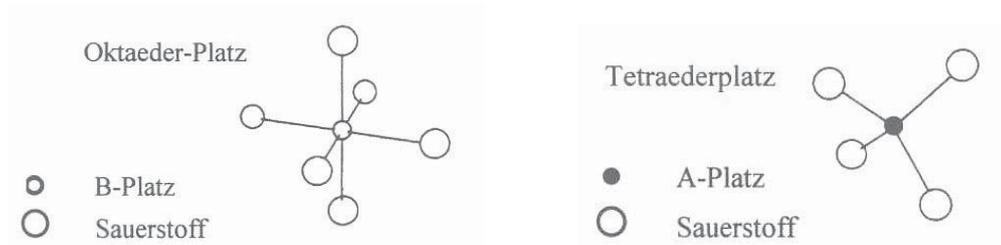


Abbildung 2-31: Oktaeder- und Tetraederplatz eines Spinellgitters [2]

Aus 8 Tetraederlücken pro Würfel ergeben sich dann für die ganze Einheitszelle

$$N_{\text{Tetraeder}} = 8 \frac{\text{Lücken}}{\text{Würfel}} \cdot 8 \frac{\text{Würfel}}{\text{Einheitszelle}} = 64 \frac{\text{Tetraederlücken}}{\text{Einheitszelle}}$$

$$N_{\text{Oktaeder}} = 4 \frac{\text{Lücken}}{\text{Würfel}} \cdot 8 \frac{\text{Würfel}}{\text{Einheitszelle}} = 32 \frac{\text{Oktaederlücken}}{\text{Einheitszelle}}$$

Von den möglichen 64 bzw. 32 Tetraeder- und Oktaederlückenplätzen sind aber nur 8 Tetraederplätze (zweiwertige Metallionen) und 16 Oktaederplätze (dreiwertige Metallionen) besetzt [8]. Gemäß der Formel AB_2O_4 , d.h. 4 Sauerstoffionen kommen auf 3 Metallionen pro Würfel (1 A und 2 B), ergibt sich für die Einheitszelle:

$$\begin{array}{r} \text{A – Ionen : } 8 \cdot 1 = 8 \frac{\text{A}}{\text{E}} \\ \text{B – Ionen : } 8 \cdot 2 = 16 \frac{\text{A}}{\text{E}} \\ \text{O – Ionen : } 8 \cdot 4 = 32 \frac{\text{A}}{\text{E}} \\ \hline \text{Gesamt : } 56 \frac{\text{A}}{\text{E}} = 56 \frac{\text{Atome}}{\text{Einheitszelle}} \end{array}$$

Eine „normale“ Spinellstruktur liegt also vor, wenn die 8 Tetraederplätze mit dem zweiwertigen Metallion und die 16 Oktaederplätze mit dem dreiwertigen Metallion (Fe^{3+}) besetzt sind. Der Grund für diese mangelhafte Besetzung liegt in der elektrischen Neutralität nach außen. Wären alle Lücken mit Metallkationen besetzt, ergäbe das ein überaus positiv geladenes Material. Sind die Lücken aber nach AB_2O_4 besetzt, heben sich die Ladungen auf.

Die Spinellsymmetrie ist aber auch dann erfüllt, wenn die eine Hälfte der Fe^{3+} -Ionen zuerst die 8 Tetraeder-Plätze und die andere Hälfte gemeinsam mit den Me^{2+} -Ionen die 16 Oktaederplätze - Plätze besetzt. Zwischen der „normalen“ und dieser „inversen“ Struktur gibt es aber eine Reihe möglicher Kationenverteilungen, die der Symmetrie genügen.

Die tatsächliche Positionierung der Metallionen hängt nicht nur von der Wertigkeit ab, sondern wird wesentlich durch den Ionenradius und die Lückengröße beeinflusst. Die zweiwertigen Metallionen sind im Allgemeinen größer als die dreiwertigen. In **Tabelle 2-4** sind einige Ionenradien sowie die Größe der Oktaeder- und Tetraederlücken für ausgewählte Ferrite aufgelistet ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

| Metallion | Ionenradius | Ferrit | Radius Tetraederplatz | Radius Oktaederplatz |
|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | [$\text{\AA}=10^{-10} \text{ m}$] | | [$\text{\AA}=10^{-10} \text{ m}$] | [$\text{\AA}=10^{-10} \text{ m}$] |
| Mn ³⁺ | 0,70 | MnFe ₂ O ₄ | 0,67 | 0,72 |
| Mn ²⁺ | 0,91 | ZnFe ₂ O ₄ | 0,65 | 0,70 |
| Fe ²⁺ | 0,83 | FeFe ₂ O ₄ | 0,55 | 0,75 |
| Fe ³⁺ | 0,67 | | | |
| Ni ²⁺ | 0,78 | | | |
| Zn ²⁺ | 0,82 | | | |

Tabelle 2-4: Radien von Metallionen in Spinellgittern, und der Tetraeder- bzw. Oktaederplätze in verschiedenen Ferriten, Werte nach [9]

Aus **Tabelle 2-4** ist nun zu ersehen, dass das Fe³⁺ – Ion aufgrund seiner geringen Größe die Tetraederlücke bevorzugt. Die zweiwertigen Metallionen, mit Ausnahme von Zink platzieren sich dann in die Oktaederlücken. Zn hat aufgrund seiner Elektronenkonfiguration sogar eine größere Affinität zu Tetraederplätzen als das dreiwertige Fe [9]. Daraus folgt das ein reiner Zn – Ferrit eine „normale“ Struktur aufweisen wird, auch in Mischferriten (d.h. zweiwertige Metallionen werden von zwei oder mehr Elementen gestellt) nimmt das Zink Tetraederplätze ein. Nickel zeigt eine starke Präferenz für Oktaederplätze [9].

2.2.4 Momentenbildung und Maximierung

Das magnetische Moment im kubischen Spinell – Ferrit ergibt sich aus den zwei Kristalluntergittern der Spinellstruktur (vgl. **Abschnitt 2.1.3.2.3**). Die beiden Gitter sind untereinander antiferromagnetisch gekoppelt. Dadurch ergibt sich ein resultierendes Moment aus dem Moment des B – Gitters (Gitter mit Oktaederplätzen, von 32 möglichen werden 16 besetzt) abzüglich dem Moment des A – Gitters (Gitter mit Tetraederplätzen, von 64 möglichen werden 8 besetzt).

Um nunmehr das resultierende Moment zu maximieren, bedient man sich des diamagnetischen Zinks auf Tetraederplätzen, um einen Teil des divalenten Metallions (z.B. Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺), welches Oktaederplätze einnimmt, in der Grundzusammensetzung zu ersetzen. Die Summenformel des Mischferriten lässt sich durch $M_{(1-x)}Zn_xFe_2O_3$ ($M = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} \dots$) darstellen.

Durch Präferenz des Zn^{2+} für Tetraederplätze werden Fe^{3+} -Ionen auf Oktaederplätze verdrängt. Dies führt einerseits zu einer Schwächung des magnetischen Momentes des A-Untergitters und im B-Untergitter zu einer Stärkung um die hinzugekommenen Fe^{3+} -Ionen als auch einer Abschwächung der aus den divalenten Ionen resultierenden Momenten. Als molekulare Momente der Untergitter A und B erhält man so als Funktion der Konzentration der Zn^{2+} -Ionen

$$m_{resA} = m_{Fe^{3+}} \cdot (1 - x)$$

$$m_{resB} = m_{Fe^{3+}} \cdot (1 + x) + m_{M^{2+}} \cdot (1 - x)$$

und daraus das resultierende Moment des Mischferrits

$$m_{res} = m_{resB} - m_{resA} = (1 - x) \cdot m_{M^{2+}} + 2 \cdot x \cdot m_{Fe^{3+}} \quad (2-51) [4]$$

- m_{resA} resultierendes magnetisches Moment des A-Gitters [Am²]
- m_{resB} resultierendes magnetisches Moment des B-Gitters [Am²]
- $m_{Fe^{3+}}$ magnetisches Moment des Fe^{3+} -Ions [Am²]
- x Stoffmengenanteil des diamagnetischen Zn^{2+} - Ions [1]
- $m_{M^{2+}}$ magnetisches Moment des divalenten Metallions M^{2+} [Am²]

Die Zugabe des diamagnetischen Zinks führt also zu einem Anstieg des resultierenden Gesamtmoments, dieser Sachverhalt wird durch **Abbildung 2-32** veranschaulicht. Eine Anhebung des resultierenden magnetischen Moments gelingt bis zu einer Substitution von ca. 50 % der anderen divalenten Ionen. Mit weiter steigendem Zinkanteil lässt die Kopplung zwischen A und B- Untergitter nach, da der Abstand zwischen koppelnden Ionen vergrößert wird [9]. Beim reinen Zinkferriten führt eine antiferromagnetische Kopplung der Fe^{3+} -Ionen auf den B-Plätzen zu einer Kompensation des resultierenden magnetischen Moments [11]. Dieser Mechanismus ist die Ursache für die begrenzte Sättigungspolarisation von ca. 550 mT der kubischen Ferrite bei Raumtemperatur.

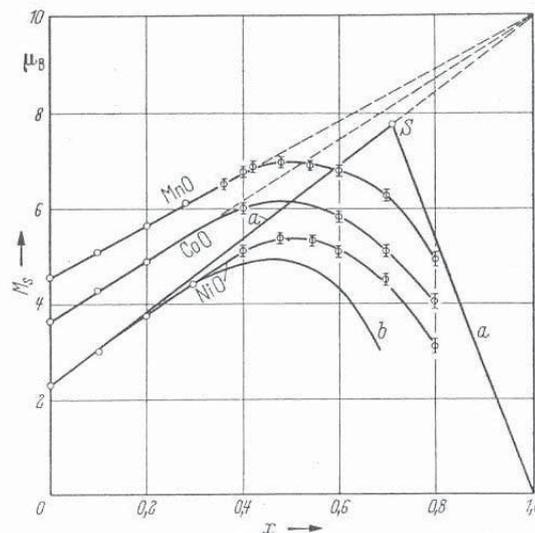


Abbildung 2-32: Molekulares Moment M_s der Mischferrite $M_{(1-x)}Zn_x \cdot Fe_2O_3$ ($M = Mn, Co, Ni$) als Funktion der Zinkkonzentration x [4]

2.2.5 Charakterisierung der weichmagnetischen Ferritwerkstoffe

2.2.5.1 Permeabilität

Die Permeabilität stellt wie schon in **Abschnitt 2.1.1.2** erwähnt, eine Proportionalität zwischen der magnetischen Flussdichte B und der magnetischen Feldstärke H dar. Aufgrund der Nichtlinearität der Hysteresekurve erkennt man, dass Permeabilitätswerte grundsätzlich vom wirksamen Magnetfeld abhängig sind.

Anfangspermeabilität

Eine wichtige Materialkenngröße für die Weichferrite stellt die Anfangspermeabilität dar. Darunter versteht man die Permeabilität bei sehr kleinen Aussteuerungen ($B < 0,25$ mT), bestimmter Frequenz ($f = 10$ kHz) und bestimmter Temperatur (25 °C). Sie ist folgendermaßen definiert:

$$\mu_i \stackrel{\text{lim}}{=}_{H \rightarrow 0} \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{\Delta B}{\Delta H} \quad (2-52) \quad [2]$$

| | | | |
|------------|-------|---|----------------------|
| μ_i | | Anfangspermeabilität | [1] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| ΔB | | Änderung der magnetischen Flussdichte | [Vs/m ²] |
| ΔH | | Änderung der magnetischen Feldstärke | [A/m] |

Für die Anfangspermeabilität gibt es mehrere Berechnungsansätze [10,11] zu deren Abschätzung. Für die Weichferrite sind jene, die einen Bezug zu den freien Energien herstellen, am bedeutendsten.

$$\mu_i \approx \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{J_S^2}{E_K + \lambda \cdot \sigma + E_U + E_S + \dots} \quad (2-53) \quad [11]$$

| | | | |
|-----------|-------|---|--|
| μ_i | | Anfangspermeabilität | [1] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| J_S | | Sättigungspolarisation | [Vs/m ²] |
| E_K | | Kristallanisotropieenergie | [J/m ³] |
| λ | | Magnetostriktion | [1] |
| σ | | Spannung | [N/m ² = J/m ³] |
| E_U | | induzierte uniaxiale Anisotropieenergie | [J/m ³] |
| E_S | | Formanisotropieenergie | [J/m ³] |

Aus obiger Gleichung **(2-53)** ersieht man, dass die Anfangspermeabilität dann maximal wird, wenn die durch die Anisotropieenergien gegebene freie Energie minimal wird.

Einen großen Einfluss auf die freie Energie haben die Kristallanisotropieenergie und die Spannungsanisotropieenergie. Durch die richtige Wahl der Zusammensetzung des Ferrits können diese beiden Komponenten gut an Null angenähert werden (vgl. **Abschnitt 2.2.6**). Die Anfangspermeabilität ist dann maximal und kann Werte bis zu 35000 (hochpermeabler Ferrit) erreichen. Durch eine äußere Druckbeanspruchung (z.B. zu feste Bewicklung) kann die Anfangspermeabilität wieder um bis zu 60 % einbrechen [2].

Vergleicht man Gleichung (2-53) mit Gleichung (2-47) in **Abschnitt 2.1.5.2**, leitet sich daraus ab, dass die Anfangspermeabilität umgekehrt proportional zur Koerzitivfeldstärke ist, d.h.

$$\mu_i \sim \frac{1}{H_c} \quad (2-54) \quad [7]$$

μ_i Anfangspermeabilität [1]
 H_c Koerzitivfeldstärke [A/m]

Die Anfangspermeabilität weist eine Temperaturabhängigkeit auf, wobei sich bei MnZn-Ferriten in der Regel zwei Permeabilitätsmaxima ausbilden, das primäre Permeabilitätsmaximum (PPM) und das sekundäre Permeabilitätsmaximum (SPM). Das primäre Permeabilitätsmaximum ergibt sich aus einem Minimum der freien Energien in der Nähe der Curie-Temperatur und wird auch Hopkinspunkt genannt. Mit Erreichen der Curietemperatur fällt die Anfangspermeabilität steil ab. Das sekundäre Permeabilitätsmaximum ergibt sich, wenn die Kristallanisotropiekonstante K_1 und/oder die Magnetostruktionskonstante λ_s gegen 0 gehen. Die beiden Maxima sind in **Abbildung 2-33** jeweils für einen hochpermeablen Ferrit und einen Leistungsferrit dargestellt.

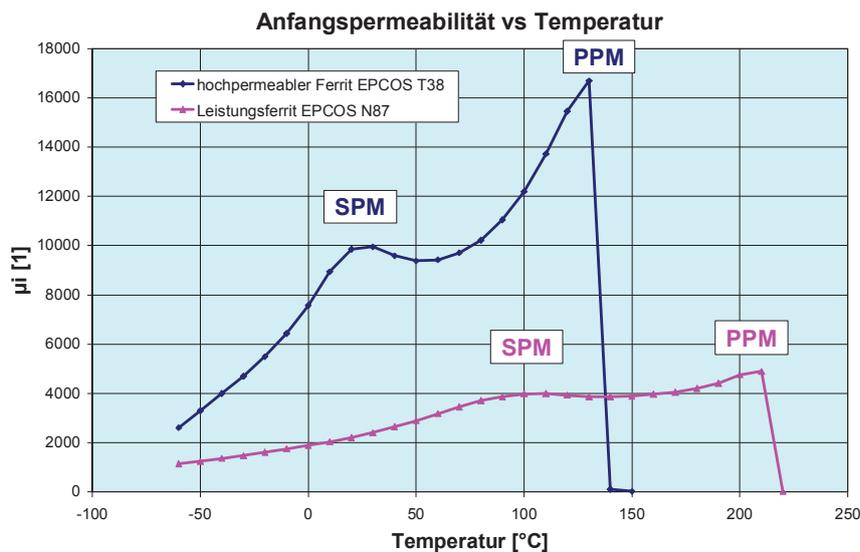


Abbildung 2-33:Verlauf der Anfangspermeabilität über die Temperatur eines Leistungsferrits (Epcos N87) und eines hochpermeablen Ferrits (Epcos T38), Daten aus [34]

Da das primäre Permeabilitätsmaximum durch seine Nähe zur Curie-Temperatur anwendungstechnisch nicht nutzbar ist, versucht man das sekundäre Permeabilitätsmaximum auf die Anwendungstemperatur durch gezielte Steuerung der Zusammensetzung zu legen (siehe **Abschnitt 2.2.6**). Für Leistungsferrite liegt es typischerweise im Bereich von 80 bis 100 °C, bei den hochpermeablen Ferriten in der Nähe der Raumtemperatur.

Effektive Permeabilität

Die meisten heute verwendeten Kernformen haben keine geschlossenen magnetischen Wege, sondern der Kreis besteht aus Bereichen mit $\mu_i \neq 1$ (Ferritmaterial) und $\mu = 1$ (Luftspalte). Dies führt zu einer Schrägstellung bzw. sog. Scherung der Hystereseschleife (**Abbildung 2-34**). Für Kerne mit Luftspalt definiert man in der Praxis eine effektive Permeabilität μ_e [16].

$$\mu_e = \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{L}{N^2} \cdot \sum \frac{l}{A} \quad (2-55) \quad [16]$$

| | | | |
|--------------------|-------|---|------------|
| μ_e | | effektive Permeabilität | [1] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ | [Vs/Am] |
| L | | Induktivität | [H = Vs/A] |
| N | | Windungszahl | [1] |
| $\sum l/A=l_0/A_e$ | | Kernformfaktor | [1/m] |
| l_e | | effektive magnetische Weglänge | [m] |
| A_e | | effektiver magnetischer Querschnitt | [m] |

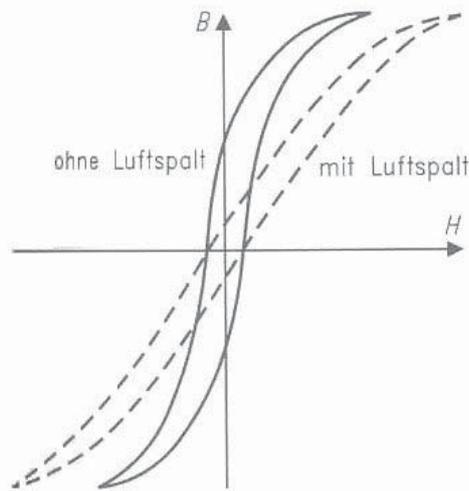


Abbildung 2-34: Vergleich der Hystereseschleife für einen Kern mit und ohne Luftspalt [16]

Für einen Luftspalt $s \ll l_e$ gilt näherungsweise:

$$\mu_e = \frac{\mu_i}{1 + \frac{s}{l_e} \cdot \mu_i} \quad (2-56) \quad [16]$$

| | | | |
|---------|-------|--------------------------------|-----|
| μ_e | | effektive Permeabilität | [1] |
| μ_i | | Anfangspermeabilität | [1] |
| s | | Breite des Luftspaltes | [m] |
| l_e | | effektive magnetische Weglänge | [m] |

Komplexe Permeabilität, Verlustwinkel δ

Durch die Anwendung von Weichferritwerkstoffen in Wechselfeldern hoher Frequenz ist eine erweiterte Beschreibung des Frequenzverhaltens der Permeabilität notwendig. Für ein ideales induktives Bauteil gilt für die Impedanz

$$\underline{Z} = j\omega L \tag{2-57} \quad [35]$$

wobei L die Induktivität der Spule ist. Für einen Ringkern errechnet sie sich zu

$$L = \mu_0 \mu_r \frac{N^2 A}{l} \tag{2-58} \quad [35]$$

| | | | |
|----------|-------|---|-------------------|
| Z | | Impedanz | [V/A] |
| R | | Wirkwiderstand R | [Ω] |
| ω | | Kreisfrequenz, $\omega=2\pi f$ | [1/s] |
| L | | Induktivität | [Vs/A=H] |
| μ_0 | | Permeabilität des Vakuums $\mu_0=4.\pi.10^{-7}$ [Vs/Am] | |
| μ_r | | relative Permeabilität | [1] |
| N | | Windungszahl | [1] |
| A | | Querschnittsfläche des Ringkerns | [m ²] |
| l | | mittlerer Ringumfang | [m] |

Tatsächlich aber weist eine Spule auch einen Wirkwiderstand R auf. Eine reale Spule lässt sich als Reihenschaltung in einem Ersatzschaltbild wie folgt darstellen (**Abbildung 2-35**).



Abbildung 2-35: Ersatzschaltbild für eine reale Spule und Darstellung der Impedanz Z in der Gaußschen Zahlenebene

Die Impedanz errechnet sich dann zu

$$\underline{Z} = R + j\omega L \tag{2-59}$$

| | | | |
|----------|-------|--------------------------------|--------------|
| Z | | Impedanz | [V/A] |
| R | | Wirkwiderstand R | [Ω] |
| ω | | Kreisfrequenz, $\omega=2\pi f$ | [1/s] |
| L | | Induktivität | [Vs/A=H] |

Durch Einführen einer komplexen Permeabilität mit

$$\underline{\mu} = \mu' - j\mu'' \quad (2-60) \quad [7,11,16]$$

μ' Realanteil der Permeabilität [1]
 μ'' Imaginäranteil der Permeabilität [1]
 j imaginärer Einheitsvektor $\sqrt{-1}$ [1]

ergibt sich aus Gleichung (2-57) mit (2-58)

$$\underline{Z} = j\omega \underline{\mu} \frac{\mu_0 N^2 A}{l} = \omega \underbrace{\frac{\mu_0 N^2 A}{l} \mu''}_{R} + j\omega \underbrace{\frac{\mu_0 N^2 A}{l} \mu'}_{L}$$

$\underline{Z} =$

ergeben sich für den Real- bzw. Imaginäranteil der Permeabilität

$$\mu' = \frac{L}{\mu_0 N^2 A / l} \quad \text{bzw.} \quad \mu'' = \frac{R}{\omega \mu_0 N^2 A / l} \quad (2-61) \quad [11]$$

Für die Berechnung und Auslegung von Induktivitäten ist der Realanteil der Permeabilität relevant. Der Imaginäranteil legt für einen Verlustgrenzwert die die Grenzfrequenz fest.

| | | |
|----------------|--|----------|
| Z | Impedanz | [V/A] |
| R | Wirkwiderstand R | [Ω] |
| ω | Kreisfrequenz ω=2πf | [1/s] |
| L | Induktivität | [Vs/A=H] |
| N | Windungszahl | [1] |
| A | Querschnittsfläche des Ringkerns | [m²] |
| l | mittlerer Ringumfang | [m] |
| j | imaginärer Einheitsvektor $\sqrt{-1}$ | [1] |
| μ ₀ | Permeabilität des Vakuums μ ₀ =4.π.10 ⁻⁷ [Vs/Am] | |
| μ' | Realanteil der Permeabilität | [1] |
| μ'' | Imaginäranteil der Permeabilität | [1] |

Der in **Abbildung 2-35** dargestellte Winkel δ wird als Verlustwinkel bezeichnet und errechnet sich zu

$$\tan \delta = \frac{\mu''}{\mu'} = \frac{1}{Q} \quad (2-62) \quad [16]$$

Der Kehrwert Q wird als Güte bezeichnet und zur Charakterisierung der Verluste hochpermeabler Ferrite herangezogen, auf die im folgenden **Abschnitt 2.2.5.2** noch eingegangen wird und ist umgekehrt proportional zum Verlustfaktor tanδ. Je kleiner der Verlustwinkel δ zwischen der resultierenden Magnetisierung und der Flussdichte ist, desto höher ist die Güte des Materials.

Bei Kernen mit Luftspalt verkleinert sich der Materialverlustfaktor $\tan \delta$ um das Verhältnis μ_e/μ_i . Daraus ergibt sich der bezogene Verlustfaktor $\tan \delta_e$:

$$\tan \delta_e = \frac{\tan \delta}{\mu_i} \cdot \mu_e \quad (2-63) \quad [16]$$

- $\tan \delta_e$... bezogener Verlustfaktor [1]
- $\tan \delta$... Verlustfaktor [1]
- μ_e ... effektive Permeabilität [1]
- μ_i ... Anfangspermeabilität [1]

Der Quotient $\tan \delta/\mu_i$ wird als bezogener Verlustfaktor bezeichnet und wird oft alternativ zur Güte Q angeführt.

Die beiden Permeabilitäten μ' und μ'' werden oft gemeinsam als Funktion der Frequenz in doppellogarithmische Schaubildern dargestellt. Ein derartiges Permeabilitätsspektrum für NiZn-Ferrite unterschiedlicher Zusammensetzung ist in **Abbildung 2-36** zu sehen.

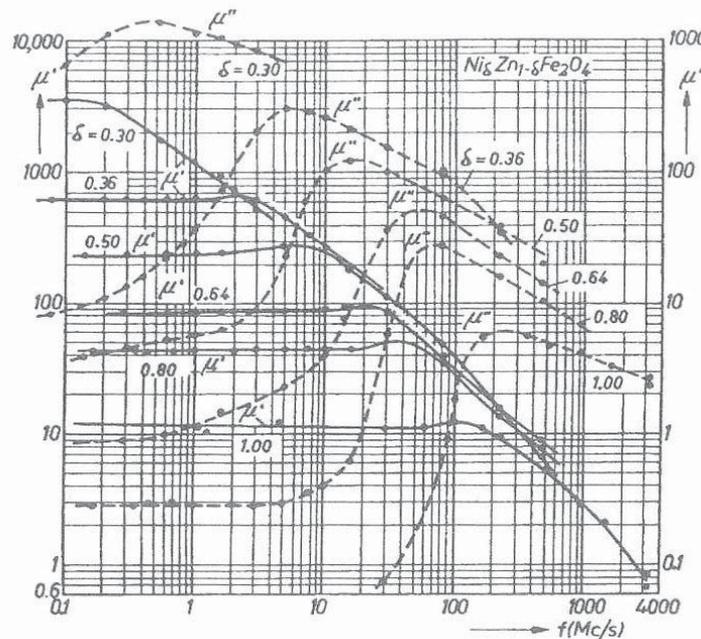


Abbildung 2-36: Permeabilitätsspektrum für NiZn-Ferrite unterschiedlicher Zusammensetzung; Frequenzverlauf für den Real- und Imaginäranteil der Permeabilität [9]

Der Realanteil der Permeabilität ist über einen bestimmten Frequenzbereich konstant und fällt nach einer leichten Überhöhung dann ab. Dieser Abfall wird Blochwandrelaxationen zugeordnet [6]. Der Imaginäranteil der Permeabilität steigt mit zunehmender Frequenz zunächst langsam und dann stark beim Abfall des Realanteils an und erreicht bei einer bestimmten Frequenz ein Maximum. Bei diesem Maximum beträgt der Realanteil etwa nur mehr die Hälfte seines ursprünglichen Niveaus [9]. Je höher die Anfangspermeabilität ist, desto weiter verschiebt sich dieses Maximum zu niedrigeren Frequenzen. Die Anwendungsfrequenz ist in etwa proportional zu $1/\mu_i$ [2].

2.2.5.2 Verluste

Durch die Wechselstrommagnetisierung in einem Material entstehen Verluste, die sich aus mehreren Komponenten zusammensetzen. Die wichtigsten Anteile sind gegeben durch die Hystereseverluste, die Wirbelstromverluste, die Nachwirkungsverluste und die Restverluste deren Bestandteil die dielektrischen Verluste sind.

Der gesamte Verlust ergibt sich somit allgemein durch:

$$P_V = P_H + P_W + P_N + P_{\text{Rest}} \quad (2-64) \quad [15, 16]$$

| | | | |
|-------------------|-------|-------------------------|-----------|
| P_V | | gesamte Verlustleistung | $[W/m^3]$ |
| P_H | | Hystereseverlust | $[W/m^3]$ |
| P_W | | Wirbelstromverlust | $[W/m^3]$ |
| P_N | | Nachwirkungsverlust | $[W/m^3]$ |
| P_{Rest} | | Restverluste | $[W/m^3]$ |

Wirbelstrom- und Nachwirkungsverluste kommen schon bei kleinerer Aussteuerung, also dem typischen Applikationsbereich hochpermeabler Ferrite zum Tragen, während Hystereseverluste erst bei etwas höherer Aussteuerung (>10 mT) relevante Beiträge liefern [2]. Zur Beschreibung der Verluste hochpermeabler Ferrite wird der bereits mit Gleichung (2-62) eingeführte Gütefaktor Q verwendet. Zur Charakterisierung von Leistungsferriten, die typischerweise mit Aussteuerungen von 25 bis 300 mT betrieben werden [18], wird die Verlustleistung bezogen auf die Masse bzw. bezogen auf das Volumen angegeben. Die einzelnen Verlustanteile nach Gleichung (2-64) zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten.

Hystereseverluste

Die Hystereseverluste steigen proportional zur Frequenz an.

$$P_H = f \oint B dH \quad (2-65) \quad [2]$$

Das Integral $\oint B dH$ entspricht der Fläche innerhalb der Hystereseschleife bei einem einmaligen Durchlauf, d.h. die durch die Koerzitivfeldstärke definierte Breite beeinflusst maßgeblich die Verluste.

| | | | |
|-------|-------|-------------------------|------------|
| P_H | | Hystereseverlust | $[W/m^3]$ |
| f | | Frequenz | $[s^{-1}]$ |
| B | | magnetische Flussdichte | $[Vs/m^2]$ |
| H | | magnetische Feldstärke | $[A/m]$ |

Wirbelstromverluste

Wirbelströme treten in jedem elektrisch leitenden Medium auf, in dem durch zeitliche Änderung der Flussdichte induzierte Ringspannungen entstehen. Die sich daraus ergebenden Wirbelströme erzeugen ihrerseits eine magnetische Induktion, welche stets so gerichtet ist, dass sie dem äußeren Feld entgegenwirkt (Lenzsche Regel) [2]. Die Wirbelstromverluste wachsen mit dem Quadrat der Frequenz an und sind gegeben durch:

$$P_W = c \cdot B_m^2 \cdot f^2 \cdot \frac{d^2}{\rho} \tag{2-66} [2, 9]$$

- P_W Wirbelstromverluste [W/m³]
- c geometrieabhängiger Faktor [1]
- B_m maximal angesteuerte Flussdichte [Vs/m²]
- f Frequenz [s⁻¹]
- d Korngröße [m]
- ρ spezifischer Widerstand [Ωm]

Um die Wirbelstromverluste möglichst klein zu halten, benötigt man also Materialien mit hohem spezifischem Widerstand ρ und einem feinen Gefüge. **Tabelle 2-5** beinhaltet Kennwerte spezifischer Widerstände verschiedener Werkstoffe. Der große Vorteil hoher Widerstände der Weichferrite, die zu den Halbleiterwerkstoffen zählen, wird dabei deutlich [10].

| Werkstoff | Spez. Widerstand | Werkstoff | Spez. Widerstand |
|--------------|----------------------------------|-----------|------------------------|
| | [Ωcm] | | [Ωcm] |
| Mn-Ferrit | 10 ⁴ | Fe-Ferrit | 4 · 10 ⁻³ |
| MnZn-Ferrite | 10 ² -10 ³ | Fe | 9,1 · 10 ⁻⁶ |
| NiZn-Ferrite | 10 ⁶ | Fe-Si | 5 · 10 ⁻⁵ |

Tabelle 2-5: Widerstände von Ferriten und anderen metallischen Magnetwerkstoffen [9]

Die Leitfähigkeit der Ferrite wird durch Elektronenplatzwechsellvorgänge (Elektronenhopping) bestimmt, die Voraussetzung dafür sind Kationen unterschiedlicher Wertigkeit [10]. Der dominanteste Mechanismus wird durch einen Elektronenplatzwechsel gemäß Fe²⁺ → Fe³⁺ + e⁻ hervorgerufen [9].

Bei Weichferriten zeigt sich eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Frequenz, nach einer konstanten Periode fällt er asymptotisch ab (**Abbildung 2-37**).

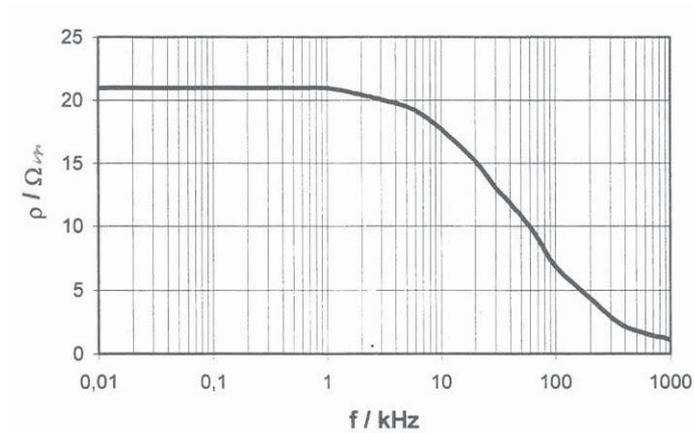


Abbildung 2-37: Spezifischer Widerstand als Funktion der Frequenz beim MnZn – Ferriten [17]

Die Frequenzabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bei MnZn-Ferriten kann durch eine Reihenschaltung aus leitfähigen Körnern und isolierenden Kapazitäten gesehen werden. Dabei verhalten sich die Körner wie ohmsche Widerstände und die Korngrenzen wie Kapazitäten. Bei niedrigen Frequenzen dominiert der kapazitive Widerstand, bei höheren Frequenzen spielen dann die Korngrenzen keine Rolle mehr und der spezifische Widerstand nähert sich dem (niedrigeren) Widerstandsbeiwert der Körner an [16].

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes folgt einer Arrhenius-Funktion.

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} \quad (2-67) [2]$$

| | | |
|----------|-------|---|
| ρ | | spezifischer Widerstand bei aktueller Temperatur T [Ωm] |
| ρ_0 | | spezifischer Widerstand bei T=293,15 K [Ωm] |
| E_A | | Aktivierungsenergie [J] |
| K | | Boltzmann – Konstante [J/K] |
| T | | Temperatur [K] |

Die Temperaturabhängigkeit ist insbesondere für Leistungsferrite relevant, da diese im Regelfall bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C betrieben werden. Die erhöhte Bauteiltemperatur von Leistungsferriten führt daher zu einem vorzeitigen Wirksamwerden der Wirbelstromverluste.

Nachwirkungsverluste

Nachwirkungsverluste beruhen auf Blochwandbewegungen durch thermische Fluktuationen bzw. auf dem Aufbau magnetfeldinduzierter Anisotropieenergien [11]. Wird durch eine Änderung der Feldstärke die Magnetisierung beeinflusst, so benötigt die Einstellung dieser eine gewisse Zeit. Diese verzögerte Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wird als Nachwirkung bezeichnet [7].

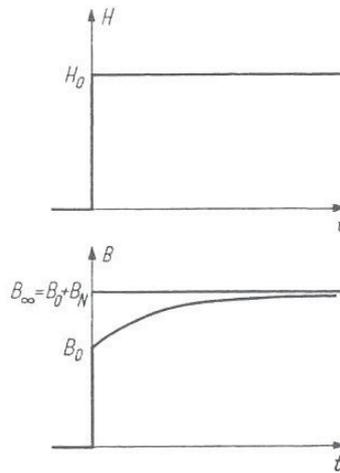


Abbildung 2-38: Sprunghaftes Einschalten eines magnetischen Feldes und die resultierende Änderung der Flussdichte [4]

Aus den Abhängigkeiten der einzelnen Verlustbeiträge sollten demnach verlustarme Leistungsferrite ein kompaktes Gefüge mit Korngrenzenisolation bei kleinem mittleren Durchmesser und möglichst kleiner induzierter Anisotropieenergie aufweisen.

Eine Aufteilung der Verlustbeiträge bei unterschiedlichen Temperaturen und Frequenzniveaus zeigt **Abbildung 2-39**, die zunehmende Bedeutung der Wirbelstromverluste mit steigender Frequenz wird veranschaulicht.

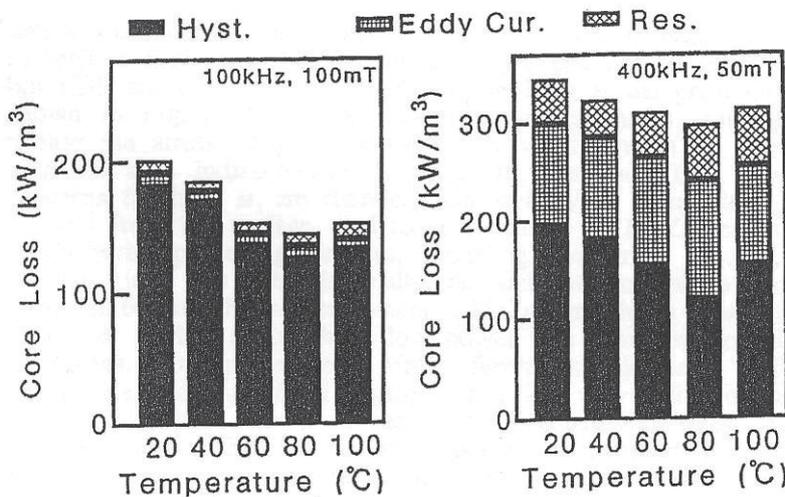


Abbildung 2-39: Aufteilung der Verlustbeiträge in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Frequenz von 100 kHz und einer Aussteuerung von 100 mT bzw. 400 kHz und 50 mT [27]

Die Kernverluste von Leistungsferriten werden pro Massen- oder Volumeneinheit (z.B. mW/cm³) direkt gemessen und in doppelt logarithmischen Netzen in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt. Vor dem Wirksamwerden der Wirbelstromverluste zeigt diese Abhängigkeit einen linearen Verlauf und kann durch

$$P_V = r \cdot f^p \cdot B^q \quad (2-68) [2]$$

berechnet werden.

| | | |
|--------------|---------------------------------|----------------------|
| P_V | Verlustleistung | [W/m ³] |
| r | Werkstoffkonstante | [A/m] |
| p, q | Werkstoffkonstanten, Exponenten | [1] |
| f | Frequenz | [s ⁻¹] |
| B | magnetische Flussdichte | [Vs/m ²] |

Die Verluste werden üblicherweise bei Raumtemperatur und 100 °C bei Aussteuerungen von 50 mT, 100 mT und 200 mT gemessen (**Abbildung 2-40**). Der Frequenzbereich liegt zwischen 16 kHz und bis zu 1 MHz. Ein in der Fachwelt oftmals herangezogener Wert zum raschen Vergleichen von Werkstoffen ist die Verlustleistung bei einer Frequenz von 100 kHz und einer Aussteuerung von 200 mT bei einer Temperatur von 100 °C, diese beträgt für den in **Abbildung 2-40** dargestellten Werkstoff maximal 640 mW/cm³ [19].

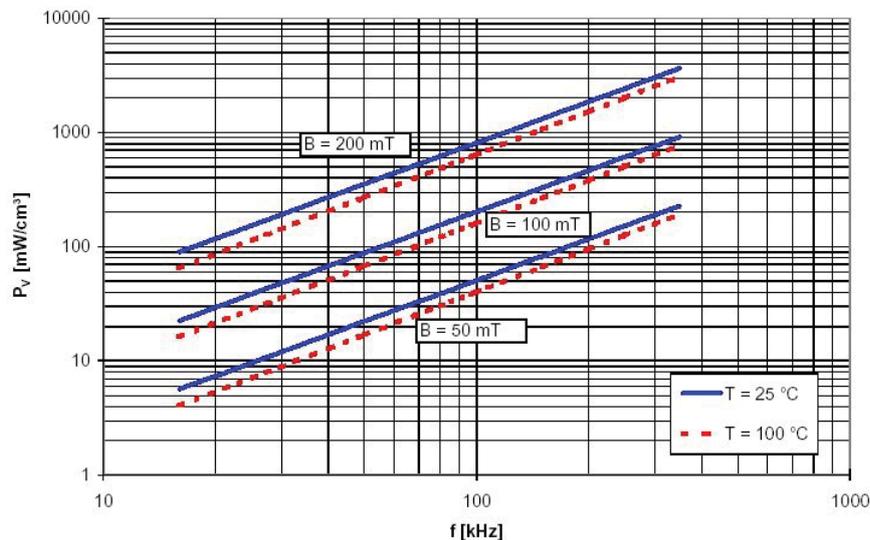


Abbildung 2-40: Leistungsverluste als Funktion der Frequenz des Leistungsferritwerkstoffs K2006 (MnZn – Ferrit) der Fa. Kaschke [19]

2.2.6 Chemische Zusammensetzung und Klassifizierung der MnZn-Ferrite

MnZn-Ferrite können grob in Leistungsferrite, die für hochfrequente Leistungsübertrager und Drosseln in Schaltnetzteilen zur Anwendung gelangen, und in hochpermeable Ferrite für Signalübertrager bei geringer Aussteuerung eingeteilt werden. In diesem Abschnitt werden die Grundvoraussetzungen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung erörtert und die für die jeweilige Gruppe klassifizierenden Parameter vorgestellt. Zum Forcieren bestimmter Eigenschaften werden zudem Additive eingesetzt, wobei auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kurz eingegangen wird.

MnZn-Ferrite zählen zu den Mischferriten, unter Einsatz des diamagnetischen Zinks gelingt eine Anhebung der Sättigungsmagnetisierung, wie in **Abschnitt 2.2.4** bereits beschrieben. Der für die spätere Applikation als Leistungsferrit bzw. hochpermeabler Ferrit mögliche Zusammensetzungsbereich ist klein und wird in **Abbildung 2-41** in einem Dreistoffdiagramm veranschaulicht.

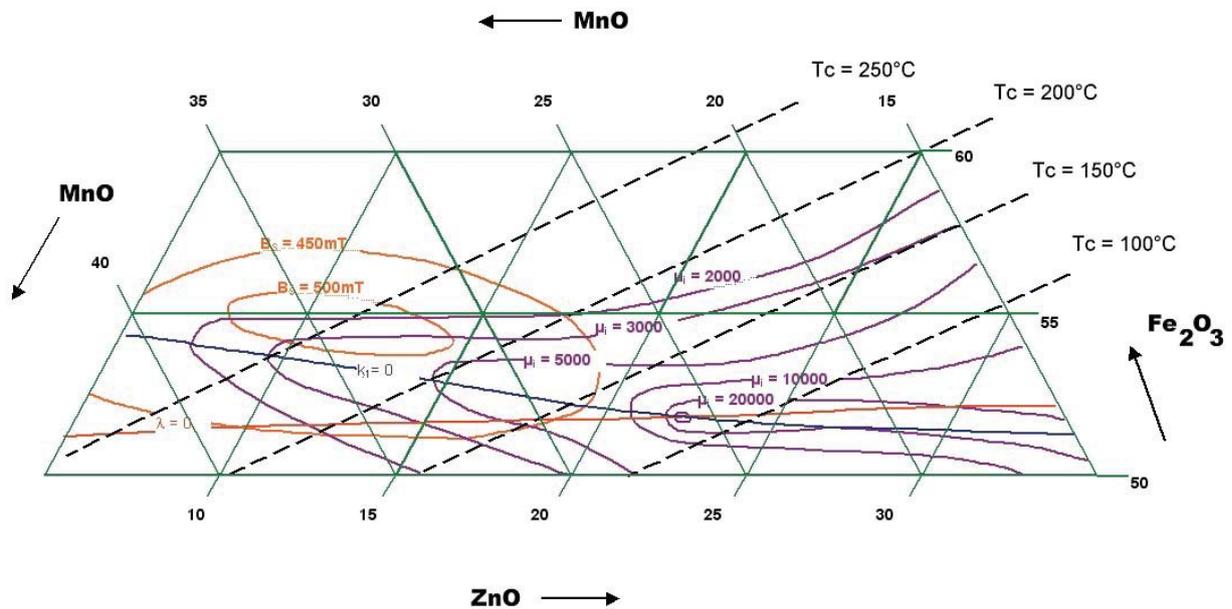


Abbildung 2-41: Dreistoffsystem MnO – ZnO – Fe₂O₃ [18]

Eingezeichnet sind die Curietemperatur T_C , die Lage für die Magnetostruktionskonstante $\lambda=0$, die Anisotropiekonstante $K_1=0$, die Sättigungsmagnetisierung B_s und die Anfangspermeabilität μ_i .

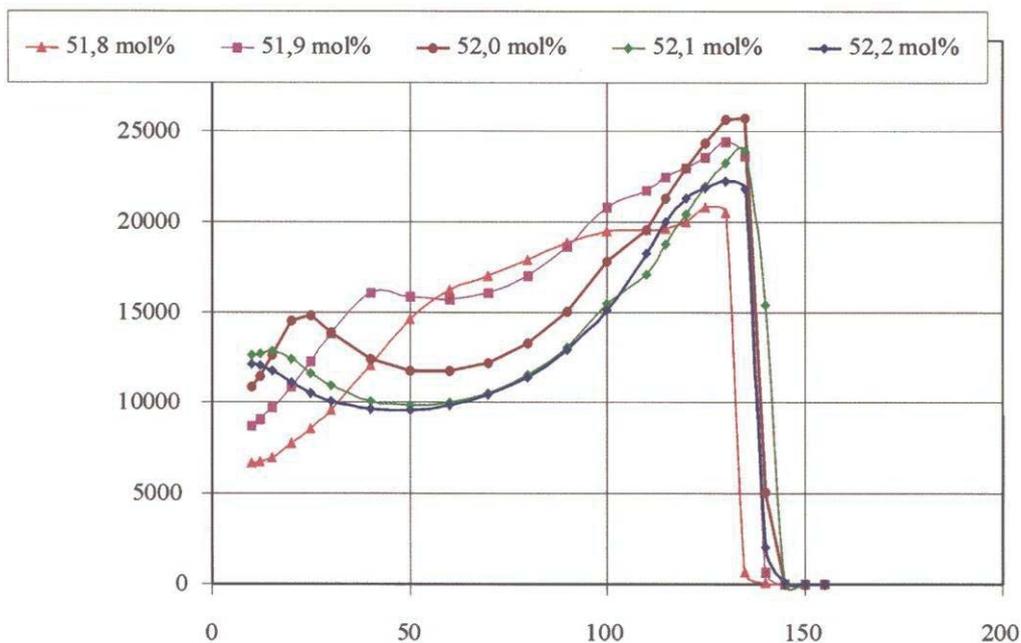
Die höchsten Permeabilitäten lassen sich nach **Abbildung 2-41** für jene Zusammensetzung erwarten, wo sowohl die Magnetostruktion λ als auch die Kristallanisotropiekonstante K_1 minimal werden. Diesen Sachverhalt spiegelt auch die in **Abschnitt 2.2.5.1** vorgestellte Gleichung (2-53) wieder. Die erhöhte Anfangspermeabilität geht mit einem erhöhten ZnO-Gehalt und einer abgesenkten Curie-Temperatur einher. Für Leistungsferrite ist der Zusammensetzungsbereich im Gebiet hoher Sättigungsmagnetisierung und minimierter Kristallanisotropiekonstante K_1 interessant.

Eisen (Fe^{2+} , Fe^{3+}) ist das dominierende Ion in einem Ferrit und der Fe_2O_3 - Anteil beträgt mindestens 50 mol % gemäß der Spinellformel MeFe_2O_4 ergibt. Die technisch wichtigen Ferrite enthalten allerdings mehr als 50 % Fe_2O_3 . Der Überschuss an Fe^{3+} wird im Sinterprozess zu Fe^{2+} reduziert. Der Hauptzweck des Eisenoxidüberschusses liegt in der damit möglichen Einstellung von Magnetostruktion und Kristallanisotropiekonstante nahe Null durch die Fe^{2+} - Ionen. Fe^{2+} - Ionen führen zu einer positiven Magnetostruktion (**Tabelle 2-6**).

| Ferrit | Sättigungsmagnetostriktion λ_s |
|---|--|
| MnFe_2O_4 | -5×10^{-6} |
| FeFe_2O_4 | $+41 \times 10^{-6}$ |
| CoFe_2O_4 | -110×10^{-6} |
| $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ | -17×10^{-6} |
| $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ | $+3 \times 10^{-6}$ |

Tabelle 2-6: Sättigungsmagnetostriktionskonstanten einiger Ferrite aus [9]

Der Eisengehalt hat somit großen Einfluss auf die Lage des sekundären Permeabilitätsmaximums (SPM) welches ja die Minimumlage der Magnetostriktion und/oder der Kristallanisotropiekonstante kennzeichnet. Wird der Eisengehalt bei gleich bleibendem MnO/ZnO-Verhältnis erhöht, verschiebt sich das SPM zu niedrigeren Temperaturen. Nach **Abbildung 2-42** für einen hochpermeablen Ferriten geht mit der Zunahme des Fe_2O_3 – Gehaltes eine Abnahme der Anfangspermeabilität beim SPM einher, gleichzeitig verschiebt sich die Lage des SPM zu niedrigeren Temperaturen.

Abbildung 2-42: Einfluss des Fe_2O_3 – Gehaltes von MnZn – Ferriten auf die Temperatur des SPM (Versuchsreihe mit konstantem MnO – ZnO – Verhältnis und 0,02 Masse-% Bi_2O_3) [13]

Der höhere Fe_2O_3 – Gehalt sichert die Einstellung der Isopermschleife (B_s groß, B_R und H_c klein) bei kleiner Koerzitivfeldstärke und hoher Sättigungspolarisation, als Voraussetzung für einen hohen Induktionshub (vgl. B_{250} -Wert **Abschnitt 2.2.6.1**) [11]. Der Fe^{2+} -Gehalt kann zusätzlich durch den Sauerstoffgehalt der Sinteratmosphäre (vgl. **Abschnitt 2.3.7**) eingestellt werden.

2.2.6.1 Mangan-Zink-Leistungsferrite

Die MnZn – Leistungsferrite setzen sich ungefähr zu folgenden Prozentsätzen zusammen [18]:

51 – 54 mol % Fe_2O_3

35 – 45 mol % MnO

7 – 13 mol % ZnO

Zu den wichtigsten Eigenschaften zählen [13, 18]:

- eine hohe Sättigungspolarisation J_S bis zu 550 mT
- eine niedrige Verlustleistung P_V bei hohen Aussteuerungen von 25 bis 300 mT
- eine Curie – Temperatur über 200 °C
- ein sekundäres Permeabilitätsmaximum bei ca. 80 bis 120 °C, diese Temperatur entspricht der Temperatur des Verlustminimums, durch Heranführen der Kristallanisotropiekonstante K_1 an 0
- eine geringe mittlere Korngröße im Bereich von $<15 \mu\text{m}$ bei enger Korngrößenverteilung
- eine zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes und damit Eindämmung der Wirbelstromverluste amorphe Korngrenzenisolation (vgl. **Abschnitt 2.2.6.3**)

Das Gefüge mit entsprechender Korngröße eines Leistungsferrits ist aus **Abbildung 2-43** zu entnehmen.

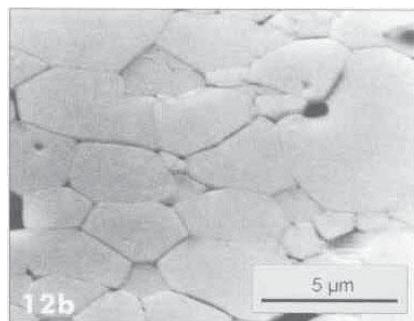


Abbildung 2-43: Gefüge eines Leistungsferrits [13]

Die MnZn – Leistungsferrite werden überall dort eingesetzt, wo bei Frequenzen von 10 kHz bis 1 MHz möglichst hohe Leistungen magnetisch übertragen werden sollen oder wo ein Material bei hohen Aussteuerungen (hohe Ströme) im entsprechenden Frequenzbereich magnetisch wirksam sein muss [18]. Diese Forderungen lassen sich auch aus Gleichung (2-69), die die übertragbare Leistung beschreibt, ableiten.

$$P_{\text{trans}} = C \cdot f \cdot \Delta B \cdot A_e \cdot A_N \cdot j \quad (2-69) \quad [14]$$

| | | |
|--------------------------|---|--------------------------|
| P_{trans} | übertragbare Leistung | [W] |
| f | Frequenz | $[\text{s}^{-1}]$ |
| C | Übertrager-Topologiekoeffizient | [1] |
| ΔB | Scheitelwert der magnetischen Flussdichte | $[\text{Vs}/\text{m}^2]$ |
| A_e | effektiver Übertragerquerschnitt | $[\text{m}^2]$ |
| A_N | Wicklungsquerschnitt | $[\text{m}^2]$ |
| j | Stromdichte | $[\text{A}/\text{m}^2]$ |

Als wichtige Vergleichsparameter dienen die volumen- oder massenbezogene Verlustleistung P_V in Abhängigkeit von der Frequenz (vgl. **Abschnitt 2.2.5.2**) und die erzielte Flussdichte bei einer bestimmten Feldstärke, z.B. der B_{250} -Wert (bei einer Feldstärke von $H=250 \text{ A/m}$ und Frequenz $f=16 \text{ kHz}$).

2.2.6.2 Hochpermeable Mangan-Zink-Ferrite

Bei den hochpermeablen MnZn – Ferriten liegt die Zusammensetzung bei

51 – 54 mol % Fe_2O_3

25 – 29 mol % MnO

19 – 22 mol % ZnO

und weist Korngrößen von 30 – 50 μm auf [18]. Bei etwa gleich bleibendem Fe_2O_3 – Gehalt wird der ZnO-Gehalt erhöht und der MnO-Gehalt abgesenkt. Dies führt zu

- einer Erhöhung der Anfangspermeabilität μ_i
- einer Erniedrigung der Curietemperatur und zu
- einer Verschiebung des sekundären Permeabilitätsmaximums in Richtung der Raumtemperatur.

Das Gefüge eines hochpermeablen Ferrits ist in **Abbildung 2-44** dargestellt. Mit zunehmender Korngröße nimmt auch die Anfangspermeabilität zu [9], dementsprechend wird auch das Sinterprogramm im Zuge der Bauteilfertigung angepasst. Bei der Bildung großer Körner besteht jedoch immer die Gefahr einer verstärkten Bildung intragranularer Poren, die zu einer inneren Scherung und somit zu einer Permeabilitätsabsenkung führen.

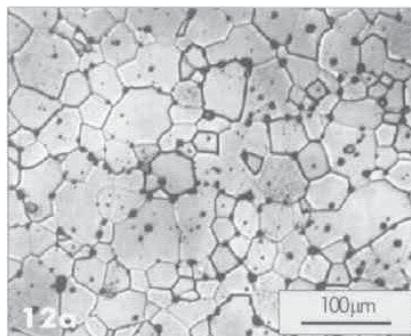


Abbildung 2-44: Gefüge eines hochpermeablen Ferrits [13]

Die hochpermeablen MnZn – Ferrite werden besonders eingesetzt

- bei der Übertragung von Signalen bei geringen Aussteuerungen; dafür sind Materialien mit besonders hohen Anfangspermeabilitäten notwendig ($\mu_i > 8000$) [18] und
- in der Breitbandentstörung, hier genügen kleinere Anfangspermeabilitäten im Bereich von 4000 bis 10000 [18].

Wichtige Vergleichskriterien hochpermeabler Ferrite sind die Anfangspermeabilität, der Verlauf des Realanteils der komplexen Permeabilität über die Frequenz zur Beurteilung der Frequenzstabilität, der abgeleitete Verlustwinkel δ und die Curietemperatur.

Tabelle 2-7 stellt vergleichend für hochpermeable Ferrite und Leistungsferrite Wertebereiche für verschiedene Parameter vor.

| Kennwert | hochpermeable Ferrite | Leistungsferrite | Referenz |
|--|--|--|-------------|
| Anfangspermeabilität μ_i [1] | > 4000 | 1500 - 2600 | [2, 16, 18] |
| Sättigungspolarisation J_s [mT] | 350 – 460 (25 °C, 10 kHz) 240 – 270 (100 °C, 10 kHz) | 370 – 550 (25 °C, 10 kHz) 240 – 440 (100 °C, 10 kHz) | [2, 16] |
| Remanenzflussdichte B_r [mT] | 120 - 150 | 100 - 200 | [16] |
| Koerzitivfeldstärke H_c [A/m] | 6 – 14 (25 °C, 10 kHz) 5 – 12 (100 °C, 10 kHz) | 12 – 38 (25 °C, 10 kHz) 8 – 33 (100 °C, 10 kHz) | [16, 19] |
| Curie-Temperatur ϑ_c [°C] | 90 - 160 | 200 - 280 | [2, 16, 19] |
| elektrischer Widerstand [Ωm] | 0,01 - 3 | 1 - 17 | [2, 16] |
| Verlustleistung P_v [mW/cm ³] | | 300 - 1400 | [16, 19] |
| Bez. Verlustbeiwert $\tan\delta/\mu_i \cdot 10^{-6}$ | 1,5 – 10 (10 kHz) 9 – 100 (100 kHz) | | [16, 19] |

Tabelle 2-7: Kennwertebereiche von handelsüblichen MnZn-Ferriten

2.2.6.3 Eigenschaftssteuerung und Strukturbeeinflussung durch Additive

Die Materialeigenschaften von MnZn-Ferriten können durch den Einsatz von oxidischen Additiven beeinflusst werden. Zur Begünstigung des Kornwachstums während des Sinterprozesses (vgl. **Abschnitt 2.3.7**) von hochpermeablen Ferriten werden meist das Kornwachstum beschleunigende Additive eingesetzt. Zur Minimierung von Wirbelstromverlusten, die bei Leistungsferriten ab 100 kHz einen stark wachsenden Anteil an den Gesamtverlusten einnehmen [15], kann durch eine Isolierung der einzelnen Körner eine Erhöhung des elektrischen Widerstands erzielt werden [11, 13, 15]. Dies geschieht im Allgemeinen durch die Bildung von amorphen Grenzflächenphasen, die eine Dicke von etwa 3nm aufweisen [10]. Diese isolierenden Phasen können aus einer Kombination unterschiedlicher Additive bestehen, das bekannteste und älteste System ist dabei die Kombination von CaO und SiO₂, weitere Kombinationen sind GeO-SnO₂, Bi₂O₃-CaO-V₂O₅ [11]. Die Zugabe von Additiven, die sich an den Korngrenzen einfinden sollen, erfolgt im Zuge der Mahlung des Vorsinters, Additive die sich im Spinellgitter wieder finden, werden bereits im Zuge der Rohstoffaufbereitung zugesetzt. Einen Überblick über den Einfluss unterschiedlicher Metalloxide gibt **Tabelle 2-8**.

| Gruppe | Bestandteile/Zusätze | Effekte | Bemerkungen |
|--------|---|--|---|
| 1 | CaO, SiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , SnO ₂ | erhöhen elektrischen Widerstand und Dichte | optimale Menge hängt von der Korngröße ab |
| 2 | SiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , In ₂ O ₃ | beschleunigen Kornwachstum | für Werkstoffe hoher Permeabilität |
| 3 | CaO, Ta ₂ O ₅ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ | unterdrücken Kornwachstum | für verlustarme Werkstoffe |
| 4 | B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , BaO, SrO | verursachen verstärktes Kornwachstum | nur 50 ppm zulässig |
| 5 | Na ₂ O, K ₂ O, WO ₃ , MoO ₃ | unterdrücken verstärktes Kornwachstum | |
| 6 | CoO, SnO ₂ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, NiO, CuO | werden im Spinellgitter gelöst | M _s , T _c und μ _i (T) werden beeinflusst |

Tabelle 2-8: Beeinflussung der intrinsischen Kennwerte durch Hinzugabe von Additiven [15, 35]

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Additive CaO, SiO₂, Bi₂O₃ und TiO₂ werden kurz näher erläutert.

CaO und SiO₂

Bei Anwendungsfrequenzen über 500 kHz dominieren die Wirbelstromverluste über alle anderen Verlustmechanismen [36]. Ziel ist es daher, bei Leistungsferriten die Anzahl der isolierenden Korngrenzen durch ein möglichst feines und durchgängig isoliertes Gefüge zu erhöhen. CaO und SiO₂ sind Glasbildner und zeigen die Eigenschaft sich an den Korngrenzen und den Tripelpunkten abzulagern [25].

Die Ca²⁺-Ionen Konzentration in den Korngrenzen ist abhängig von der Anwesenheit von Fe²⁺-Ionen, diese wiederum wird durch das Sauerstoffangebot in der Sinteratmosphäre (vgl. **Abschnitt 2.3.7**) determiniert [21]. Beide Ionenarten konkurrieren um die Besetzung der Oktaederplätze, wobei bei Vorhandensein von Fe²⁺-Ionen die Ca²⁺-Ionen von den Oktaederplätzen verdrängt werden [21]. SALE [46] stellt für die alleinige Zugabe von CaO (0,04 Masse-%) eine Abnahme der Korngröße und somit der Anfangspermeabilität fest, dieses Verhalten zeigt sich auch für eine CaO Konzentration im Bereich von 0,14 Masse-% [21]. Bei hochpermeablen Ferriten ist mit steigendem CaO-Gehalt zunächst mit einer Erhöhung der Frequenzstabilität und mit fortschreitender Konzentrationserhöhung einem Einbruch der Anfangspermeabilität zu rechnen [9].

Gegenteiliges Verhalten zeigt SiO₂ nach [46] für sich alleine als Additiv zugegeben. In einer Konzentration von 0,02 Masse-% zeigt sich eine Erhöhung der Anfangspermeabilität verbunden mit einer Erhöhung der durchschnittlichen Korngröße und Zunahme der Verlustleistung. Nur eine gemeinsame Zugabe (Massenverhältnis CaO/SiO₂=2) führt zu einer Absenkung der Verlustleistung bei annähernd gleich bleibender Anfangspermeabilität.

Die Konzentrationen an CaO und SiO₂ müssen den jeweiligen verwendeten Rohstoffen und der verwendeten Prozesstechnologie angepasst werden, im Rahmen dieser Arbeit wird in **Kapitel 3** eine vorgenommene Variation der beiden Glasbildner diskutiert.

SiO₂ wird nicht nur bewusst als Additiv zugegeben, sondern wird als Verunreinigung über den Hauptrohstoff Eisenoxid und bei jedem Manipulations- und Verarbeitungsschritt in der Prozesskette der Ferritfertigung eingeschleppt. Ab einer Grenzkonzentration von etwa 300 ppm nimmt das vorhandene SiO₂ massiven Einfluss auf die Gefügestruktur durch überproportionales Kornwachstum (exaggerated grain growth) im Sinterprozess [22]. Dementsprechend steigt die Verlustleistung bei Leistungsferriten sprunghaft an. Überproportionales Kornwachstum wird oftmals einer Flüssigphasenausbildung zugeordnet, das notwendige Temperaturniveau beim Sintern der Bauteile muss dabei 1200 – 1340 °C abhängig von der chemischen Zusammensetzung erreichen [22].

Nach Sättigung des Spinellgitters mit Silizium scheidet sich eine siliziumreiche Phase an den Korngrenzen aus, die die Beweglichkeit dieser immens erhöht. Nach [22] wird die Gefahr überproportionalen Kornwachstums in der Nähe einer Grenzkonzentration von 300 ppm SiO_2 am größten eingestuft. Wenn nur wenige Korngrenzen den Status erhöhter Mobilität erreicht haben, ist es unwahrscheinlich, dass die wachsenden Körner unmittelbar aufeinander treffen und sich in ihrem Wachstum behindern. **Abbildung 2-45** zeigt das Gefüge eines MnZn-Ferrits mit unterschiedlichen SiO_2 -gehalten. Bilden sich übergroße Körner eingebettet in einer Matrix von feinen Körnern aus, wird dies als Duplexstruktur bezeichnet [28].

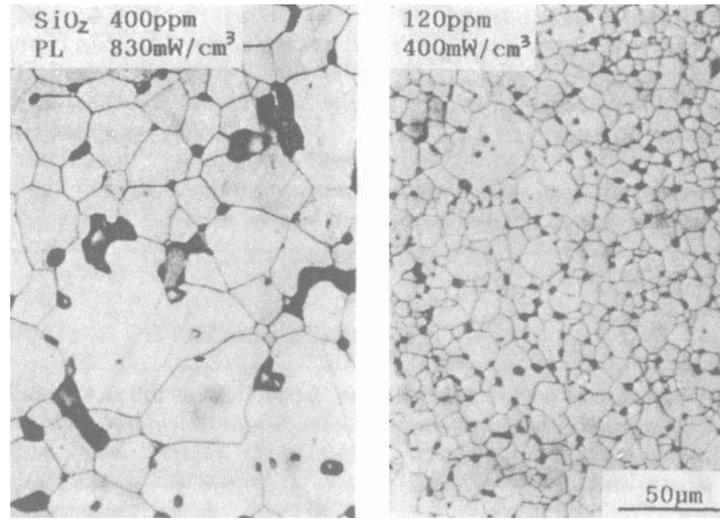


Abbildung 2-45: Die Auswirkung einer SiO_2 – Verunreinigung auf das Gefüge eines MnZn – Ferriten [23]

Bi_2O_3

Bi_2O_3 wird in der Ferritindustrie weit verbreitet zur Erhöhung der Anfangspermeabilität von MnZn-Ferriten eingesetzt. Durch Bildung von Flüssigphasen aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von 817 °C [47] wird die Kornbeweglichkeit erhöht, ein Großteil des eingesetzten Bi_2O_3 verdampft während des Sinterns der Bauteile. DROFENIK ET AL. [24] führten Versuche mit unterschiedlichen Zugaben an Bi_2O_3 zu einem hochpermeablen Ferrit im Zuge der Mahlung durch (**Tabelle 2-9**).

| Nr. | Bereich | Nominale Bi_2O_3 -Konzentration | Bi_2O_3 -Konzentration im gesinterten Ringkern | Mittlerer Korndurchmesser | Anfangspermeabilität am sekundären Permeabilitätsmaximum |
|-----|---------|---|--|---------------------------|--|
| | | [Masse-%] | [Masse-%] | [μm] | [1] |
| 1 | I | 0 – Referenz | | 12,1 | 9000 |
| 2 | | 0,02 | 0,012 | 12,2 | 9500 |
| 3 | | 0,03 | | 12,1 | 12000 |
| 4 | | 0,04 | | 12,3 | 11500 |
| 5 | II | 0,05 | 0,033 | 12,4 | 11500 |
| 6 | | 0,08 | | 12,4 | 6100 |
| 7 | III | 0,1 | | 70 | 6000 |
| 8 | | 0,2 | | 74 | 5000 |
| 9 | IV | 0,3 | | 18,2 | 5500 |
| 10 | | 0,5 | | 19 | 4200 |
| 11 | | 1 | 0,03 | 18,2 | 4100 |
| 12 | | 3 | | 16 | 3400 |
| 13 | | 7 | 0,011 | | 15 |

Tabelle 2-9: Zusammenhang von Bi_2O_3 -Konzentration, mittlerem Korndurchmesser und Permeabilität am sekundären Permeabilitätsmaximum, gemessen an Ringkernen gesintert bei 1340-1360 °C [24]

Die Zugabe an Bi_2O_3 wird in 4 Bereiche unterteilt [24]:

- I Die mittleren Korndurchmesser sind relativ klein und konstant. Dieser Bereich erstreckt sich bis hin zu einer Bi_2O_3 – Dotierung von 0,05 Massen-%. Die Permeabilität des Werkstoffs lässt sich steigern.
- II Im Bereich II ist ein plötzliches Auftreten von großen Körnern mit eingeschlossenen Poren, gebettet in eine feingekörnte Matrix zu beobachten. Dieses Phänomen tritt bei Bi_2O_3 – Dotierungen von 0,05 bis 0,09 Massen-% auf.
- III Im Bereich III ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \geq 0,1$ Massen - %) verschwindet die feingekörnte Matrix und es verbleiben nur mehr Riesenkörnungen mit intragranularer Porosität. Die Porenabstände sind wesentlich geringer als in Bereich II, die Permeabilität bricht ein.
- IV Bereich IV tritt ab Bi_2O_3 – Dotierungen über 0,2 Massen-% auf. Hier findet man wieder eine feingekörnte, gleichmäßige Struktur, allerdings ist die durchschnittliche Korngröße größer als in Bereich I.

In **Abbildung 2-46** werden Anschliffpräparationen von mit Bi_2O_3 dotierten MnZn-Ferriten, die sich den 4 Bereichen zuordnen lassen, dargestellt.

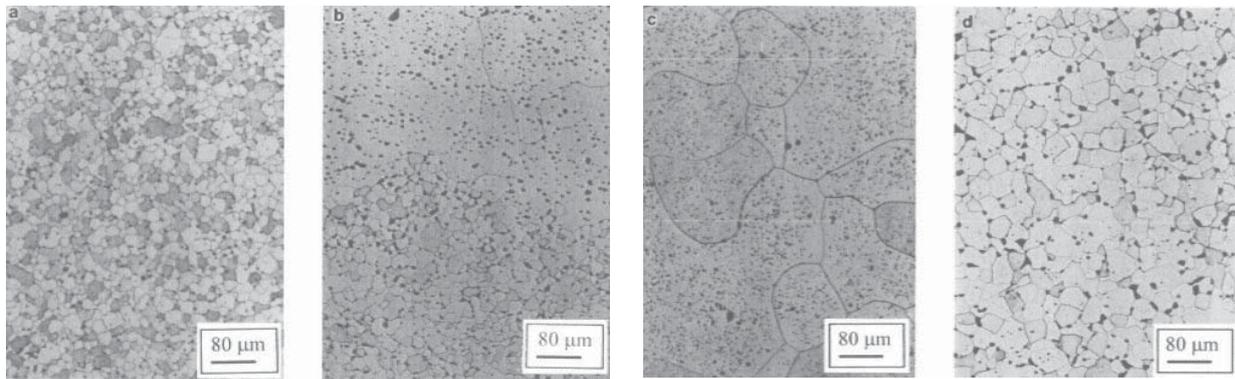


Abbildung 2-46: Mikrostruktur eines mit Bi_2O_3 dotierten hochpermeablen MnZn – Ferriten [24]

- a) Undotierte Probe
- b) Mit 0,05 Massen-% dotierte Probe
- c) Mit 0,1 Massen-% dotierte Probe
- d) Mit 3 Massen-% dotierte Probe

CALTUN ET AL. [48] zeigten, dass die Zugabe von Bi_2O_3 bis zu einer Konzentration von 0,07 Masse-% zu einer Erhöhung des ohmschen Widerstandes der Ferrite führt, abnormales Kornwachstum wurde ebenfalls ab einer Konzentration von 0,05 Masse-% Bi_2O_3 beobachtet.

TiO₂

TiO_2 kann wie SnO_2 in größeren Mengen als im Spurenbereich zugesetzt werden. TiO_2 wird als Ersatz für Fe_2O_3 eingesetzt, das 4-wertige Titan erzwingt aufgrund der Erhaltung der Ladungsneutralität die Heranbildung von Fe^{2+} zu Lasten von Fe^{3+} . Fe^{2+} beeinflusst die Magnetostriktion (**Tabelle 2-6**) hin zu positiven Werten. Das bei verringerten Fe_2O_3 - Gehalten erhöhte sekundäre Permeabilitätsmaximum nach **Abbildung 2-42** kann durch die Beeinflussung der Fe^{2+} - Konzentration auf Raumtemperatur verschoben werden. NEAMTU ET AL. [49] fanden eine Verschiebung des SPM's von -50 bis -60 °C je mol-% TiO_2 . Für einen Zusatz bis zu 0,5 Masse-% TiO_2 registrierten sie einen Rückgang der Temperaturabhängigkeit der Anfangspermeabilität, eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes und einen Rückgang des Verlustfaktors $\tan \delta/\mu_i$. Bei einem Zusatz von 0,35 Masse-% TiO_2 wird die Anfangspermeabilität gesteigert. Die mit der Anwesenheit von Fe^{2+} verknüpfte Erhöhung der Leitfähigkeit (**Abschnitt 2.2.5.2**) wird durch die Zugabe von Ti^{4+} -Ionen durch eine lokale Fixierung der Fe^{2+} -Ionen nicht beobachtet [9].

2.3 Produktion von Mangan-Zink-Ferriten

In diesem Abschnitt wird die klassische Fertigungslinie mit dem Drehrohrprozess als Vorsinteraggregat zur Herstellung von MnZn-Ferriten diskutiert. Die Prozesskette besteht aus einer Aneinanderreihung verfahrenstechnischer Prozesse, deren Gestaltung auf die Qualität der erzielten Produkte Einfluss nimmt.

Die Herstellung von MnZn-Ferriten lässt sich prinzipiell in folgende Verfahrensschritte unterteilen:

- Auswahl der Rohstoffe
- Mischen/Mahlen
- Agglomeration durch Granulieren oder Kompaktieren
- Vorsintern
- erneutes Mahlen
- erneute Granulierung
- Formgebung
- Sintern
- Nachbearbeitung

In **Abbildung 2-47** ist der gesamte Prozess schematisch dargestellt. Es werden nachfolgend die Verfahrensschritte erläutert, wobei das Hauptaugenmerk auf den Vorsinterprozess gelegt wird.

2.3.1 Auswahl der Rohstoffe

Bei der Auswahl der Rohstoffe wird bei den Herstellern von MnZn-Ferriten auf eine hohe Reinheit geachtet. Die mit den Rohstoffen eingebrachten Begleitelemente und deren Morphologie beeinflussen maßgeblich die magnetischen Eigenschaften der MnZn-Ferrite [50]. Daher ist die Kenntnis über das Konzentrationsniveau all jener Begleiter, die das Gefüge und somit die Eigenschaften des Ferrits beeinflussen können, notwendig. Diese Anteile müssen dann beim Einstellen von Additivkonzentrationen berücksichtigt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rohstoffe werden in großem Stil in der MnZn-Ferritindustrie eingesetzt, chemische Analysen finden sich in den **Abschnitten 3.1** und **6.2**.

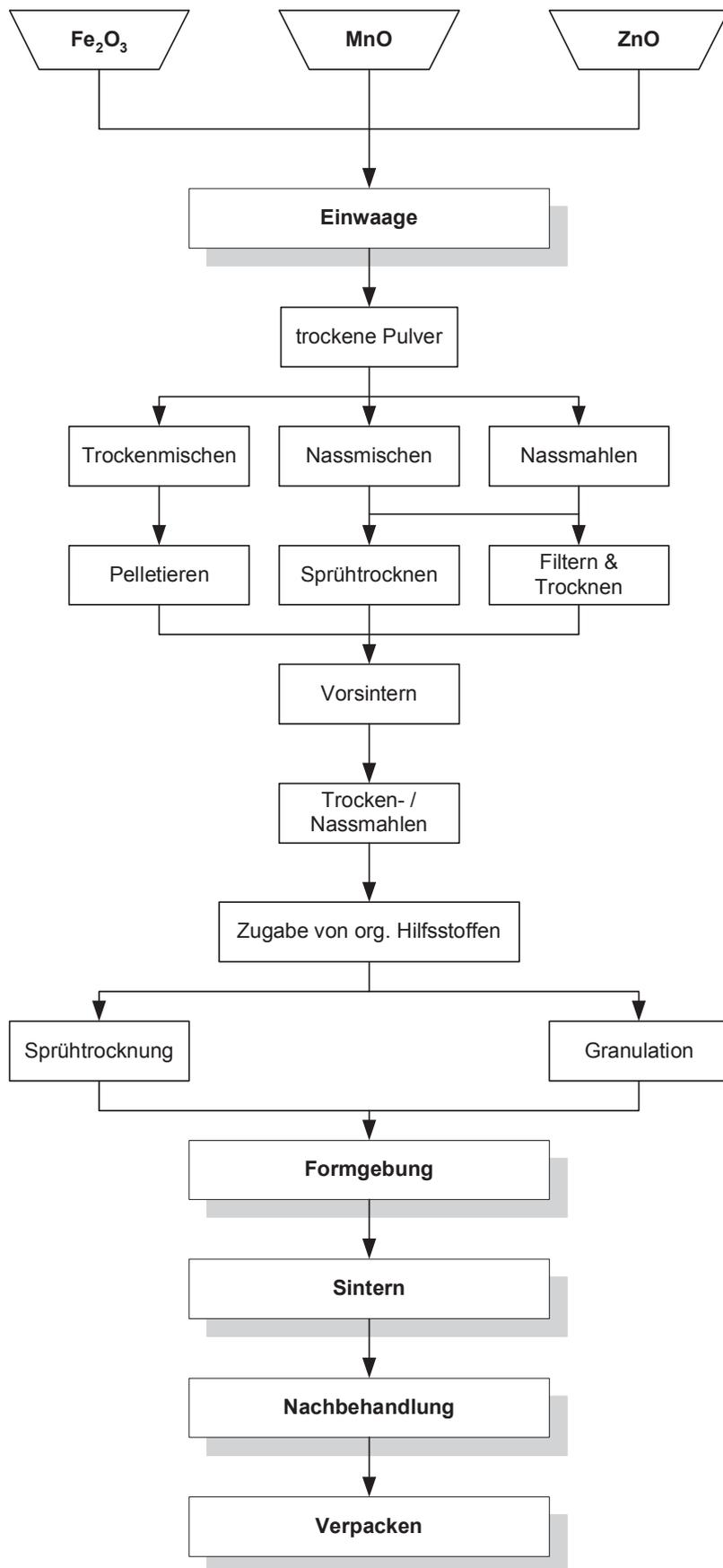
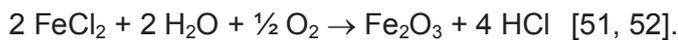


Abbildung 2-47: Schematischer Verlauf der Produktion von Mangan-Zink-Ferriten [2]

Eisenoxid

Eisenoxid als Hauptrohstoff, wird nach seiner chemischen Reinheit (>99 Masse-% [11]) und dem Gehalt an Spurenelementen, allen voran Silizium und Chlor bewertet. Die in der Ferritindustrie eingesetzten Eisenoxide werden heute von Oxiden aus Salzsäureregenerationsanlagen der Stahlindustrie dominiert. Der Hauptzweck der Regenerationsanlagen besteht üblicherweise in der Verwertung von Salzsäureabbeizen und dem Bereitstellen von frischer regenerierter Säure für den Beizprozess. In diesen Anlagen wird nach dem Sprühröst- oder Wirbelschichtverfahren Abbeize in einem Reaktor aufoxidiert. Die Summenreaktion verläuft nach



Neben der chemischen Reinheit der Eisenoxide spielen physikalische Kennwerte wie die spezifische Oberfläche (diese soll zumindest >3 m²/g sein) und die Korngrößenverteilung eine Rolle [9]. Eisenoxide aus Wirbelschichtverfahren mit Partikelgrößen von 2-3 mm [52] scheiden daher für einen Einsatz in der Ferritindustrie aus. Der Chlorwasserstoff wird in Absorptionskolonnen aus dem Abgasstrom der Anlagen in Wasser absorbiert und als regenerierte Beizsäure in den Beizprozess zurückgesendet. Wird Abbeize direkt verarbeitet, werden sog. ungereinigte Eisenoxide hergestellt, die im Bereich der Magnettechnik für Hartferrite und NiZn-Ferrite eingesetzt werden können. Sie enthalten nicht unbedeutende Mengen an Begleitelementen, die durch den Beizprozess aus dem Stahl in die Abbeize eingebracht werden.

MnZn-Ferrite erfordern zu ihrer Herstellung hochreine Eisenoxide, daher müssen Anlagen zur Reinigung der Abbeizen vorgeschaltet werden, im einfachsten Fall erfolgt eine mechanische Abtrennung von kolloidalem Silizium durch Filtrations- oder Sedimentationsverfahren. Um chemisch hochreine Eisenoxide herzustellen, bedarf es jedoch eines Abbeizevorreinigungsprozesses. In einem ersten Arbeitsschritt wird die restliche in der Abbeize enthaltene freie Säure in einem Schrottlöseturm nach $2 \text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ umgesetzt. Durch den Einsatz von Ammoniak wird der pH-Wert auf ein Niveau von 3,8 bis 4,3 angehoben, dadurch werden die Elemente Cr, Ti, Al, P-Verbindungen und partiell Cu zum Ausfallen gebracht. Ein kleiner Teil des Fe²⁺ bildet Fe(OH)₂, parallel dazu wird Fe³⁺, dessen Anteil durch Einbringen von Luftsauerstoff am Boden des Fällungstanks gesteigert werden kann, als Hydroxid ausgefällt. Die Eisenhydroxide binden adsorptiv einen großen Teil der Siliziumfracht [51]. Nach dem Abtrennen des Fällungsschlammes unter Einsatz eines Flockungshilfsmittels wird die gereinigte Abbeize zur Produktion hochreiner Eisenoxide und Salzsäure in die Regenerationsanlage eingeschleust. Der im Eindicker anfallende Schlamm wird in einer Kammerfilterpresse zu einem Filterkuchen gepresst und gewaschen und steht als Kreislaufstoff im Hüttenwerk zur Verfügung. Eine schematische Darstellung der Regenerationsanlage der voestalpine Stahl GmbH zeigt **Abbildung 2-48**.

Regenerationsanlagen können Anlagen zur Weiterbehandlung des Eisenoxides nachgeschaltet sein. In Wasch- und Trockenanlagen werden die wasserlöslichen Chlor, Alkali- und Erdalkalimetalle entfernt, mit Mahlanlagen kann die spezifische Oberfläche und die Schüttdichte des Produktes erhöht werden.

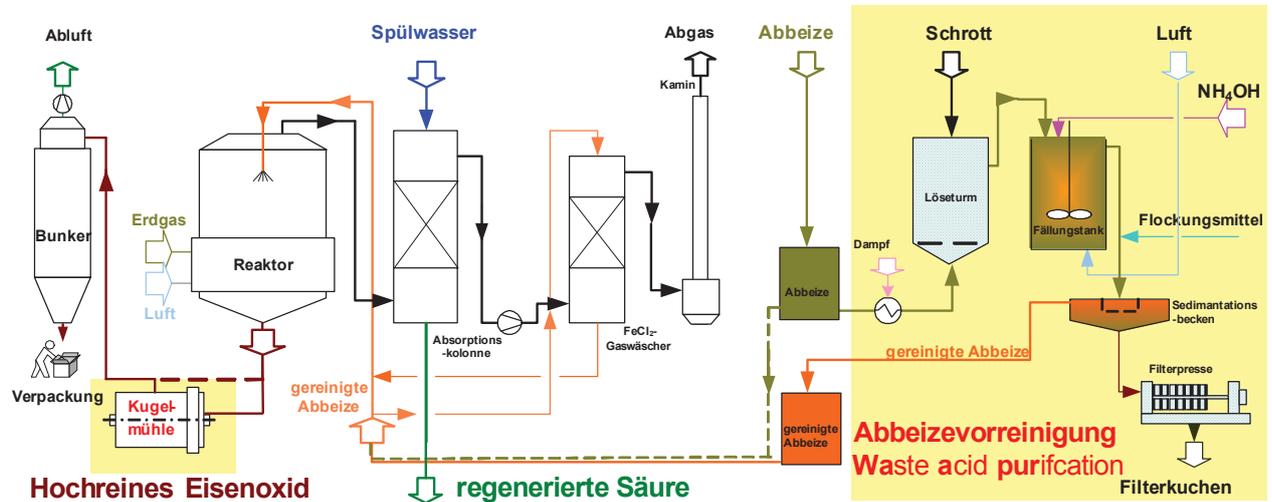


Abbildung 2-48: Vereinfachtes Anlagenschema der Salzsäureregenerationsanlage der voestalpine Stahl GmbH inklusive Abbeizevorreinigung

Manganoxid

Neben einer geforderten chemischen Reinheit (>99 Masse-% [11]) wird vor allem der Gehalt an SeO_2 bewertet. Dieses beeinflusst zwar primär nicht die magnetischen Eigenschaften jedoch gilt Se als flüchtiges Element, welches beim Vorsinter- bzw. beim finalen Sinterprozess freigesetzt wird und die menschliche Gesundheit beeinträchtigen kann [50]. Nach [11] wird für Manganoxide ein d_{50} -Wert der Korngrößenverteilung von <math><1 \mu\text{m}</math> gefordert.

Zinkoxid

Für Zinkoxid wird ein Reinheit >99,8 Masse-% gefordert, der d_{50} -Wert der Korngrößenverteilung soll wie beim Manganoxid <math><1 \mu\text{m}</math> betragen [11]. Die Hauptbegleiter von Zinkoxiden sind im Regelfall CdO und PbO , durch deren Flüchtigkeit während der Verarbeitung kann ebenfalls die menschliche Gesundheit angegriffen werden [50]. Ein erhöhter PbO -Gehalt im Zinkoxid mit 500 ppm führt zu einer Absenkung des Permeabilitätsniveaus um bis zu 18 % bei hochpermeablen Ferriten [50].

2.3.2 Mischen und Mahlen

Nach der Einwaage der Rohstoffe, für die nach [13] eine Einwaagegenauigkeit von ± 20 g auf 500 kg Versatzgröße gefordert wird, erfolgt die Erstaufbereitung für den Einsatz im Vorsinterprozess. Grundsätzlich wird zwischen nassen und trockenen Aufbereitungslinien unterschieden, wobei die nassen Linien für anspruchsvollere Werkstoffeigenschaften bevorzugt werden. Ziel ist eine homogene Vermischung und Aufmahlung der Rohstoffe.

Nach der Einwaage erfolgt bei der trockenen Aufbereitungslinie eine Homogenisierung der Rohstoffe z.B. in Eintopfmischern. Bei zu grober Kornverteilung kann sich eine Trockenmahlung mit Kugel- oder Schwingmühlen anschließen [37].

Bei der nassen Aufbereitungslinie erfolgt die Vermischung in Trommel- oder Rührwerksmühlen. Der Feststoffgehalt wird in der Regel gleich dem nachfolgenden Granulierschritt angepasst. Zur Absenkung der Viskosität im Sinne einer sicheren Dispergierung und Erhöhung der Pumpfähigkeit können Dispergierhilfsmittel zugesetzt werden. Als Zielkornfeinheit sind d_{50} -Werte $< 0,8 \mu\text{m}$ gefordert [13]. Bei den Rührwerksmühlen sind unterschiedlichste Bauformen möglich, man unterscheidet Rührwerkskugelmühlen mit senkrechten (Attritoren) oder horizontal angeordneten Rührwerken und Ringspaltmühlen [38]. Die Zerkleinerung des Mahlgutes erfolgt durch Reibung zwischen den Mahlkörpern und der Rotoroberfläche bzw. der Wandfläche der Trommel [37].

Rührwerkskugelmühlen bestehen aus einer vertikalen oder horizontalen, zylindrischen Mahlstrommel, in die ein Rotor ragt, der mit perforierten Scheiben, exzentrischen Scheiben oder Stiften/Bolzen bestückt ist (**Abbildung 2-49**). Für die Ausführung mit Stiften/Bolzen, ist auch die Trommelinnenwand mit Stahlstiften bestückt. Der Rotor dreht sich mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 bis 20 m/s [37]. Als Mahlkörper können Stahl, Glas, Keramik, Zirkonoxid oder Aluminiumoxid verwendet werden, die einen Durchmesser von 0,3 bis 2 mm haben können [37]. Beim Einsatz von Stahlkugeln ist der Kugelabrieb im Hinblick auf den Eisengehalt des Versatzes zur berücksichtigen. Eine Weiterentwicklung der Attritoren stellt das von Fa. Eirich vorgestellte System Maxmill [39] dar. Bei diesem System sitzt die Rotorwelle exzentrisch und der Mahlbehälter an sich wird zusätzlich gedreht. Dieser Mühlentyp eignet sich für eine Nass- und Trockenmahlung [39]. Bei der Ringspaltkugelmühle (**Abbildung 2-49**) wird die Rotorwand in einem Ringspalt bewegt.

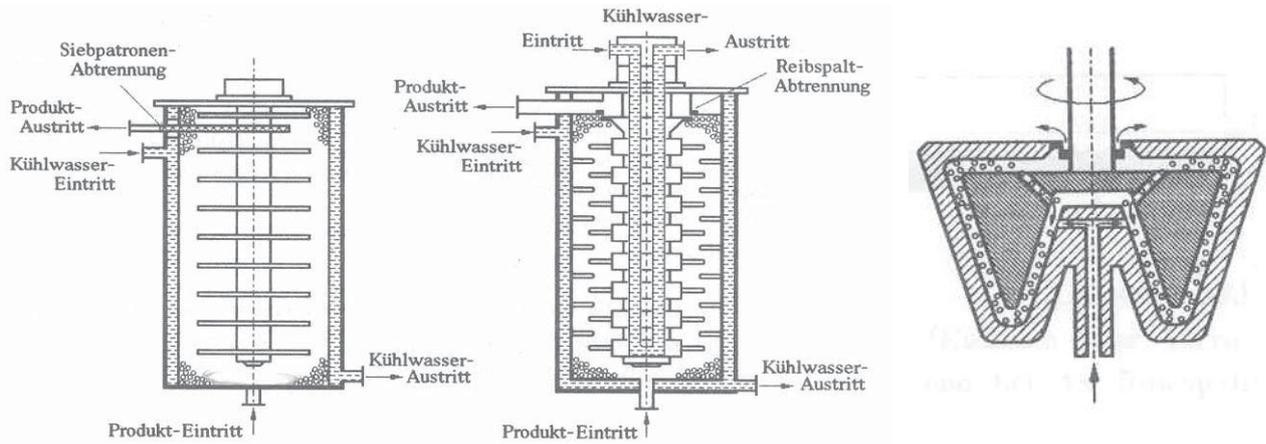


Abbildung 2-49: Prinzipschema Rührwerkskugelmühle [38], Links: Rührwerk mit Scheiben, Mitte: Stift – Gegenstift – Rührwerk, Rechts: Schema einer Ringspaltkugelmühle

Bei der Zirkulationsmühle (Zetamühle) der Fa. Netzsch (**Abbildung 2-50**) handelt es sich um eine horizontale Rührwerkskugelmühle [53, 54]. Sie besitzt ein Stiftmahlsystem, das Produkt durchströmt vom lagerseitigen Eintritt horizontal die Rührwerksmühle und tritt über das Spaltrohr am Behälterboden aus. Der Mahlraum ist mit Mahlkörpern (z.B. Stahl- oder ZrO_2 -Kugeln) ab einer Größe von 0,15 bis 3 mm Durchmesser befüllt, die horizontale Ausrichtung garantiert eine homogene Mahlkörperschüttung im Mahlzyylinder [53]. Das Spaltrohr stellt einen mit Schlitzen durchzogenen Zylinder dar und hat die Aufgabe die Mahlkörper vor einem Austritt aus dem Mahlzyylinder zurückzuhalten. Die Mühle ist sowohl für den Einpassagenbetrieb als auch für den Kreislaufbetrieb geeignet, das Produkt wird über eine Schlauch- oder Zahnrادpumpe in den Mahlraum gefördert.

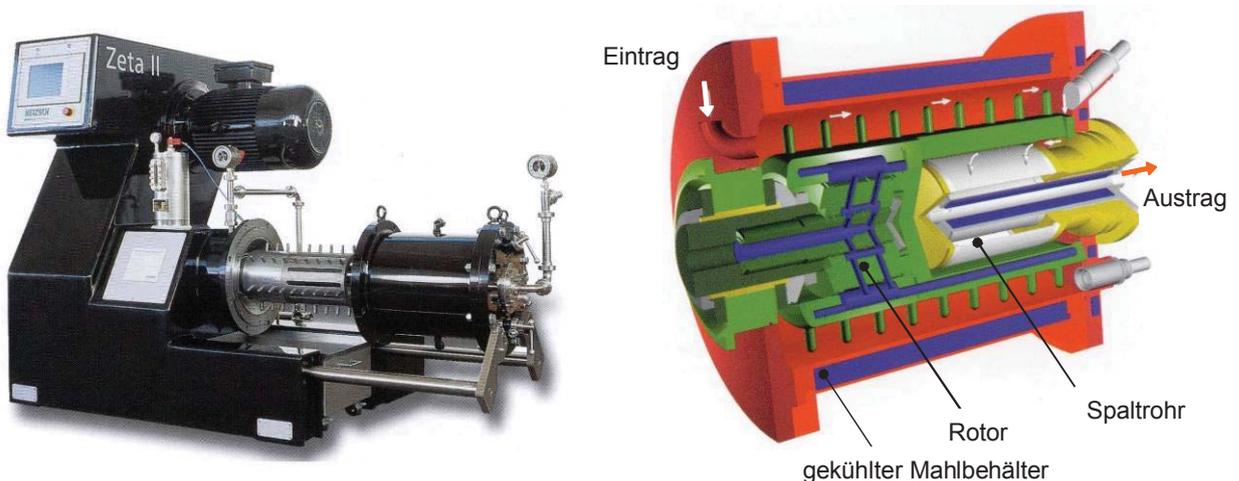


Abbildung 2-50: Zirkulationsmühle LMZ 25 der Fa. Netzsch mit ausgefahrenem Mahlbehälter und schematische Darstellung des Mahlsystems nach [53]

Die Mahldauer richtet sich nach den eingesetzten Rohstoffen, der gewünschten Zielfeinheit, den eingesetzten Mahlkörpern und natürlich dem Mühlentyp. In **Abbildung 2-51** werden die vorgestellten Mühlen hinsichtlich der Zerkleinerungseffizienz verglichen.

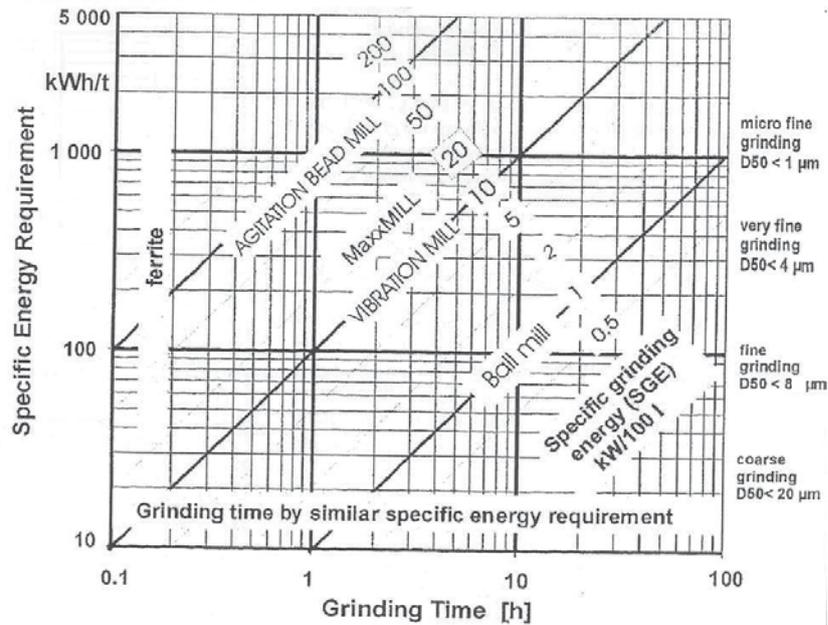


Abbildung 2-51: Spezifische Mahlenergiedichte, spezifischer Energiebedarf und Mahlzeitraum in Abhängigkeit von der Endproduktfeinheit des Ferritmaterials für verschiedene Mühlen [37]

2.3.3 Agglomeration

Bevor die gemischten und gemahlene Einsatzstoffe vorgesintert werden, ist eine Überführung in eine für den nachgeschalteten Drehrohrprozess stückige Form notwendig. Im Falle der trockenen Aufbereitung dominieren Pelletierverfahren und Walzenkompaktierverfahren (**Abbildung 2-52**), wobei das trockene Mischgut zuvor angefeuchtet werden muss.

Als Verfahrensalternative wurde eine Vakuum-Heißdampf-Granulierung (Evactherm-Verfahren) [37,40] entwickelt, diese vereint die Schritte des Mischens angefeuchteter Versatzstoffe, der Aufbaugranulation und Granulattrocknung in einem vakuumfesten Granuliermischer (**Abbildung 2-52**). Der Granuliermischer besteht aus einem sich drehenden Mischbehälter dessen Drehachse gegenüber der Vertikalen leicht geneigt ist. Von oben ragt der in seiner Drehzahl einstellbare Wirbler in den Mischbehälter hinein. Dem Mischprozess schließt sich der Granulierprozess durch Trocknen unter leichtem Vakuum an. Als Trocknungsmedium dient überhitzter Wasserdampf, welcher in einem geschlossenen Kreislauf geführt wird. Vom hergestellten Granulat wird Überkom abgesiebt und zu den Rohstoffen zurückgeführt. Als Vorteile des Verfahrens werden eine reproduzierbare Granulatqualität bei erhöhter Dichte, Homogenität und Abriebfestigkeit durch den Hersteller angeführt [40].

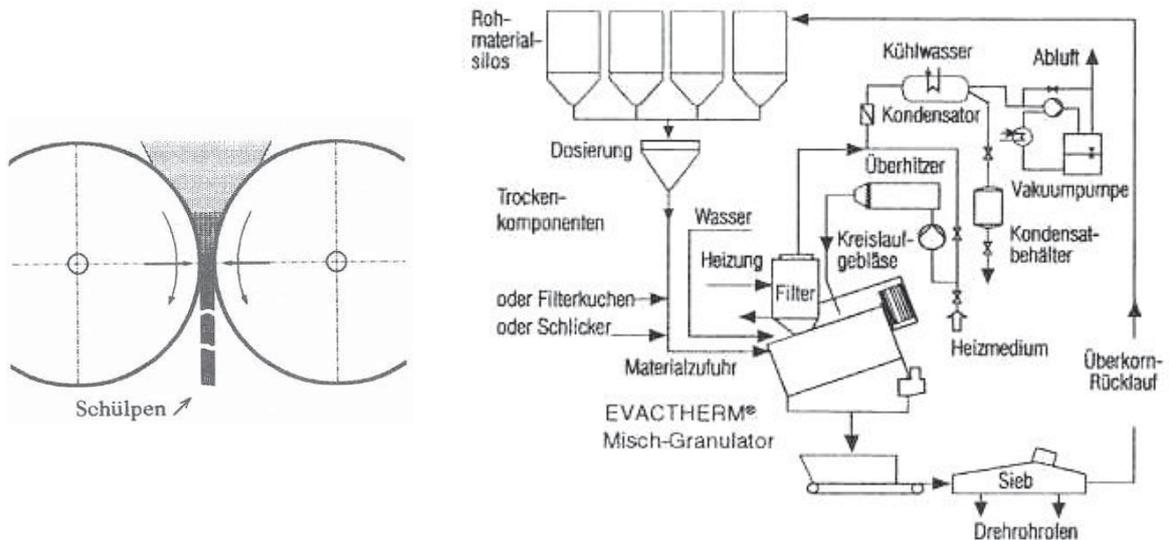


Abbildung 2-52: Links: Grundprinzip des Walzenkompaktierens [38]
 Rechts: Anlagenschema für Vakuum-Heißdampf-Granulierung [40]

Sprühtrocknung

Im Falle einer nassen Aufbereitungslinie erfolgt eine Granulierung mittels Sprühtrocknung des Mahlschlickers. Die erzielten Kornbänder der Granulate liegen im Bereich von 100 bis 500 µm. Bei der Sprühtrocknung (**Abbildung 2-53**) wird über ein Düsensystem (Druckdüse oder Zweistoffdüsensystem) die Suspension in einer heißen Atmosphäre, die von einer Brenneranlage bereitgestellt wird, zerstäubt. Die entstehenden Tröpfchen werden im Reaktorraum im Gegenstrom getrocknet. Restfeuchte, Korngröße und Spektrum des Granulates lassen sich anhand der Düsenbestückung und der Verfahrensparameter wie Druck, Ein- und Ausgangstemperatur beeinflussen [55].

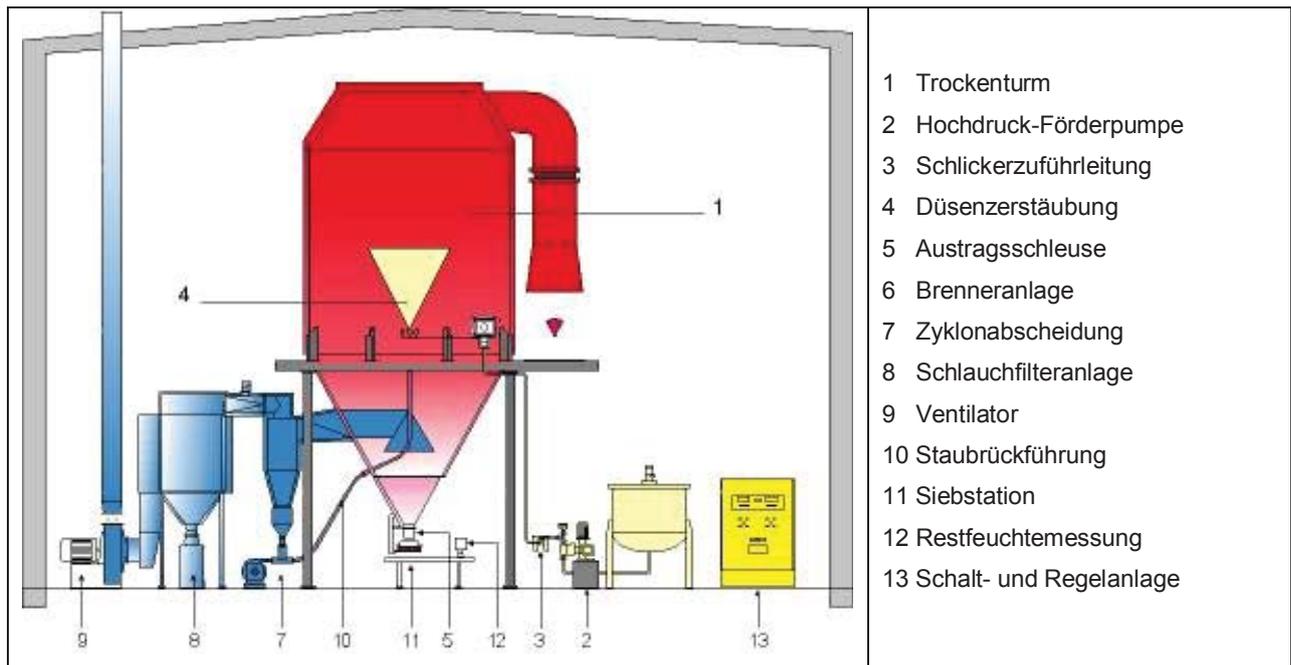


Abbildung 2-53: Aufbau einer Sprühtrockneranlage [55]

Die für die Zerstäubung notwendige Prozessluft wird von dem Hauptventilator (9) im Saugbetrieb durch das System gefördert und mittels einer nachgeschalteten Entstaubungsanlage (7,8) gereinigt. Es besteht die Möglichkeit, die hierbei abgeschiedenen Feinstteilchen mittels Staubrückführung (10) wieder in den Prozess mit einzubringen, wodurch es zu einer Agglomeration mit dem Granulat kommt [55].

Abbildung 2-54 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Druckdüse und einer Zweistoffdüse. Bei der Druckdüse wird der Schlicker mit einem Druck von bis zu 60 bar zugeführt, über vier konzentrisch verteilte Kanäle umgelenkt und über einen spiralförmigen Kanal in eine Drehbewegung versetzt, der Austritt erfolgt über eine Bohrung deren Durchmesser variiert werden kann. Druckenergie wird in Rotations- bzw. Bewegungsenergie umgesetzt. Die Form des spiralförmigen Kanals entscheidet über den Winkel des Sprühkegels, der Durchmesser über die Tropfengröße. Um einen Luftkern bildet sich ein rotierender Flüssigkeitsfilm, der durch die Mündungsbohrung als Hohlkegelstrahl austritt und nach Überwindung der Oberflächenspannung in eine Vielzahl feiner Tröpfchen zerfällt. Zweistoffdüsen finden Ihre Anwendung für sehr feine Granulate und im Kleinanlagenbereich, der Zulaufüberdruck des Schlickers liegt im Bereich von lediglich 0,3 bis 3 bar [55]. Allerdings wird hier ein Zerstäubungsmedium (z.B. Druckluft) benötigt. Durch Expansionswirkung des Gases wird der Schlicker in feine Tröpfchen zerteilt. Die Leistungsfähigkeit eines Sprühturmes wird in der je Zeiteinheit verdampften Wassermenge charakterisiert.

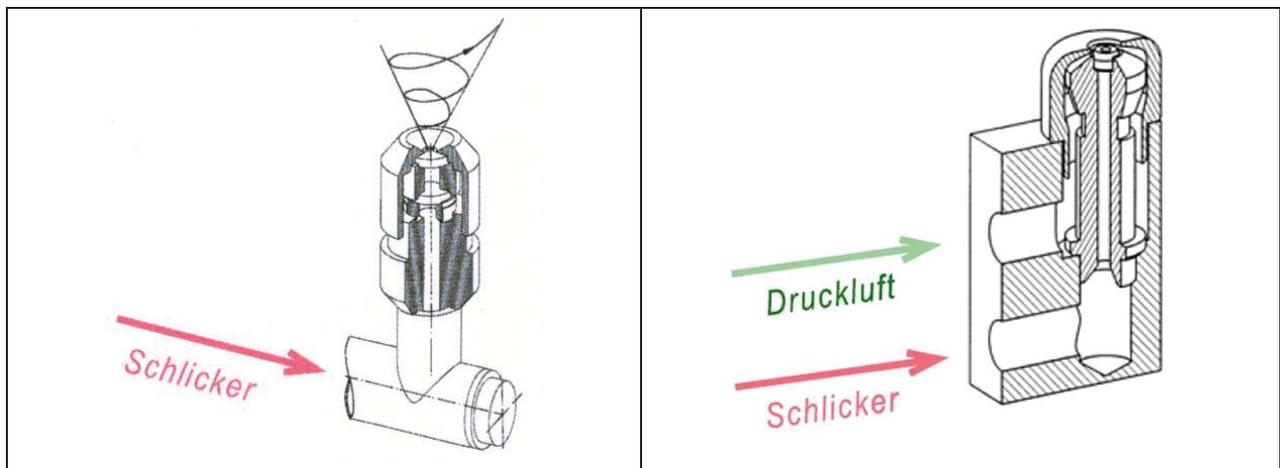


Abbildung 2-54: Darstellung einer Druckdüse und einer Zweistoffdüse [55]

Vor der Granulation muss der Schlicker aufgerührt und mit Bindemittel versetzt werden. Dies ist Voraussetzung für das Entstehen von Granulaten. Ein geeignetes Bindemittel-Wasser-Verhältnis lässt einen Film entstehen, der sich um die Rohstoffpartikel anlagert und so eine Verklebung bewirkt. Darüber hinaus muss die Viskosität des Schlickers über den Feststoffgehalt der Suspension bzw. Dispergierhilfsmittel angepasst werden, um seine Versprühbarkeit zu gewährleisten. Die maximale Viskosität liegt im Bereich von 450 - 500 mPas [55], darüber liegende Werte erhöhen die Gefahr des Verstopfens der Düse.

2.3.4 Vorsintern

Nach der Aufbereitung der Rohstoffe wird das Material dem Vorsinterprozess (Kalzinierung) zugeführt. Diese Temperaturbehandlung findet zwischen 900 und 1100 °C unter Luftatmosphäre statt, wobei hier bereits das erste Mal Spinell, d.h. die Struktur des finalen Produktes gebildet wird. Für das Vorsintern werden in der Regel indirekt beheizte Drehrohre verwendet [9], die Gesamtverweilzeit liegt typischerweise im Bereich von einer Stunde, die Verweilzeit in der geheizten Zone im Bereich von etwa 30 min.

Durch die hohe Sauerstoffmenge der Luft zerfällt der Spinell beim Abkühlen je nach Ofenführung zum größten Teil wieder (Restmenge an Ferrit bis zu 20 %), doch für den nachfolgenden, eigentlichen Sinterprozess liegen Kristallisationskeime vor, was die Homogenität der Kristallbildung erleichtert und das gleichmäßige Kornwachstum fördert [2].

Der Vorsinterprozess wird vor allem unter dem Gesichtspunkt einer Homogenisierung in der chemischen Zusammensetzung der Pulver durchgeführt [11]. Auch wenn der Großteil des während des Vorsinterns gebildeten Spinells wieder zerfällt, so liegen doch die an der Ferritbildung beteiligten Elemente dann bereits in einer atomar homogenen Matrix vor.

Daneben erfolgt eine Kalzinierung von flüchtigen Bestandteilen wie Carbonaten und Chloriden. Das Austreiben von Carbonaten ist beim Einsatz von MnCO_3 als Manganrohstoff von Bedeutung, Chloride werden in der Regel durch sprühgeröstete Eisenoxide eingebracht. Durch ein Absenken des Chlorniveaus im Vorsinterprozess werden im eigentlichen Sinterprozess Deformationen der Bauteile durch geschmolzene Chlorverbindungen vermieden [50].

Reaktionsmechanismen

Der Ablauf der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur für MnZn-Ferrite als auch für NiZn-Ferrite ist in **Abbildung 2-55** dargestellt. Bei den MnZn-Ferriten erfolgt der Spinellbildungsprozess in zwei Stufen. Im Temperaturbereich zwischen 500 und 800 °C wird Zinkferrit gebildet, und erst bei Temperaturen ab 800 °C wird Mangan in die bereits gebildete Spinellphase eingebaut, daneben bildet sich Manganferrit aus. Ab 1200 °C erhält man einen einphasigen MnZn-Ferrit [11, 56].

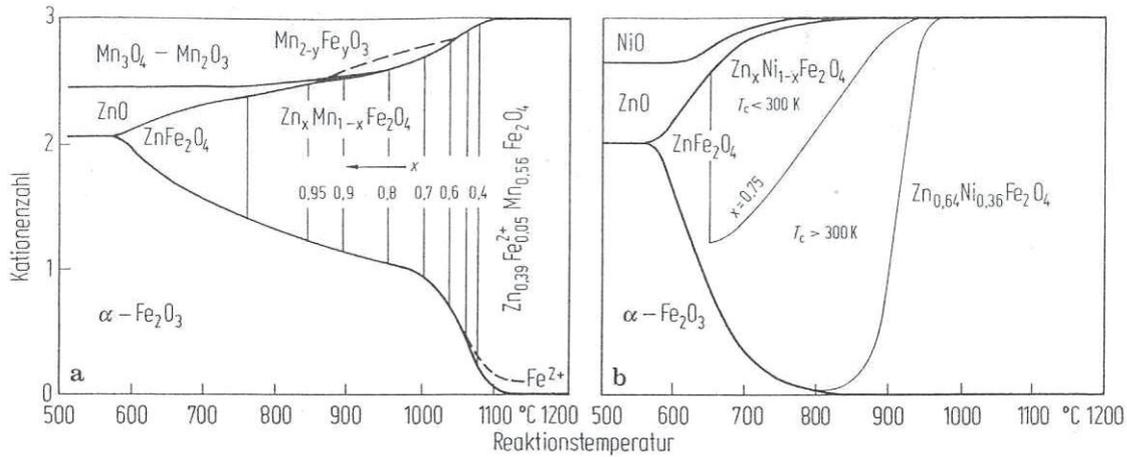


Abbildung 2-55: Reaktionsabläufe beim Vorsintern in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für Mangan-Zink (a) und Nickel-Zink-Ferrite (b) [56]

Wird MnO_2 als Mangankomponente eingesetzt, bildet sich zuerst $ZnMn_2O_4$ als Zwischenphase (**Abbildung 2-56**), welches bereits eine Spinellstruktur aufweist [57]. Bei diesem Prozess wird zunächst bei 500 °C das MnO_2 zu Mn_2O_3 reduziert, welches dann gemeinsam mit ZnO bei ca. 600 °C das $ZnMn_2O_4$ ausbildet. Der Zn-Ferrit, das $ZnMn_2O_4$ und das Fe_2O_3 bilden dann erst unter Abspaltung von Sauerstoff den MnZn-Ferrit. Die Heranbildung von $ZnMn_2O_4$ wird in [58] für die Manganrohstoffe MnO_2 und Mn_2O_3 als auch für den Einsatz von $MnCO_3$ als Manganrohstoff beschrieben. $MnCO_3$ wird unter Abspaltung von CO_2 bei rund 300 °C zu MnO kalziniert [11].

Nach [58] erfolgt bei der Verwendung von Mn_3O_4 , der heute gängigsten Einsatzform für den Manganrohstoff keine Bildung von $ZnMn_2O_4$, sondern eine direkte Reaktion mit dem bereits gebildeten Zinkferrit oberhalb von 730 °C. Diese Aussage stimmt jedoch nicht mit der in **Abbildung 2-55** angedeuteten Manganferritbildung überein. Eigene Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rohstoffen wurden daher durchgeführt und werden in **Kapitel 4** diskutiert.

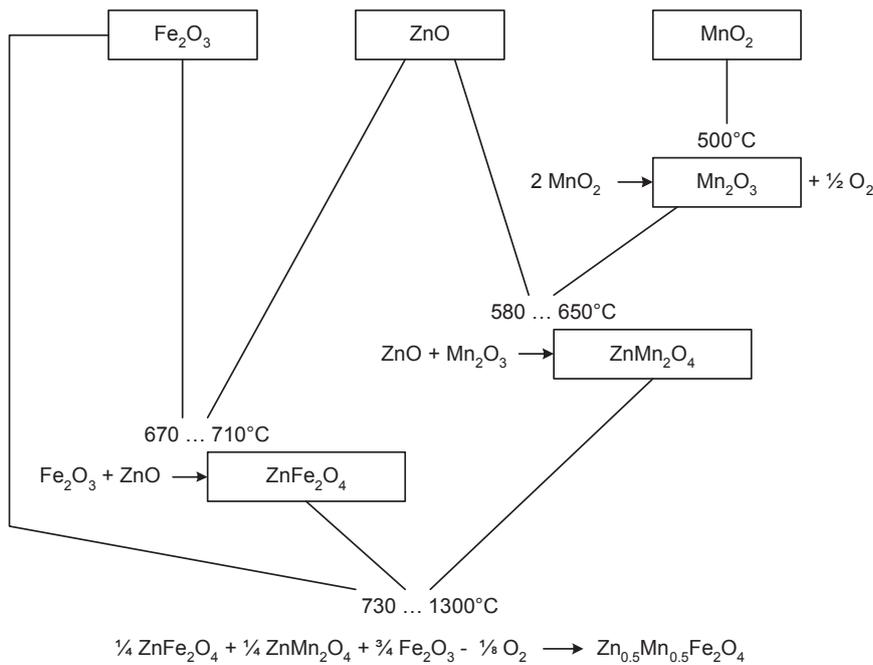


Abbildung 2-56: Reaktionsabläufe beim Vorsintern in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für Mangan-Zink Ferrite bei Verwendung von MnO_2 als Mn-Quelle, abgeleitet aus Mößbauerspektren [11]

Reaktionskinetik

Untersuchungen zur Ferritbildung und eine erste Beschreibung der Kinetik gibt es seit den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts. OKAMURA und SIMOIZAKA [59] wiesen darauf hin, dass ein wesentlicher Teil der Ferritbildung beim plötzlichen Erwärmen in den ersten 5 bis 10 min und die weitere Zunahme der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Sinterzeit nur sehr langsam erfolgt.

Untersuchungen zur Ferritbildung wurden von VOGLER [60] für Nickel-Zink-Ferrite durchgeführt. Dabei wurde erkannt, dass die Zeit einen wesentlich geringeren Einfluss auf das Vorsintergeschehen hat als die Temperatur. In Zeitintervallen von 2,5 bis 10 min und in einem Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C erfüllt die Bildung von Nickel-Zinkferriten folgende von BLUM und LI [61] gefundene empirische Beziehung.

$$\frac{d(x \cdot t)}{dt} = K(T) \quad (2-70) \quad [60, 61]$$

x Ferritbildungsgrad [1]

Der Ferritbildungsgrad x versteht sich als Verhältnis der Sättigungspolarisationen J_s von einer Probe und einer Probe mit vollständig ausgebildeter Spinellstruktur gleicher Grundzusammensetzung.

t Reaktionszeit [s]

K(T) Reaktionskonstante [1]

T Temperatur [K]

Die Steigung $K(T)$ stellt eine Reaktionskonstante dar. Unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung lässt sich die Temperaturabhängigkeit beschreiben.

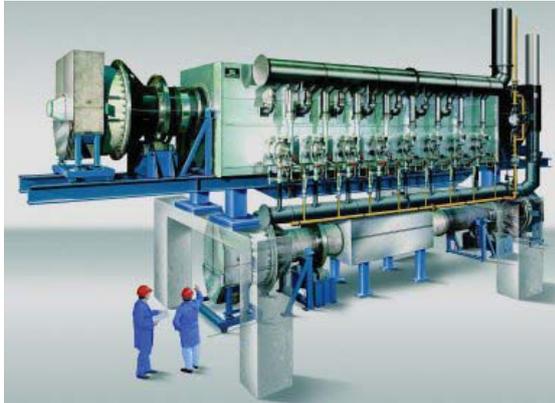
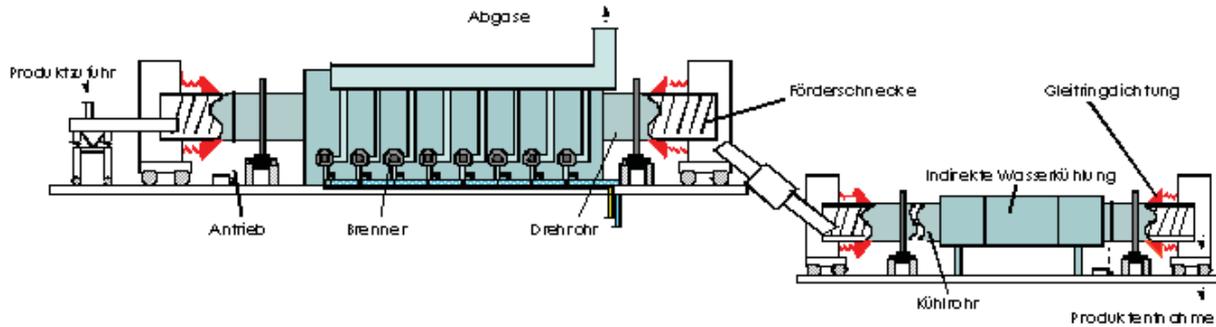
$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (2-71) \quad [60]$$

| | | | |
|-------|-------|------------------------------------|-------------|
| K(T) | | Reaktionskonstante | [1] |
| T | | Temperatur | [K] |
| A | | präexponentieller Faktor | [1] |
| E_a | | mittlere Aktivierungsenergie | [J/mol] |
| R | | allgemeine Gaskonstante $R=8,3145$ | [J/(mol.K)] |

Vergleichende Untersuchungen zeigten, dass ein intensivierter Misch- und Mahlprozess nur einen geringen Einfluss auf die mittlere Aktivierungsenergie hat. Die Reaktionsfähigkeit der Gemische hängt im Wesentlichen von der spezifischen Oberfläche der eingesetzten Rohstoffe ab [60]. Untersuchungen bei verkürzten Verweilzeiten und erhöhten Temperaturniveaus als Voraussetzung für Kurzzeitsinterverfahren wurden nicht durchgeführt, entsprechende Versuche für MnZn-Ferrite werden in **Kapitel 4** vorgestellt.

Drehrohröfen

Beim Vorsintern im Drehrohröfen durchläuft das granuliert Einsatzmaterial ein leicht geneigtes indirekt elektrisch, öl- oder gasbeheiztes Drehrohr. An die beheizte Zone schließt sich eine nicht beheizte Zone des gleichen Rohres oder eine separate mit Kühlelementen versehene Kühlstrecke an. Einen derartigen Aufbau zeigt **Abbildung 2-57**. Direkt beheizte Drehrohröfen werden nur für die Vorsinterung von Hartferriten verwendet.



| | | |
|-----------------------------|---------|----|
| Beheizte Drehrohlänge | ca. 7,5 | m |
| Lichter Drehrohrdurchmesser | 1 | m |
| Ausgemauerter Ofenbereich | 9 | m |
| Gesamte Länge der Anlage | ca. 27 | m |
| Beheizung | Gas | |
| Gesamte Brennerleistung | 1200 | kW |
| Anzahl der Brenner | 8 | |

Abbildung 2-57: Indirekt beheizter Drehrohrofen mit gesonderter Kühlstrecke mit Kenndaten eines Ausführungsbeispiels [62]

Der Energiebedarf für den Vorsinterprozess, sowohl von Weich- als auch Hartferriten wird nach [63] mit 0,8 kWh je kg eingesetzten Granulaten angeführt.

2.3.5 Mahlung und Granulation

Nach der Herstellung des Vorsinters ist eine Mahlung notwendig, für die Zielfeinheit wird ein d_{50} -Wert $<0,8 \mu\text{m}$ gefordert [13]. Die Mahlung wird in der Regel als Nassmahlung oftmals zweistufig ausgeführt. Im Zuge der Mahlung werden notwendige Analysenkorrekturen der Hauptrohstoffe vorgenommen und die Additive zur Korngrenzenisolation bei Leistungsferriten bzw. zur Anregung des Kornwachstums bei hochpermeablen Ferriten zugegeben. Apparativ werden wiederum die unter **Abschnitt 2.3.2** beschriebenen Rührwerkskugelmöhlen bevorzugt eingesetzt.

Der Mahlschlicker muss nach **Abbildung 2-47** in eine manipulier- und verpressbare Form übergeführt werden. Vor dem Granulierschritt werden organische Bindemittel (Polyvinylalkohole) zugesetzt. Der Schlicker wird wiederum unter Druck in einem auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizten Sprühtrockner (analog zu **Abschnitt 2.3.3**) verdüst, der das Wasser verdampft und aufgrund der Oberflächenspannung rundliche Granalien erzeugt, die innen teilweise hohl sind [2]. Die bei der Sprühtrocknung zur Herstellung von Trockenpressmassen angestrebte Korngrößenverteilung der Granulate liegt in einem Bereich von 50 bis $400 \mu\text{m}$, Restfeuchten kleiner 1 Masse-% werden angestrebt [11].

2.3.6 Formgebung

Die Formgebung kann für MnZn-Ferrite auf verschiedenen Verfahrenswegen erfolgen [2,11]:
dominierend

- Trockenpressen bzw. Tablettieranlagen
- Strangformgebung mittels Extruder

untergeordnet

- Kalt- und heißisostatisches Pressen
- Spritzgießen nach Zugabe von Dispergier-, Gleit- und Lösungsmittel

Beim Trockenpressen wird das Granulat nach Zugabe von bis zu 0,3 Masse-% Zn-Stearat zur Minderung der Gleitreibung im Pulver und zwischen Pulver und Pressform bzw. Stempel verarbeitet [11]. Bei zylindrischen Kernformen, die ein Längen/Durchmesser – Verhältnis >5 haben, wird ein Extruder eingesetzt [2]. Es wird ein Plastifizierungsmittel zugesetzt, so dass eine fließfähige Masse entsteht (Feuchte 10 – 15 Masse-%). Nach dem Extrudieren müssen die Kerne noch getrocknet werden.

Bei den Formgebungsprozessen müssen Verdichtungen der granulierten Presspulver im Bereich von 68 – 72 % der theoretischen Dichte gesichert werden [13]. Nach [64] führt eine Dichte der Presslinge von 3 bis 3,1 g/cm³ gegenüber 2,8 bis 2,9 g/cm³ zu einer Absenkung der Hystereseverluste durch eine erhöhte erzielbare Dichte der gesinterten Bauteile. Zu hohe Presskräfte bergen wiederum die Gefahr von ungleichmäßig verteilten Dichten im Pressling, diese verursachen Spannungen im fertigen Bauteil, die über Magnetostriktion die magnetischen Eigenschaften ungünstig beeinflussen oder auch zu Rissen führen können. Auch erhöhte Sintertemperaturen können Fehler beim Verpressen nicht mehr kompensieren [64].

Der keramische Verarbeitungsprozess lässt eine Vielzahl von Bauformen angepasst an die jeweilige Applikation zu.

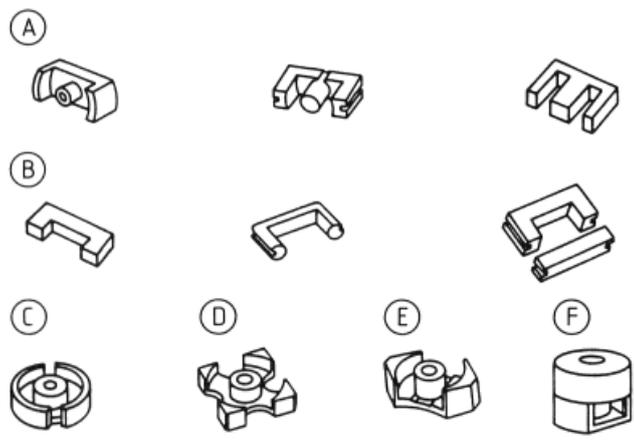


Abbildung 2-58: Beispiele für Kernbauformen nach [65]

A) E-Kerne, B) U-Kerne, C) Schalenkern, D) Kreuzkern, E) RM-Kerne, F) TT Kerne

2.3.7 Sintern und Nachbearbeitung

An die Formgebung schließt sich der Sinterprozess an. In dieser Phase werden sowohl die gewünschte Kristallstruktur mit den daraus resultierenden elektrischen und magnetischen Kennwerten als auch die endgültigen Abmessungen eingestellt.

Prinzipielle Beschreibung des Sintervorgangs

Grundsätzlich kann bei Mangan-Zink-Ferriten von einem zu etwa zwei Dritteln aus fester Phase und zu einem Drittel aus Porenraum bestehenden Formkörper generiert aus dem Formgebungsprozess ausgegangen werden, der durch Temperatureinwirkung unter einhergehender Porenagglomeration und -schwindung, ein dichtes, polykristallines Produkt bildet. Da die gewählten Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Zusammensetzungsbereiche des Ferritsystems liegen, erfolgen Verdichtung und Kornwachstum überwiegend durch Festkörperdiffusion, wobei zusätzlich der Gasphasentransport für die Zinkkomponente und der Flüssigphasentransport bei der Anwesenheit von Glasbildnern als Additive in Erscheinung treten [15]. Der Prozess des Sinterns kann in drei Stadien, dem Anfangsstadium, dem Zwischenstadium und dem Endstadium aufgeteilt werden [13].

Zu Beginn des Sintervorgangs bildet sich zwischen benachbarten Teilchen an ihrer Kontaktstelle ein so genannter Sinterhals aus. Analog zur Oberfläche von Flüssigkeiten ergibt sich auch für Festkörper eine spezifische Oberflächenenergie.

$$E_s = \frac{6\gamma_s}{D} \quad (2-72) \quad [28]$$

| | | | |
|------------|-------|--------------------------------|---------------------|
| E_s | | freie spez. Oberflächenenergie | [N/m ²] |
| γ_s | | Oberflächenspannung | [N/m] |
| D | | Teilchendurchmesser | [m] |

Die treibende Kraft für den Sinterprozess ist umso größer, je höher die spezifische Oberfläche bzw. je kleiner die Pulverkörnung ist. Die Oberflächenspannung liegt für Oxide in der Größenordnung von ca. 1 N/m [28].

Die Menge an zu transportierendem Material innerhalb der Probe während des Sinterns wird durch das Lückenvolumen des Pulvers festgelegt. Die Poren fördern die Leerstellenbildung, der Leerstellengradient zwischen äußerer Oberfläche des Sinterhalses hin zum Zentrum des Sinterhalses stellt die treibende Kraft für den Diffusionsprozess dar. Das Wandern von Leerstellen bedingt im Gegenzug einen Materialtransport zu den Poren, dieser Vorgang wird als leerstellenkontrollierte Volumendiffusion bezeichnet [28].

Mit diesem Prozess geht eine Schrumpfung des Materials einher, es erfolgt ein Übergang von einer offenen, kontinuierlichen Porenphase zu geschlossener Porosität. Bei zu raschem Kornwachstum werden die Poren in den Körnern eingeschlossen und können kaum mehr eliminiert werden. Das Zwischenstadium beinhaltet den größten Anteil des gesamten Schrumpfungs- und Verdichtungsvorgangs, die gesamte lineare Schwindung liegt in einem Bereich von 14 bis 22 %. Die Diffusionswege werden in diesem Stadium entscheidend durch die Geometrie der Körner beeinflusst, die fortschreitende Materialverdichtung erfolgt durch Porenschwindung [15].

Im Endstadium des Sinters soll eine maximale Dichte erzielt werden, das Kornwachstum folgt der phänomenologischen Gleichung

$$D_1^n - D_0^n = \frac{K_0}{T} (t_1 - t_0) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2-73) \quad [13, 24]$$

| | | | |
|-------------|-------|--------------------------------------|-------------|
| D_1 | | mittlere Korngröße nach dem Sintern | [m] |
| D_0 | | Keim- oder Korngröße vor dem Sintern | [m] |
| n | | Exponent mit Werten zwischen 2 und 3 | [1] |
| $t_1 - t_0$ | | Sinterzeit | [s] |
| E_a | | Aktivierungsenergie | [J/mol] |
| R | | allgemeine Gaskonstante | [J/(mol.K)] |
| T | | Temperatur | [K] |
| K_0 | | Fittingkonstante | [1] |

Ablauf des Sintervorgangs

Der Sinterprozess kann in folgende Unterschritte unterteilt werden (**Abbildung 2-60**):

- a) Aufheizphase
- b) Isotherme Haltephase
- c) Abkühlphase

Ad a) Die Aufheizphase ist temperaturbezogen zweigeteilt. Im ersten Teilbereich, der sich bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C erstreckt, wird eine kleine Aufheizrate gewählt, um die Feuchte zu verdampfen und organischen Hilfsstoffen einen langsamen Ausbrand zu ermöglichen. Diese Maßnahme dient der Vermeidung von Rissen [31]. Danach können höhere Aufheizraten gewählt werden. Ab einem Temperaturniveau von 500 °C beginnt die Phasenneubildung der Spinellstruktur (wie in **Abschnitt 2.3.4** beschrieben). Neben der Spinellphasenbildung erfolgt zwischen 500 und 1100 °C eine Porenschwindung. Der Bereich über 1100 °C bis hin zur isothermen Haltetemperatur ist mit Kornwachstum und Porenschwindung verbunden [11]. Die Sinteratmosphäre in der Aufheizatmosphäre ist im Regelfall Luft (21 Vol.-% Sauerstoff, vgl. **Abbildung 2-60**).

Ad b) Die isotherme Haltephase findet bei MnZn-Ferriten zwischen 1200 und 1350 °C statt. In dieser Phase erfolgt die Einstellung der Korngröße (vgl. Gleichung **(2-73)**) und Porenschwindung. Damit verbunden ist ein Anstieg der Sinterrohddichte von 90 auf 95 bis 99 % der theoretischen Dichte ($\sim 5 \text{ g/cm}^3$) [11]. Während des isothermen Haltevorgangs wird dann in der Sinteratmosphäre ein bestimmter Sauerstoffgehalt eingestellt, der den Oxidationszustand im Spinell und somit auch den Fe^{2+} - Gehalt determiniert.

Ad c) Der beim isothermen Sintern über den Sauerstoffpartialdruck eingestellte Oxidationszustand des Spinells muss nun beim Abkühlen beibehalten werden. Das geschieht dadurch, dass korrelierend zur Temperaturrücknahme eine Sauerstoffreduzierung in der Atmosphäre stattfindet [2] (**Abbildung 2-59**), die durch die Blank'sche Beziehung ausgedrückt werden kann:

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{C_1}{T} + C_2 \quad (2-74) \quad [2, 13, 66]$$

p_{O_2} Sauerstoffpartialdruck [Pa]

T Temperatur [K]

C_1 Konstante empirisch [K]

C_2 Konstante empirisch [1]

Die Konstanten sind experimentell zu bestimmen und hängen vom jeweiligen Sinteraggregat ab [13]

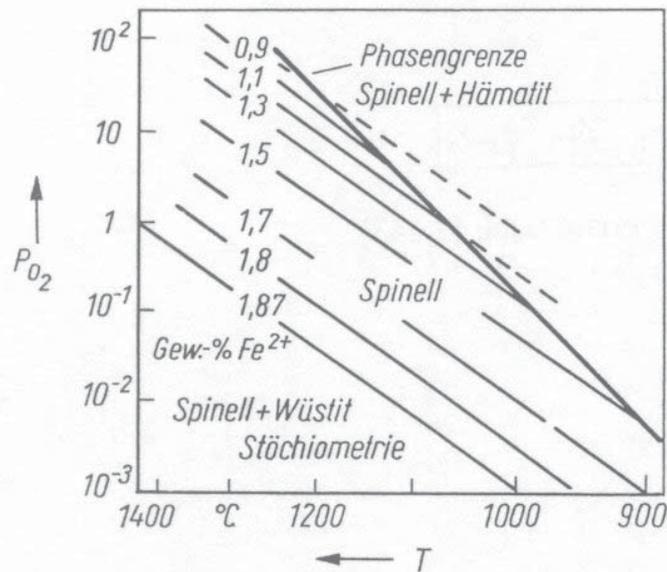
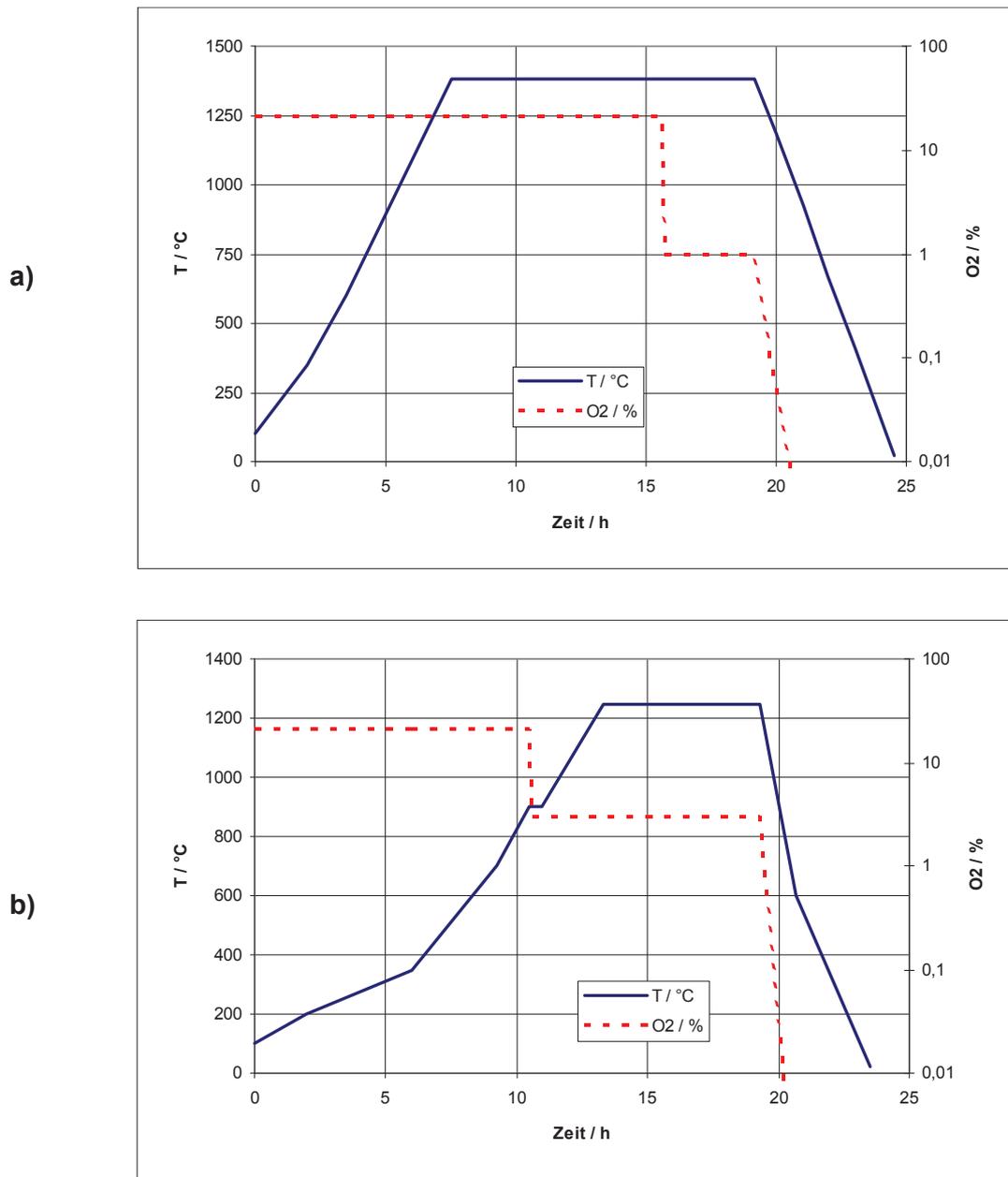


Abbildung 2-59: Phasendiagramm für einen MnZn-Ferriten der Zusammensetzung

53 mol-% Fe₂O₃, 30 mol-% MnO, 17 mol-% ZnO [67]

Abbildung 2-59 verdeutlicht den Existenzbereich der Spinellstruktur in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Die Spinellstruktur wird bei einer Abkühlung in Luft (21 Vol.-% O₂) unter 1000 °C instabil. Der Grund liegt in der Aufoxidation während des Abkühlvorgangs, es bilden sich Ausscheidungen an Fe₂O₃ und einer Zink-Ferrit ähnlichen Phase aus [15]. Im Gegensatz zum Abkühlvorgang beim Vorsinterprozess muss dieser Oxidationsprozess beim Sintern der Bauteile durch gezielte Atmosphärensteuerung verhindert werden. Um einen konstanten Fe²⁺ - Gehalt aufrecht zu erhalten, wird nach einer der eingezeichneten Fe²⁺ - Linien, die durch Gleichung (2-74) beschrieben werden, abgekühlt. Eine Änderung des Fe²⁺ - Gehaltes während des Abkühlens würde zu inneren Spannungen und heterogener Zusammensetzung aufgrund Kationendiffusion führen [67].

In **Abbildung 2-60** sind exemplarisch Sinterprogramme für einen hochpermeablen bzw. einen Leistungsferrit dargestellt, die sich voneinander wesentlich unterscheiden. Beim Programm für hochpermeable Ferrite wird die Aufheizrate im Vergleich zum Programm für die Leistungsferrite hoch gehalten. Damit wird die Keimbildungsrate verringert und das Kornwachstum gefördert, beim Leistungsferrit wird der Bereich hoher Keimbildungsraten (700 bis 900 °C) durch langsameres Aufheizen besser genutzt, um letztendlich kleinere Korngrößen im Gefüge zu gewährleisten [2]. Bei der Herstellung von Leistungsferriten wird zur Eindämmung des Kornwachstums das isotherme Sinterniveau niedriger und zeitlich kürzer gehalten.



**Abbildung 2-60: Sinterkurven zur Herstellung von Mangan – Zink – Ferriten [13]
a) für einen hochpermeablen Ferrit, b) für einen Leistungsferrit**

Die Sinterkurve des Leistungsferrits nach **Abbildung 2-60b** weist ein zweistufiges Aufheizprofil mit einer bei 900 °C eingefügten Haltephase auf. HON UND KO [29] zeigten in Versuchen, dass eine 1. Haltephase bei 900 °C für 30 min in der Aufheizphase die Dichte erhöht und die Porosität sowie die Verluste verringert.

Brüche im Zuge des Sinterns ^[31]

Die dem Sinterprozess vorgelagerten Verfahrensschritte können Ursachen für das Auftreten von Brüchen im fertig gesinterten Produkt liefern.

Beschaffenheit des Vorsinters

Wie in **Abschnitt 2.3.4** dargestellt, wird im Zuge des Vorsinterprozesses erstmalig die Spinellphase ausgebildet, die im Zuge des Abkühlens an Luft größtenteils wieder zerfällt. Die Spinellstruktur zerfällt zu Hämatit (Fe_2O_3), Mn_2O_3 und einem Zn-reichen Spinell durch eine Aufoxidation von divalenten Fe und Mn-Ionen. Die im Vorsinterprozess gebildete Spinellphase bleibt jedoch erhalten, wenn das Material abgeschreckt wird.

Nach [31] wurden Versuche mit Proben abgeschreckt bei 1200 °C und oxidierten Proben (ohne Angabe von Temperatur und Zeit) durchgeführt. Ein hoher Sauerstoffmangel im Ferritpulver führt zu einer beginnenden Schrumpfung des gepressten Ferritpulvers bei einer Temperatur von 600 °C (**Abbildung 2-61**), Rissbildung kann die Folge sein. Bei der oxidierten Probe tritt dieser Effekt nicht auf.

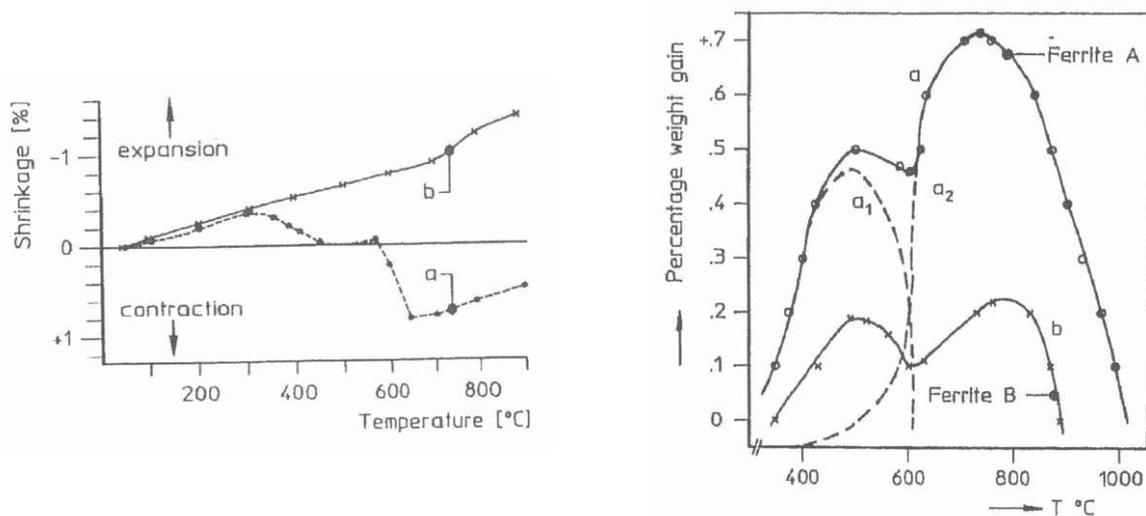
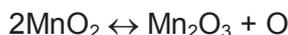


Abbildung 2-61: Linker Teil :Schrumpfung in Abhängigkeit von der Temperatur [31]

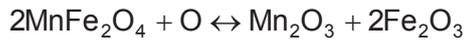
- a) Probe vorgesintert, abgeschreckt und gemahlen
- b) Probe vorgesintert, oxidiert und gemahlen

Rechter Teil: Thermogravimetrische Aufnahme der Proben a und b

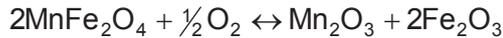
Wird nun beim Sintern der Probe a) nach **Abbildung 2-61** die Temperatur in der Aufheizphase gesteigert, bildet sich unter 500 °C MnO_2 . Von 500 bis 620 °C kommt es zur Zersetzung von MnO_2 nach



Der freigesetzte Sauerstoff führt innerhalb des Presslings zu einem hohen Partialdruck, der wiederum zu einer Oxidation des Spinells wie folgt führt:



Zwischen 620 und 740 °C wird die Oxidation mit dem Luftsauerstoff weitergeführt.



Bei Temperaturen über 740 °C läuft obige Reaktionsgleichung wieder zur linken Seite, die Spinellbildung setzt wieder ein.

Die Oxidation des Spinells führt zu einer Abnahme der Gitterkonstante und führt daher zu einer Schrumpfung der Probe. Die nach dem Vorsintern wieder oxidierte Probe b) weist den Schrumpfungseffekt nicht auf. Abgeleitet für das Betreiben des Vorsinterverfahrens erweist sich daher eine langsame Abkühlung mit weitgehendem Spinellzerfall als günstig. Als Alternative bietet sich ein Aufheizvorgang unter Schutzgasatmosphäre an.

Inhomogene Verdichtung

Wird das Ausgangsmaterial bei der Formgebung nicht gleichmäßig gepresst, kommt es zu einer inhomogenen Verdichtung, was wiederum innerhalb des Materials auch zu einer bereichsmäßig unterschiedlichen Schwindung während des Sinterns führt (**Abbildung 2-62**). Die dargestellte Schwindungsdifferenz von 2 Prozentpunkten führt zu Spannungen die das Limit einer elastischen Beanspruchung übersteigen, Verformung oder Brüche sind die Folge. Diese Art von Brüchen kann durch konstruktive Maßnahmen am Presswerkzeug vermindert bzw. durch eine Erhöhung der Fließfähigkeit und Verformbarkeit des Granulates verbessert werden.

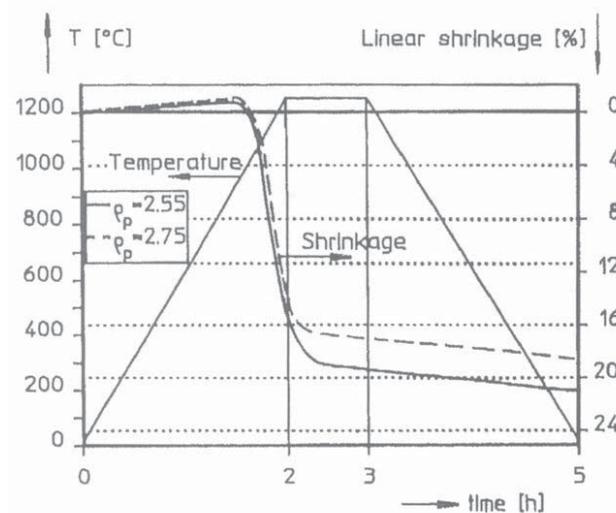


Abbildung 2-62: Schwindungsverhalten während des Sinterns für 2 verschieden gepresste Dichten innerhalb eines Materials [31]

Bindemittelausbrand

Wird der Pressling beim Sintern zu schnell aufgeheizt kommt es im Bereich von 200 und 290 °C zu einer plötzlichen, stark exothermen Reaktion durch das Ausbrennen des organischen Bindemittels. Der Sauerstoff für diese Reaktion wird von der Sinteratmosphäre und/oder durch die Reduktion der Metalloxide im Ferrit bereitgestellt. Um solche Brüche zu vermeiden, darf eine bestimmte Aufheizrate in diesem kritischen Bereich nicht überschritten werden. Am günstigsten wäre eine kurze Haltephase im Temperaturbereich zwischen 230 und 300 °C.

Sinteröfen

Die Sinterung der verpressten Grünkerne kann in kontinuierlich arbeitenden Tunnelöfen z.B. ausgeführt als Plattenschuböfen oder aber in Haubenöfen erfolgen (**Abbildung 2-63**). Haubenöfen arbeiten im Batch-Betrieb lassen jedoch eine exaktere Einstellung des Sauerstoffpartialdruck-Temperatur-Zeit Regimes zu und werden für höherwertige Ferritqualitäten bevorzugt.

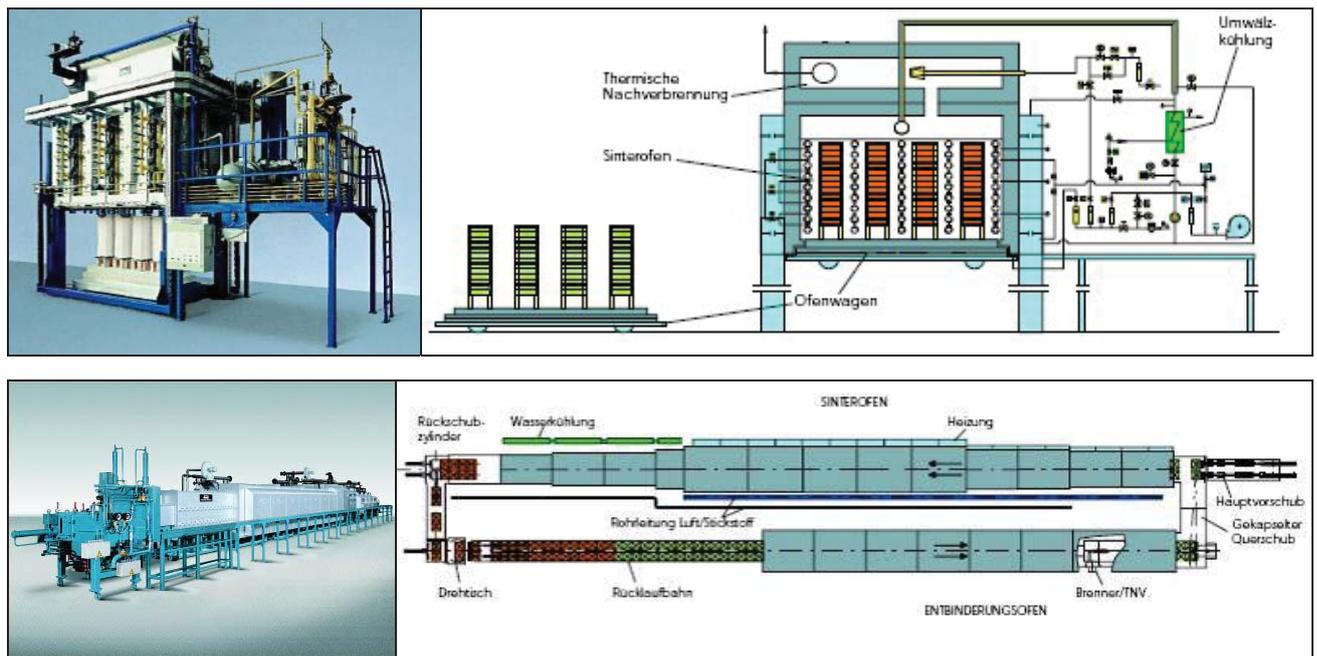


Abbildung 2-63: Ausführungsbeispiel eines Haubenofens und eines Plattenschubofens der Fa. Riedhammer [68,69]

Beim Haubenofen werden die verpressten Bauteile in Kassetten sortiert und auf einem Ofenwagen zu Türmen aufgestapelt, das Ausführungsbeispiel mit 8 Produkttürmen lässt Chargengrößen von 1600 kg Sintergut zu [68]. Die Beheizung erfolgt elektrisch, der Ofen ist zusätzlich mit einer Abgasnachverbrennung ausgerüstet. Beim Plattenschubofen kann dem Sinterofen ein Entbinderungssofen zum Ausbrand der Organik vorgeschaltet werden. Die Förderplatten benötigen für den Durchlauf des Sinterofens gemäß dem Ausführungsbeispiel von 24 m Länge ca. 14 h, die Beheizung erfolgt elektrisch oder mit Gas [69].

Nach dem Sintern sind die Herstellung des Ferrits und seine Gefügebildung abgeschlossen, erst in diesem Stadium können Aussagen über die Qualität der Fertigung gemacht werden [2].

Es schließt sich in Abhängigkeit von der Kernform und dem Material noch eine eventuelle Nachbehandlung an. Bei paarweise verwendeten Kernformen (z.B. E-, RM- oder Schalenkernen) muss ein Schleifen oder Polieren der Kontaktflächen stattfinden, um den unvermeidlich auftretenden Luftspalt zu minimieren. Bei Ringkernen ist vielfach eine elektrische Isolierbeschichtung notwendig, da im Allgemeinen die Wicklung direkt auf den Kern aufgebracht werden soll [2].

2.4 Alternative Vorsinterverfahren

In diesem Abschnitt werden zunächst alternative Vorsinterverfahren, die bereits im Zusammenhang mit Ferritwerkstoffen erprobt wurden, vorgestellt. Daran anschließend werden die verfahrenstechnischen Grundlagen des Pulsationsreaktors und der Wirbelschichttechnik, bei denen eine Applikation als Vorsinteraggregate bislang unbekannt ist, erörtert.

Über 95 % der vorgesinterten Ferritpulver für Hart- und Weichferrite werden in Drehrohr- und Pendelöfen produziert [42].

Als Nachteile des Drehrohrprozesses werden nach [42, 44] angeführt:

- lange Sinterdauer von etwa 60 min
- breite Verteilung der Primärkristallgröße
Es bilden sich nicht nur Agglomerate, sondern auch größere Körner, wodurch eine aufwändige Mahlung nachgeschaltet werden muss.
- Auftreten von Mahlzonen im Rohr, wodurch eine ungleichmäßige Verteilung der Verunreinigungen verursacht wird. Sind die Verunreinigungen/Additive nach dem Vorsintern ungleichmäßig verteilt, können sie auch mit großem Mahlaufwand meist nicht mehr gleichmäßig verteilt werden. Im schlimmsten Fall entstehen dann beim eigentlichen Sintern die unerwünschten Duplexstrukturen (vgl. **Abschnitt 2.2.6.3**).
- Keine Steuerung der spezifischen Oberfläche des Vorsinterproduktes möglich

Um die glasphasenbildenden Verunreinigungen / Additive wirklich fein verteilt zu haben und um die feine Struktur des Ferritpulvers zum größten Teil erhalten zu können, muss der Vorsinterprozess so kurz wie möglich sein. Das führt wiederum dazu, dass sich das Vorsinterprodukt leichter desagglomerieren lässt (es müssen nur Agglomerate zerteilt und keine großen Körnungen aufgemahlen werden) und die Korngrößenverteilung in einem viel engeren Bereich liegt [42].

Kurze Vorsinterzeiten werden z.B. durch das Sprühröstverfahren oder den Fallrohrreaktor erreicht.

2.4.1 Sprühröstverfahren

Untersuchungen zum Herstellen von vorgesintertem Pulver in einem modifizierten Sprühröstreaktor wurden von WAGNER [43] und RUTHNER [70] publiziert.

Bei der Sprühröstung wird die Mahlung, Sprühtrocknung und Vorsinterung in einer Linie realisiert. Die Einsatzmaterialien werden vorgemischt, suspendiert, in einer Rührwerkskugelmühle nass gemahlen und in einen Speichertank gepumpt. Der Schlicker, der 50 bis 60 % Feststoffanteil aufweist, wird dann in einem direkt befeuerten, vertikalen Hochtemperaturofen (bis 1200 °C) versprüht [43].

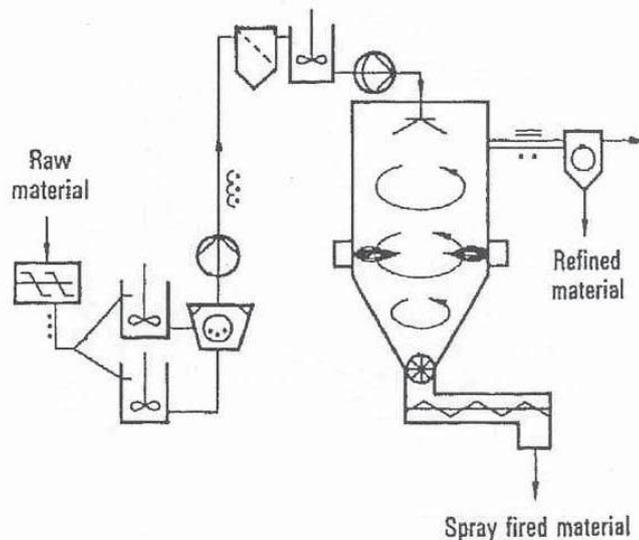


Abbildung 2-64: Schematische Darstellung des Sprühröstprozesses [43]

Die Suspension wird zunächst getrocknet und dann mit dem tangential eingebrachten Verbrennungsgasstrom in Kontakt gebracht. Mehr als 90 Masse-% des Materials wird dann über eine Zentrifugalschleuse in einen Schneckenförderer eingebracht, in dem das Material, oft unter Schutzgasatmosphäre, gekühlt wird. Die Feinfraktion wird nach oben hin ausgetragen, in einem Zyklon abgeschieden und gemeinsam mit dem Schlicker wieder in den Ofen eingebracht [43].

Die im Rahmen von Versuchen unter Verwendung von MnZn-Ferrit-Versätzen hergestellten Granulate weisen eine Maximalkorngröße von 250 µm und einen d_{50} -Wert von ca. 120 µm auf. Als günstigstes Temperaturniveau erwies sich 1050 °C, ab dieser Temperatur wird das eingesetzte ZnO vollständig umgesetzt. Die Sättigungspolarisation mit einem Niveau von etwa 120 mT zeigt einen hohen Spinellgehalt an. Vergleichend zur konventionellen Route wurde Vorsintermaterial zu Ringkernen verarbeitet, für ein Material hoher Güte wurden verbesserte Eigenschaften erzielt [43].

| Vorsinterverfahren | Sprühsintern | Konventionell |
|---|--------------|---------------|
| Temperatur [°C] | 1050 | 1000 |
| Verweilzeit [min] | <1 | 60 |
| Spez. Oberfläche [m ² /g] | 2,2 | 1,7 |
| Mahldauer für eine spez. Oberfläche von 3 m ² /g [h] | 1 | 3 |
| Kerneigenschaften | | |
| Anfangspermeabilität μ_i [1] | 2600 | 2300 |
| $\tan\delta/\mu_i \cdot 10^{-6}$ (100 kHz) [1] | 1,9 | 1,8 |
| Dichte [g/cm ³] | 4,7 | 4,6 |

Tabelle 2-10: Kennwertevergleich Sprühsinterprozess und konventioneller Methodik an MnZn-Ferriten mit der Zusammensetzung 52mol-% Fe₂O₃, 28 mol-% MnO, 19 mol-% ZnO, 1 mol-% TiO₂

Versuche von RUTHNER [70] wurden am gleichen Reaktortyp in einem Temperaturbereich von 950 bis 1050 °C vorgenommen. Die Gesamtverweilzeit lag bei 15 s, die Zeit bei maximaler Temperatur betrug etwa 30 % der Gesamtverweilzeit. Anhand von röntgendiffraktometrischen Aufnahmen wurde eine weitgehende Umsetzung zur Spinellstruktur bei 950 °C und 5 s aufgezeigt. Für die Tests wurde fallweise eine Schutzgasatmosphäre zur Vermeidung der Zerfallsreaktion eingesetzt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen einen einheitlichen Aufbau der generierten Agglomerate (40 bis 200 μm) mit Primärkorngößen, die zu 80 % im Bereich von 0,1 bis 0,6 μm liegen.

Als Vorteile der Sprühhöftung werden nach [43] angesehen:

- sehr kurze Sinterzeit (< 1 min),
- hoher Ferritisierungsgrad im sprühgerösteten Pulver und
- geringere Mahlzeiten des vorgesinterten Pulvers und somit geringere Kontamination mit Verunreinigungen durch den Mahlvorgang

Nachteile der Sprühhöftung nach [44]:

- schwierige Einstellung einer exakten Ofenatmosphäre
- Die in den Reaktor eingedüsten Tröpfchen haben oft sehr unterschiedliche Größen (20 bis 500 μm). Die verfahrensbedingte Führung der Brenn- und Reaktionsgase in Form einer Zyklonbildung führt dazu, dass die kleineren Tröpfchen, bzw. Agglomerate der Röstprodukte, einen höheren Auftrieb und dadurch eine unterschiedliche thermische Behandlung im Vergleich zu den größeren Tröpfchen/Agglomeraten erfahren. Sehr unterschiedliche Teilchengrößen sind die Folge.

2.4.2 Fallschachtofen bzw. Fallrohrreaktor

Im Patent AT382142 [44] wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zu Herstellung von keramischen Pulvern auf der Basis von ein- und/oder mehrkomponentigen Metalloxiden, sowie von deren Gemischen beschrieben. Metalloxidpulver bzw. deren Gemische werden als klassierte Granulate vorzugsweise mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 25 und 250 µm aufgegeben und bei Temperaturen zwischen 500 und vorzugsweise 2500 °K bei einer Verweilzeit von 1,5 bis 5 s in einem indirekt beheizten Fallrohr im freien Fall behandelt [44].

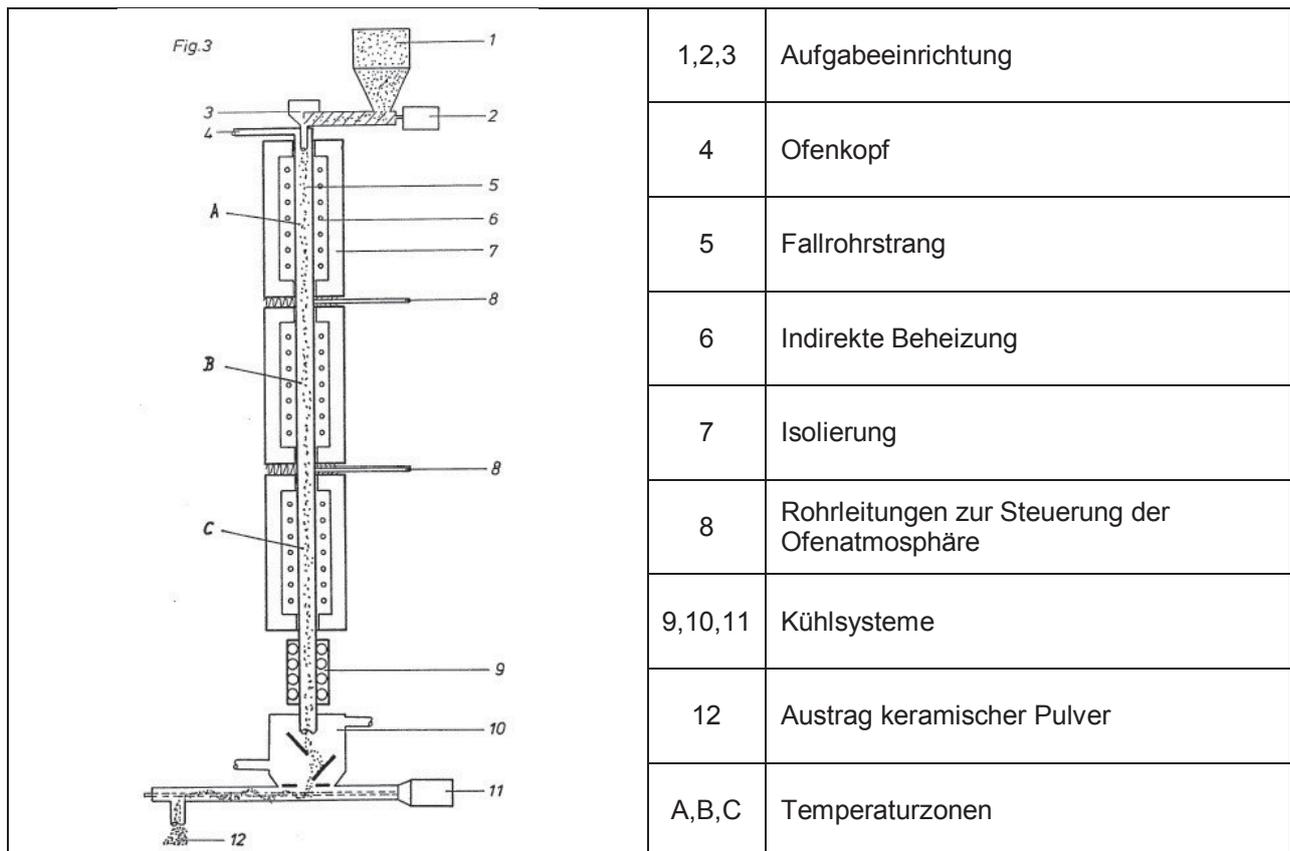


Abbildung 2-65: Indirekt beheizter Fallrohrreaktor [44]

Der Einsatz des Verfahrens soll die Herstellung keramischer Pulver in Form von Aggregaten bzw. Agglomeraten mit vorgegebener Teilchengröße im Mikron- und Submikronbereich, gleich bleibender chemischer Zusammensetzung sowie einer engen Teilchenverteilung gewährleisten. Nach der letzten beheizten Zone ist ein Kühlsystem angeordnet, die Ofenatmosphäre kann oxidierend, inert oder reduzierend sein. Im Patent [44] werden Ausführungsbeispiele für die Generierung von Mangan-Zink-Ferritpulver, Nickel-Ferritpulver, MgO-Pulver, Herstellung von keramischen Trägermaterial auf Basis von umgewandelten SiO₂-reichen Aufbereitungsrückständen und die Herstellung eines Strontiumferritpulvers angeführt.

RUTHNER beschreibt in [71] Versuche an einem Fallschachtofen mit 10 m beheizter Länge und einer Kühlzonenlänge von 5m zur Herstellung von MnZn-Ferritpulver. Als Zielsetzung der Versuche galt die Herstellung von Vorsinterprodukten mit enger Primärkorngrößenverteilung bei homogener Verteilung der Verunreinigungen und Additive. Durch Vermeidung von Agglomerationen sollte eine verkürzte Aufmahlung ermöglicht werden. Das Temperaturniveau sollte gegenüber dem Drehrohrprozess um 100 bis 150 °C abgesenkt werden, die Aufgabegranulate lagen in einer Bandbreite von 50 bis 1000 µm.

Nach dem Durchfallen der beheizten Zone wurde das Material rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Für Partikel <500 µm konnte nach einer Behandlung bei 970 °C für 2 s mittels Röntgendiffraktometrie keine Fe₂O₃-Phase mehr ausgemacht werden. Das in den Granulaten enthaltene Chlor wurde um 80 Masse-% reduziert. Für manche Einsatzrohstoffe zeigten sich in elektronenmikroskopischen Aufnahmen übersinterte und zusammengefallene Strukturen d.h. die spez. Oberfläche ist auf 0,4 m²/g im Prozess eingebrochen.

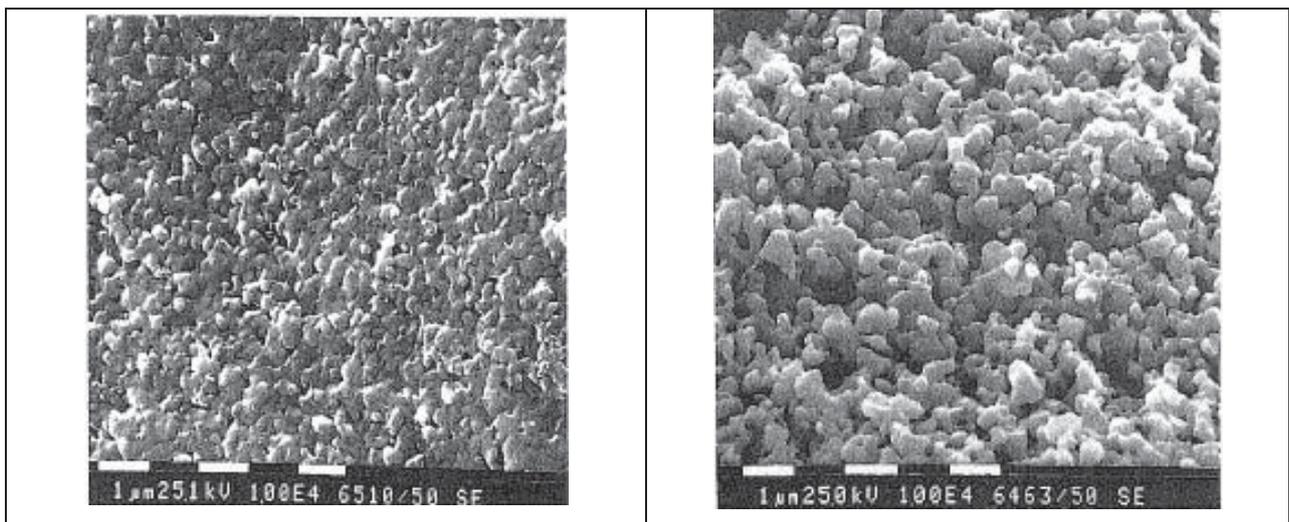


Abbildung 2-66: Mikrostruktur von MnZn-Ferritpulvern aus dem Fallschachtofen behandelt bei 970 °C, und 2 s Verweilzeit in der beheizten Zone [71]

Links: eines übersintertes Produkt mit einer spez. Oberfläche von 0,4 m²/g

Rechts: Produkt mit einer spez. Oberfläche von 2,5 m²/g

Ausgewählte Vorsinterprodukte wurden zu kommerziellen Ferritkernen verarbeitet, konkrete Kennwerte zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften oder ein Vergleich zur konventionellen Drehrohrroute, die eine Bewertung zulassen, sind in [71] nicht angeführt.

Die erste große Applikation im Sinne des Patentes wurde zur Herstellung von Strontium-Ferritpulver im Rahmen eines EGKS-Projektes versucht.

Fallrohrreaktor der EKO Stahl GmbH

Im Rahmen des EGKS-Projektes „Nachbehandlung von Eisenoxiden aus der HCl-Regeneration mittels thermischer Kurzzeitbehandlung im Vertikalschachtofen“ [72] wurde bei der EKO Stahl GmbH ein Fallrohrreaktor im industriellen Maßstab errichtet. Im Rahmen des Projektes sollten hochwertige vorgesinterte Ferritpulver für Hartferrite – Strontiumhexaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) – hergestellt werden.

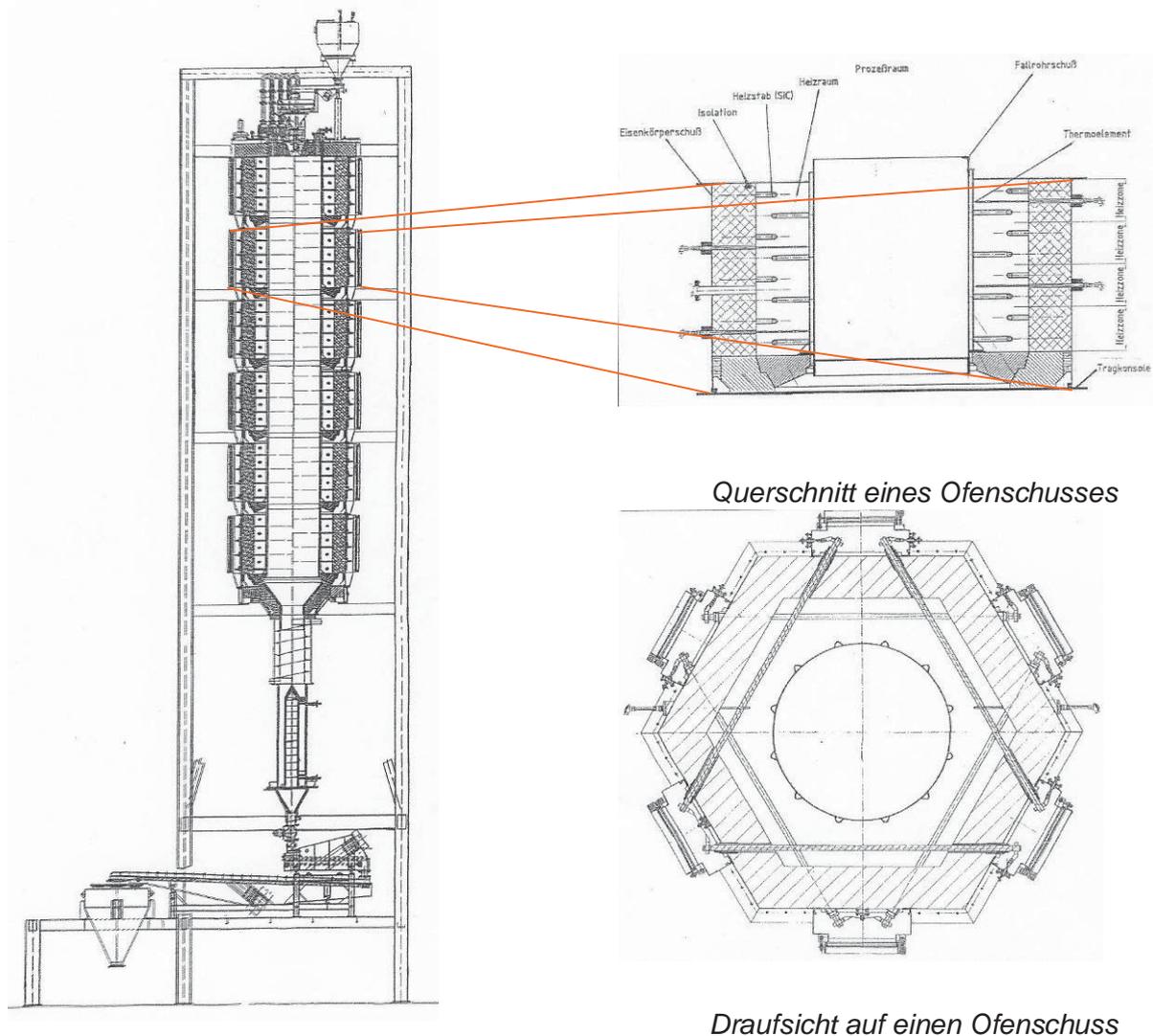


Abbildung 2-67: Fallschachtofen bei EKO Stahl GmbH [72]

Die Anlage ist bereits für eine industrielle Fertigung ausgelegt, um einen konstanten Gasabwärtsstrom zu realisieren, wird zwischen den Ofenschüssen Luft eingebracht, dies gewährleistet zudem, dass keine heißen Gase zu den Heizstäben aus Siliziumcarbid austritt. Zudem kann eine oxidierende Atmosphäre durch die Zufuhr von Sauerstoff eingestellt werden. Das Fallrohr selbst wurde aus hitzebeständigem Stahl im Gegensatz zur ursprünglichen Planung, bei der eine keramische Ausführung vorgesehen war, ausgeführt. Dies führt zu einer Limitierung der maximal einstellbaren Temperatur von 1200 °C, einige technische Daten sind in **Tabelle 2-11** zusammengefasst.

| | |
|-----------------------------------|---|
| Fallrohrdurchmesser (innen) | 1.440 mm |
| Fallrohrlänge (beheizt) | 12.000 mm |
| Fallrohrlänge (gekühlt) | 6.000 mm |
| Produkteintrag | max. 1200 kg/h |
| Produkt | Fe ₂ O ₃ / SrCO ₃ -Gemisch |
| Beheizungsart | elektrisch durch SiC-Heizstäbe, 24 Regelzonen 4 Zonen pro Ofenschuss |
| Installierte Heizleistung (Summe) | 1.080 kW |
| Heizraumtemperatur | Metallisches Rohr max. 1200 °C |
| Sauerstoff (O ₂) | max. 250 kg/h, 2,4 bar |
| Luft | max. 1000 m ³ /h, 1,080 bar |

Tabelle 2-11: Technische Daten Fallschachtofen Fa. Elino, OFENTYP: Fs-150/120/050-13ES.OL [72]

Im Rahmen der Versuche konnten zwar hinreichende Qualitäten für isotrope Hartferrite hergestellt werden, nicht aber für hochwertige anisotrope Werkstoffe. Beim Vorsintern von Hartferriten ist im Gegensatz zu den MnZn-Ferriten eine möglichst vollständige Umsetzung der Rohstoffe zur finalen Struktur gefordert [70]. Das vorgesinterte Granulat aus dem Fallschachtofen unterscheidet sich aber wesentlich in der Struktur von Produkten aus dem Drehrohr. Es handelt sich um polykristalline Gebilde aus mehr oder weniger fest miteinander versinterten Kristalliten. Beim Mahlen kommt es darauf an, diese Kristallite möglichst an den Korngrenzen voneinander zu trennen, so dass frei bewegliche Kristallite mit nur einer magnetischen Orientierung, so genannte Einbereichsteilchen entstehen [72]. Diese werden bei der Herstellung anisotroper Hartferritqualitäten im Zuge des Verpressens in einem Magnetfeld ($H \geq 5000 \text{ A/cm}$) entsprechend ihrer starken Anisotropie ausgerichtet [11]. Trotz massiver Mahlanstrengungen ist ein vollständiges Aufbrechen der Agglomerate in Einzelkristallite nicht gelungen (**Abbildung 2-68**).

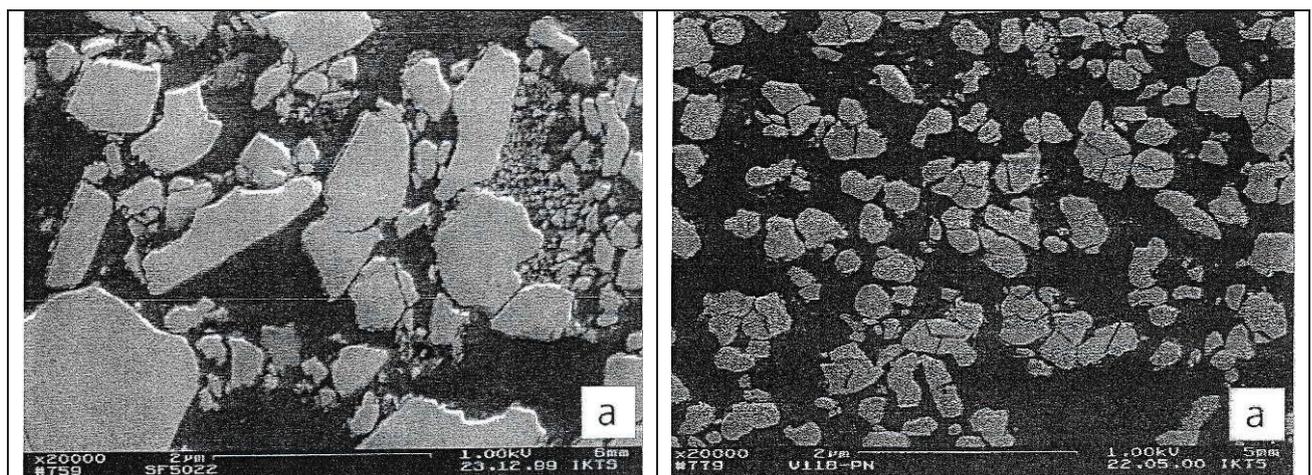


Abbildung 2-68: Aufnahmen nass gemahlener Vorsinterprodukte aus dem Drehrohr (links) und aus dem Fallrohr (rechts)

Derartige Agglomerate bleiben bei der weiteren Verarbeitung aufrecht, wobei bei wahllos orientierten Kristalliten mit einer gegenseitigen Kompensation der Magnetisierung zu rechnen ist. Für einen geplant anisotropen Werkstoff wirkt sich dies in seinen magnetischen Kennwerten negativ aus, die Zielwerte einer Koerzitivfeldstärke H_{cJ} von 320 kA/m und einer Remanenz B_R von 400 mT konnten daher nicht erreicht werden [72].

Die werkstoffseitige Temperaturlimitierung des Fallrohres von 1200 °C lässt keine Versuche mit höheren Temperaturen zur Herstellung größerer Ausgangskristallite zu.

Der Fallrohrreaktor bei EKO-Stahl wurde nach Beendigung der Versuche im Rahmen des geförderten Projektes abgestellt und ist für Versuche nur mit hohem finanziellem Aufwand zugänglich. Aus diesem Grund musste im Rahmen dieser Arbeit auf ein alternatives Aggregat ausgewichen werden.

2.4.3 Pulsationsreaktor bzw. Schwingfeuerreaktor

Erste Entwicklungen auf dem Gebiet der pulsierenden Verbrennung wurden bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts vorgenommen. Die pulsierende Verbrennung wurde zunächst in Gaserzeugern für Gasturbinen eingesetzt, aufgrund niedriger Wirkungsgrade erlangte die Technologie keine technische Nutzung [73]. Eine erste technische Anwendung wurde durch die modifizierte Form des sog. Schmidtrohres als Strahlantrieb für die V1-Waffen im zweiten Weltkrieg realisiert [73, 74] (**Abbildung 2-69**).



Abbildung 2-69: Links: Strahlrohr von Paul Schmidt 1931, Rechts: V1-Strahlantrieb [73]

Das Prinzip der pulsierenden Verbrennung wurde in den 1980er Jahren im Hinblick auf stoffwandelnde Prozesse zur Herstellung von Zementklinker untersucht [45]. Mit der Energiekrise wurden pulsierende Brenner für die Warmwasseraufbereitung und Heizkessel entwickelt [73]. Derzeit wird die Technologie auch zur Nachverbrennung chlorkohlenwasserstoffhaltiger Abgase eingesetzt. Jüngere Forschungsarbeiten befassen sich mit der Synthese nanoskaliger Oxidpulver [45]. Eine Applikation im Sinne der Ferritherstellung ist bislang nicht bekannt.

Wirkprinzip des Pulsationsreaktors

Unabhängig vom Einsatzfall arbeitet die pulsierende Verbrennung nach folgendem Prinzip:

Ein Pulsationsreaktor besteht prinzipiell aus einer Brennkammer, an die sich abgasseitig das Resonanzrohr mit einem gegenüber der Brennkammer deutlich verringerten Strömungsquerschnitt anschließt. Der Brennkammerboden ist mit einem oder mehreren Ventilen zum Eintritt der Verbrennungsluft ausgestattet [45]. Das können mechanische Klappen oder klappenlose strömungstechnische Einrichtungen, so genannte aerodynamische Ventile sein. Diese sind Vorrichtungen ohne bewegliche Teile, die aufgrund ihrer Form der Strömung entsprechend ihrer Richtung verschieden große Druckverluste aufprägen [75].

Die in **Abbildung 2-70** dargestellte Anlagentechnik einer Produktionsanlage zeigt die Möglichkeiten des Einbringens der flüssigen oder festen Rohstoffe in die Brennkammer oder in das Resonanzrohr. Gleichzeitig wird damit Einfluss auf die Verweilzeit der zu behandelnden Produkte genommen. Am Ende des Resonanzrohres erfolgt eine schockartige Abkühlung des Materials.

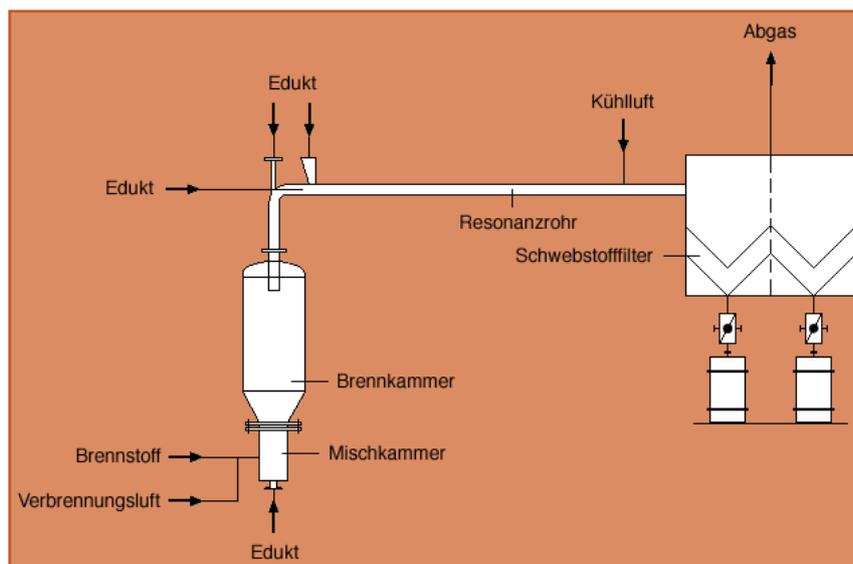


Abbildung 2-70: Schema eines Pulsationsreaktors [76]

Der Ablauf der Verbrennung kann in vier Phasen eingeteilt werden [45, 74, 76]:

1. Verbrennen: das eintretende Brennstoff-Luft-Gemisch wird gezündet und verbrennt sehr schnell.
2. Ausströmen: der ansteigende Druck bewirkt eine Bewegung der Gassäule im Resonanzrohr. Aufgrund der Trägheit dieser Strömung bewegt diese sich – dann allerdings schon wieder verzögert – weiter, bis der Überdruck in der Brennkammer abgebaut ist.
3. Ansaugen: die ausströmenden Verbrennungsgase erzeugen so einen Unterdruck in der Brennkammer, der durch das nachströmende Brennstoff-Luft-Gemisch ausgeglichen wird.

4. Verdichten: das Brennstoff-Luft-Gemisch läuft auf die sich verzögernde Gassäule im Resonanzrohr auf, verdichtet sich und entzündet sich wiederum „explosionsartig“ von selbst.

Diese Vorgänge wiederholen sich periodisch ohne das Einwirken einer Fremdzündung. Der Selbstzündungsvorgang ist nachweislich auf Zündkerne zurückzuführen, die sich in Gebieten turbulenter Strömung aufhalten.

Die derartig erzeugte Strömung wird als pulsierend bezeichnet. Dabei werden einer stationären Grundströmung periodische Geschwindigkeitsschwankungen überlagert [45]. Die pulsierende Verbrennung ist eine angenäherte Gleichraumverbrennung [75, 77], d.h. im nahezu konstanten Verbrennungsvolumen der Brennkammer ändert sich der Druck in Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Verbrennung. Die Druckschwankungen wiederum bedingen im Rauchgasstrom Schwankungen der thermodynamischen Kenngrößen wie Dichte, Temperatur und Geschwindigkeit.

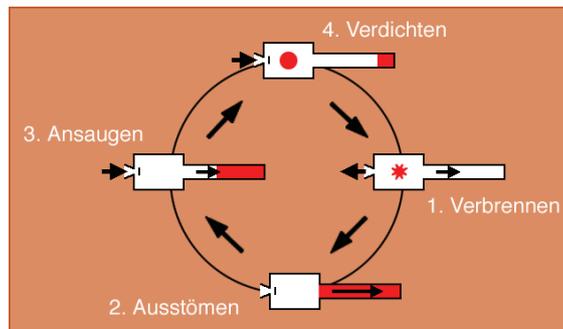


Abbildung 2-71: Darstellung des Wirkprinzips eines Pulsationsreaktors [76]

Die Pulsationen der Strömung weisen Wellencharakter auf und lassen sich als stehende Welle beschreiben. Für den instationären Druck gilt:

$$p = \hat{p} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot z\right) \cos(\omega \cdot t) \quad (2-75) \quad [45, 77]$$

| | | | |
|-----------|-------|-----------------|-------|
| p | | Druck | [Pa] |
| \hat{p} | | Druckamplitude | [Pa] |
| λ | | Wellenlänge | [m] |
| z | | Längskoordinate | [m] |
| ω | | Kreisfrequenz | [1/s] |
| t | | Zeit | [s] |

Die Zusammenhänge zwischen Druck-, Dichte und Temperaturschwankungen sind äquivalent. Die instationäre Strömungsgeschwindigkeit ist im Idealfall gegenüber dem Druck um $\pi/2$ verschoben.

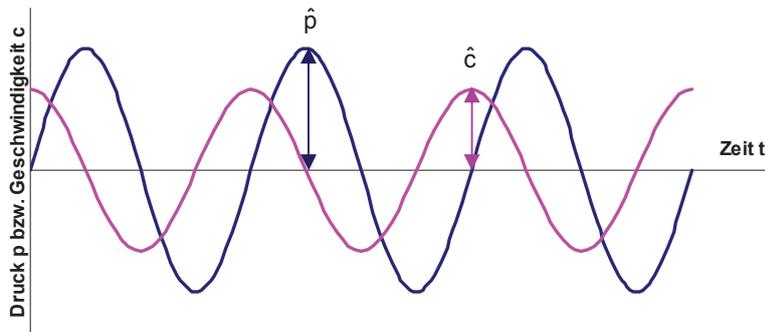


Abbildung 2-72: Druck- und Geschwindigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Zeit nach [45]

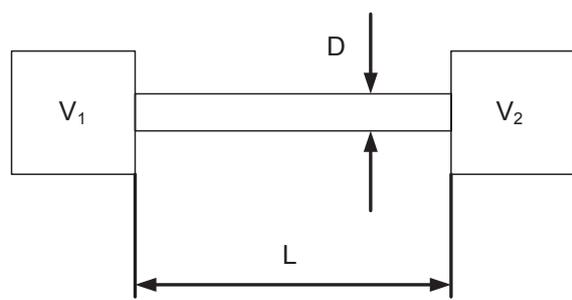
Die instationären Geschwindigkeitsänderungen bedingen im Zusammenhang mit den variierenden Druckgradienten strömungstechnische Grenzschichtablösungen an umströmten Körpern und Wänden. Damit erfolgt gleichzeitig eine stetige Turbulenzanfachung. Ein hoher Turbulenzgrad ist eine wesentliche Kennzeichnung des pulsierenden Strömungsfeldes.

$$Tu = \frac{\sqrt{\frac{1}{3} \cdot (c_x'^2 + c_y'^2 + c_z'^2)}}{\bar{c}} \quad (2-76) \quad [77]$$

- Tu Turbulenzgrad [1]
- $c'_{x,y,z}$ Schwankungsbreite der Geschwindigkeit in x, y, z-Richtung [m/s]
- \bar{c} Mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m]

Die Turbulenzstruktur in der Strömung verstärkt in hohem Maße die über Diffusion ablaufenden Transportvorgänge quer zur Strömungsrichtung. Dies führt zu einem intensivierten Stoff- und Wärmeübergang.

Bei der pulsierenden Verbrennung erfolgt die Zündfolge in einer Frequenz, die der akustischen Eigenfrequenz des Systems entspricht [74]. Der Pulsationsreaktor ist als Hohlraumresonator aufzufassen, bei dem 2 Hohlräume mit den Volumen V_1 und V_2 durch ein Rohr miteinander verbunden sind. Der Verbrennungsprozess in der Brennkammer V_1 setzt mit der der Ausbreitung einer Druckwelle Energie frei und regt eine akustische Schwingung an. Im Resonanzrohr wird der Abgasströmung dadurch eine periodische Geschwindigkeitsschwankung überlagert. Die Resonanzfrequenz wird durch die Gastemperatur und die Geometrie von Brennkammer und Resonanzrohr sowie durch die Geometrie akustisch angekoppelter Räume (z.B. Abscheidezyklon) bestimmt.



$$f = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{D^2 \pi}{4L + \pi D} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2}} \quad \text{mit} \quad (2-77)$$

$$a = \sqrt{\chi \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\chi \cdot R \cdot T} \quad (2-78)$$

- D Resonanzrohrdurchmesser [m]
- L Resonanzrohrlänge [m]
- V₁ Brennraumvolumen [m³]
- V₂ akustisch angekoppelter Raum [m³]

- f Resonanzfrequenz [1/s]
- a Schallgeschwindigkeit [m/s]
- p Druck [Pa]
- ρ Gasdichte [kg/m³]
- χ Adiabatenexponent [1]
- R Gaskonstante [J/(kg.K)]
- T Temperatur [K]

Abbildung 2-73: Akustisches Modell des Pulsationsreaktors [45, 77]

Der Wärmeübergang auf die sich in der Strömung bewegenden Feststoffteilchen wird charakterisiert durch

$$Nu = 2 + 0,364 \cdot \left(\sqrt{Re} + 3,54 \cdot \frac{Pr}{Pr_{turb}} \cdot Tu^2 \cdot Re \right) \quad (2-79) \quad [45]$$

- Nu Nusselt – Zahl [1]
- Re Reynolds – Zahl [1]
- Pr Prandtl – Zahl [1]
- Pr_{turb} Prandtl – Zahl für turbulente Strömung =0,5 [1]
- Tu Turbulenzgrad [1]

Der Wärmeübergang in einer pulsierenden Strömung kann sich unter günstigen Bedingungen gegenüber einer normal turbulenten Strömung verdoppeln. Die Analogiebeziehungen zwischen Wärme- und Stoffübergang implizieren, dass in einer pulsierenden Strömung auch der Stoffübergang forciert wird, dies ist besonders vorteilhaft für Trocknungs- und Verbrennungsprozesse. Eine vergleichende Charakterisierung von Drehrohröfen, Wirbelschichtverfahren und dem Pulsationsreaktor nach RUDOLPH ET AL. [77] zeigt **Tabelle 2-12**.

| Verfahren | Drehrohröfen (direkt beheizt) | Wirbelschicht- reaktor | Pulsationsreaktor |
|--|----------------------------------|---------------------------|--|
| Brennraumbelastung q [MW/m ³] | 0,2.....0,4 | 0,5.....15 | 6.....58 |
| Reaktionszeit-Größenordnung | Stunden | Minuten | Sekunden oder Millisekunden |
| Wärmeübergangskoeffizient α [W/(m ² K)] | ~ 350 | 10.....100 | 6000.....12000 bezogen auf ein 30 µm Teilchen |

Tabelle 2-12: Wärmetechnischer Verfahrensvergleich

2.4.4 Wirbelschichttechnologie

Eine Anwendung des Wirbelschichtverfahrens als Vorsinteraggregat in der Ferritindustrie ist bislang nicht bekannt [37]. Das Wirbelschichtverfahren verwendet zur Aufbauagglomeration von Granulaten kann als alternatives Verfahren zur Sprühtrocknung von Bariumferriten gesehen werden, Betriebserfahrungen werden in [41] erörtert.

2.4.4.1 Wirbelschichtprinzip und Wirbelschichttypen ^[38, 78, 79]

Der Wirbelschichttechnologie liegt das Verfahrensprinzip der Fluidisation zugrunde. Dabei wird eine Schüttschicht aus Feststoffpartikeln von unten mit einem Fluid (Gas oder Flüssigkeit) durchströmt. Bei geringen Geschwindigkeiten des Fluidstromes bleibt die Schüttschicht ein Festbett, in welchem die Partikel gegenseitig fixiert sind. Die Durchströmung der Schicht verursacht keine Partikelbewegung. Erst ab einer bestimmten Geschwindigkeit lockert sich die Schicht auf und die Partikel erlangen eine gegenseitige Beweglichkeit, wodurch die Schüttschicht einen flüssigkeitsähnlichen Zustand annimmt – daher spricht man auch von Fluidisation. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Widerstandskraft der Strömung gerade das Gewicht der Schicht trägt. Die Feststoffpartikel werden also vom Fluidstrom in Schwebelage gehalten. Der Beginn der Auflockerung wird als Lockerungspunkt oder Wirbelpunkt bezeichnet und ist als die Grenze zwischen Festbett und Wirbelbett definiert.

Die zugehörige Geschwindigkeit des Fluidstromes wird als Lockerungsgeschwindigkeit u_L bezeichnet. Eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit führt, abhängig von Fluidisationsmedium, Dichtedifferenz zwischen Fluid und Feststoff, Korngrößenverteilung der Feststoffpartikel und Haftkräften zwischen den Partikeln, zu verschiedenen Erscheinungsformen und Bewegungszuständen der Wirbelschicht. Bei ausreichend hoher Fluidgeschwindigkeit werden die Feststoffpartikel aus der Wirbelschicht ausgetragen. Es lassen sich nachfolgend beschriebene Erscheinungsformen von Wirbelschichten unterscheiden.

a) Homogene Wirbelschicht

Eine homogene Fluidisierung (**Abbildung 2-74 a**) ist erreicht, wenn eine gleichmäßige Volumenexpansion mit zunehmender Fluidgeschwindigkeit vorliegt. Dies lässt sich nur bei Wirbelschichten mit Flüssigkeiten als Fluidisationsmedium erreichen.

b) Inhomogene Wirbelschichten

Inhomogen bedeutet hierbei Blasenbildung, welche durch Instabilitäten bei der Durchströmung entsteht. Blasenbildung tritt bei Wirbelschichten, welche mit Gas betrieben werden, praktisch immer auf. Blasen sind beinahe feststofffrei, wachsen auf ihrem Weg nach oben zusammen und zerplatzen an der Oberfläche der Schicht (**Abbildung 2-74 b**).

Bei engen Wirbelschichtgefäßen können die Blasen bis auf die Größe des Gefäßquerschnittes anwachsen. Als eine Folge der so entstanden Gaskolben wird der Feststoff periodisch und stoßartig angehoben und fällt wieder zurück. Es bildet sich eine so genannte stoßende Wirbelschicht (**Abbildung 2-74 c**).

Bei sehr hohen Geschwindigkeiten sind keine einzelnen Blasen erkennbar. Der Feststoff wird in die Höhe geschleudert. Dadurch ist schließlich keine definierbare Obergrenze der Feststoffschicht erkennbar. Diese Erscheinungsform wird als hochexpandierte Wirbelschicht bezeichnet. Um eine derartige Wirbelschicht aufrechtzuerhalten, wird der Feststoff, damit er nicht ausgetragen wird, ständig rezirkuliert. Dazu wird seitlich am Wirbelschichtgefäß ein Rückführzyklon angebracht, in welchem der Feststoff abgeschieden und wieder in die Schicht eingebracht wird. Eine zirkulierende Wirbelschicht ist in **Abbildung 2-74 d** schematisch dargestellt.

Schüttgüter, die sehr feinkörnig und äußerst kohäsiv sind, lassen sich mit Gas allein oft gar nicht fluidisieren. Es bilden sich so genannte Kanäle in der Schicht aus, durch welche das ganze Gas strömt und die umliegenden Bereiche der Schicht werden nicht durchströmt (**Abbildung 2-74 e**).

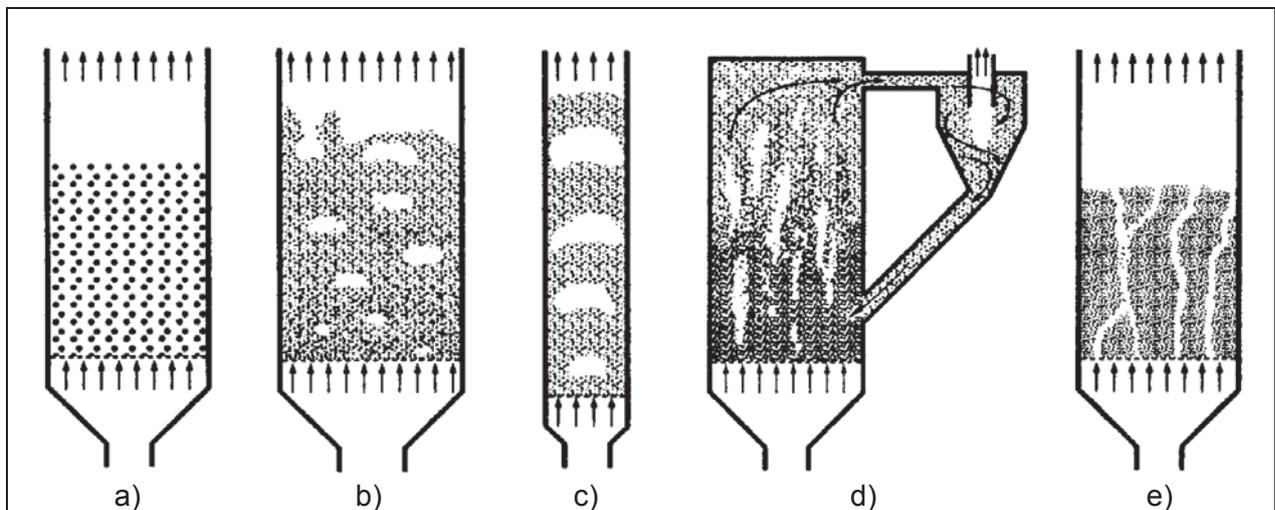


Abbildung 2-74: a) Homogene Wirbelschicht, b) Blasenbildende Wirbelschicht, c) Stoßende Wirbelschicht, d) Zirkulierende Wirbelschicht, e) Kanalbildung [38]

Da in der vorliegenden Arbeit ein Gas-Feststoff-System zur Anwendung kommt, werden in weiterer Folge nur Gas-Feststoff-Systeme behandelt.

2.4.4.2 Aufbau eines Wirbelschichtreaktors ^[80]

In **Abbildung 2-75** ist schematisch ein Wirbelschichtreaktor dargestellt, wie er für eine Reihe von nachfolgend angeführten Anwendungen aussehen kann. Der einfachste Wirbelschichtreaktor kann bloß aus den Komponenten 1 bis 4 bestehen, einem Behälter, einem Gasverteilungsboden, einem körnigen Feststoff und einem Gebläse. Der Bedarf der übrigen Elemente hängt vom speziellen Einsatzfall ab.

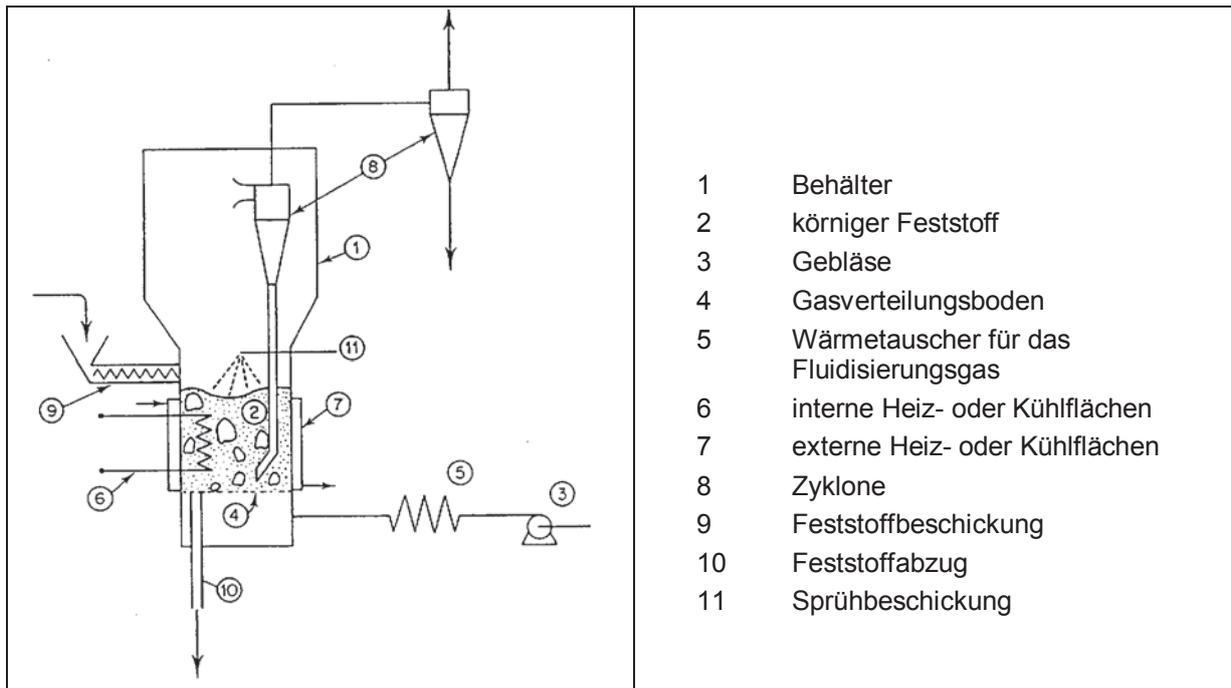


Abbildung 2-75: Schema eines Wirbelschichtreaktors [80]

2.4.4.3 Industrielle Anwendungen der Wirbelschichttechnologie ^[80]

Die industriellen Anwendungen der Wirbelschichttechnologie können entsprechend dem vorherrschenden Prozess in physikalische und chemische Prozesse unterteilt werden. In **Tabelle 2-13** ist ein Überblick der physikalischen der chemischen Prozesse dargestellt.

| Physikalische Wirbelschichtprozesse | | |
|--|---|---|
| <i>Rein mechanisch</i> | <i>Wärmeübergang</i> | <i>Wärme- und Stoffübergang</i> |
| ⇒ Mischen | ⇒ Erwärmen/Abkühlen ⇒ Bäder mit konstanter Temperatur | ⇒ Trocknen ⇒ Adsorption/Desorption ⇒ Beschichten ⇒ Agglomerieren |
| Chemische Wirbelschichtprozesse | | |
| <i>Feststoff als Wärmeträger</i> | <i>Feststoff als Katalysator</i> | <i>Feststoff als Reaktions- teilnehmer</i> |
| homogene Reaktion | heterogene Katalyse | heterogene Reaktion |
| ⇒ Pyrolyse ⇒ Sandcracken | ⇒ katalytisches Cracken ⇒ Fischer-Tropsch-Synthese ⇒ Acrylnitrilerzeugung | ⇒ Verbrennung ⇒ Vergasung ⇒ Erzrösten ⇒ Erzreduktion ⇒ Kalzinierung |

Tabelle 2-13: Überblick über physikalische und chemische Wirbelschichtprozesse [80]

2.4.4.4 Vor- und Nachteile von Wirbelschichtreaktoren ^[38, 78, 79, 81]

Die wesentlichen Vorteile von Wirbelschichtreaktoren lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Intensive Feststoffdurchmischung, aufgrund derer im Inneren der gesamten Schicht eine einheitliche Temperatur erzielt wird.
- Große Austauschflächen zwischen Gas und Feststoff.
- Die intensive Feststoffdurchmischung und die großen Austauschflächen führen zu höheren Wärme- bzw. Stoffübergangszahlen als bei anderen Anwendungen des Gas-Feststoff-Kontaktes (Festbett, Drehrohrofen, etc.).
- Das flüssigkeitsähnliche Verhalten des Feststoffes erleichtert seine Handhabung.
- Der Wirbelschichtreaktor ist konstruktiv einfach und benötigt im Reaktor selbst keine beweglichen Teile.
- Anfahr- und Abstellzeiten sind kurz, die Prozessregelung über eine Durchsatzkontrolle ist einfach.
- Wirbelschichtreaktoren haben geringe Investitionskosten und sind geeignet für große Betriebseinheiten.

Neben den angeführten Vorteilen kann der Betrieb eines Wirbelschichtreaktors aber auch Nachteile aufweisen:

- Die intensive Feststoffdurchmischung führt zu unterschiedlichen Verweilzeiten der Feststoffpartikel in der Schicht. Beim kontinuierlichen Betrieb eines Wirbelschichtreaktors kann das zu einem uneinheitlichen Produkt oder zu einer geringeren Ausbeute führen.
- Spröde Feststoffe werden zerrieben und mit dem Abgas aus der Anlage ausgetragen.
- Der Partikelabrieb und die Erosion der Einbauten und Wände durch die Partikel kann ein enormes Ausmaß annehmen.
- Wirbelschichtreaktoren sind schwierig auf große Betriebsmaßstäbe zu vergrößern.

Die genannten Vor- und Nachteile lassen die Ableitung der wichtigsten Faktoren für den Betrieb eines Wirbelschichtreaktors zu. Das sind vor allem das strömungsmechanische Verhalten in der Wirbelschicht, die Auswahl geeigneter Teilchengrößen und Wirbelschichttypen, der Wärme- und Stoffaustausch, die Feststoff- und Gasvermischung in der Wirbelschicht, die Konstruktion des Gasverteilungsbodens, die Maßstabsvergrößerung und die wirtschaftliche Wärmezufuhr bzw. –abfuhr.

2.4.4.5 Strömungsmechanische Grundlagen ^[38, 78, 79,80]

Die Durchströmung der Feststoffschicht verursacht einen Druckverlust Δp , welcher sich durch Messung des Bettdruckverlustes in Abhängigkeit von der auf den freien Rohrquerschnitt bezogenen Gasgeschwindigkeit (Leerrohrgeschwindigkeit u) bestimmen lässt. In **Abbildung 2-76** ist der prinzipielle Druckverlustverlauf einer homogen fluidisierten Schicht dargestellt. In diesem Druckverlustdiagramm ist der Druckverlust Δp über der Leerrohrgeschwindigkeit u aufgetragen, mit logarithmischer Teilung auf beiden Achsen.

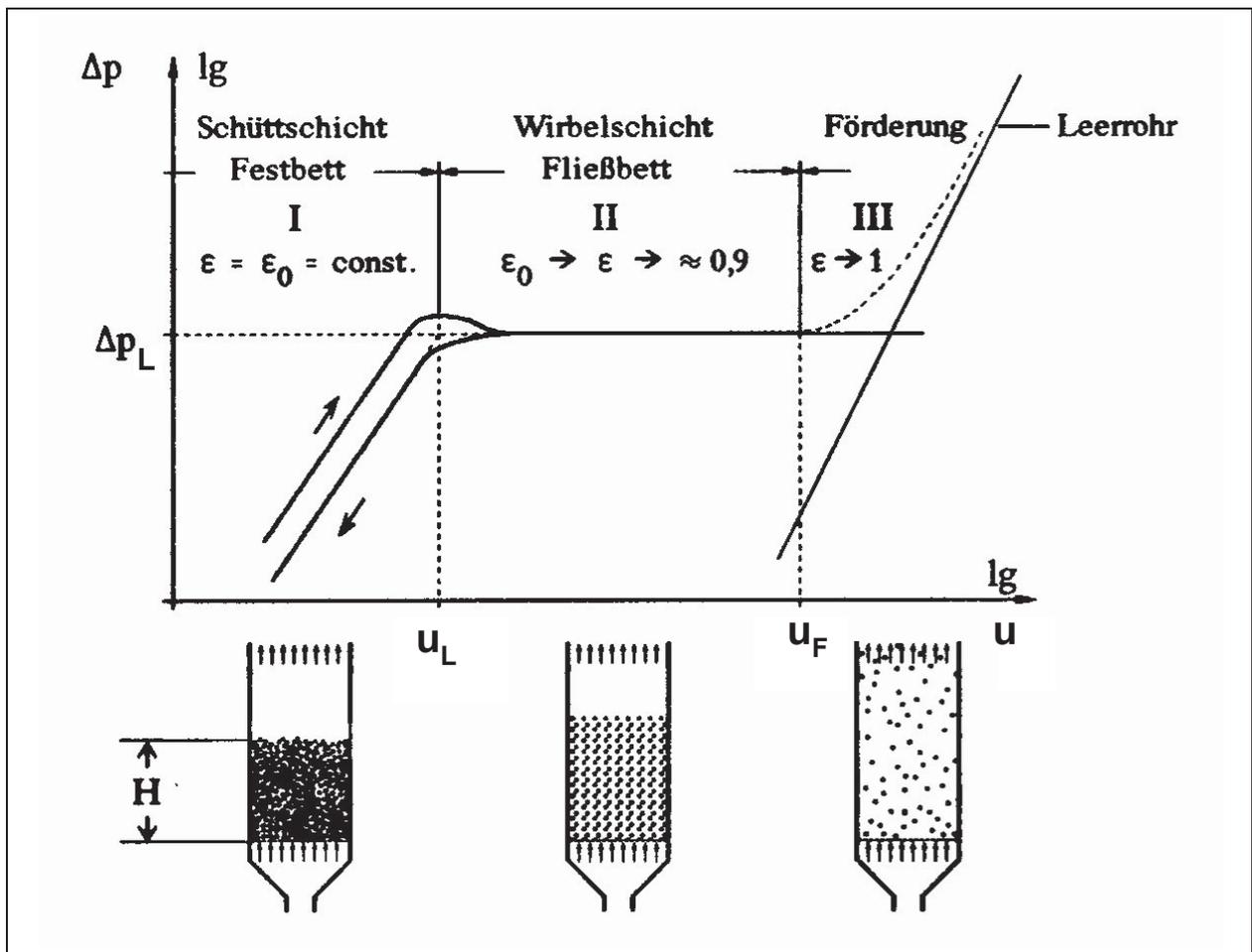


Abbildung 2-76: Druckverlustverlauf einer homogen fluidisierten Schicht [38]

Wie **Abbildung 2-76** zeigt, werden mit zunehmender Leerrohrgeschwindigkeit 3 Bereiche durchlaufen:

- Bereich I: Durchströmte Schütttschicht (Festbett)
- Bereich II: Wirbelschicht (Fließbett)
- Bereich III: Förderung

Zwischen den Bereichen I und II liegt der Lockerungspunkt (Wirbelpunkt) mit der zugehörigen Lockerungsgeschwindigkeit u_L , zwischen den Bereichen II und III liegt der Austragspunkt mit der zugehörigen Austragsgeschwindigkeit u_F .

Druckabfall in der Wirbelschicht

Die Schütttschicht geht in eine Wirbelschicht über, wenn die Widerstandskraft der Strömung auf das Schüttgut gleich dem Gewicht der Schüttung ist. Dieses Kräftegleichgewicht kann nach Gleichung (2-80) dargestellt werden.

$$\Delta p_L \cdot A_B = A_B \cdot H_L \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot g \quad (2-80) \quad [80]$$

| | | |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| Δp_L | Druckverlust in der Wirbelschicht | [Pa] |
| A_B | Bettquerschnitt | [m ²] |
| H_L | Höhe der Schicht am Lockerungspunkt | [m] |
| ε_L | Porosität am Lockerungspunkt | [1] |
| ρ_P | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| ρ_G | Dichte des Fluidisierungsgases | [kg/m ³] |
| g | Gravitationskonstante | [m/s ²] |

Somit ergibt sich der Druckabfall in der Wirbelschicht nach Gleichung (2-81) zu:

$$\Delta p_L = (1 - \varepsilon_L) \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot H_L \cdot g \quad (2-81) \quad [80]$$

Dieser Druckabfall ist unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und bleibt daher im Bereich der Wirbelschicht konstant (vgl. **Abbildung 2-76** Bereich II).

Die theoretische Größe des Druckverlustes in der Wirbelschicht ist gleich dem um den Auftrieb verminderten Gewicht der Schüttung pro Flächeneinheit des Bettquerschnittes. Wenn die Dichte des Gases im Vergleich zur Feststoffdichte vernachlässigbar klein ist, kann der theoretische Druckverlust nach Gleichung (2-82) berechnet werden.

$$\Delta p_L = \frac{m \cdot g}{A_B} \quad (2-82) \quad [80]$$

| | | |
|-------------|--------------------------------------|---------------------|
| m | Masse des Feststoffes in der Schicht | [kg] |
| A_B | Bettquerschnitt | [m ²] |
| g | Gravitationskonstante | [m/s ²] |

Lockerungsgeschwindigkeit

Der Lockerungspunkt ($u = u_L$, $\Delta p = \Delta p_L$) markiert die Grenze zwischen Festbett- und Wirbelschichtzustand. Zur Berechnung der zugehörigen Lockerungsgeschwindigkeit u_L findet Gleichung (2-83) Anwendung.

$$u_L = \frac{\left\{ \left[(33,7)^2 + 0,0408 \cdot Ar \right]^{1/2} - 33,7 \right\} \cdot \eta_G}{\bar{d}_P \cdot \rho_G} \quad (2-83) \quad [80]$$

| | | |
|-------------------|--|----------------------|
| u_L | Lockerungsgeschwindigkeit | [m/s] |
| Ar | Archimedes Zahl | [1] |
| ρ_G | Dichte des Fluidisierungsgases | [kg/m ³] |
| ρ_P | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| η_G | Dynamische Viskosität des Fluidisierungsgases | [Pa.s] |
| \bar{d}_P | mittlere Korngröße (mittlerer Partikeldurchmesser) | [m] |

Worin die Archimedes Zahl wie folgt definiert ist:

$$Ar = \frac{\rho_G \cdot \bar{d}_P^3 \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot g}{\eta_G^2} \quad (2-84) \quad [80]$$

Gleichung (2-83) ist für den gesamten Reynolds-Zahlen Bereich von $Re = 0,001$ bis 4000 gültig und hat sich für die verschiedensten Materialien und Partikeldurchmesser gut bewährt [80].

In der Praxis erfolgt die Festlegung dieser Grenze mit Hilfe der Druckverlustverläufe im Festbett (Bereich I) und in der Wirbelschicht (Bereich II), die sich, wie **Abbildung 2-76** zeigt, deutlich voneinander unterscheiden. Der Druckverlust steigt im Festbett an und bleibt im Bereich der Wirbelschicht annähernd konstant. Es ergibt sich jedoch nur für sehr enge Kornfraktionen ein scharf definierter Lockerungspunkt. Die in der Praxis häufig breiten Korngrößenverteilungen zeigen hingegen einen ausgedehnten Lockerungsbereich, wobei dann vereinbarungsgemäß der Schnitt der extrapolierten Festbettkennlinie mit der für die Wirbelschicht charakteristischen Linie konstanten Bettdruckverlustes als Lockerungspunkt definiert ist [79] und auch experimentell so bestimmt wird.

Mit der Bestimmung des Lockerungspunktes ist der Anfang des Betriebszustandes der Wirbelschicht lokalisiert. Es ist aber auch notwendig die Breite des Betriebsbereiches einer Wirbelschicht (vgl. **Abbildung 2-76** Bereich II) zu kennen.

Schwebegeschwindigkeit

Die Schwebegeschwindigkeit u_s begrenzt den Bereich der Wirbelschicht nach oben. Wenn die Leerrohrgeschwindigkeit u die Größe der Schwebegeschwindigkeit u_s für die einzelnen Partikel übertrifft, werden die Partikel mit der Strömung nach oben ausgetragen. Betrachtet man ein frei fallendes kugelförmiges Einzelpartikel in einem unbegrenzten Fluid, so wirken die in **Abbildung 2-77** eingezeichneten Kräfte:

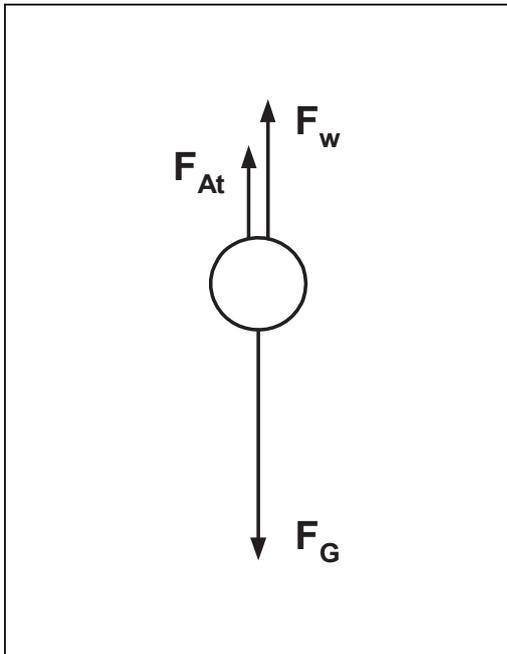


Abbildung 2-77: Kräftegleichgewicht am Einzelpartikel [79]

$$F_G = \rho_P \cdot g \cdot V \quad (2-85) \quad [79]$$

$$F_{At} = V \cdot \rho_G \cdot g \quad (2-86) \quad [79]$$

$$F_W = c_W \cdot A_p \cdot \frac{\rho_G}{2} \cdot u_S^2 \quad (2-87) \quad [79]$$

| | | | |
|----------|-------|--|----------------------|
| F_G | | Gewichtskraft | [N] |
| F_{At} | | Auftriebskraft | [N] |
| F_W | | Widerstandskraft | [N] |
| V | | Kugelvolumen | [m ³] |
| ρ_P | | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| ρ_G | | Gasdichte | [kg/m ³] |
| c_W | | Widerstandsbeiwert der Einzelkugel | [1] |
| u_S | | Schwebegeschwindigkeit | [m/s] |
| A_p | | Projektionsfläche des Partikels senkrecht zur Strömung | [m ²] |

Zur Berechnung der Schwebegeschwindigkeit u_s wird ein Kräftegleichgewicht am Einzelpartikel angesetzt:

$$F_G - F_{At} - F_W = F_a \quad (2-88) \quad [80]$$

F_a Beschleunigungskraft [N]

Unter Betrachtung der Endgeschwindigkeit ist für die Schwebegeschwindigkeit u_s die Beschleunigungskraft gleich Null. Zusammengefasst ergibt sich damit aus dem Kräftegleichgewicht für die Schwebegeschwindigkeit u_s nachfolgende Beziehung:

$$u_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \cdot \frac{d \cdot g}{c_W}} \quad (2-89) \quad [80]$$

d Partikeldurchmesser [m]

Mit Gleichung (2-89) ist nun das Ende des Betriebsbereiches der Wirbelschicht theoretisch definiert.

Wirbelschicht-Zustandsdiagramm nach REH

Zur Darstellung der Existenzbereiche von Festbett, Wirbelschicht und pneumatischer Förderung können aber auch so genannte Zustandsdiagramme verwendet werden. Darin sind die strömungsmechanischen Daten als Verknüpfung dimensionsloser Kennzahlen dargestellt.

Abbildung 2-78 zeigt ein derartiges Zustandsdiagramm nach REH.

Aufgetragen in diesem Diagramm ist ein auf das Einzelteilchen bezogener reziproker Widerstandsbeiwert $1/c_W$ über der mit dem Partikeldurchmesser gebildeten Reynolds-Zahl Re_P . Parameter im Wirbelschichtbereich dieses Diagramms ist die mittlere Porosität der Schicht ε . Die Handhabung des Diagramms wird durch ein Hilfsnetz mit Linien konstanter Archimedes-Zahl Ar und $\Omega = \text{konstant}$ erleichtert. Während in den Kenngrößen c_W und Re_P jeweils der Partikeldurchmesser d und die Gasgeschwindigkeit (Leerrohrgeschwindigkeit) u gekoppelt auftreten, ist dies bei den Parametern Ar und Ω nicht der Fall [79].

$$Re_P = \frac{u \cdot d \cdot \rho_G}{\eta} \quad (2-90) \quad [80]$$

$$\frac{1}{c_W} = \frac{3}{4} \cdot \frac{u^2}{g \cdot d} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_P - \rho_G} \quad (2-91) \quad [80]$$

$$\Omega = \frac{\rho_G^2 \cdot u^3}{(\rho_P - \rho_G) \cdot \eta \cdot g} \quad (2-92) \quad [80]$$

| | | |
|----------------|--------------------------------|----------------------|
| Re_P | Partikel-Reynolds-Zahl | [1] |
| u | Leerrohrgeschwindigkeit | [m/s] |
| d | Partikeldurchmesser | [m] |
| ρ_G | Dichte des Fluidisierungsgases | [kg/m ³] |
| ρ_P | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| η | dynamische Viskosität | [Pa.s] |
| c_W | Widerstandsbeiwert | [1] |
| g | Gravitationskonstante | [m/s ²] |
| Ω | Kennzahl im Zustandsdiagramm | [1] |
| Ar | Archimedes-Zahl | [1] |

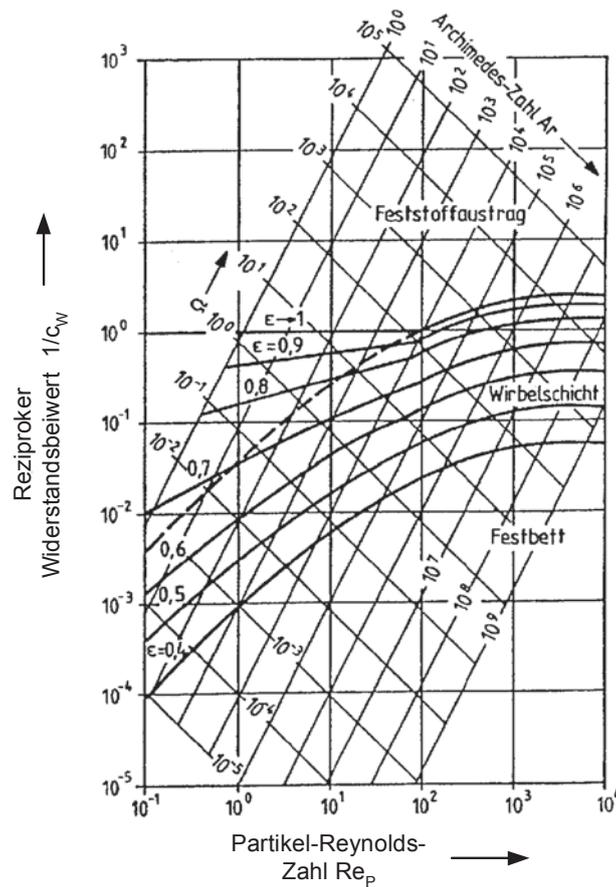


Abbildung 2-78: Zustandsdiagramm für Wirbelschichten nach REH [80]

Während bei homogener Fluidisierung, d.h. bei Flüssigkeit/Feststoff-Systemen (gestrichelte Linie) Wirbelschicht und Feststoffaustrag klar voneinander abgegrenzt sind, ist die ungleichmäßige Fluidisierung von Gas/Feststoff-Systemen (durchgezogene Linien) durch einen zu kleineren Ar-Zahlen und damit zu kleineren Partikelgrößen immer breiter werdenden Übergangsbereich zwischen Wirbelschicht und Feststoffaustrag gekennzeichnet. Oberhalb der gekrümmten, gestrichelten Schwebelinie der Einzelpartikel bis zur horizontalen Austragslinie ($\epsilon \rightarrow 1$) der Gas-Wirbelschicht befindet sich der Bereich der stark expandierten Wirbelschicht (zirkulierende Wirbelschicht), der nur durch Rückführung des ausgetragenen Feststoffes oder Neuzufuhr aufrecht erhalten werden kann [80].

Abschließend kann festgestellt werden, dass der Bereich der Betriebsbedingungen, unter welchen eine Wirbelschicht aufrechterhalten werden kann, beträchtlich unter den einzelnen Gas-Feststoff-Systemen variiert. Entscheidende Einflussgrößen in diesem Zusammenhang sind die Eigenschaften des Fluidisierungsmediums, die Eigenschaften der Feststoffpartikel und die Geschwindigkeit des Fluidstromes.

2.4.4.6 Korngröße, Korngrößenverteilung und mittlere Korngröße [80, 82, 83, 84]

Der in den vorangehenden Erörterungen genutzte Begriff der Korngröße (Partikeldurchmesser) d ermöglicht nur im Fall von kugelförmigen Partikeln eine eindeutige Aussage über die Korngröße. In der Praxis liegen aber meistens unregelmäßig geformte Körner vor, wodurch die Festlegung der Hauptabmessungen praktisch unmöglich wird und sich die Frage nach einer geeigneten Größendefinition stellt. Die meisten der heute verwendeten Verfahren zur Ermittlung der Korngröße verwenden so genannte Äquivalentdurchmesser, dabei wird das unregelmäßig geformte Korn mit einer Kugel verglichen. Zur Beschreibung der Korngröße und der Korngrößenverteilung mittels einer charakteristischen Kenngröße wird der in der Wirbelschichttechnik gebräuchliche oberflächen- / volumenbezogene Durchmesser d_{sv} benutzt. Der oberflächen- / volumenbezogene Durchmesser ist definiert als der Durchmesser einer Kugel mit demselben Oberflächen- zu Volumenverhältnis wie das Korn.

$$d_{sv} = \frac{6 \cdot V}{S} = \frac{6 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3}{\pi \cdot d^2} = \frac{d^3}{d^2} \quad (2-93) \quad [38,82]$$

| | | |
|----------------|---|-------------------|
| d_{sv} | oberflächen-/volumenbezogener Durchmesser | [m] |
| V | Volumen eines Partikels | [m ³] |
| S | Oberfläche eines Partikels | [m ²] |

Weiters ist es notwendig die Verteilung der Korngrößen im Körnerkollektiv zu ermitteln und zu berücksichtigen, da es sich bei den in der Praxis verwendeten Materialien im Normalfall nicht um Körner konstanter Korngröße handelt, demnach berechnet sich der mittlere oberflächen- / volumenbezogene Durchmesser einer Korngrößenverteilung wie folgt zu:

$$\bar{d}_{sv} = \frac{\sum_i (N_i \cdot d_{p,i}^3)}{\sum_i (N_i \cdot d_{p,i}^2)} \quad (2-94) \quad [38,80]$$

| | | |
|----------------------|---|-----|
| \bar{d}_{sv} | mittlerer oberflächen-/volumenbezogener Durchmesser | [m] |
| N_i | Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser d_i | [1] |
| $d_{p,i}$ | mittlerer Partikeldurchmesser der i-ten Fraktion | [m] |

Erweitert man die Gleichung (2-94) mit der Dichte und führt die Massenfraktion x_i mit dem Durchmesser $d_{p,i}$ ein, so ergibt sich Gleichung (2-95):

$$\bar{d}_{sv} = \bar{d}_p = \frac{\sum_i x_i}{\sum_i \frac{x_i}{d_{p,i}}} = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{p,i}}} \quad (2-95) \quad [38,80]$$

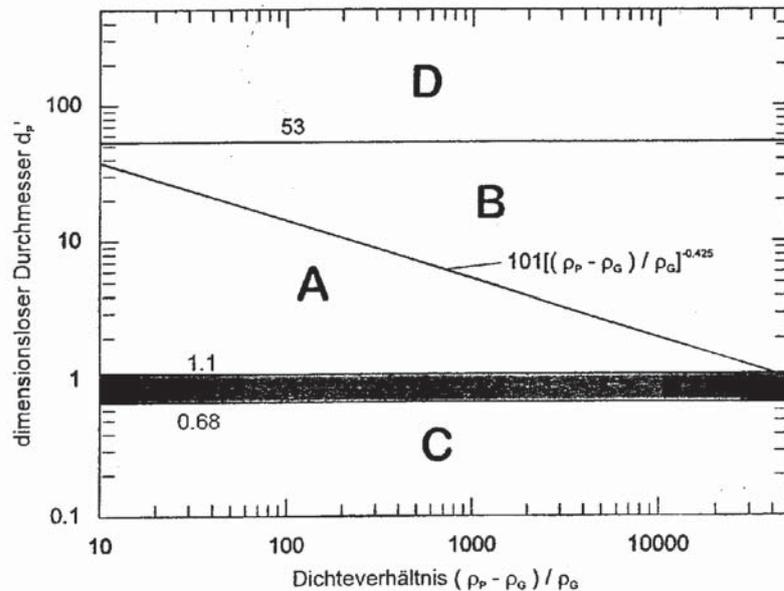


Abbildung 2-79: Klassifizierung von Schüttgütern nach Geldart [86]

Qualitative Klassifizierung nach Geldart

Gruppe A: Die Partikel der Gruppe A sind durch relativ kleine mittlere Partikeldurchmesser und/oder durch relativ geringe Feststoffdichten unter ca. 1400 kg/m^3 gekennzeichnet. Beim Überschreiten des Lockerungspunktes expandiert das Bett gleichmäßig, es kommt zur Ausbildung einer homogenen Wirbelschicht. Erst bei noch höheren Gasgeschwindigkeiten kommt es zur Ausbildung einer blasenbildenden Wirbelschicht. Die Blasenauftiegsgeschwindigkeit ist größer als die Geschwindigkeit in der übrigen Schicht. Zu einer Gesamtzirkulation in der Schicht kommt es erst beim Vorhandensein von Blasen. Die Blasen neigen dazu sich schnell aufzuteilen und anschließend sofort wieder zu vereinigen. Der maximale Blasendurchmesser hängt von der Temperatur, dem Druck und dem mittleren Partikeldurchmesser ab.

Aufgrund der Auftrennung und Wiedervereinigung der Blasen zeichnen sich Wirbelschichten dieses Typs durch einen hohen Grad an Gasaustausch zwischen Blase und Feststoff und somit durch eine gute Durchmischung aus. Wird die Fluidisierung plötzlich beendet, nimmt die Betthöhe langsam ab.

Die Haftkräfte zwischen den Partikeln sind umso mehr von Bedeutung, je kleiner und spezifisch leichter die Partikel sind. Zu den Stoffen der Gruppe A gehören die meisten pulverförmigen Katalysatoren.

Gruppe B: Die Partikel der Gruppe B haben mittlere Partikeldurchmesser zwischen 40 μm und 500 μm und Feststoffdichten von ca. 1400 ... 4500 kg/m^3 . Im Gegensatz zu Pulvern der Gruppe A setzt hier die Blasenbildung sofort nach dem Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit ein. Die Expansion des Bettes ist sehr gering. Mit steigender Betthöhe und steigender Gasgeschwindigkeit nimmt die Blasengröße zu. In dieser Gruppe ist die Vereinigung von Blasen vorherrschend. Die Blasengröße ist unabhängig vom mittleren Partikeldurchmesser und von der Breite des Korngrößenspektrums.

Die Rückvermischung von Feststoff und der Gasaustausch zwischen Blase und Bett sind nicht so intensiv wie bei Wirbelschichten der Gruppe A. Beim Unterbrechen der Fluidisierung geht das Bett sehr schnell auf die Ausgangshöhe zurück. Die Haftkräfte zwischen den Partikeln sind gegenüber den Strömungskräften zu vernachlässigen. Beispiele für diese Kategorie sind Sand und Salz.

Gruppe C: Die Partikel der Gruppe C haben sehr kleine mittlere Partikeldurchmesser zwischen 20 μm und 30 μm und sind äußerst kohäsiv. Die Haftkräfte zwischen den Partikeln sind stärker als die Strömungskräfte, so dass Pulver dieser Gruppe kaum fluidisierbar sind. Die interpartikulären Kräfte sind das Ergebnis aus sehr kleinen Partikeldurchmessern, elektrostatischen Kräften, Feuchtigkeit oder relativ weichen und klebrigen Oberflächen.

Es kommt entweder zur Ausbildung einer stoßenden Wirbelschicht oder es bilden sich Kanäle, durch die das Gas nach oben strömt. Der Gesamtdruckverlust der Schicht ist wesentlich kleiner als der theoretisch berechnete. Die Durchmischung und der Wärmeübergang zwischen Bett und darin befindlichen Heiz- oder Kühlflächen ist wesentlich geringer als bei Pulvern der Gruppe A oder B. Begrenzt fluidisieren lassen sich derartige Pulver z.B. mit Hilfe mechanischer Rührer über dem Gasverteilerboden oder mit Hilfe von Vibratoren. Eine andere Möglichkeit die Fluidisierung zu verbessern, ist eine kleine Menge Partikel anderer Größe der Schicht zuzugeben.

Gruppe D: Die Partikel der Gruppe D haben sehr große mittlere Partikeldurchmesser und/oder hohe Feststoffdichten. Pulver dieser Gruppe brauchen zur Fluidisierung relativ hohe Gasgeschwindigkeiten. Blasen steigen mit geringerer Geschwindigkeit als das Zwischenraumgas auf, so dass die Blase selbst von Gas durchströmt wird. Die Gasgeschwindigkeit im Bett ist sehr hoch, die Feststoffdurchmischung und die Rückvermischung des Gases in das Bett sind jedoch sehr gering. Die Strömung um die Partikel ist turbulent, wodurch sich der Partikelabrieb erhöht. Aufgrund der geringen Kontakte zwischen den einzelnen Partikeln und deren Trägheit ist es möglich klebrige Partikel dieser Gruppe zu fluidisieren.

3 Entwicklung und Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten über die konventionelle Drehrohrroute auf Basis voestalpine Eisenoxid

In diesem Kapitel wird die Produktentwicklung für einen hochpermeablen Ferrit und einen Leistungsferrit auf der Basis voestalpine Eisenoxid im halbertechnischen Maßstab erörtert. Die Zusammensetzung der Produkte und die verfahrenstechnischen Parameter werden zunächst aus den Literaturdaten (**Abschnitt 2.3**) abgeleitet und zur Kennwertverbesserung weiterentwickelt. Ergebnis ist eine Abschätzung der erzielbaren Produktqualitäten unter Einsatz von voestalpine Eisenoxid. Darüber hinaus wird eine Vielzahl an Prozessparametern für die Versuche mit alternativen Vorsinterverfahren gewonnen.

Für die halbertechnische Aufbereitung im Chargenmaßstab von 100 kg beginnend mit den Rohstoffen bis zu den gepressten Grünkernen wurden die Einrichtungen des Hermsdorfer Instituts für technische Keramik (HITK) genutzt. Zur Reinigung der Aggregate in den einzelnen Verarbeitungsstufen und zum Auffinden der geeigneten Betriebsparameter wurde zusätzlich eine Testmaterialcharge mit gleicher Zusammensetzung wie der Leistungsferrit nach verarbeitet. Die Wahl der chemischen Grundzusammensetzung ist in **Tabelle 3-1** dargestellt, aus der molaren Zusammensetzung leitet sich der Massenanteil der eingesetzten Oxide ab.

| Komponente | Hochpermeabler Ferrit | | Leistungsferrit | |
|------------------------------------|-----------------------|-----------|-----------------|-----------|
| | [mol-%] | [Masse-%] | [mol-%] | [Masse-%] |
| Fe₂O₃ | 52,0 | 69,52 | 53,0 | 70,92 |
| MnO | 25,4 | 15,09 | 33,8 | 20,09 |
| ZnO | 22,1 | 15,06 | 13,2 | 9,00 |
| TiO₂ | 0,5 | 0,33 | | |

Tabelle 3-1: Versatzvorschriften für hochpermeablen bzw. Leistungsferrit

Dargestellt im Dreistoffsystem (**Abbildung 3-1**), welches bereits in **Abschnitt 2.2.6** vorgestellt wurde, lässt sich auch eine Erwartungshaltung hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften ableiten. Für den hochpermeablen Ferrit wurde die Zusammensetzung in eine Region gelegt, die hohe Permeabilitäten erwarten lässt, d.h. die Anisotropiekonstante K_1 und die Magnetostriktion λ sind nahe 0. TiO₂ wurde mit 0,5 mol-% als Fe₂O₃-Ersatz gewählt (vgl. **Abschnitt 2.2.6.3**). Für die Leistungsferrite wurde eine Zusammensetzung gewählt, bei der die Curietemperatur >200 °C (**Abschnitt 2.2.6.1**) betragen soll, K_1 nahe 0 im Sinne niedriger Hystereseverluste ist und das sekundäre Permeabilitätsmaximum im Bereich von 100 ± 20 °C liegt.

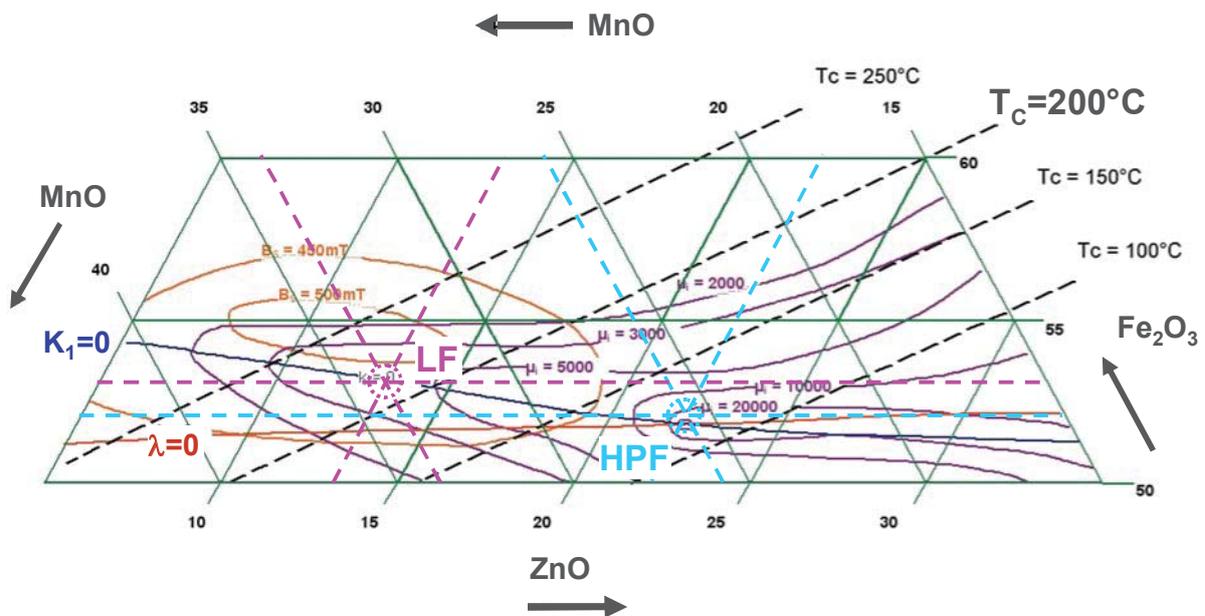


Abbildung 3-1: Dreistoffdiagramm MnO-ZnO-Fe₂O₃ im Hinblick auf magnetische Eigenschaften [18] unter Darstellung der verwendeten Versätze

Die Versatzvorschrift in **Tabelle 3-1** versteht sich nur unter Bezug auf die Reinkomponenten. Da die Rohstoffe natürlich nicht als solche vorliegen, werden in einer Mischungsrechnung die Mischungsverhältnisse für die Rohstoffe festgelegt.

3.1 Mischen und Mahlen der Rohstoffe

3.1.1 Rohstoffe

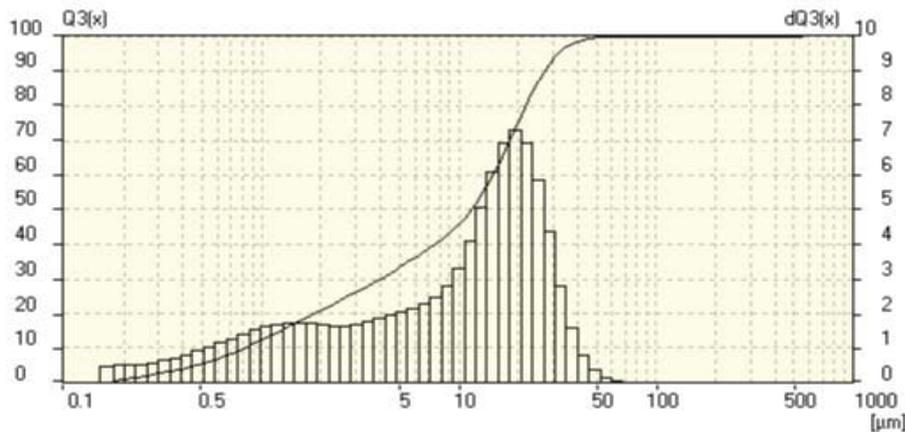
Bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Rohstoffen wurden in der MnZn-Ferritindustrie übliche Qualitäten ausgewählt.

3.1.1.1 Eisenoxid

Die tragende Rohstoffkomponente wurde aus der Produktion von voestalpine Stahl bezogen, gewählt wurde hochreines Eisenoxid HPG<80. Die chemische Analyse (**Tabelle 3-2**) und die Korngrößenverteilung (**Abbildung 3-2**) charakterisieren das verarbeitete Material, die Parameter können als typisch für diese Produktqualität bezeichnet werden. Wie aus der chemischen Analyse ersichtlich ist, enthält das Eisenoxid bereits 0,22 Masse-% MnO, die Begleitelemente sind ebenfalls in **Tabelle 3-2** angeführt, Chlor als korrosive Komponente liegt mit einem Anteil von 0,1 Masse-% vor. Die branchenüblichen Konzentrationsangaben in ppm verstehen sich als mg/kg.

| Fe ₂ O ₃ | ZnO | MnO | TiO ₂ | Feuchte | Schüttdichte | Spez. Oberfläche | | | | | | |
|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------------|-----|--------------------------------|------|-----------------|--|
| [Masse-%] | | | | | [g/cm ³] | | [m ² /g] | | | | | |
| 98,7 | 0,001 | 0,22 | <0,001 | 0,03 | 0,44 | 3,86 | | | | | | |
| Verunreinigungen [ppm] | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Cr ₂ O ₃ | NiO | CuO | PbO | Al ₂ O ₃ | Cl | SO ₃ | |
| 60 | 40 | <10 | 40 | <10 | <10 | 120 | 50 | 2 | 10 | 1000 | 70 | |

Tabelle 3-2: Chem. Analyse, Schüttgewicht und spez. Oberfläche von Eisenoxid aus der Hütte Linz



Analysendaten\Fe-Oxid\04-2002\204-178b.DAT

Abbildung 3-2: Korngrößenverteilung des eingesetzten Eisenoxides, $d_{50}=11,5 \mu\text{m}$

Das Kornband des Eisenoxides liegt im Wesentlichen in einem Bereich von 0,3 bis 50 μm und weist bimodalen Charakter auf, der d_{50} -Wert beträgt 11,5 μm . Eine mikroskopische Aufnahme des eingesetzten Eisenoxides zeigt **Abbildung 3-3**. Eisenoxid fällt im Zuge des Sprühröstprozesses mit einer Hohlkugelstruktur an (linker Bildteil), durch die anschließende Manipulation durch pneumatische Förderung und Einlagerung in Bunker wird diese partiell zerstört (rechter Bildteil) und führt zur Korngrößenverteilung nach **Abbildung 3-2**.

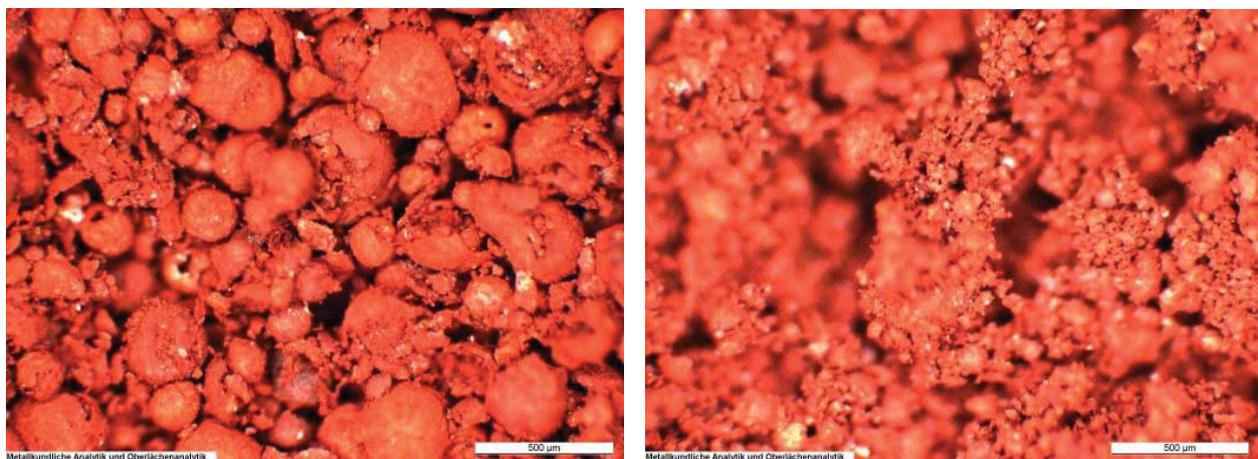


Abbildung 3-3: Mikroskopische Aufnahmen des eingesetzten Eisenoxides

3.1.1.2 Manganoxid

Manganoxid wurde über das Handelshaus TROPAG in Hamburg von der Fa. ERACHEM in Belgien bezogen. Das Manganoxid liegt als Mangan(II, III)-oxid Mn_3O_4 vor und ist für die Produktion von MnZn-Ferriten optimiert worden.

Eine von der Fa. ERACHEM übermittelte Analyse des eingesetzten Materials zeigt **Tabelle 3-3**, eine Mikroskopaufnahme zeigt **Abbildung 3-5**. Im Zuge der lasergranulometrischen Bestimmung der Korngrößenverteilung werden die Agglomerate aufgelöst (**Abbildung 3-4**).

| Mn | H ₂ O | K ₂ O | Na ₂ O | CaO | MgO | S | SiO ₂ | Schüttdichte | Spez. Oberfläche |
|-----------|------------------|------------------|-------------------|-----|-----|-----|------------------|----------------------|---------------------|
| [Masse-%] | | [ppm] | | | | | | [g/cm ³] | [m ² /g] |
| 71,48 | 0,37 | 1 | 3 | 7 | 47 | 280 | 19 | 0.64 | 11.4 |

Tabelle 3-3: Parameter des Manganoxides „Mn₃O₄ LH“ [104]

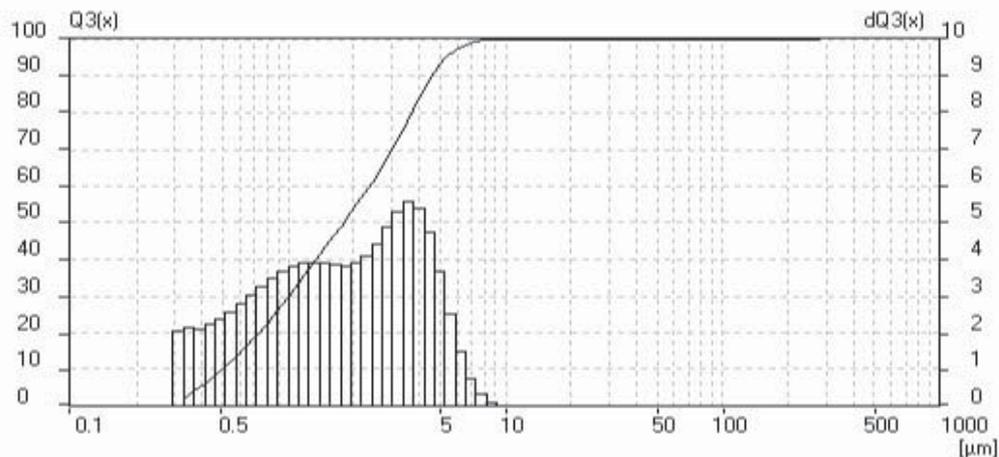


Abbildung 3-4: Korngrößenverteilung des eingesetzten Manganoxides bestimmt mittels Lasergranulometrie

Das Kornband erstreckt von kleiner 0,3 µm (Darstellungsgrenze des eingesetzten Gerätes) bis etwa 8 µm, der d_{50} -Wert liegt bei 1,8 µm.

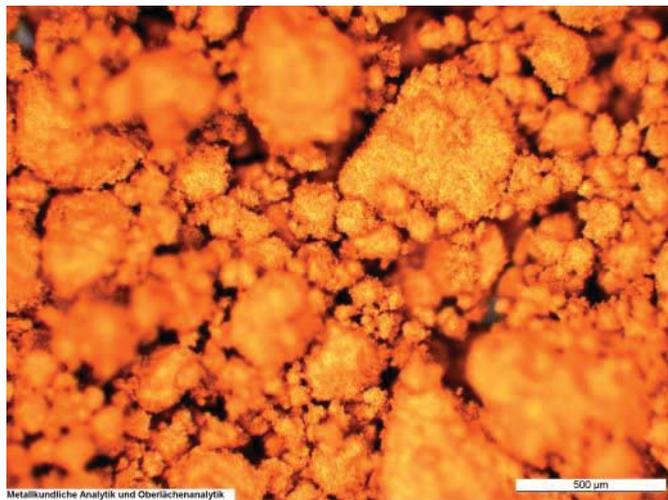


Abbildung 3-5: Mikroskopische Aufnahme des eingesetzten Manganoxides

3.1.1.3 Zinkoxid

Zinkoxid wurde von der Harzer Zinkoxyde GmbH einer Niederlassung der METALEUROP GmbH bezogen, gewählt wurde die Spezifikation „Zinkweiss Harzsiegel CF“, die sich durch einen besonders niedrigen Cadmiumgehalt auszeichnet. Parameter aus der Spezifikation des eingesetzten Materials zeigt **Tabelle 3-4**, die Korngrößenverteilung und eine Mikroskopaufnahme zeigen **Abbildung 3-6** und **Abbildung 3-7**.

| ZnO | | Feuchte | Pb | Cd | Cu | Fe | Mn | Spez. Oberfläche | |
|-----------|------|-----------|-------|------|------|------|------|---------------------|------|
| Min. | Max. | Max. | Max. | Max. | Max. | Max. | Max. | Min. | Max. |
| [Masse-%] | | [Masse-%] | [ppm] | | | | | [m ² /g] | |
| 99,7 | 99,9 | 0,37 | 10 | 10 | 1 | 5 | 0,1 | 4,0 | 6,0 |

Tabelle 3-4: Parameter des Zinkoxides „Zinkweiss Harzsiegel CF“ aus der Spezifikation [87] von der Fa. Harzer Zinkoxyde GmbH

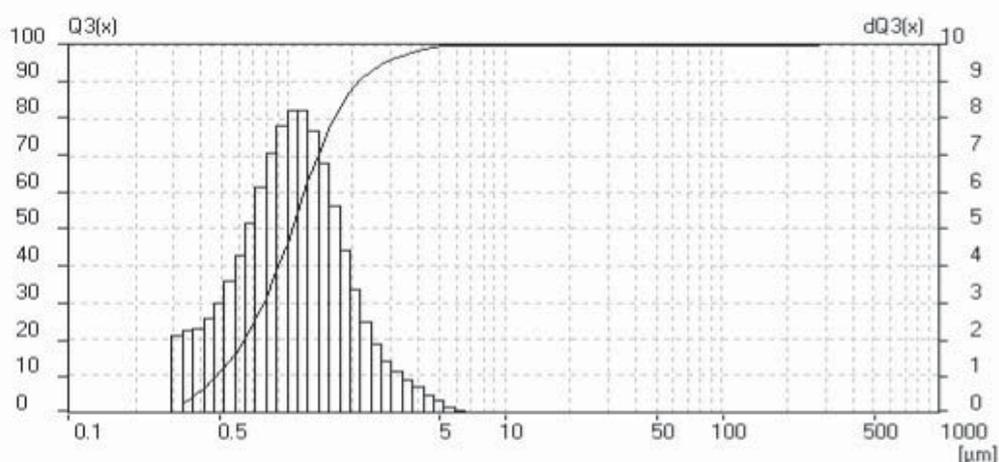


Abbildung 3-6: Korngrößenverteilung des eingesetzten Zinkoxides bestimmt mittels Lasergranulometrie

Das Kornband erstreckt sich von einem Bereich $<0,3 \mu\text{m}$ bis zu Maximalwerten von $6 \mu\text{m}$, der d_{50} -Wert beträgt $1,05 \mu\text{m}$.

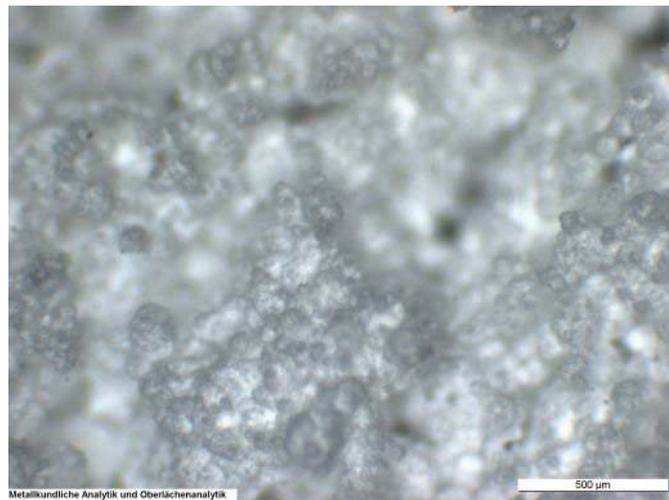


Abbildung 3-7: Mikroskopische Aufnahme des eingesetzten Zinkoxides

3.1.1.4 Titandioxid

Gewählt wurde ein Produkt aus dem Hause Kerr-McGee, Tronox TR-HP-2, welches in **Tabelle 3-5** und **Abbildung 3-8** charakterisiert wird.

| TiO ₂ | Modifikation | Na | K | Fe | Cr | V | Nb | S | P | Schüttdichte | Spez. Oberfläche |
|------------------|--------------|-------|----|----|----|----|----|----|----|----------------------|---------------------|
| [Masse-%] | | [ppm] | | | | | | | | [g/cm ³] | [m ² /g] |
| 99,7 | Rutil | 10 | 20 | 10 | 5 | 10 | 70 | 50 | 50 | 0.7 | 7 |

Tabelle 3-5: Typische Parameter des Titandioxides „Tronox TR-HP-2“ aus der Spezifikation [88]

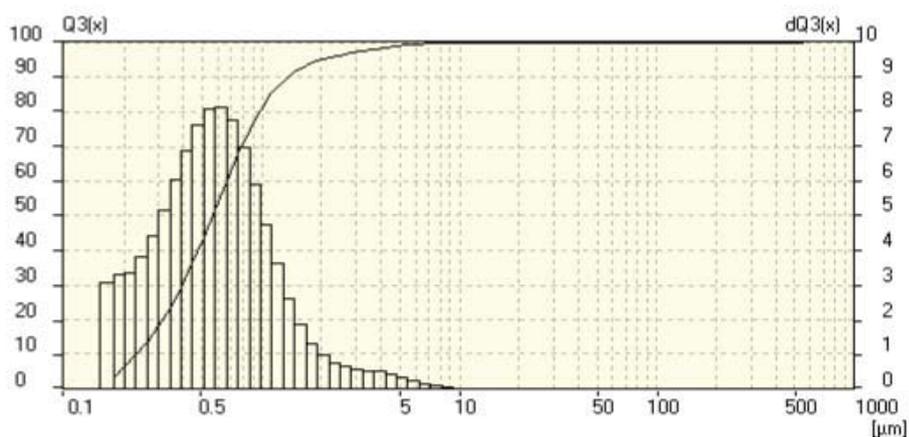


Abbildung 3-8: Korngrößenverteilung von Titandioxid Tronox TR-HP2

Der d_{50} -Wert liegt bei 0,56 µm und somit bereits unterhalb den charakteristischen Zielgrößen bei der Mahlung.

3.1.2 Ausrüstung

Für das Mischen und Mahlen der Rohstoffe wurde eine Trommelmühle der Fa. Netzsch verwendet.



Abbildung 3-9: Trommelmühle der Fa. Netzsch am Hermsdorfer Institut für technische Keramik

Die Trommelmühle weist einen Durchmesser von ca. 70 cm auf und besitzt ein Fassungsvermögen von 250 l. Die Trommel besitzt auf der Innenseite eine Gummibewandung. Der Antrieb erfolgt über einen 3 kW-Elektromotor mit einer Nenndrehzahl 1430 U/min. Über ein Getriebe wird eine Festdrehzahl von 36 U/min der Trommel eingestellt, dies entspricht 71 % der kritischen Drehzahl. Dies ist jene Drehzahl ab der die Partikel infolge der Zentrifugalkraft während der Rotation der Trommel an der Innenwand haften bleiben. Die Mahlwirkung wird bei Überschreiten der kritischen Drehzahl gehemmt. Die Trommel besitzt eine Öffnung zur Befüllung und Entleerung, für die Entleerung wird ein Siebmodul aufgeschraubt, welches die Kugeln in der Trommel zurückhält.

Als Mahlkörper wurden neuwertige Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 12,7 mm herangezogen. Der Cr-Gehalt beträgt 1,57 Masse-%, der Si-Gehalt 0,26 Masse-%.

3.1.3 Mischungsrechnung

Entsprechend der Spezifikation der eingesetzten Rohstoffe ist eine Mischungsrechnung durchzuführen, um die eingangs festgelegte Versatzvorschrift zu erfüllen. Für einen 100 kg-Versatz bestehend aus den Reinkomponenten muss die Versatzvorschrift erfüllt sein, am Beispiel des Leistungsferrits muss

$$m_{\text{ges}} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + m_{\text{ZnO}} + m_{\text{MnO}} + m_{\text{TiO}_2} = 70,92 + 9,00 + 20,09 + 0,00 = 100 \text{ kg} \quad (3-1)$$

$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}, m_{\text{ZnO}}, m_{\text{MnO}}, m_{\text{TiO}_2}$ Massen der Reinkomponenten [kg]
 m_{ges} Gesamtmasse des Versatzes auf der Basis von Reinkomponenten [kg]

gelten. Für die Bestimmung der Massen der Reinkomponenten sind die Gehalte in den einzelnen Rohstoffen relevant, allgemein gilt:

$$m_i = \sum_{j=1}^{j=n} m_j \cdot g_{i,j} \quad (3-2)$$

m_i Masse der Reinkomponente i [kg]
 m_j Masse des Rohstoffes j [kg]
 $g_{i,j}$ Gehalt der Reinkomponente i im Rohstoff j [kg]
 n Anzahl der zugrunde gelegten Rohstoffe [1]

Aus nachstehendem linearem Gleichungssystem lassen sich die Anteile der Rohstoffe errechnen, zur Übersichtlichkeit werden die Reinkomponenten mit dem chemischen Formelzeichen ausgewiesen und die Rohstoffe namentlich bezeichnet.

- 1) $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_{\text{Eisenoxid}} \cdot g_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Eisenoxid}} + m_{\text{Zinkoxid}} \cdot g_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Zinkoxid}} + m_{\text{Manganoxid}} \cdot g_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Manganoxid}} + m_{\text{Titan dioxid}} \cdot g_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Titan dioxid}}$
- 2) $m_{\text{ZnO}} = m_{\text{Eisenoxid}} \cdot g_{\text{ZnO}, \text{Eisenoxid}} + m_{\text{Zinkoxid}} \cdot g_{\text{ZnO}, \text{Zinkoxid}} + m_{\text{Manganoxid}} \cdot g_{\text{ZnO}, \text{Manganoxid}} + m_{\text{Titan dioxid}} \cdot g_{\text{ZnO}, \text{Titan dioxid}}$
- 3) $m_{\text{MnO}} = m_{\text{Eisenoxid}} \cdot g_{\text{MnO}, \text{Eisenoxid}} + m_{\text{Zinkoxid}} \cdot g_{\text{MnO}, \text{Zinkoxid}} + m_{\text{Manganoxid}} \cdot g_{\text{MnO}, \text{Manganoxid}} + m_{\text{Titan dioxid}} \cdot g_{\text{MnO}, \text{Titan dioxid}}$
- 4) $m_{\text{TiO}_2} = m_{\text{Eisenoxid}} \cdot g_{\text{TiO}_2, \text{Eisenoxid}} + m_{\text{Zinkoxid}} \cdot g_{\text{TiO}_2, \text{Zinkoxid}} + m_{\text{Manganoxid}} \cdot g_{\text{TiO}_2, \text{Manganoxid}} + m_{\text{Titan dioxid}} \cdot g_{\text{TiO}_2, \text{Titan dioxid}}$

Das Gleichungssystem vereinfacht sich, da die Rohstoffe meist nicht alle Reinkomponenten enthalten und die entsprechenden Terme zu streichen sind. Nach obigen Gleichungen lassen sich somit die Massenanteile der Rohstoffe bestimmen. Vor der Einwaage wurde noch bei den Rohstoffen die Feuchte bestimmt und berücksichtigt.

3.1.4 Wasser und Dispergierhilfsmittel

Für den Ansatz eines Schlickers ist deionisiertes Wasser Voraussetzung, in Anlehnung an industrielle Aufbereitungen wurde zunächst ein Feststoffgehalt von 50 Masse-% angesteuert. Der Anteil der Kugeln wurde in gleicher Höhe wie die Rohstoffe und das Wasser mit 100 kg festgelegt. Die Einwaagen für die verschiedenen Ansätze gibt **Tabelle 3-6** wieder.

Zur Absenkung der Viskosität im Sinne einer sicheren Dispergierung der Einsatzstoffe und zur Gewährleistung der Pumpfähigkeit ist zudem die Zugabe eines Dispergierhilfsmittels notwendig. Für die Versuche wurde das branchenübliche Produkt Dispex A40 von Allied Colloids gewählt [89].

| Komponente | Testmaterial TM | Leistungsferrit LF | Hochpermeabler Ferrit HPF |
|----------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------------|
| | [kg] | [kg] | [kg] |
| Eisenoxid | 71.932 | 71.932 | 70.523 |
| Zinkoxid | 9.026 | 9.026 | 15.102 |
| Manganoxid | 21.594 | 21.594 | 16.176 |
| Titandioxid | 0.000 | 0.000 | 0.336 |
| Summe Rohstoffe | 102.552 | 102.552 | 102.137 |
| Dispergierhilfsmittel Dispex A40 | 0.513 | 1.028 | 1.021 |
| Deionisiertes Wasser | 100 | 70 | 65 |
| Mahlkugeln | 100 | 100 | 160 |
| Summe ohne Mahlkörper | 203.065 | 173.580 | 168.159 |

Tabelle 3-6: Ansätze zur Mahlung der Rohstoffe für je 100 kg Versatzmenge für hochpermeablen Ferrit und Leistungsferrit bzw. Testmaterial

3.1.5 Durchführung

Die erste Mahlung wurde mit dem Testmaterial durchgeführt, nach der Vorlage von Wasser, Dispergierhilfsmittel und Mahl­kugeln wurden die Rohstoffe mit steigendem Gewichtsanteil beigemischt. Nach einer Gesamtmahldauer von 13 h zeigte der Schlicker thixotropes Verhalten und konnte nur nach zwischenzeitlichen Bewegungen der Mühle abfließen. Ganz offensichtlich hat die viskositätsabsenkende Wirkung des Dispergiermittels über die lange Mahldauer nachgelassen. Die Korngrößenanalyse zeigt einen d_{50} -Wert von 1,34 μm (Tabelle 3-7).

Für den Versatz der Leistungsferrite wurde nach Laborversuchen der Dispergiermittelanteil auf 1 Masse-% erhöht und die Zugabe auf etwa eine Stunde vor Mahlende gelegt. Zudem wurde der Feststoffgehalt auf 60 Masse-% erhöht, um den Feuchtegehalt des Grüngranulates bei der anschließenden Sprühgranulation absenken zu können, die Gesamtmahldauer betrug 14 h 25 min. Eine Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometrie nach 12 h Mahldauer zeigt **Abbildung 3-10**. Der d_{50} -Wert liegt bei 1,11 μm , der d_{90} -Wert bei 5,26 μm . Die Verteilung zeigt deutlich, dass eine Aufmahlung der Eisenoxidagglomerate nicht vollständig gelungen ist. Auch wenn die Mahlung noch 2 h 25 min andauert hat, dürfte keine nennenswerte Verbesserung mehr eingetreten sein.

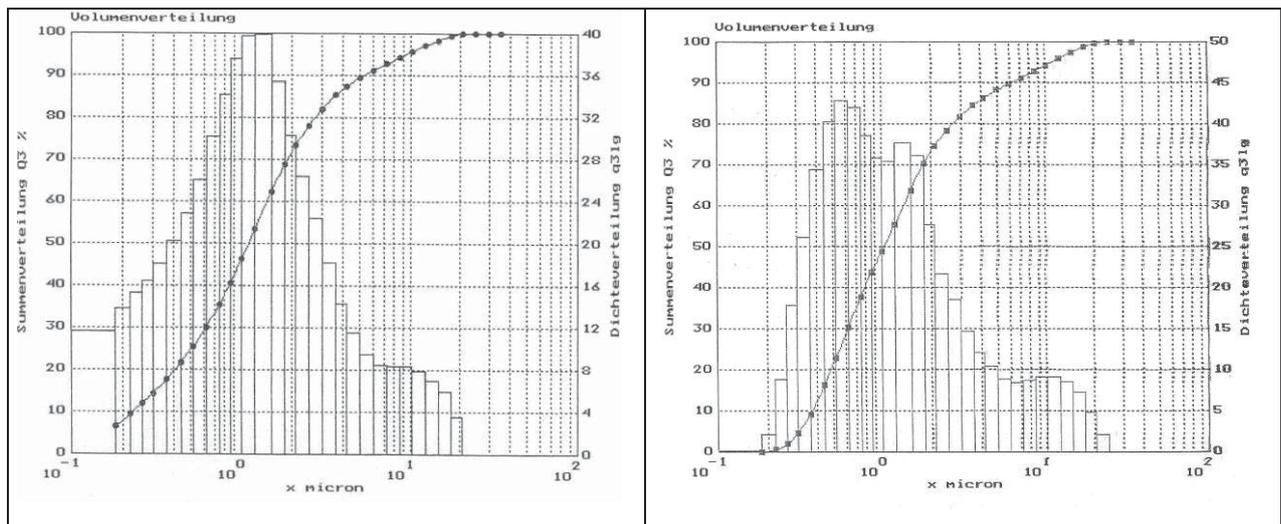


Abbildung 3-10: Links: Korngrößenverteilung des Schlickers Leistungsferrit nach 12 h Mahlung
Rechts: Korngrößenverteilung des Schlickers hochpermeabler Ferrit nach 17 h 25 min Mahlung

Zur Verbesserung der Mahlfeinheit wurde für den hochpermeablen Ferrit der Mahlkörperanteil um 60 kg erhöht und die Mahldauer ausgedehnt. Nach einer Gesamtmahldauer von 17 h 25 min wird die Korngrößenverteilung gemäß **Abbildung 3-10** erzielt. Der d_{50} -Wert liegt bei 1,03 μm , der d_{90} -Wert bei 6,19 μm . **Tabelle 3-7** fasst die Mahlergebnisse hinsichtlich der Korngrößenverteilungen nochmals zusammen.

| Messungen | Gesamt- mahldauer | Korngrößenverteilung nach | d_{10} | d_{50} | d_{90} |
|-----------------------|----------------------|------------------------------|-------------------|----------|----------|
| | [h:min] | [h:min] | [μm] | | |
| Testmaterial | 12:00 | 12:00 | 0,30 | 1,34 | 7,03 |
| Leistungsferrit | 14:25 | 12:00 | 0,23 | 1,11 | 5,26 |
| Hochpermeabler Ferrit | 17:25 | 17:25 | 0,37 | 1,03 | 6,19 |

Tabelle 3-7: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der ersten Mahlung

Ein chemische Analyse von getrocknetem Schlicker gibt Aufschluss über das Niveau an Verunreinigungen nach der ersten Verarbeitungsstufe (**Tabelle 3-8**).

| | Fe_2O_3 | ZnO | MnO | TiO_2 | Cl | SiO_2 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | Cr_2O_3 | NiO | Al_2O_3 |
|-----------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|-------|----------------|-----|-----|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----|-------------------------|
| | [Masse-%] | | | | [ppm] | | | | | | | | |
| Testmaterial | 69,6 | 8,66 | 18,54 | - | 630 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Leistungsferrit | 68,5 | 8,95 | 19,03 | - | 630 | 70 | 23 | <10 | 57 | <10 | 14 | 73 | 19 |
| Hochpermeabler Ferrit | 70,2 | 13,99 | 13,61 | 0,271 | - | 80 | - | - | - | - | - | - | - |

Tabelle 3-8: Zusammenfassung der chem. Parameter der Schlicker der ersten Mahlung

Entsprechend des Eisenoxidanteils von ca. 70-Masse-% in der Mischung wurde der Gehalt an Spurenelementen (dargestellt am Leistungsferrit) wie NiO, CaO und Cl abgesenkt. Bei Na₂O, Al₂O₃ und SiO₂ ist ein Anstieg zu verzeichnen, der auf Staubeintrag zurückschließen lässt. Die Anwesenheit von Cr ausgedrückt als Cr₂O₃ ist auf den Abrieb der Mahlkörper zurückzuführen.

3.2 Sprühgranulation

Das HITK besitzt ein Sprühturm von Bowen Engineering aus den USA mit einem Durchmesser von ca. 1m (**Abbildung 3-11**). Die kleine Bauweise setzt die Verwendung eines Zweistoffdüsensystems (**Abbildung 2-54**) voraus, die Druckluft steht mit einem Druck von 2 bar an. Die Beheizung des Turms erfolgt mit Erdgas, der Luftstrom ist dabei fix vorgegeben. Über die Erdgasmenge wird die Temperatur geregelt. Die Verdampfungsleistung liegt im Bereich von 10 l Wasser pro Stunde.

Als Bindemittel wurde das Produkt Mowiol 4-88 der Fa. Clariant verwendet, dabei handelt es sich um eine Polyvinylalkoholmischung, die bei Raumtemperatur in festem Zustand vorliegt [113]. Das Produkt muss zunächst als 10-%ige Lösung in Wasser unter ständigem Rühren angesetzt werden und wird dann dem Schlicker zugemischt. Die Einsatzmenge wurde mit 0,5 Masse-% bezogen auf den Feststoff gewählt.



Abbildung 3-11: Sprühturmanlage des HITK

Zum Einstellen der Betriebsbedingungen wurden 15 kg Schlicker des Testmaterials verwendet. Einen Überblick über die Betriebsbedingungen gibt **Tabelle 3-9**. Der bei der Sprühgranulation im Zyklon anfallende Staubanteil wurde verworfen, die als Turmrückstand bezeichneten Anbackungen im Turm wurden durch ein Sieb mit der Maschenweite 1 mm gerieben. Das Material wurde mit dem Sprühgranulat für das Vorsintern vermengt. Bei Verwendung des Sprühgranulates alleine würde das Ausbringen unter 50 Masse-% betragen. Die Anbackungen im Sprühturm entstehen bei zu hoher Feuchtigkeit im Gut, sie lassen sich durch Klopfen an die Sprühturmwand bzw. an den konischen Auslaufteil ablösen und zerfallen in der Regel wieder.

Eine große Neigung zur Bildung von Anbackungen musste beim Testmaterial infolge des geringeren Feststoffgehaltes, der wiederum zu einer erhöhten Restfeuchte im Granulat führte, festgestellt werden.

Die Erhöhung des Feststoffanteils des Schlickers bei der ersten Mahlung führte neben einer Erhöhung der Schlickerdichte zu einer Absenkung des Feuchtegehaltes im Granulat. Daneben wurde danach getrachtet die Gaseintrittstemperatur so hoch wie möglich zu halten. Die Unterschreitung eines Feuchtegehaltes von 1 Masse-% ist beim hochpermeablen Ferrit gelungen.

| Parameter | Einheit | Testmaterial | Leistungsferrit | Hochpermeabler Ferrit |
|-----------------------------|-----------|--------------|-----------------|-----------------------|
| Gaseintrittstemperatur | [°C] | 290 | 280 - 300 | 280 – 300 |
| Gasaustrittstemperatur | [°C] | 140 - 150 | 128 – 140 | 135 –145 |
| Luftdruck an Düse | [bar] | 2 | 2 | 2 |
| Förderung | [ml/min] | 245 | 245 | 245 |
| Verdampfungsleistung | [l/h] | ~10 | ~10 | 9,98 |
| Schlickermenge Feststoff | [kg] | 99,3 | 99,3 | 99,4 |
| Schlickerdichte | [kg/l] | 1,65 | 1,83 | 1,86 |
| Feststoffgehalt | [Masse-%] | 48,60 | 57,00 | 57,80 |
| Granulatmenge | [kg] | n.b. | 57,2 | 49,1 |
| Ausbringen Granulat | [Masse-%] | n.b. | 56,2 | 49,2 |
| Restfeuchte | [Masse-%] | 3,85 | 1,7 | 0,5 |
| Schüttdichte | [kg/l] | n.b. | 0,96 | 1,02 |
| Staubanteil - Zyklon | [kg] | 2,5 | 6,45 | 1,4 |
| Turmrückstand Feststoff | [kg] | n.b. | 29,5 | 45,1 |
| Granulat und Turmrückstand | [kg] | n.b. | 94,2 | 86,7 |

Tabelle 3-9: Betriebsparameter der Sprühgranulation bei der Herstellung von Grüngranulat

Beim hochpermeablen Ferrit wurde die Verdampfungsleistung mit 9,98 l/h ermittelt, die Sprühdauer betrug nach 175 min Vorwärmzeit 445 min. Der Erdgasverbrauch lag bei 20,4 m³ (0° C, 1,013 bar), der spezifische Erdgasbedarf inklusive Aufheizen beträgt also 0,21 m³/kg Feststoff im Schlicker.

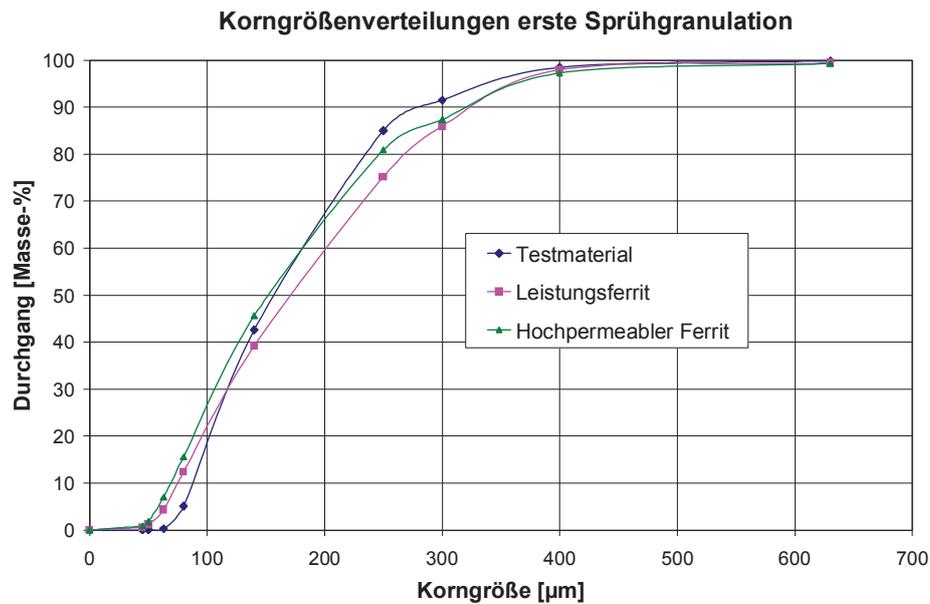


Abbildung 3-12: Korngrößenverteilungen der Sprühgranulate aus der ersten Sprühgranulation

Abbildung 3-12 zeigt die anhand von Siebanalysen ermittelten Durchgangskurven der Korngrößenverteilungen. Die d_{50} -Werte der Granulate liegen im Bereich von 150-170 µm und somit in einer branchenüblichen Größenordnung, die d_{90} -Werte für den Leistungsferrit als auch den hochpermeablen Ferrit liegen in einer Größenordnung von 320 µm. In **Abbildung 3-13** sind die Sprühgranulate des Leistungsferrits und des hochpermeablen Ferrits ersichtlich, die größeren Partikel weisen teilweise in sich eingezogene Oberflächen auf. Diese Dellen werden wiederum von feinen Partikeln gefüllt. Das Leistungsferritgranulat weist sichtlich einen höheren Feinanteil auf.

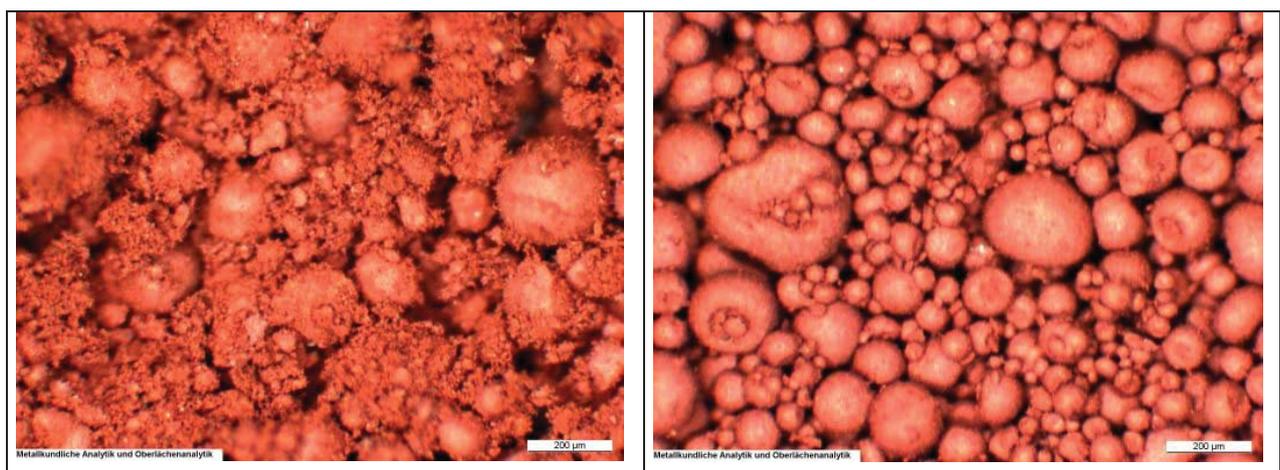


Abbildung 3-13: Mikroskopische Aufnahmen der Sprühgranulate; Leistungsferrit (links) und hochpermeabler Ferrit (rechts)

3.3 Vorsintern im Drehrohrofen

Bei der konventionellen Herstellung von MnZn-Ferriten gilt der Drehrohrofen als Stand der Technik für den Vorsinterprozess. Das HITK verfügt über ein indirekt mit Strom beheiztes Aggregat in einem halbertechnischen Maßstab (**Abbildung 3-14**).

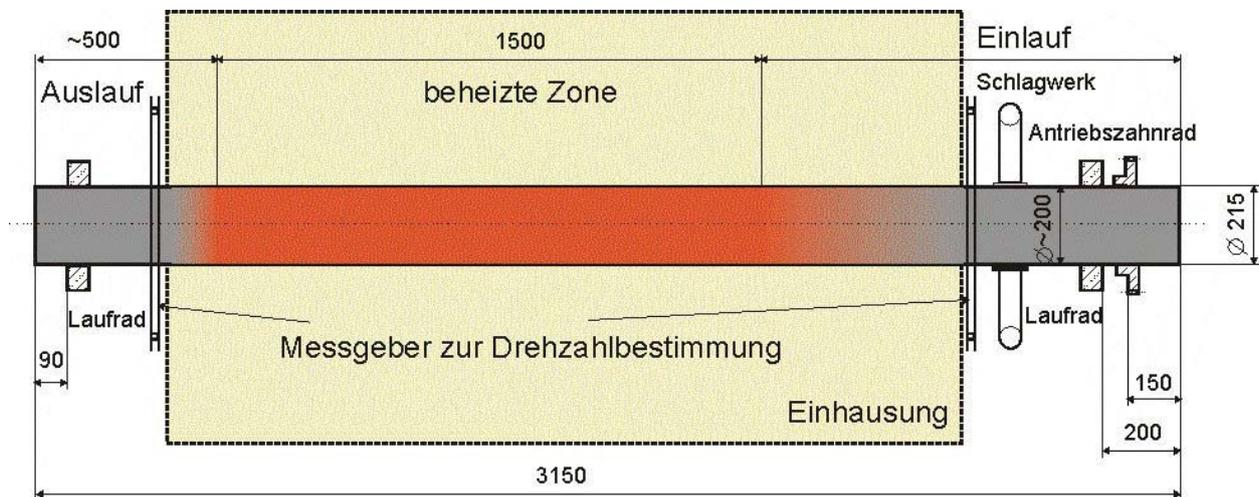


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Drehrohrofens HITK

Das Drehrohr weist eine Gesamtlänge von 3150 mm bei einem Außendurchmesser von 215 mm auf und besteht aus hitzebeständigem Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4841 nach EN 10027-2 und enthält gemäß dem Abnahmeprüfzeugnis 24,38 %Cr, 19,66 % Ni, 1,96 % Si und 1,79 % Mn.

Die Länge der beheizten Zone beträgt 1500 mm. Beheizt wird über 36 Heizstäbe, die je zur Hälfte auf der Unter- bzw. Oberseite des Drehrohrs angeordnet sind. Die beheizte Zone selbst ist in drei Heizzonen unterteilt, deren Temperatur separat eingestellt werden kann. Die elektrische Anschlussleistung beträgt 30 kW.

Die Auslauflänge weist eine Länge von etwa 500 mm auf, die Einlauflänge beträgt somit 1150 mm. Das Drehrohr wird über ein Zahnrad angetrieben, die Drehzahl ist variierbar. Zur Abstützung dienen zwei Laufrollen an den Rohrenden. Zum Ablösen von Anbackungen steht ein Schlagwerk zur Verfügung, dabei handelt es sich um eine geschlossene Rohrkonstruktion, in welcher Kugeln mit jeder Umdrehung auf den Drehrohrmantel schlagen.

Die Aufgabe (**Abbildung 3-15**) des Grüngranulates erfolgt aus einem Bunker über eine Schwingrinne und einen Trichter in den Drehrohreinlauf.

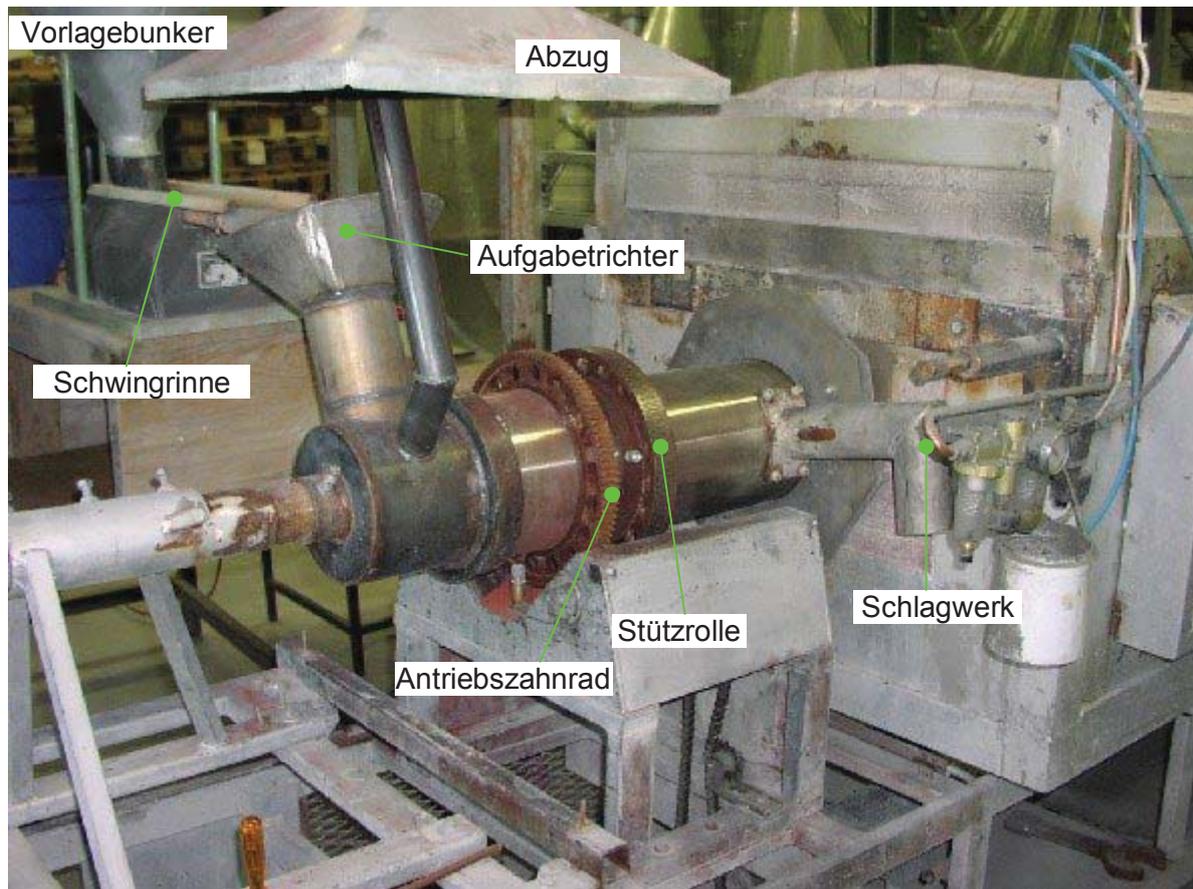


Abbildung 3-15: Aufgabesystem am Drehrohr des HITK

Betriebsparameter

Als Vorsintertemperatur wurden 980 °C gewählt, die Verweilzeit in einer möglichst konstanten Temperaturzone von 980 °C sollte zumindest 15 min betragen.

Zur Einstellung der entsprechenden Heizleistung und zur Erstellung eines Verweilzeitprofils wurden Messungen mit einem Thermoelement im Inneren des Drehrohrs sowohl ohne als auch mit Testmaterial vorgenommen (**Abbildung 3-17**). Die Messungen ohne Material dienen zur Erstellung des Temperaturprofils über die gesamte Rohrlänge, da der Einlaufteil noch nicht am Ofen befestigt war. Bei Materialaufgabe ist das Drehrohr nur mehr für Messungen von der Auslaufseite her zugänglich.

Man erkennt, dass durch die Materialaufgabe sich das Temperaturprofil etwas zur Auslaufseite hin verschiebt. Diese Verschiebung ist selbstverständlich auch für den Einlaufteil zu erwarten.

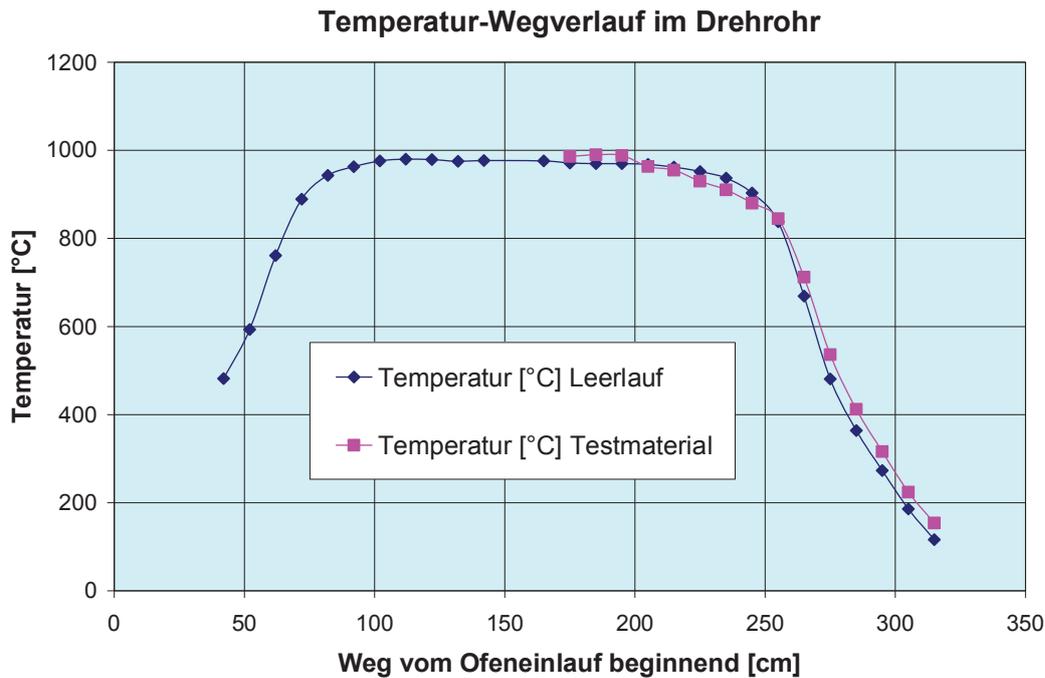


Abbildung 3-16: Temperatur-Wegverlauf anhand von Messungen im Drehrohrfurn bei Leerlauf und mit Testmaterial

Die Verweilzeit im Drehrohrfurn kann über die Neigung und die Drehzahl beeinflusst werden. Hierbei wurde auf Erfahrungswerte zurückgegriffen. Der Massenstrom der Aufgabe wurde mit 5 kg/h über die Schwingrinne für das Testmaterial fixiert.

| Versuch | Rohrneigung [°] | Rohrdrehzahl [U/min] | Durchlaufzeit [min] | Material | Mittlere Verweilzeit [min] | Materialgeschw. [cm/min] |
|--------------|--------------------|-------------------------|------------------------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|
| Vorversuch | 2.10 | 1 | 44 - 53 | Schrauben | 48 | 6.56 |
| Vorversuch | 2.10 | 1 | 28.5 - 70 | Granulat | 49.3 | 6.39 |
| Testmaterial | 2.10 | 1 | ~50 | Granulat | 50 | 6.30 |

Tabelle 3-10: Versuche zur Bestimmung der Gesamterweilzeit

Abbildung 3-17 zeigt den aus der mittleren Materialgeschwindigkeit abgeleiteten Temperatur-Zeitverlauf. Man erkennt, dass für einen Zeitraum von 20 min eine annähernd konstante Temperatur zu erwarten ist. Die Abkühlung von 900 °C auf 160 °C passiert binnen 12 min.

Temperatur-Zeitverlauf im Drehrohr

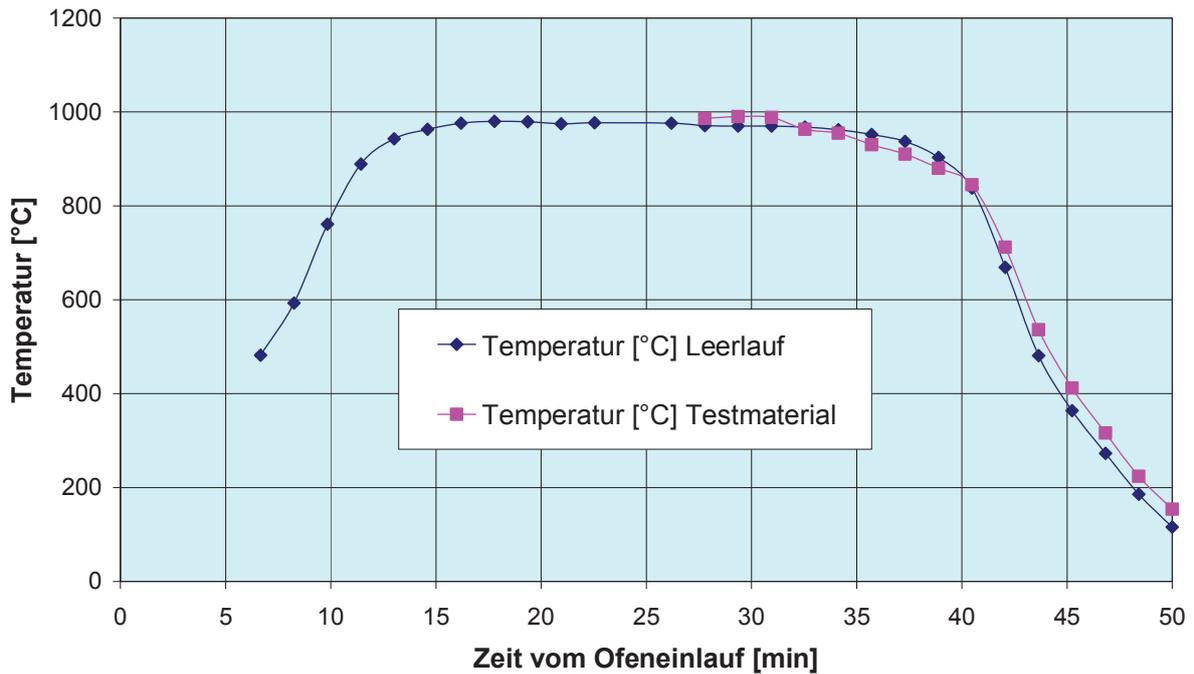


Abbildung 3-17: Abgeschätzter Temperatur-Zeitverlauf im Drehrohr berechnet anhand von Temperaturmessungen mit und ohne Testmaterial für eine konstante Transportgeschwindigkeit von 6,3 cm/min

Abbildung 3-18 zeigt einen Einblick in das Drehrohr während des Vorsinterns des Testmaterials. Das Material haftet in der heißen Zone besser an der Rohrwand als in der Abkühlzone, in der beheizten Zone ist etwa ein Viertel des Umfangs mit Granulaten beaufschlagt. Anbackungen werden durch das Klopfwerk abgelöst.

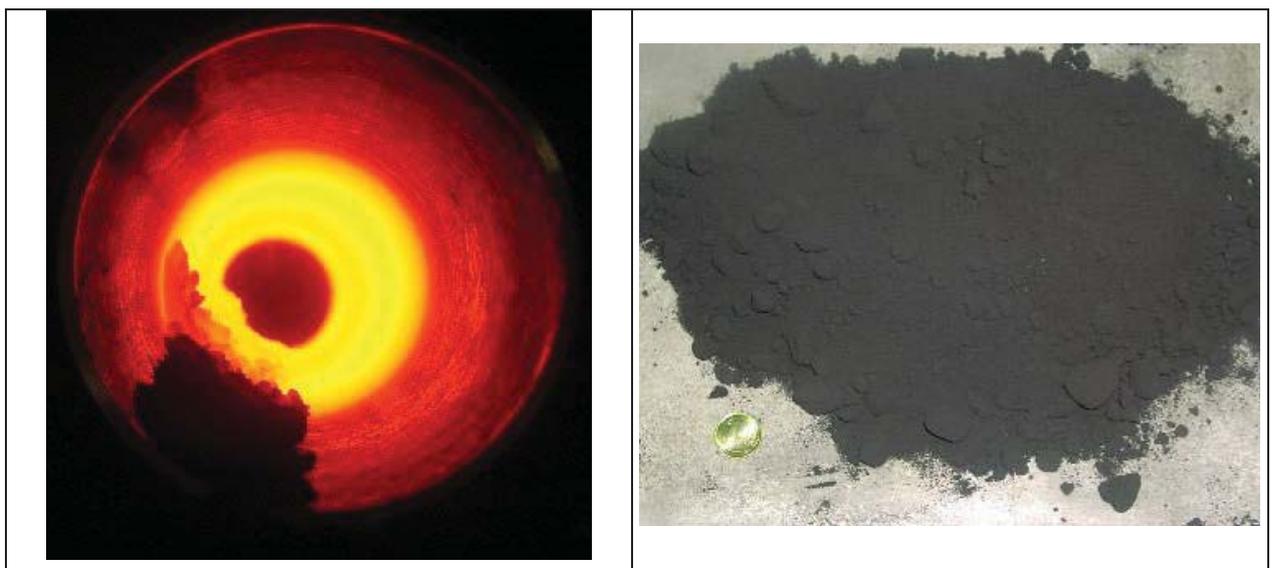


Abbildung 3-18: Links: Blick in den Drehrohfen während des Vorsinterns im Drehrohr, Rechts: Vorsinterprodukt Testmaterial

Das aus dem Drehrohrföfen geförderte Material weist eine durchgängige und homogene anthrazitfarbene Färbung (**Abbildung 3-18**, **Abbildung 3-19**) auf. Die in **Abbildung 3-18** ersichtlichen Klumpen erweisen sich als instabil und zerfallen bei geringster Erschütterung.

In Analogie zur den Versuchen mit dem Testmaterial wurden die Ansätze für den Leistungsferrit als auch den hochpermeablen Ferrit vorgesintert. Die im Zuge der Sprühgranulation erzielte Kugelstruktur (**Abbildung 3-19**) bleibt während des Vorsinterns erhalten.

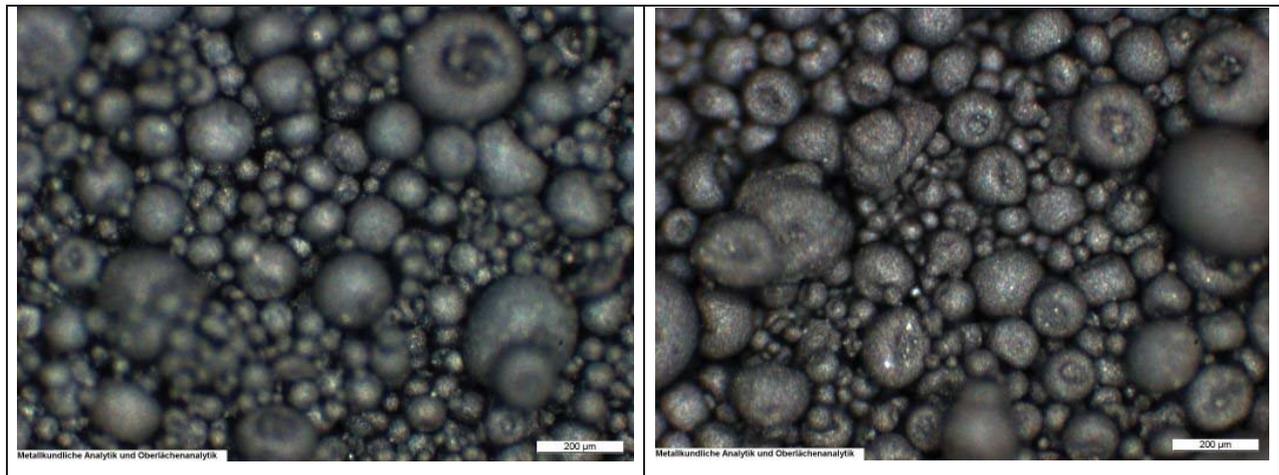


Abbildung 3-19: Mikroskopische Aufnahmen der Vorsintermaterialien, Leistungsferrit (links) und hochpermeabler Ferrit (rechts)

Eine Analyse hinsichtlich chemischer und physikalischer Parameter der Vorsinterprodukte zeigt **Tabelle 3-11**. Rechnet man aus der chemischen Analyse auf die Molverhältnisse der Hauptkomponenten Fe_2O_3 , MnO , ZnO und TiO_2 zurück wird ersichtlich, dass sich im Zuge des Vorsinterprozesses das Zink- und Manganniveau etwas abgesenkt haben. Eine Korrektur im Zuge der zweiten Mahlung ist daher erforderlich. Der Chlorgehalt liegt bei 140 bzw. 150 ppm, d.h. das durch das Eisenoxid in die Mischung eingebrachte Chlor wurde größtenteils ausgetrieben.

| Produkt | Fe_2O_3 | ZnO | MnO | TiO_2 | Cl | CaO | SiO_2 | NiO | Schütt-gew. | Spez. Oberfl. | Sättigungs-polarisation J_s | Ferritbildungs-grad X |
|-----------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|-------|-------|----------------|------|----------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | [Masse-%] | | | | | [ppm] | | | [g/cm ³] | [m ² /g] | [mT] | [%] |
| Testmaterial | 70,70 | 8,50 | 19,34 | n.b. | n.b. | 60 | 90 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | |
| Leistungsferrit | 70,27 | 8,78 | 19,65 | n.b. | 0.014 | 30 | 70 | 90 | 1.13 | 1.25 | 48 | 8,7 |
| hochp. Ferrit | 69,34 | 14,33 | 14,76 | 0,328 | 0.015 | 80 | 80 | 90 | 1.16 | 1.24 | 14 | 2,9 |

Tabelle 3-11: Charakterisierung der Vorsinterprodukte aus dem Drehrohr

Zur Bestimmung der Sättigungspolarisation werden beim HITK Tabletten gepresst, mittels eines Permagraphen werden komplette Aufzeichnungen von Hystereseschleifen vorgenommen, aus denen die Polarisation J abgelesen werden kann. Die maximal angelegte Feldstärke beträgt 300 kA/m.

Alternativ können auch magnetische Waagen zur Bestimmung der Polarisierung herangezogen werden [7, 90]. Da voestalpine Stahl über keine der genannten Einrichtungen verfügt, wurde ein im Hause befindliches Gerät zur Restaustenitbestimmung nach der Joch-Isthmus-Methode in Stählen weiterentwickelt, wobei mit einer Feldstärke von 1273 kA/m gearbeitet wird. Eine Beschreibung des Messprinzips und der vorgenommenen Adaptierungen ist in **Anhang A, Abschnitt A-1** wiedergegeben.

Die Sättigungspolarisation besitzt den Charakter einer intrinsischen Größe. Wie in **Abschnitt 2.1.5.3** ausgeführt, kann die Sättigung eigentlich nur in Einkristallen erreicht werden. Im polykristallinen Gefüge kann jedoch der Sättigungszustand durch Blochwandstrukturen behindert werden. Durch eine Steigerung der angelegten Feldstärke auf ein hohes Niveau kann für eine technische Betrachtung das Erreichen der Sättigung als hinreichend angenommen werden. Die mit den angeführten Methoden bestimmten Polarisierungen bei Feldstärken von 300 kA/m bzw. 1273 kA/m werden daher im Rahmen dieser Arbeit als Sättigungspolarisationen J_S bezeichnet.

Um einen Hinweis auf die Größe des Spinellgehaltes zu bekommen, werden in der Ferritindustrie die gemessenen Werte der Sättigungspolarisation der Vorsinterprodukte in Relation zu Werten von Finalprodukten gesetzt.

$$x = \frac{J_{S, \text{Vor sinter}}}{J_{S, \text{Ferrit}}} \quad \text{bzw.} \quad X = \frac{J_{S, \text{Vor sinter}}}{J_{S, \text{Ferrit}}} \cdot 100\% \quad (3-3)$$

| | | | |
|---------------------------|-------|--|----------|
| $J_{S, \text{Vorsinter}}$ | | Sättigungspolarisation des Vorsintermaterials | [Vs/m] |
| $J_{S, \text{Ferrit}}$ | | Sättigungspolarisation von gesinterten Ferritkernen | [Vs/m] |
| x, X | | „Spinellgehalt“ des Vorsintermaterials, Ferritbildungsgrad | [1], [%] |

Diese Relation wird dann oft als Spinellgehalt oder Ferritbildungsgrad bezeichnet. Wie in **Abschnitt 2.3.4** dargelegt, führen die Reaktionsmechanismen zur Bildung von Mangan-Zink-Mischferriten zunächst über die Bildung von Zink-Eisenpinellen ($ZnFe_2O_4$), bevor Mangan in das Spinellgitter eingebaut wird. Erst mit dem Einbau des Mangans kann aber mit resultierenden magnetischen Momenten und ferrimagnetischem Verhalten gerechnet werden, d.h. ein anwesender Zink-Eisenpinell bleibt bei der Bestimmung der Sättigungspolarisation unberücksichtigt. Daher wird bei Messungen der Sättigungspolarisation nur der magnetisierbare Anteil des Spinells berücksichtigt und die Bezeichnung „Spinellgehalt“ ist nicht korrekt. Die nach Gleichung (3-3) errechnete Relation repräsentiert vielmehr einen Anteil an magnetisch wirksamer Phase.

Zur Bestimmung der Sättigungspolarisation bei gewählter chemischer Zusammensetzung, wurden Proben sowohl des Leistungsferrits als auch des hochpermeablen Ferrits bei 1320 °C über 2 h in einem Muffelofen gesintert und sodann in Wasser abgeschreckt, um einen Zerfall des Ferrits bei der Abkühlung hintan zu halten. Die bestimmten Sättigungspolarisationen liegen bei $J_s = 549$ mT für den Leistungsferrit und 475 mT für den hochpermeablen Ferrit. Die zu diesen Werten in Relation gestellten Messergebnisse bei den Vorsintermaterialien geben einen Hinweis auf den „Spinellgehalt“ X und sind für die Vorsinterprodukte in **Tabelle 3-11** eingetragen. Für den Vorsinter des Leistungsferrits liegt der Ferritbildungsgrad mit 8,9 % höher als für den hochpermeablen Ferrit mit 2,9 %. Dies ist auf den erhöhten Mangangehalt des Leistungsferrits zurückzuführen.

3.4 Mahlung der Vorsinterprodukte

Die Mahlung des Vorsinterproduktes stellt die letzte Möglichkeit dar, die chemische Zusammensetzung des finalen Ferritmaterials zu beeinflussen, in dem entsprechend der Analyse des Vorsintermaterials eine Korrektur der Hauptkomponenten (so notwendig) erfolgt. Neben der Homogenisierung und Zerkleinerung werden im Zuge der Mahlung die Additive eingebracht. Nachdem an die 100 kg Vorsintermaterial je Ferrittyp zur Verfügung standen, wurde eine Variation der Additive in ihren Konzentrationen vorgenommen. Entsprechend den Ausführungen im Literaturteil, **Abschnitt 2.2.6.3** wurden für den Leistungsferrit das Additivsystem CaO und SiO₂ zur Korngrenzenisolation und für den hochpermeablen Ferrit Bi₂O₃ zur Anregung des Kornwachstums gewählt. Nachstehende Bezeichnungen charakterisieren den Typ und die Dotierungen der Ferrite.

| Leistungsferrite | | | Hochpermeable Ferrite | |
|------------------|-------------------------------|---|-----------------------|---|
| Bezeichnung | Angestrebte CaO-Konzentration | Angestrebte SiO ₂ -Konzentration | Bezeichnung | Angestrebte Bi ₂ O ₃ -Konzentration |
| | [ppm] | [ppm] | | [ppm] |
| LF A | 250 | 120 | HPF A | 100 |
| LF B | 275 | 120 | HPF B | 200 |
| LF C | 300 | 120 | HPF C | 300 |

Tabelle 3-12: Gewählte Bezeichnungen für die Ferrite durch die Variation der Additive

Als Zielgröße für die Mahlfeinheit wurden zunächst d_{50} -Werte von 0,7 bis 0,8 μm (vgl. **Abschnitt 2.3.2**) und den d_{90} -Wert in der Größenordnung von 1 μm vorgesehen.

Mahlversuche und Adaptierungen

Im Gegensatz zur Mahlung der Rohstoffe wurde nicht die Trommelmühle (für große Chargen bis zu 100 kg Feststoff) sondern zunächst ein 10 kg-Attritor (maximal 10 kg Feststoff) herangezogen.

Als Mahlkörper kamen die gleichen Kugeln wie bei der ersten Mahlung zum Einsatz. Das Verhältnis Mahlkörper:Feststoff:Wasser wurde zunächst mit 10:1:1 gewählt. Nach einer Mahldauer von 12 h erreicht der d_{50} -Wert die Zielanforderung von 0,7 bis 0,8 μm . Durch die eingesetzten Mahlkörper wird jedoch das Chrom bzw. Siliziumniveau auf über 650 ppm (gerechnet als Cr_2O_3) bzw. 400 ppm (gerechnet als SiO_2 , ohne Zugabe als Additiv) angehoben. Zudem wird durch eingetragenes Eisen der Fe_2O_3 -Anteil um einen Prozentpunkt erhöht und somit die Grundzusammensetzung massiv beeinflusst. Aus diesem Grund wurden die Mahlkörper durch yttriumstabilisierte ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 5mm ersetzt und ein kleinerer 1 kg Attritor eingesetzt. Das Verhältnis Mahlkörper:Feststoff:Wasser wurde mit 15:1:1 festgesetzt. Durch den gesteigerten Anteil an Mahlkörpern konnten die gewünschten Mahlfeinheiten binnen 8 h erreicht werden.

Der Abrieb an ZrO_2 ändert die Grundzusammensetzung nicht und sorgt (vgl. **Abschnitt 2.2.8.3**) im Sinterprozess für eine Minderung des Kornwachstums. Durch den Ersatz der Cr- und Si-legierten Stahlkugeln konnte das Cr und Si-Niveau im Schlicker zwar entscheidend, aber nicht ausreichend verbessert werden ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 380$ ppm und $\text{SiO}_2 \sim 160$ ppm). Zur Eliminierung des Wandabriebs und des Abriebs vom Rührwerk wurden Wand und Rührwerk mit Polyurethan beschichtet (**Abbildung 3-20**).



Abbildung 3-20: Polyurethanbeschichtetes Rührwerk bzw. Attritor mit PU-Beschichtung und ZrO_2 Kugeln gefüllt

Der Mahlbehälter weist nunmehr einen Durchmesser von 158 mm und eine Höhe von 193 mm auf. Die Anschlussleistung bei einem Nennstrom von 1,2 A (380 V) des Attritors liegt bei 0,4 kW. Die Drehzahl des Rührwerkes lässt sich stufenlos einstellen. Mit der Modifizierung des Attritors, seines Rührwerkes und der Mahlkörper und den Ergebnissen aus Versuchsmahlungen wurden zunächst folgende Einstellungen für alle Werkstoffe determiniert.

1. Aufgabe von 9 kg Mahlkugeln mit $d=5$ mm
2. Zugabe 0,5 kg deionisiertes Wasser
3. Inbetriebnahme bei 100 U/min
4. Aufgabe 1,5 kg Vorsintermaterial
5. Zudosierung Additive und Korrekturmaterial als Suspension
6. Zugabe 0,5 kg Wasser, also insgesamt 1 kg Wasser
7. Einstellung einer Drehzahl von 230 U/min
8. Laufzeit 8 h

Die Korrekturrechnung für die Hauptkomponenten Fe_2O_3 , MnO und ZnO wurde anhand der Analyseergebnisse der Vorsintermaterialien (**Tabelle 3-11**) durchgeführt, die Ergebnisse sind in **Anhang A, Tabelle A-1** dargestellt. Die Zuwaagen an Additiven sind in den **Tabellen A-2** und **A-3** aufgelistet. SiO_2 wurde als amorphe Kieselsäure zugesetzt, CaO als $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Um eine ausreichende Feststoffmenge für die Sprühgranulation (~ 3 kg) zur Verfügung zu haben, wurden jeweils zwei Ansätze gemahlen.

Exemplarisch ist die Korngrößenverteilung der Mahlung der Charge LF A, Teil1 in **Abbildung 3-21** dargestellt.

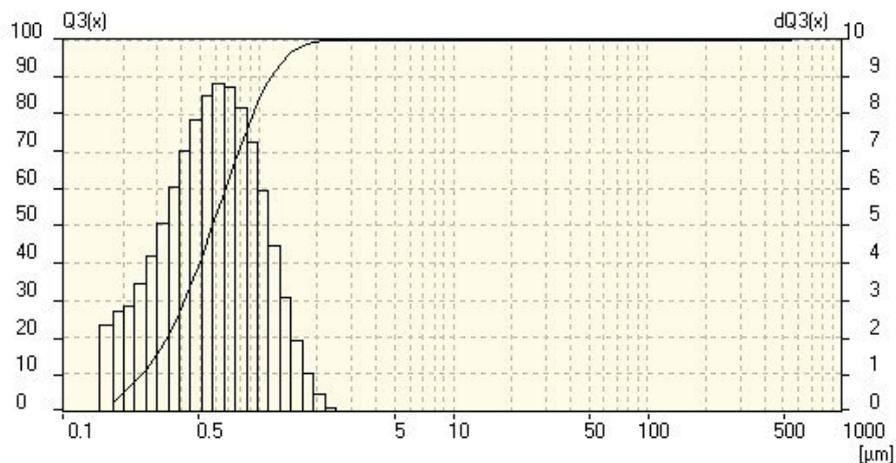


Abbildung 3-21: Korngrößenverteilung des Schlickers LF A, erster Ansatz nach 8 h Mahlung

Sowohl bei den Leistungsferriten als auch den hochpermeablen Ferriten wurden dabei d_{50} -Werte von ca. $0,6 \mu\text{m}$ und d_{90} -Werte von $1,2 \mu\text{m}$ erzielt. Die einzelnen Mahlungen gelten hinsichtlich der erzielten Korngrößenverteilung als reproduzierbar.

Tabelle 3-13 gibt die chemischen Analysen der Mahlschlicker wieder. Durch den Einsatz der polyurethanbeschichteten Oberflächen konnte der Eintrag an Chrom und Silizium eingedämmt werden. Die ZrO_2 -Konzentration aus dem Kugelabrieb liegt bei etwa 0,1 Masse-% bezogen auf den Feststoff. Für die Leistungsferrite werden die Additiveinstellungen mit der chemischen Analytik wieder gefunden, bei Bi_2O_3 wurden etwas geringere Anteile nachgewiesen.

| Produkt | Mahlung | Fe_2O_3 | ZnO | MnO | TiO_2 | Bi_2O_3 | CaO | SiO_2 | Cr_2O_3 | NiO | ZrO_2 | Feuchte |
|-------------------------------|---------|-----------|-------|-------|---------|-----------|------|---------|-----------|-----------|---------|---------|
| | | [Masse-%] | | | | [ppm] | | | | [Masse-%] | | |
| Leistungsferrite | | | | | | | | | | | | |
| LF A | Teil 1 | 68.69 | 8.80 | 19.95 | n.b. | n.b. | 260 | 100 | 70 | 80 | 0.119 | 45.41 |
| | Teil 2 | 68.80 | 8.61 | 19.96 | n.b. | n.b. | 260 | 110 | n.b. | n.b. | n.b. | 45.85 |
| LF B | Teil 1 | 68.68 | 8.74 | 20.20 | n.b. | n.b. | 280 | 110 | n.b. | 80 | n.b. | 45.33 |
| | Teil 2 | 68.45 | 8.67 | 20.03 | n.b. | n.b. | 290 | 110 | n.b. | n.b. | n.b. | 45.36 |
| LF C | Teil 1 | 68.52 | 8.72 | 20.09 | n.b. | n.b. | 300 | 110 | n.b. | 80 | n.b. | 40.99 |
| | Teil 2 | 68.32 | 8.42 | 19.79 | n.b. | n.b. | 310 | 130 | n.b. | n.b. | n.b. | 40.48 |
| Hochpermeabler Ferrite | | | | | | | | | | | | |
| HPF A | Teil 1 | 69.94 | 14.30 | 14.49 | 0.335 | 81 | 30 | 110 | 70 | 90 | n.b. | 67.76 |
| | Teil 2 | 69.53 | 14.57 | 14.14 | 0.336 | 75 | n.b. | 70 | n.b. | n.b. | n.b. | 46.24 |
| HPF B | Teil 1 | 69.07 | 14.30 | 14.69 | 0.333 | 173 | 30 | 70 | 100 | 110 | 0.099 | 48.03 |
| | Teil 2 | 68.83 | 14.22 | 14.42 | 0.335 | 175 | n.b. | 90 | n.b. | n.b. | n.b. | 47.50 |
| HPF C | Teil 1 | 68.85 | 14.35 | 14.65 | 0.340 | 269 | 30 | 70 | 110 | 110 | 0.103 | 47.64 |
| | Teil 2 | 68.65 | 14.32 | 14.69 | 0.330 | 284 | n.b. | 70 | n.b. | n.b. | n.b. | 61.53 |

Tabelle 3-13: Analysergebnisse der Schlicker aus der zweiten Mahlung

3.5 Herstellen von „ready-to-press“ Granulaten

3.5.1 Verschlickerung

Zur Herstellung des pressfähigen Granulates wurde wiederum der Sprühturm des HITK herangezogen. Im Zuge des Entleerens des Attritors wird zusätzlich Wasser eingesetzt. Da durch den auf diese Weise verringerten Feststoffgehalt eine zu hohe Restfeuchte im Sprühgranulat zu erwarten ist, muss der gemahlene Schlicker zuerst eingetrocknet werden. Nach dem Trocknen wird ein definierter Feststoffgehalt von 60 Masse-% eingestellt.

Zur diesem Zweck wurde der eingetrocknete Schlicker über 2 h in einer Trommel auf einem Rollenbock aufgemischt, dabei wurden die Teilchargen zweier Mahlungen vereint. Zur Homogenisierung wurden der Trommel 3 kg ZrO_2 -Kugeln (12,7 mm) zugesetzt.



Abbildung 3-22: Trommel zum Herstellen eines homogenen Schlickers mit definiertem Wassergehalt für die Sprühgranulation

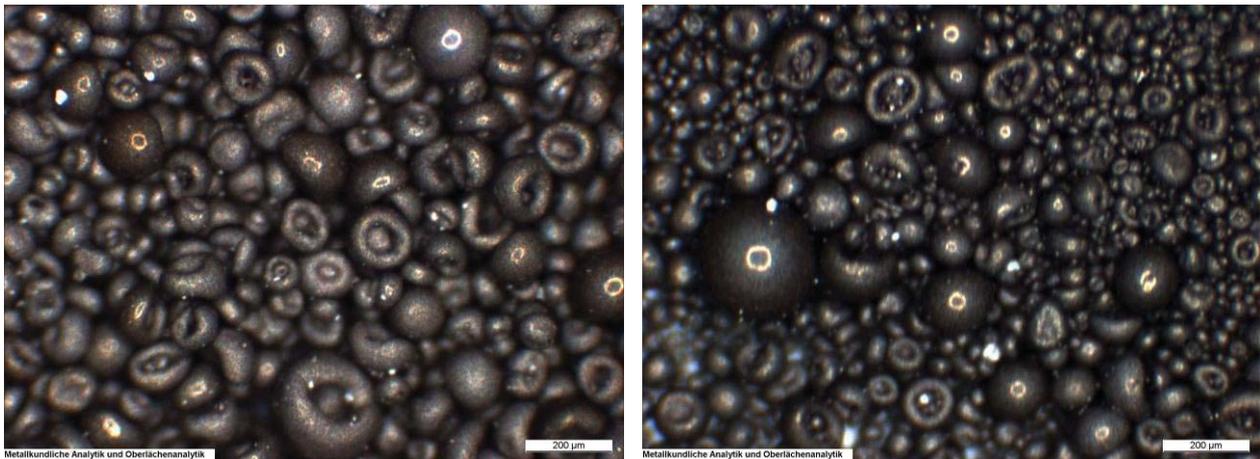
Zur Absenkung der Viskosität wurde das Dispergierhilfsmittel DISPEX A40, 0,5 Masse-% bezogen auf den Feststoff, eingesetzt. Als Bindemittel für die folgende Sprühgranulation wurde in Analogie zur ersten Sprühgranulation das Produkt Mowiol 4-88 mit ca. 1 Masse-% bezogen auf den Feststoff beigemischt, die Zugabe erfolgte als Lösung mit 10 Masse-% Bindemittel.

3.5.2 Sprühgranulation

Der Sprühturm wurde über ein Zeitraum von etwa 50 min aufgeheizt und zunächst mit Wasser betrieben, bevor der jeweilige Schlicker versprüht wurde. Die für jede Charge relevanten Betriebsparameter sind in **Anhang A, Tabelle A-4** aufgelistet. Korngrößenverteilungen wurden mittels Lasergranulometrie unter Verwendung eines Trockendispergiersystems bestimmt, daraus abgeleitete d_{10} , d_{50} und d_{90} -Werte zeigt **Tabelle 3-14**. Gegenüber der ersten Sprühgranulation zeigen diese Granulate ein wesentlich feineres Kornband. Die Restfeuchte der Produkte liegt signifikant unter 1 Masse-%, somit konnte die Zielanforderung aus der Literatur [11] (vgl. **Abschnitt 2.3.5**) erfüllt werden.

| Versatz | Schüttdichte [g/cm ³] | Restfeuchte [Masse-%] | d_{10} | d_{50} | d_{90} | Spezifische Oberfläche [m ² /g] |
|---------|--------------------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|---|
| | | | [μm] | | | |
| LF A | 1.31 | 0.15 | 18 | 80 | 160 | 4,76 |
| LF B | 1.31 | 0.16 | 16 | 64 | 126 | n.b. |
| LF C | 1.36 | 0.17 | 17 | 70 | 134 | n.b. |
| HPF A | 1.41 | 0.16 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| HPF B | 1.37 | 0.30 | n.b. | n.b. | n.b. | 4,27 |
| HPF C | 1.24 | 0.10 | 15 | 51 | 109 | n.b. |

Tabelle 3-14: Charakterisierung der Sprühgranulate



Sprühgranulat hochpermeabler Ferrit HPF A

Sprühgranulat Leistungsferrit LF B

Abbildung 3-23: Mikroskopische Darstellung der Sprühgranulate HPF A und LF B

Abbildung 3-23 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von Sprühgranulaten, die Granulate zeigen eine in sich eingezogene Kugelstruktur (Apfelstruktur), Staubpartikel im Sinne zerbrochener Körper sind nicht auszumachen.

Zur Verminderung der Gleitreibung im Pulver und zwischen den Partikeln und der Pressform bzw. Stempel wurde Zink-Stearat den Granulaten untergemischt. Das Einmischen erfolgte in einer Plastiktrommel über 4 h auf einem Rollenbock, die Menge betrug 0,2 Masse-% bezogen auf das Sprühgranulat. Mit diesem abschließenden Arbeitsschritt steht ein „ready-to-press“-Pulver zur Verfügung.

3.6 Pressen der Ringkerne

Das im Zuge der Aufbereitung hergestellte Pulver wurde nunmehr zu Ringkernen verarbeitet. Anhand von Ringkernen lassen sich die magnetischen Eigenschaften bedingt durch die geschlossenen Feldlinien eines erzeugten Magnetfeldes zur Charakterisierung der Materialqualität am besten bestimmen.

Ziel ist eine Gründichte von etwa 3 g/cm^3 , ohne dass Risse auftreten. Für das Herstellen der Kerne wurde eine mechanische Presse des HITK verwendet. Die sich einstellende Presskraft und der daraus resultierende Pressdruck werden über die Hublänge des Oberstempels bestimmt.

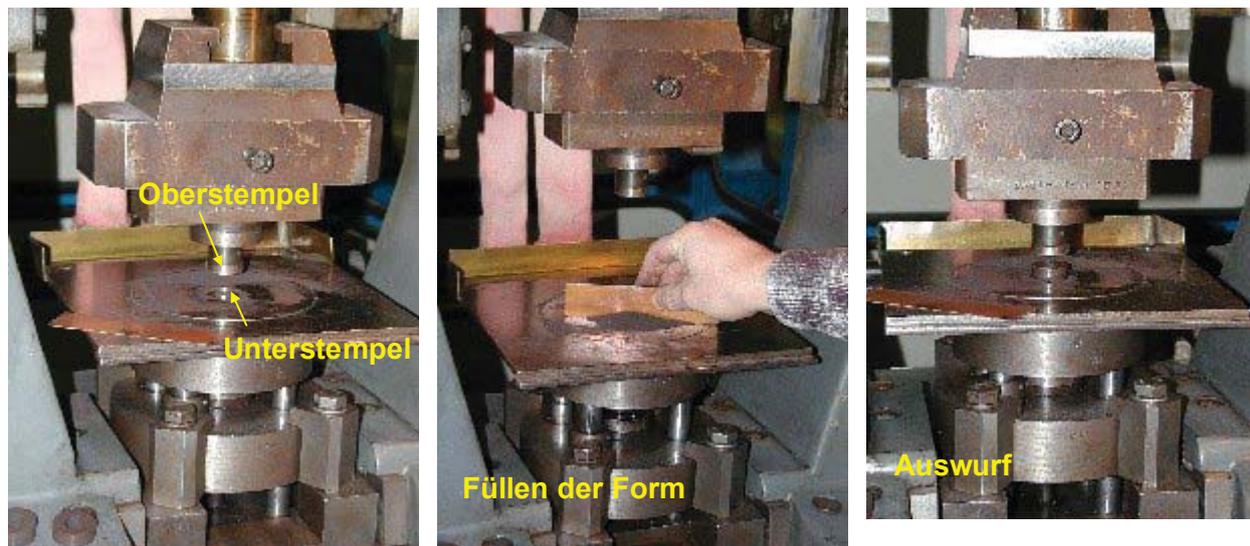


Abbildung 3-24: Herstellen von Ringkernen an der mechanischen Presse des HITK

Die Presskraft wurde bis auf 120 kN gesteigert. Bei der gewählten Geometrie beträgt der Pressdruck 212,9 N/mm². **Tabelle 3-15** zeigt Mittelwerte charakteristischer Daten, der beim HITK gepressten Ringkerne.

| Ringkern aus | D _a [mm] | D _i [mm] | Höhe [mm] | Volumen [cm ³] | Masse [g] | Dichte [g/cm ³] |
|--------------|------------------------|------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------|
| LF A | 31.05 | 15.5 | 7.90 | 4.49 | 13.56 | 3.02 |
| LF B | 31.05 | 15.5 | 7.94 | 4.52 | 13.68 | 3.03 |
| LF C | 31.05 | 15.5 | 8.00 | 4.55 | 13.77 | 3.03 |
| HPF A | 31.05 | 15.5 | 8.25 | 4.69 | 14.41 | 3.07 |
| HPF B | 31.05 | 15.5 | 8.22 | 4.67 | 14.45 | 3.09 |
| HPF C | 31.05 | 15.5 | 8.16 | 4.64 | 14.12 | 3.04 |

D_a Außendurchmesser [mm]

D_i Innendurchmesser [mm]

Tabelle 3-15: Charakteristische Daten der beim HITK gepressten Ringkerne

Neben den angeführten Ringkernen wurden aus dem gefertigten Pulver bei einem Ferrithersteller zusätzliche, kleinere Ringkerne verpresst. Diese weisen als Grünkern einen Außendurchmesser von rund 22 mm auf. Die Presskraft betrug etwa 1 t/cm². Die gepressten Ringkerne wurden vermessen, um die Schwindung während des Sinterprozesses bestimmen zu können.

3.7 Sinterung und Auswertung

Die Sinterung der Ferritkerne erfolgte bei einem Ferrithersteller in Haubenöfen, wobei unterschiedliche Sinterprogramme, d.h. unterschiedliche Temperatur-Verweilzeit-Sauerstoffregime zur Anwendung kamen. Die Grünkerne wurden in Sinterprogramme laufender Produktion mit eingeschleust und in Öfen im industriellen Maßstab gesintert.

3.7.1 Sinterung von Leistungsferriten und Auswertung

Für die qualitative Bewertung der Leistungsferrite dienen vor allem die Leistungsverluste in Abhängigkeit von der Frequenz und der Induktionshub B_{250} , d.h. die Flussdichte bei einer Feldstärke von $H=250$ A/m bei einer Frequenz von beispielsweise 16 kHz.

Aus den Messungen zur Induktivität L über die Frequenz f kann der Realanteil der Permeabilität μ' berechnet werden (Gleichung (2-61), Abschnitt 2.2.5.1).

Aus geometrischen Abmessungen der gesinterten Ringkerne und über deren Masse lässt sich die Sinterdichte errechnen. Unter Einbezug der Abmessungen der Grünkerne wird die Schwindung S ermittelt. Zur Bestimmung der Schwindung werden die Außen- (D_a) und Innendurchmesser (D_i) herangezogen.

$$S_a = \frac{D_{a,Grünker n} - D_{a,Sinterker n}}{D_{a,Sinterker n}} \cdot 100\% \quad (3-4)$$

und

$$S_i = \frac{D_{i,Grünker n} - D_{i,Sinterker n}}{D_{i,Sinterker n}} \cdot 100\% \quad (3-5)$$

Aus diesen beiden Werten wird dann ein Mittelwert gebildet:

$$S = \frac{S_a + S_i}{2} \quad (3-6)$$

Die detaillierten Ergebnisse für die Leistungsferrite sind in den Tabellen in **Anhang A, Abschnitt A-4** dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse aus den unterschiedlichen Sinterprogrammen diskutiert und zu industriellen Referenzwerkstoffen der Firmen Kaschke (Qualität K2006) und EPCOS (Qualitäten N67 und N87) verglichen.

Zunächst standen 3 Sinterprogramme mit Sintertemperaturen von 1320, 1325 und 1340 °C zur Verfügung. Das grundsätzliche Zusammenwirken von Temperatur, Zeit und Sauerstoffpartialdruck entspricht **Abbildung 2-60b, Abschnitt 2.3.7**.

3.7.1.1 Sinterprogramm 1320 °C

Die isotherme Haltephase des genutzten Sinterprogramms bei 1320 °C beträgt 5 h, das Aufheizen der Kerne erfolgt bis 600 °C binnen 6 h und bis zur Haltephase in weiteren 2,5 h. Die Rücknahme des Sauerstoffpartialdrucks bei der Abkühlung erfolgt nach der Blank'schen Gleichung (2-74).

Die detaillierten Ergebnisse zur Charakterisierung der gesinterten Kerne sind in **Anhang A, Tabelle A-5** zusammengestellt. **Abbildung 3-25** zeigt die Verlustleistung in Abhängigkeit von der Frequenz bis 150 kHz, bei einer Flussdichte von 200 mT für Raumtemperatur bzw. einer Temperatur von 100 °C. Zusätzlich im Diagramm eingetragen sind die Anforderungsgrenzen an den Werkstoff K2006 der Firma Kaschke KG & Co [19]. Keiner der Ringkerne erfüllt diese Anforderungsvorgaben.

- Die Warmverluste (100 °C) liegen bei 100 kHz in einem Bereich von 800 bis 1000 kW/m³, am günstigsten schneidet die Probe LF B ab.
- Die Anfangspermeabilität μ_i liegt für alle Probanden immer unter einem Niveau von 1600. Für den Werkstoff K2006 als auch den Werkstoff N67 von EPCOS liegt die Anfangspermeabilität im Bereich von $\mu_i \approx 2000$ [19, 16]. Eine zu geringe Anfangspermeabilität führt zu entsprechend hohen Hystereseverlusten, die im gemessenen Frequenzbereich bis 150 kHz den dominierenden Verlustfaktor darstellen (vgl. **Abschnitt 2.2.7**).
- Der Temperaturgang für die Verluste ist negativ d.h. die Verlustleistung nimmt mit steigender Temperatur ab und ist damit für die Anwendung optimal.
- Im Hinblick auf die Flussdichte bei 250 A/m (16 kHz), den B_{250} -Wert, gilt für den Werkstoff K2006 eine Mindestanforderung von 330 mT [19]. Diese Anforderung wird ohne Schwierigkeiten von allen Kernen mit Werten >450 mT bei Raumtemperatur erreicht, dies spricht für die richtige chemische Grundzusammensetzung.
- Der Außendurchmesser der großen Ringkerne hat im Zuge der Sinterung von 30 auf rund 26mm abgenommen, bei den kleineren Kernen von 22 auf 16 mm. Die nach Gleichung (3-6) errechnete Schwindung S liegt zwischen 18 und 20 %.

Verlustleistung über die Frequenz, Ringkerne R16 gesintert bei 1320 °C

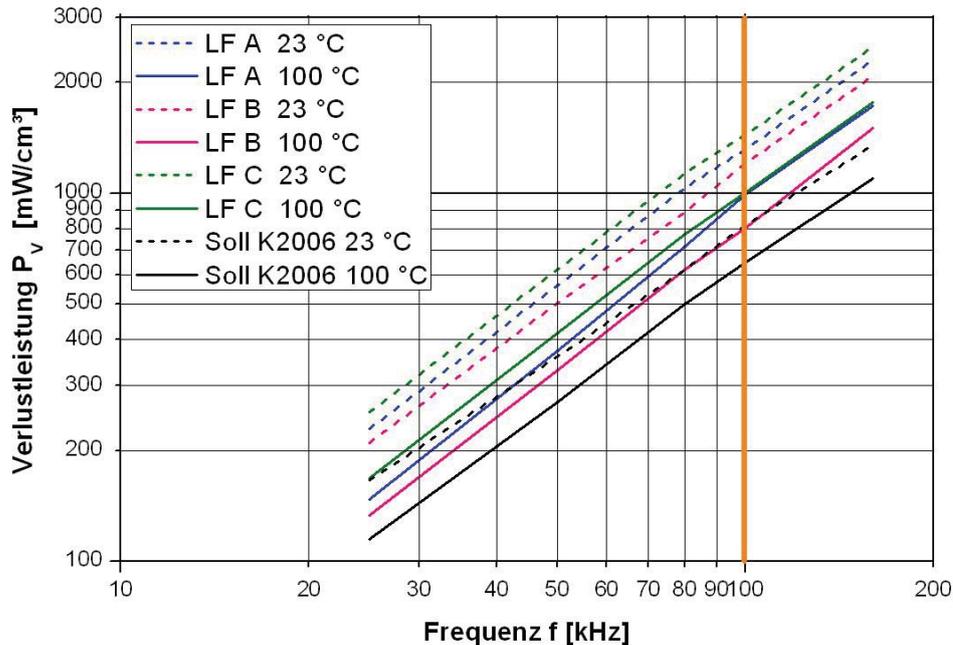


Abbildung 3-25: Verlustleistung über die Frequenz, $B=200$ mT, Ringkerne R16 gesintert bei 1320 °C

3.7.1.2 Sinterprogramm 1325 °C

Die zehnstündige Aufheizphase ist durch eine zweistündige Haltephase bei 600 °C unterbrochen. Die isotherme Haltephase bei 1325 °C dauert 3 h, die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt binnen 6 h. Die ausgewerteten Ergebnisse sind in **Anhang A, Tabelle A-6** zusammengestellt.

Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim Sintern bei 1320 °C, die Anforderung für die Flussdichte von >330 mT bei $H=250$ A/m wird mit Werten >400 mT für alle Varianten wieder mühelos erreicht. Das Permeabilitätsniveau zeigt sich gegenüber der Sinterung bei 1320 °C erhöht. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Verlustleistung ab. Bei den Kernen der Reihe LF B und LF C liegen die Anfangspermeabilitäten im Bereich von $\mu_i=2000$. Die Verlustleistungen nähern sich für die Charge LF C für niedrige Frequenzen den Anforderungen für den Werkstoff K2006 an (**Abbildung 3-26**).

Verlustleistung über die Frequenz, Ringkerne R16 gesintert bei 1325 °C

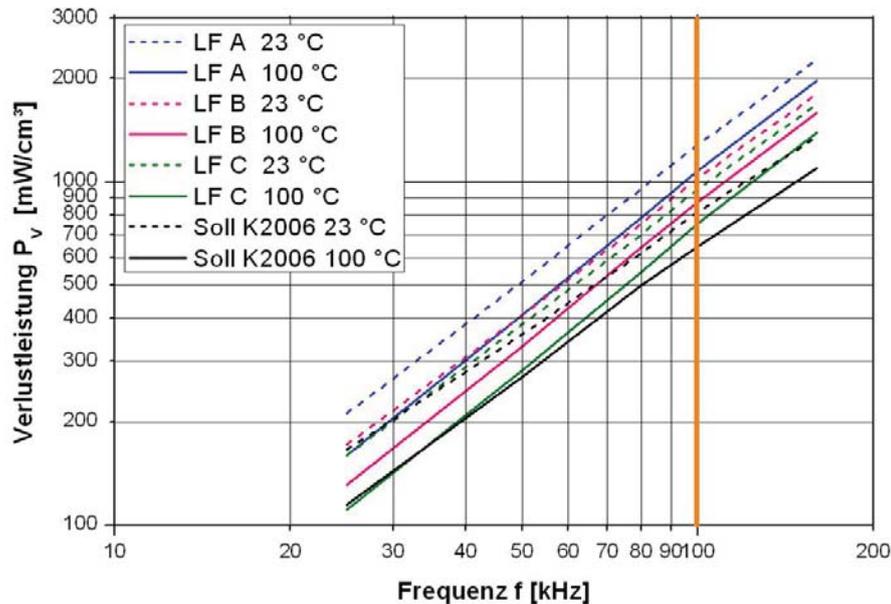


Abbildung 3-26: Verlustleistung über die Frequenz, $B=200$ mT, Ringkerne R16 gesintert bei 1325 °C

Die Ringkerne mit Außendurchmesser von etwa 26 mm (R26) zeigen analoge Kennwerte zu den kleineren Pendants mit Außendurchmesser 16 mm (R16).

3.7.1.3 Sinterprogramm 1340 °C

Das Sintern bei 1340 °C erfolgte mit einem ähnlichen Temperatur-Zeitregime wie bei 1325 °C. Die erste Haltephase liegt bei einem Temperaturniveau von 550 °C und die isotherme Haltephase zeigt sich um 15 °C erhöht. Die ausgewerteten Ergebnisse sind in **Anhang A, Tabelle A-7** zusammengestellt.

Analog zu den Sinterungen bei 1320 und 1325 °C liegen die Flussdichten bei 250 A/m für alle Kerne für die Kalt- und Warmprüfung über 380 mT.

Das zugrunde gelegte Sinterprogramm sichert für die Ansätze LF B und LF C die Einhaltung der Verluste im Frequenzbereich bis 80 kHz bezogen auf den Werkstoff K2006 (**Abbildung 3-27**). Die Realanteile der Permeabilität übersteigen das Niveau von 2100 und sind bis 300 kHz frequenzstabil.

Verlustleistung über die Frequenz, Ringkerne R16 gesintert bei 1340 °C

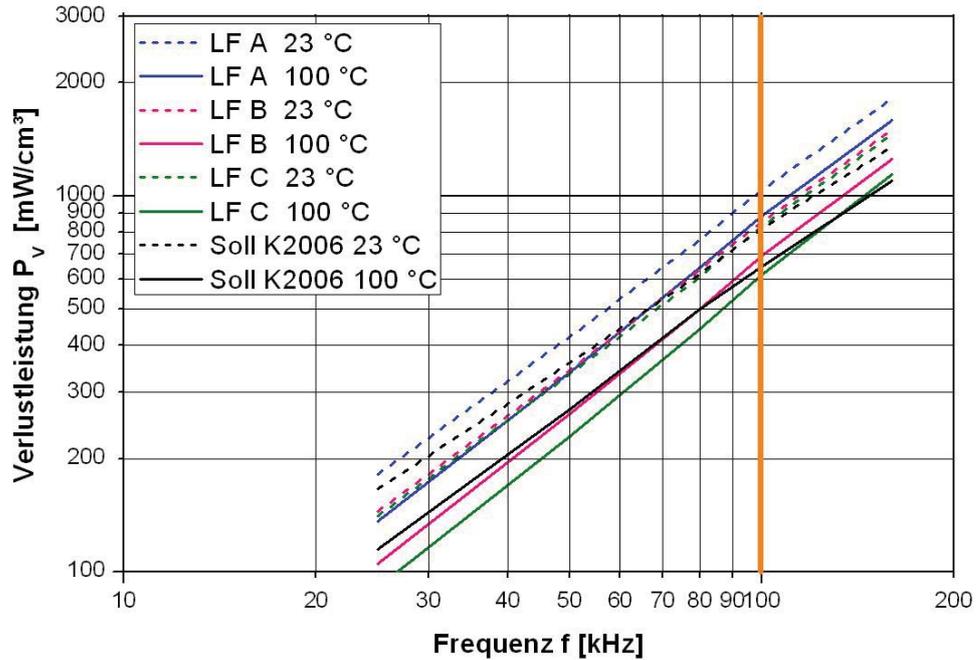


Abbildung 3-27: Verlustleistung über die Frequenz, $B=200$ mT, Ringkerne R16 gesintert bei 1340 °C

Für die Ringkerne wurden Anschliffpräparationen der Kernquerschnitte vorgenommen, geätzt wurde mit einer Mischung aus Flusssäure, Essigsäure und Wasser im Verhältnis 1:1:3. Die Ergebnisse aus den Bildanalysen sind **Abbildung 3-28** zu entnehmen.

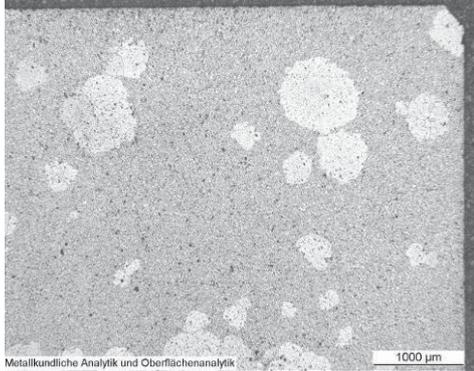
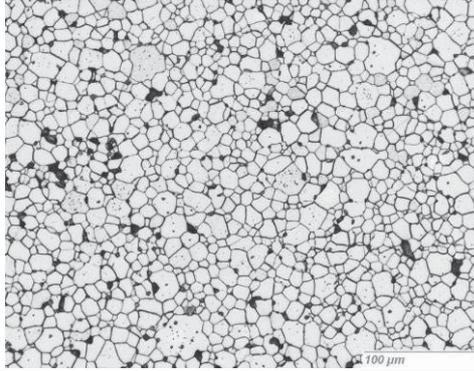
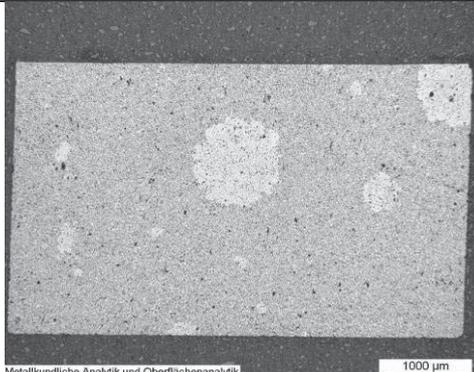
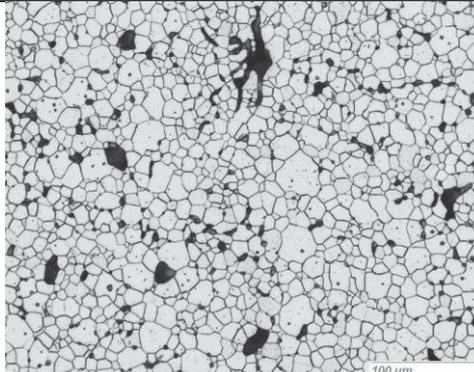
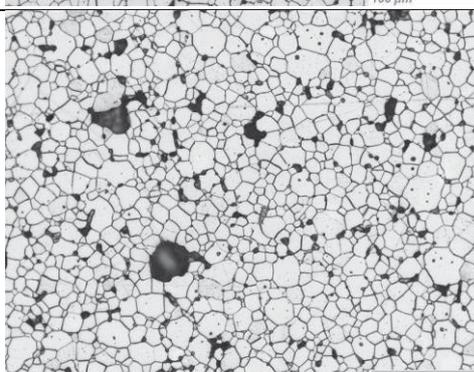
| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil d. Bildfläche |
|-------------|---|--|------------------------------|
| | | | Mittlerer Durchmesser |
| LF A R26 |  |  | 6,41 % |
| | | | 11,1 µm |
| LF B R16 |  |  | 6,95 % |
| | | | 11,5 µm |
| LF C R16 |  |  | 6,48 % |
| | | | 11,1 µm |

Abbildung 3-28: Anschliffpräparationen Ringkerne gesintert bei 1340 °C

Betrachtet man den Gesamtquerschnitt, erkennt man, dass jeder Kern neben Zonen mit dichtem Gefügebau und ausgeprägten Korngrenzen auch Zonen mit überproportionalem Kornwachstum (helle Felder) beinhaltet. Detailaufnahmen der Mikrostruktur zeigen dichte Gefüge, deren Porosität intergranularen Charakter aufweist, d.h. die Poren liegen an den Korngrenzen an. Intragranulare Poren sind vereinzelt durch Punkte auszumachen. Der Porenanteil in % der Bildfläche liegt für alle drei Ansätze auf ähnlichem Niveau. Aus der Bildvermessung der einzelnen Körner lassen sich Korndurchmesser als flächengleiche Kreise errechnen. Die gemittelten Korndurchmesser liegen für alle drei Versätze nahezu gleich auf bei 11 µm.

Eine Absenkung der Sinter Temperatur versprach weitere Erkenntnisse zum Sinterverhalten und zur Steuerung der Korngrößen.

3.7.1.4 Sinterprogramm 1260 °C

Die zehnstündige Aufheizphase ist durch eine zweistündige Haltephase bei 600 °C unterbrochen. Die isotherme Haltephase bei 1260 °C beträgt 3 h, die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt binnen 6 h. Die ausgewerteten Ergebnisse sind in **Anhang A, Tabelle A-8** zusammengestellt.

Mit dem Sinterprogramm 1260 °C wird die Zielstellung bezüglich der elektrischen Kennwerte des Werkstoffs K2006 annähernd erreicht.

- Die Zielwerte für die Induktion bei 250 A/m mit >330 mT sind ohne Schwierigkeiten wieder für alle Kerne erreichbar.
- Der Temperaturgang für die Verluste ist negativ (abnehmende Verluste mit steigender Temperatur).

Der Versatz LF B unterbietet gesichert das Anforderungsprofil des Referenzwerkstoffes hinsichtlich der Warmverluste. Hinsichtlich der weniger bedeutsamen Kaltverluste in der Applikation der Leistungsferrite wird die Anforderung annähernd erreicht. Mit einer Verlustleistung von 590 kW/m³ (100 kHz, 100 °C, 200 mT) kommt der Versatz LF B auch den Anforderungen für den Epcos-Werkstoff N67 [16] nahe. Eine Darstellung der Verlustleistungen über die Frequenz zeigt **Abbildung 3-29**.

Verlustleistung über die Frequenz, Ringkerne R16 gesintert bei 1260 °C

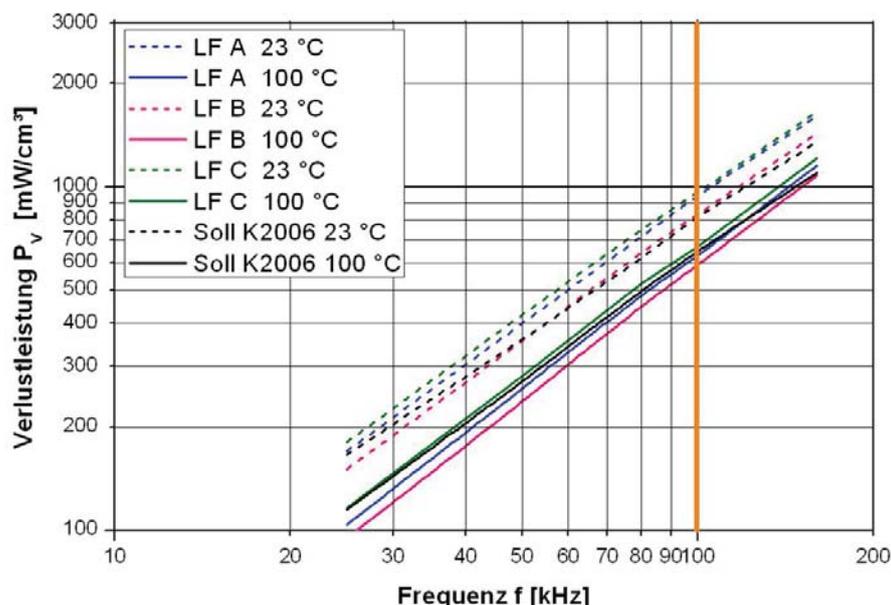


Abbildung 3-29: Verlustleistung über die Frequenz, B=200 mT, Ringkerne R16 gesintert bei 1260 °C

Für das Sinterprogramm 1260 °C wurde wiederum eine Bildanalyse an den Kernquerschnitten vorgenommen (**Abbildung 3-30**).

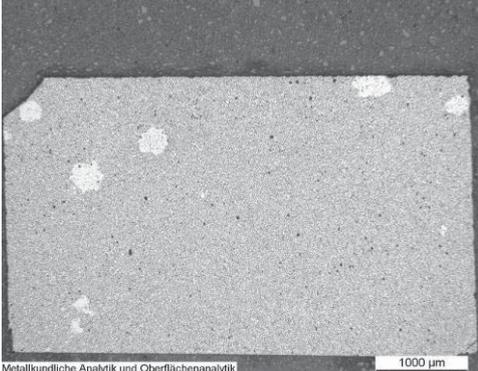
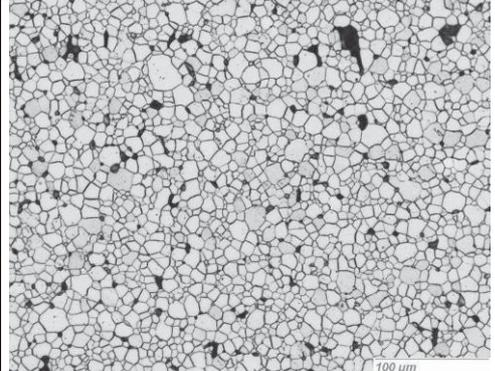
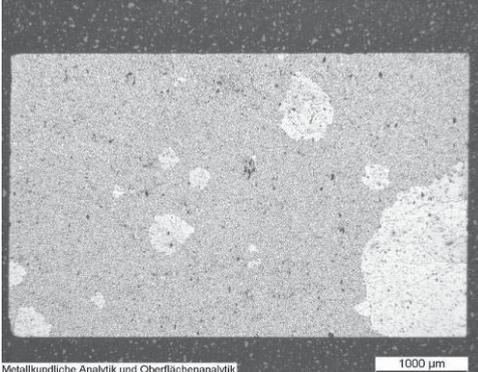
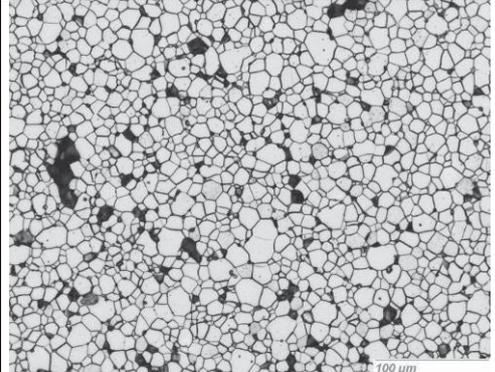
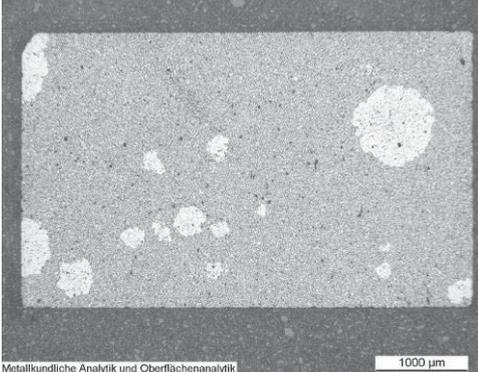
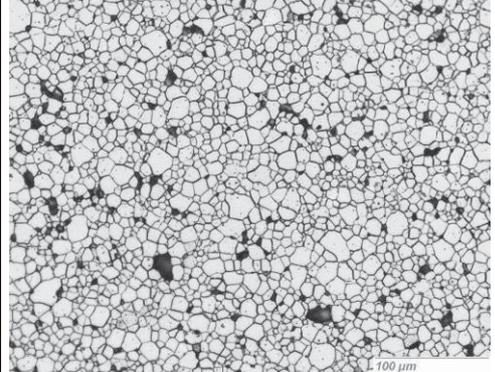
| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil d. Bildfläche |
|-------------|---|--|------------------------------|
| | | | Mittlerer Durchmesser |
| LF A R16 |  |  | 4,96 % |
| | | | 8,9 µm |
| LF B R16 |  |  | 6,63 % |
| | | | 9,1 µm |
| LF C R16 |  |  | 7,19 % |
| | | | 8,9 µm |

Abbildung 3-30: Anschliffpräparationen Ringkerne, Sinterprogramm 1260 °C

Überproportionales Kornwachstum betrifft jeweils nur abgeschlossene Zonen der Querschnitte, mit steigendem CaO-Gehalt von LF A bis LF C kann jedoch ein steigender Anteil dieser Flächen ausgemacht werden, zudem nimmt die gemessene Porosität zu. Der Versatz LF A weist das dichteste Gefüge auf, zeigt jedoch eine etwas größere Verlustleistung als Versatz LF B.

Als letzter Versuch mit den bestehenden drei Versätzen wurde die Sintertemperatur auf 1200 °C weiter abgesenkt, um eine möglichst große Bandbreite an Sintertemperaturen abdecken zu können.

3.7.1.5 Sinterprogramm 1200 °C

Im Sinne einer weiteren Minimierung der Korngrößen wurde ein Sinterprogramm mit einer Isothermen von lediglich 1200 °C gewählt. Nach vierstündigem Aufheizen erfolgt zunächst eine Haltephase bei 750 °C, danach eine Abkühlung auf 350 °C bevor auf das isotherme Temperaturniveau aufgeheizt wird. Eine derartige Vorgangsweise soll für ein hohe Keimbildungsrate und ein feinskaliges Gefüge sorgen. Die Sintertemperatur von 1200 °C wird anschließend über 8 h gehalten.

Die gemessenen Verlustleistungen (**Abbildung 3-31**) sind gegenüber den Ergebnissen, welche mit dem Sinterprogramm 1260 °C erreicht wurden, erhöht. Durch das Absinken der Anfangspermeabilität auf ein Niveau unter 1900 wurden offensichtlich die Hystereseverluste erhöht (**Anhang A, Tabelle A-9**).

Verlustleistung über die Frequenz, Ringkerne R16 gesintert bei 1200 °C

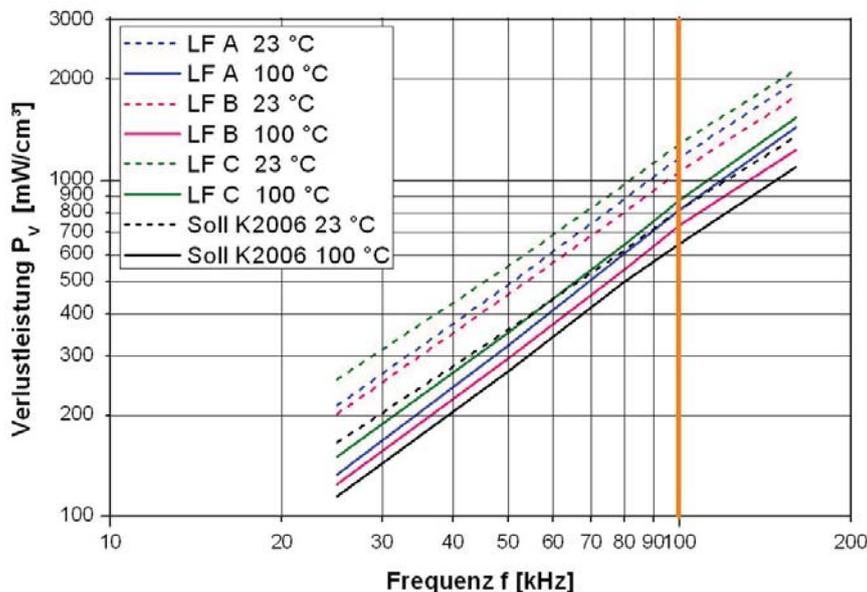


Abbildung 3-31: Verlustleistung über die Frequenz, B=200 mT, Ringkerne R16 gesintert bei 1200 °C

Das Absinken der Permeabilität lässt sich durch die Abnahme des mittleren Korndurchmessers auf etwa 6 µm erklären. Sinterprogramm 1200 °C führt zu sehr feinen Gefügen, abgesehen von Bereichen in denen überproportionales Kornwachstum aufgetreten ist (**Abbildung 3-32**). Diese Bereiche sind vor allem bei den Aufbereitungen LF B und LF C geringer als bei Sinterprogramm 1260 °C ausgeprägt.

Der Ringkern aus der Aufbereitung LF A zeigt einen mittleren Durchmesser von 6,34 μm . Mit steigendem CaO-Anteil nimmt die durchschnittliche Korngröße dann ab auf 6,24 μm für den Kern aus Aufbereitung LF B bzw. 5,59 μm für den Kern aus Aufbereitung LF C. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den Verteilungsdichten, dargestellt als Histogramme in **Abbildung 3-33** bzw. den daraus abgeleiteten kumulierten Häufigkeitsverteilungen wieder.

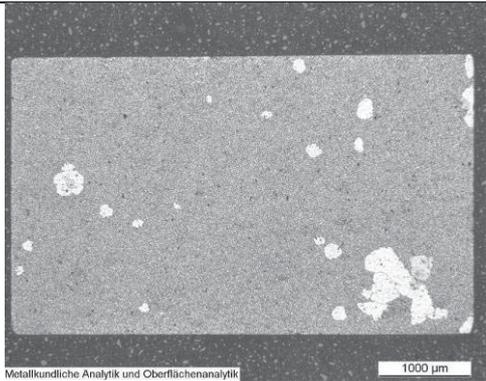
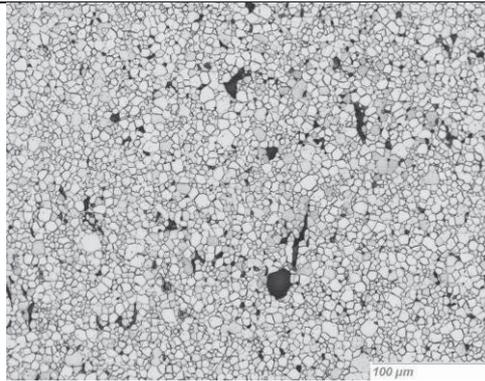
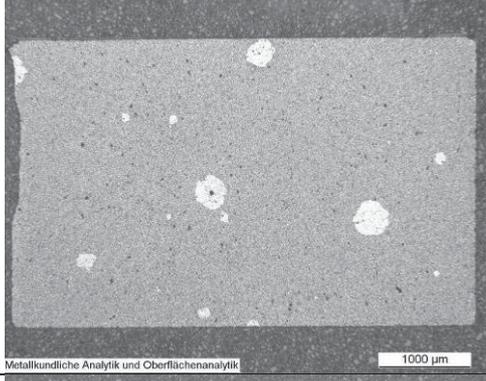
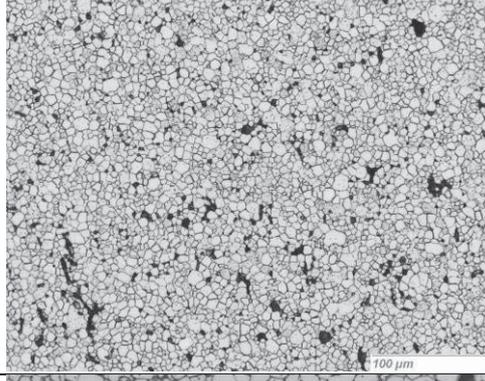
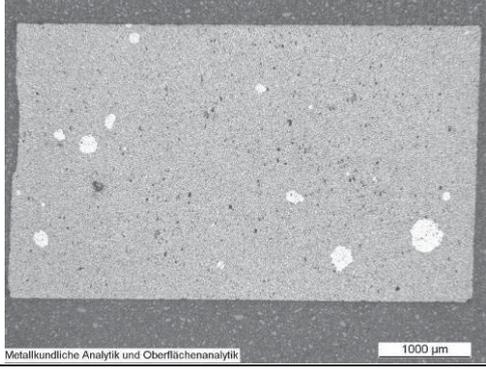
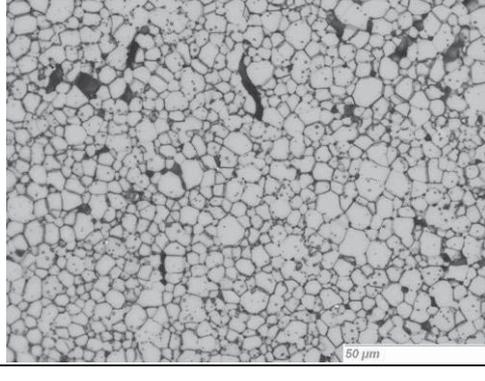
| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil d. Bildfläche |
|-------------|---|--|------------------------------|
| | | | Mittlerer Durchmesser |
| LF A R16 |  |  | 4,25 % |
| | | | 6,34 μm |
| LF B R16 |  |  | 5,68 % |
| | | | 6,24 μm |
| LF C R16 |  |  | 13,25 % |
| | | | 5,59 μm |

Abbildung 3-32: Anschliffpräparationen Ringkerne, Sinterprogramm 1200 °C

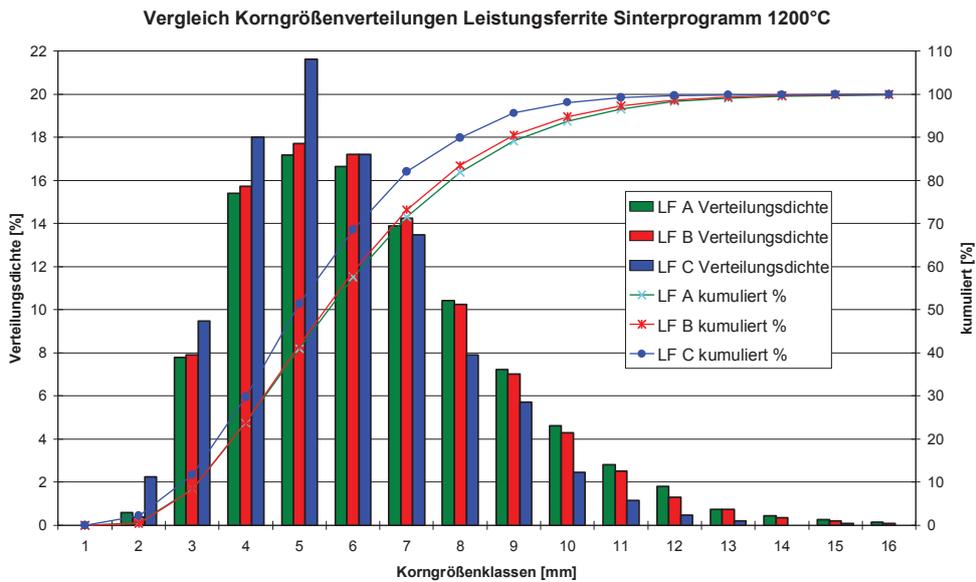


Abbildung 3-33: Korngrößenverteilungen Leistungsferrite Sinterprogramm 1200 °C

Zusammenfassend für die bislang dargestellten Sinterprogramme in Bezug auf die Aufbereitungen kann gezeigt werden, dass mit abnehmender Sinter Temperatur auch die Korngrößen im Sintergefüge abnehmen (**Abbildung 3-34**). Damit einhergehend erfolgt eine schrittweise Abnahme der Zonen, in denen überproportionales Kornwachstum vorliegt und man nähert sich dem Ideal eines durchgehend homogenen Gefüges an. Wie die Sinterung bei 1200 °C zeigt, erfolgt eine Abnahme der Permeabilität aufgrund der Kornfeinheit und damit einhergehend die Zunahme der Hystereseverluste. In diesem Zusammenhang wäre eine Bestimmung der Verlustleistung bei höheren Frequenzen von bis zu 1 MHz von Interesse, d.h. in Bereichen in denen die Wirbelstromverluste dominieren.

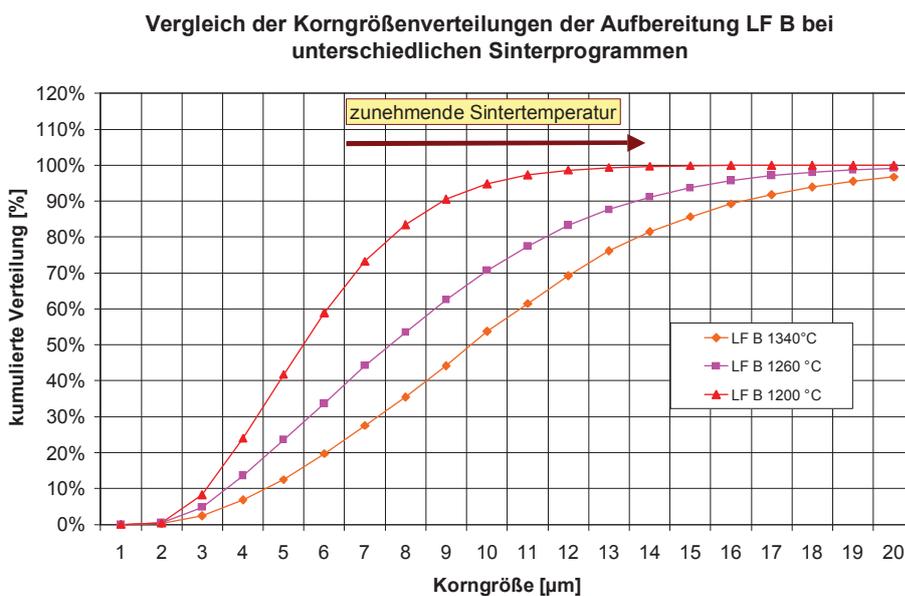


Abbildung 3-34: Korngrößenverteilungen im Gefüge Leistungsferrit LF B in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur

Zur Beeinflussung des Gefüges und dessen Korngrößenverteilung verbleiben bei gleicher Zusammensetzung neben den Sinterprogrammen noch die Vorsinteremperatur und die eingestellte Mahlfeinheit im Zuge der Mahlung. Die Mahlfeinheit beeinflusst durch die determinierte spezifische Oberfläche die Reaktivität des Materials beim Sintervorgang. Die Variation der Mahlfeinheit als Maßnahme zur Kennwertverbesserung beschreibt der nachfolgende **Abschnitt 3.7.2**.

3.7.2 Modifikation in der Aufbereitung für Leistungsferrite

Parallel zur bislang beschriebenen halbtechnischen Aufbereitung der Materialien erfolgte eine behelfsmäßige Aufbereitung im Labormaßstab bei voestalpine Stahl. An der Stelle eines Attritors wurde eine Plastiktrommel gefüllt mit ZrO_2 -Kugeln auf einem Rollenbock als Mahl- und Mischaggregat verwendet. Alternativ zur Sprühgranulation wurden sog. Reibgranulate hergestellt, bei denen eingetrockneter Schlicker durch ein Sieb gerieben wird. An die Stelle des Drehrohrofens trat ein Kammerofen. Zur Herstellung von verpressbaren Granulaten wurde mit Binder versetzter Schlicker zunächst getrocknet und zu Briketts verpresst. Das Granulat wurde schlussendlich durch Aufmahlung der Briketts in einer Scheibenschwingmühle generiert, Grobanteile $>315 \mu\text{m}$ wurden ausgesiebt [91].

Vom chemischen Standpunkt gesehen wurde die gleiche Grundzusammensetzung wie bei den halbtechnischen Versuchen gewählt. Die Konzentrationen der Additive im Fertiggranulat wurden mit 270 ppm CaO bzw. 150 ppm SiO_2 detektiert.

Die aus dieser Aufbereitung stammenden Kerne zeigen niedrigere Verlustleistungen bei den Sinterprogrammen $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. So liegen die Leistungsverluste bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 kHz und einer Aussteuerung von 200 mT bei 488 bzw. 447 mW/cm^3 [91].

Trotz unzulänglicher technischer Ausstattung in der Prozesskette konnten also mit den Laboraufbereitungen bessere Ergebnisse erzielt werden. Der augenscheinliche Unterschied in der Verarbeitung abgesehen von der Granulationsweise ist in der Mahlung des Vorsinters zu finden. Mit der Mahlung in der Plastiktrommel auf dem Rollenbock konnte die Mahlfeinheit mit fortschreitender Mahldauer nicht mehr wesentlich beeinflusst werden. Der d_{50} -Wert des Schlickers betrug $1,05 \mu\text{m}$ ($d_{90}=2,05 \mu\text{m}$) und lag somit über den Mahlungen am Attritor mit $d_{50}=0,58 \mu\text{m}$ ($d_{90}=1,16 \mu\text{m}$) für die Mahlung der Charge LF A. Die unterschiedlichen Korngrößenverteilungen aus der Laboraufbereitung und aus der halbtechnischen Aufbereitung zeigt nachstehende **Abbildung 3-35**.

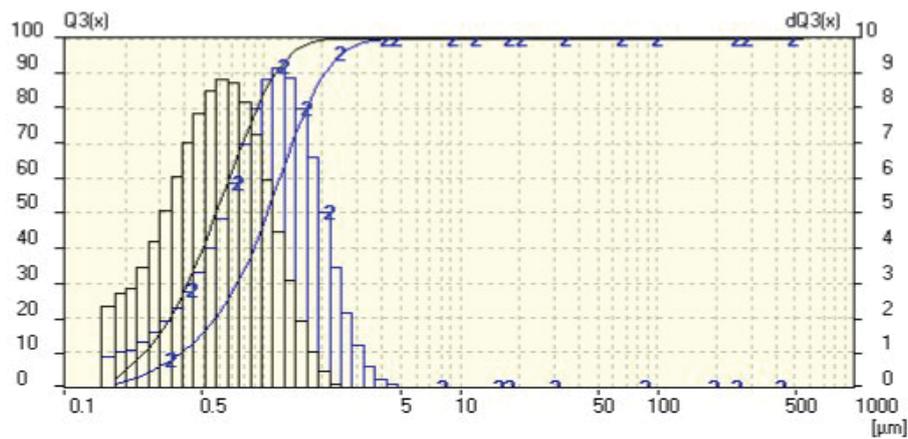


Abbildung 3-35: Vergleich der Korngrößenverteilung im Schlicker aus der Laboraufbereitung (Trommelmahlung - blau) und der Aufbereitung LF A (Attritormahlung - schwarz)

Um nunmehr aufzuzeigen, dass eine etwas gröbere Korngrößenverteilung sich günstig auswirken könnte, wurde das Vorsintermaterial erneut im Attritor zur Charge **LF D** aufgemahlen, jedoch wurde die Mahldauer auf 2 h gegenüber 8 h zurückgenommen. Als Additivset wurde die bislang am günstigsten abschneidende Aufbereitung LF B mit Zielwerten für CaO von 275 ppm bzw. SiO_2 von 120 ppm herangezogen und auf die zusätzliche Aufbereitung übertragen. Die erzielte Korngrößenverteilung wird vergleichend zu der Laboraufbereitung und der Aufbereitung LF A dargestellt.

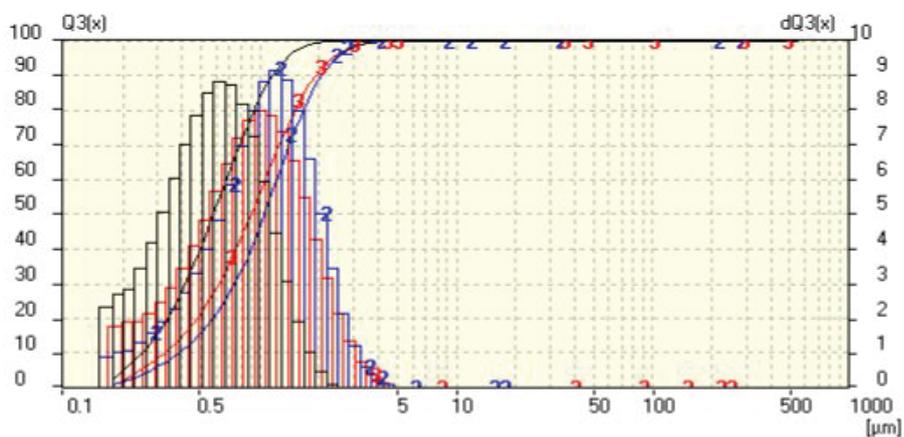


Abbildung 3-36: Vergleich der Korngrößenverteilungen im Schlicker aus der Laboraufbereitung (2-blau), der Aufbereitung LF A (schwarz) und der zusätzlichen Aufbereitung LF D (3-rot)

Hinsichtlich des d_{50} -Wertes ist man mit $0,90 \mu\text{m}$ der Laboraufbereitung ($1,05 \mu\text{m}$) nahe gekommen, der d_{90} -Wert der Mahlung des Versatzes LF D liegt bei $1,93 \mu\text{m}$. Um für die nachfolgende Sprühgranulation eine ausreichende Feststoffmenge zur Verfügung zu stellen, wurde eine weitere gleichwertige Mahlung (mit d_{50} -Wert wiederum $0,9 \mu\text{m}$) durchgeführt.

Die weitere Verarbeitung, Versprühen, Einmischen von Zn-Stearat und Verpressen erfolgte in bereits dargestellter Weise analog. Eine Charakterisierung des Sprühgranulates der Aufbereitung LF D zeigt **Tabelle 3-16**. Durch die verkürzte Mahlung ist auch ein Rückgang der spezifischen Oberfläche am Granulat von über 4 m²/g auf unter 3 m²/g feststellbar.

| Aufbereitung Leistungsferrit | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | CaO | SiO ₂ | NiO | Cr ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Feuchte | Schüttdichte | Sp.Oberfl. |
|---------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|---------|----------------------|---------------------|
| | [Masse-%] | | | | | | | | | [g/cm ³] | [m ² /g] |
| LF D | 68.7 | 19.37 | 8.51 | 0.030 | 0.013 | 0.008 | 0.006 | 0.047 | 0.05 | 1.22 | 2.76 |

Tabelle 3-16: Charakterisierung des Sprühgranulates der Aufbereitung LF D

Die verpressten Ringkerne wurden wiederum gesintert, wobei die bereits angewendeten Sinterprogramme bei 1320 °C und 1260 °C zur Anwendung gelangten, und in ihren zur Bewertung relevanten Parametern vermessen.

3.7.2.1 Sinterprogramm 1320 °C angewendet für die modifizierte Aufbereitung LF D

Sinterprogramm 1320 °C ist in **Abschnitt 3.7.1.1** beschrieben. Die modifizierte Aufbereitung LF D zeigt eine massive Verbesserung hinsichtlich der Leistungsverluste. Die Warmverluste (100 °C) bei 100 kHz und 200 mT unterschreiten die Grenze von 500 mW/cm³. Dieses Verlustleistungsniveau wird von beiden Kerngrößen R16 bzw. R26 erzielt. Der Temperaturgang für die Verluste ist negativ (abnehmende Verluste mit steigender Temperatur) und damit in Ordnung. Lediglich die Kaltverluste gelangen an die Toleranzgrenze des Referenzwerkstoffes K2006 der Fa. Kaschke. Die Toleranzen für die Induktion bei 250 A/m sind ohne Schwierigkeiten erreichbar. Die gesammelten Kennwerte sind in **Tabelle A-10** im **Anhang A** aufgelistet.

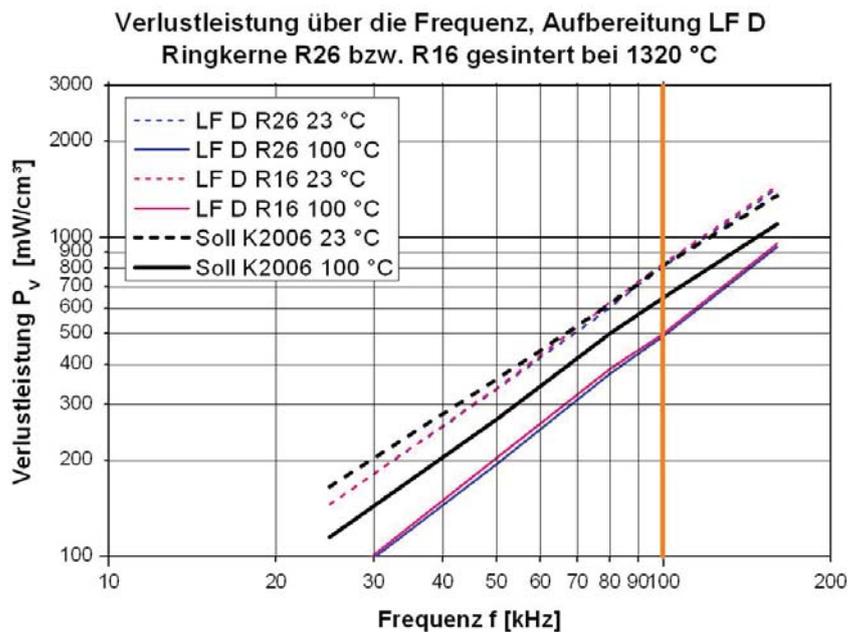


Abbildung 3-37: Verlustleistung in Abhängigkeit von der Frequenz der modifizierten Aufbereitung LF D, B=200 mT, Sinterprogramm 1320 °C

3.7.2.2 Sinterprogramm 1260 °C angewendet für die modifizierte Aufbereitung LF D

Sinterprogramm 1260 °C ist in **Abschnitt 3.7.1.4** beschrieben. Mit der Sinterung bei 1260 °C für die modifizierte Aufbereitung gelingt eine weitere massive Verbesserung hinsichtlich der Leistungsverluste. Die Warmverluste bei 100 kHz und 200 mT erreichen bzw. unterschreiten die Grenze von 400 mW/cm³, damit wird ein Spitzenniveau erreicht. Diese Werte werden sowohl für die kleineren als auch die größeren Ringkerne erzielt und erreichen das Niveau des Epcos-Werkstoffs N87 [16].

Der Temperaturgang für die Verluste ist wiederum negativ. Auch die Kaltverluste unterbieten die Toleranzgrenze des Referenzwerkstoffes K2006. Die Toleranzen für die Induktion bei 250 A/m sind ohne Schwierigkeiten erreichbar. Die Kenndaten zu dieser Sinterung in **Anhang A, Tabelle A-11** aufgelistet.

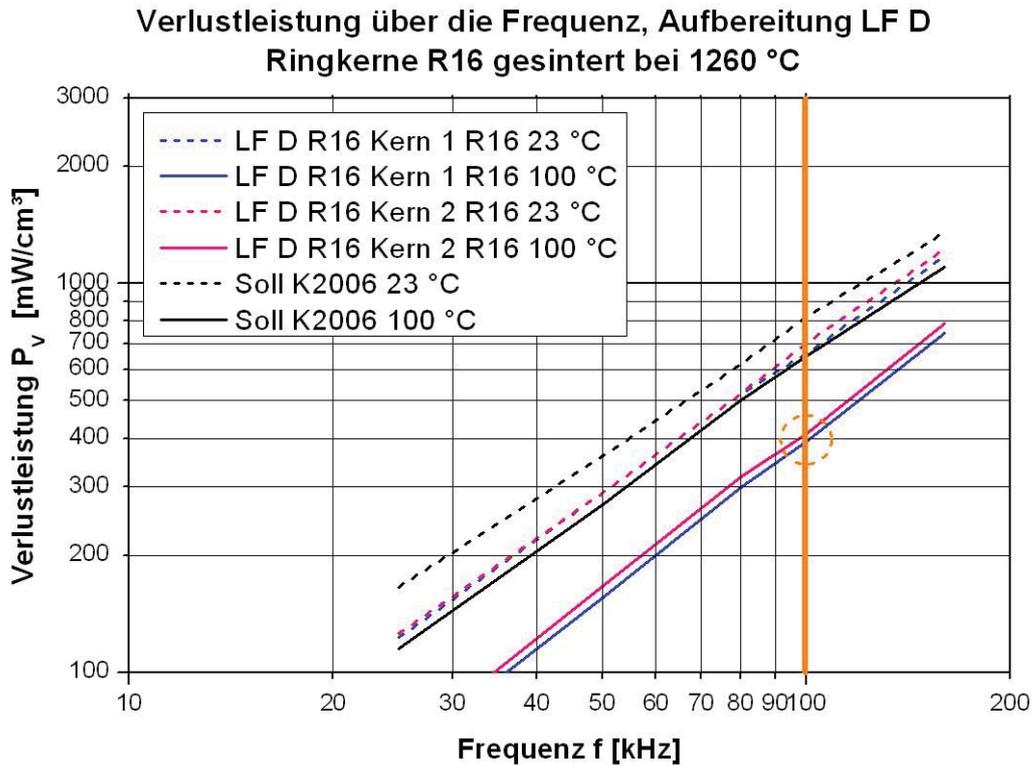


Abbildung 3-38: Verlustleistung in Abhängigkeit von der Frequenz der modifizierten Aufbereitung LF D, B=200 mT, Ringkerne R16, Sinterprogramm 1260 °C

Von einem Kern der Dimension R26 wurde von einer Querschnittsfläche eine Anschliffpräparation zur Gefügebewertung durchgeführt (**Abbildung 3-39**).

| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil d. Bildfläche |
|-------------|-------------------|--------|---------------------------|
| | | | Mittlerer Durchmesser |
| LF D R26 | | | 8,18 % |
| | | | 9,39 µm |

Abbildung 3-39: Anschliffpräparation Ringkern R26, Versatz LF D, Sinterprogramm 1260 °C

Aus der Präparation ist ersichtlich, dass durch die Modifikation in der Mahlung ein homogenes Gefüge erzielt wird. Zonen mit ausgeprägtem Kornwachstum wurden nahezu eliminiert. Durch Rücknahme der Kornfeinheit wird offensichtlich durch Verringerung der spezifischen Oberfläche die Reaktivität des Ferritmaterials im Sinterprozess zurückgenommen.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilungen (**Abbildung 3-40**) zeigt deutlich die leichte Verschiebung zu einer etwas größeren Struktur. Versatz LF B mit feinerer Aufmahlung ist hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und dem Additivset identisch mit LF D.

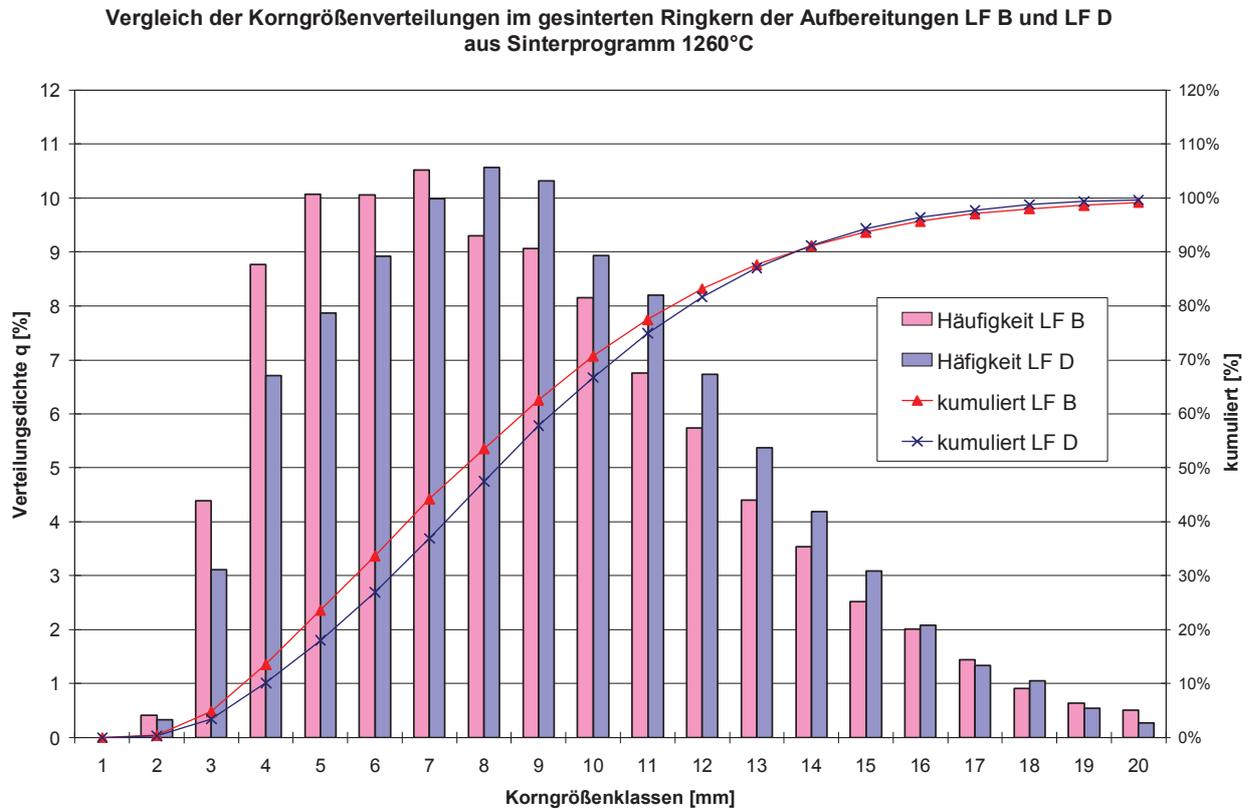


Abbildung 3-40: Vergleich der Korngrößenverteilungen im Gefüge der Aufbereitung LF B und LF D gesintert bei 1260 °C

3.7.3 Sinterung von hochpermeablen Ferriten und Auswertung

Die Sinterung der Ferritkerne erfolgte analog zu den Leistungsferriten in Haubenöfen wobei drei unterschiedliche Sinterkurven, d.h. unterschiedliche Temperatur-Verweilzeit-Sauerstoffregime zur Verfügung standen, die Kerne wurden in eine laufende Produktion mit eingeschleust.

Für die qualitative Bewertung der hochpermeablen Ferrite ist das Hauptaugenmerk auf die Anfangspermeabilität und den Verlauf der Permeabilität über die Frequenz zu richten.

Aus den geometrischen Abmessungen der gesinterten Kerne wurde über deren Masse die Sinterdichte errechnet. Über die Abmessungen der Grün- bzw. Sinterkerne wurde die Schwindung ermittelt.

3.7.3.1 Hochpermeable Ferrite Sinterprogramm 1300 °C

Das Sinterprogramm entspricht im qualitativen Verlauf jenem in **Abbildung 2-60a** mit einer isothermen Sintertemperatur bei 1300 °C über 13 h. Die Abkühlung erfolgt über 3 h auf Raumtemperatur.

Im Zuge dieser Sinterung konnte die Erwartungshaltung an hochpermeable Ferrite nicht erfüllt werden. Für sämtliche Aufbereitungen liegen die Anfangspermeabilitäten unter $\mu_i=4000$, d.h. die Produkte sind allenfalls mittelpermeablen Qualitäten zuzuordnen. Für den Referenzwerkstoff K6000 der Fa. Kaschke KG wird eine Mindestanforderung von $\mu_i=4800$ gestellt. Detaillierte Ergebnisse sind in **Tabelle 3-17** zusammengefasst. Die Situation wird vergleichend für die Ringkerne R16 in **Abbildung 3-41** veranschaulicht, am günstigsten schneidet die Aufbereitung HPF A ab. Die Kerne zeigen sich annähernd frequenzstabil bis zu einer Frequenz von 200 kHz.

| Charge | Dimension | Grün- dichte [g/cm ³] | D _a [mm] gesintert | Sinter- dichte [g/cm ³] | S [%] | μ_i [1] | Permeabilität μ' [1] | | | |
|----------------|-------------|---|-------------------------------------|---|----------|----------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| | | | | | | | 10 kHz | 100 kHz | 160 kHz | 200 kHz |
| HPF A | R26 | 3.06 | 26.35 | 4.86 | 17.9 | 3827 | 3975 | 3248 | 2650 | 2319 |
| HPF A | R16 | 3.03 | 16.3 | 4.87 | 18.8 | 2929 | 2966 | 2945 | 2903 | 2839 |
| HPF B | R26 | 3.08 | 26.6 | 4.77 | 16.9 | 3292 | 3419 | 2665 | 2071 | 1763 |
| HPF B | R16 | 3.06 | 16.53 | 4.75 | 17.3 | 2266 | 2307 | 2281 | 2239 | 2176 |
| HPF C | R26 | 3.04 | 26.48 | 4.77 | 17.3 | 3229 | 3356 | 2582 | 1979 | 1689 |
| HPF C | R16 | 3.01 | 16.46 | 4.77 | 17.7 | 2523 | 2568 | 2526 | 2462 | 2377 |
| K6000 | Obergrenze | | | | | 7200 | | | | |
| Sollwerte [19] | Untergrenze | | | | | 4800 | | | | |

Tabelle 3-17: Hochpermeable Ferrite Sinterprogramm 1300 °C

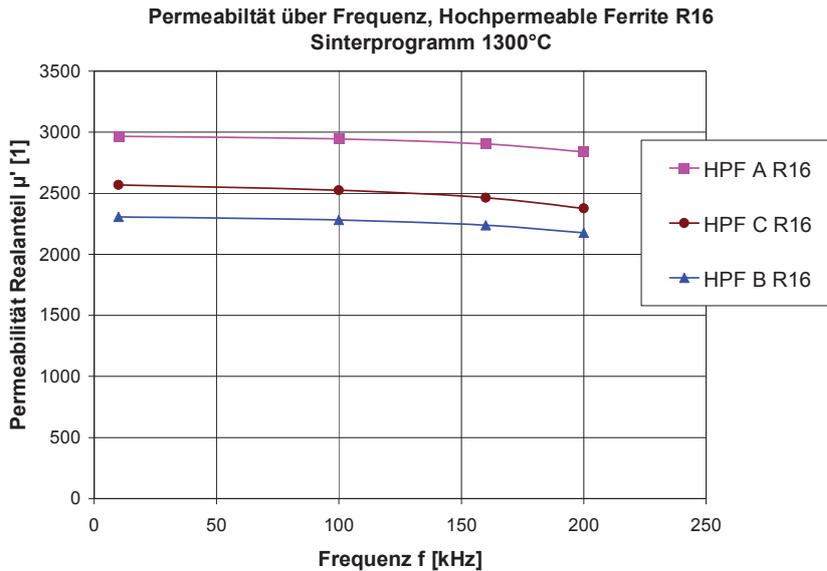


Abbildung 3-41: Permeabilitätsverlauf hochpermeabler Ferrite aus dem Sinterprogramm 1300 °C

3.7.3.2 Hochpermeable Ferrite Sinterprogramm 1400 °C

Bei diesem Sinterprogramm erfolgt das Aufheizen auf die Sintertemperatur von 1400 °C binnen 6 h, die Temperatur wird über 13 h konstant gehalten, die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt binnen 5,5 h.

Mit der Anhebung der Sintertemperatur um 100 °C gelingt eine deutliche Erhöhung des Permeabilitätsniveaus. Charge HPF A (100 ppm Bi₂O₃) erweist sich als bestes Material für hohe Permeabilitäten mit einer Anfangspermeabilität von über 8000. Frequenzstabil bei einem Niveau von 4000 zeigen sich die Kerne aus den Aufbereitungen HPF B und HPF C mit nahezu identen Kenndaten. Die detaillierten Messergebnisse sind der **Tabelle 3-18** zu entnehmen. Der Kerne aus Versatz HPF A verfügen auch über die höchsten Werte für Sinterdichte und Schwindung.

| Charge | Dimension | Gründichte [g/cm ³] | D _a [mm] | Sinterdichte [g/cm ³] | S [%] | μ _i [1] | Permeabilität μ' [1] | | | | |
|----------------|-------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|----------|-----------------------|----------------------|--------|---------|---------|---------|
| | | | | | | | [1] | | | | |
| | | | | | | | 10 kHz | 10 kHz | 100 kHz | 160 kHz | 200 kHz |
| HPF A | R26 | 3.05 | 26.24 | 4.87 | 18.5 | 7133 | 7408 | 4731 | 3344 | 2762 | |
| HPF A | R16 | 2.95 | 16.15 | 4.93 | 20.0 | 8586 | 8735 | 7914 | 6486 | 5600 | |
| HPF B | R26 | 3.11 | 26.51 | 4.80 | 17.3 | 5191 | 5419 | 2432 | 1525 | 1195 | |
| HPF B | R16 | 3.04 | 16.24 | 4.84 | 17.8 | 4710 | 4909 | 4623 | 4248 | 3896 | |
| HPF C | R26 | 3.05 | 26.36 | 4.81 | 17.9 | 4604 | 4790 | 3273 | 2460 | 2102 | |
| HPF C | R16 | 3.01 | 16.38 | 4.78 | 18.3 | 4766 | 4848 | 4575 | 4218 | 3861 | |
| K6000 | Obergrenze | | | | | 7200 | | | | | |
| Sollwerte [19] | Untergrenze | | | | | 4800 | | | | | |

Tabelle 3-18: Hochpermeable Ferrite Sinterprogramm 1400 °C

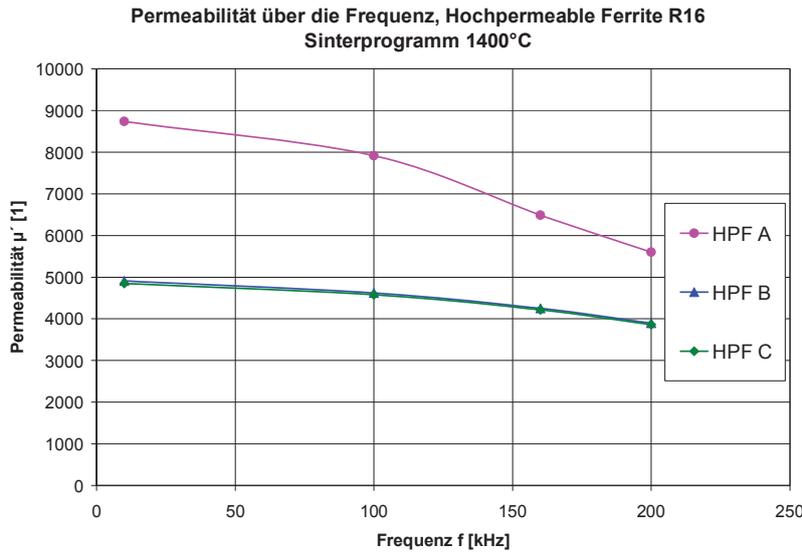


Abbildung 3-42: Permeabilitätsverlauf hochpermeabler Ferrite, R16 gesintert bei 1400 °C

Von Ringkernen R16 aus dem Sinterprogramm 1400 °C wurden Anschliffpräparationen gefertigt und einer Bildanalyse unterzogen, die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-43** gezeigt.

| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil in % der Bildfläche |
|--------------|-------------------|--------|---------------------------------|
| HPF A R16 | | | 3,15 |
| HPF B R16 | | | 2,81 |

Abbildung 3-43, Teil 1: Anschliffpräparationen Ringkerne R16, Sinterprogramm 1400 °C

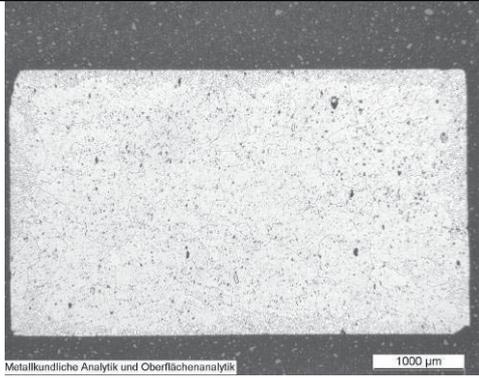
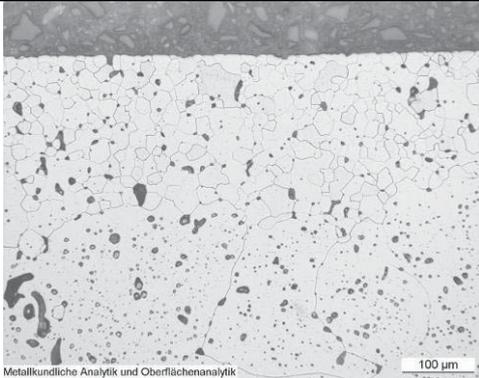
| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil in % der Bildfläche |
|--------------|---|--|---------------------------------|
| HPF C R16 |  |  | 4,46 |

Abbildung 3-43, Teil 2: Anschliffpräparationen Ringkerne R16, Sinterprogramm 1400 °C

Generell ist zu den Gefügeuntersuchungen anzumerken, dass bei den hochpermeablen Ferriten die Korngrenzen nur schwer sichtbar gemacht werden können, d.h. es müssen ausgeprägte Korngrenzen vorliegen, um sie sichtbar machen zu können.

Der untersuchte Kern aus Aufbereitung HPF A mit vergleichsweise hoher Permeabilität unterscheidet sich in seinem Gefüge aber sichtlich von den anderen. Die Korngrenzen treten wesentlich klarer hervor. Zonen mit gering ausgeprägten Gefügen sind nur zu kleinen Anteilen im Querschnitt sichtbar. Für die wenig ausgeprägten Gefüge von HPF B bzw. HPF C ist es durchwegs vorstellbar, dass an den Korngrenzen ausgeprägte Flüssigphasen entstanden sind, die zu großen einphasigen Bereichen führte. Diese sind durchsetzt mit fein verteilten intragranularen Poren, die für die geringere Permeabilität verantwortlich zeichnen. In der Randzone des Kerns aus Versatz HPF C dominieren kleinere Korngrößen, durch die Nähe zur Ofenatmosphäre dürfte das Bi_2O_3 ausgedampft sein. Aufgrund der schwach ausgeprägten Korngrenzen konnte nur beim Kern des Versatzes HPF A eine rechnergestützte Vermessung der Kornstruktur vorgenommen werden, der mittlere Korndurchmesser (verstanden als Durchmesser flächengleicher Kreise) liegt bei $20,3 \mu\text{m}$.

3.7.3.3 Hochpermeable Ferrite Sinterprogramm 1380 °C

Bei Sinterprogramm 1380 °C erfolgt der Aufheizvorgang binnen 6 h, daran schließt sich die isotherme Haltephase über 13 h an, die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt binnen 5,5 h.

Die Sinterung bei 1380 °C führt zu höheren Permeabilitäten als bei 1400 °C und sichert eine bessere Frequenzstabilität. Charge HPF A (100 ppm Bi_2O_3) erweist sich wieder als bestes Material für sehr hohe Permeabilitäten. Für den Ringkern R16 wird eine Anfangspermeabilität von nahezu 10000 erzielt (**Tabelle 3-19**). Der Versatz HPF A zeigt wiederum die höchste Sinterdichte und Schwindung.

Auch für die Aufbereitungen HPF B und HPF C gelingt eine Anhebung des Permeabilitätsniveaus mit Anfangspermeabilitäten von etwa 6000, das Anforderungsniveau des Werkstoffs K6000 wird erfüllt. Die kleineren Kerne zeigen die günstigere Frequenzstabilität. Für die Kerne R16 ist der Verlauf des Realanteils der Permeabilität über die Frequenz in **Abbildung 3-44** illustriert.

| Charge | Dimension | Gründichte [g/cm ³] | Da [mm] | Sinterdichte [g/cm ³] | S [%] | μ_i [1] | Permeabilität μ' [1] | | | | |
|----------------|-------------|------------------------------------|------------|--------------------------------------|----------|----------------|-----------------------------|---------|---------|---------|--|
| | | | | | | | 10 kHz | 100 kHz | 160 kHz | 200 kHz | |
| | | | gesintert | | | | 10 kHz | 100 kHz | 160 kHz | 200 kHz | |
| HPF A | R26 | 3.07 | 26.40 | 4.85 | 18.0 | 7676 | 7987 | 5012 | 3693 | 3102 | |
| HPF A | R16 | 2.99 | 16.30 | 4.82 | 19.3 | 9712 | 9882 | 9328 | 7858 | 6858 | |
| HPF B | R26 | 3.08 | 26.58 | 4.78 | 16.9 | 5539 | 5761 | 3614 | 2721 | 2328 | |
| HPF B | R16 | 3.08 | 16.50 | 4.80 | 17.5 | 5891 | 6002 | 5597 | 5023 | 4533 | |
| HPF C | R26 | 3.03 | 26.48 | 4.76 | 17.5 | 5780 | 6011 | 3854 | 2941 | 2533 | |
| HPF C | R16 | 3.03 | 16.46 | 4.76 | 17.9 | 6686 | 6814 | 6286 | 5527 | 4936 | |
| K6000 | Obergrenze | | | | | 7200 | | | | | |
| Sollwerte [19] | Untergrenze | | | | | 4800 | | | | | |

Tabelle 3-19: Hochpermeable Ferrite Sinterprogramm 1380 °C

Permeabilität über die Frequenz, hochpermeable Ferrite R16
Sinterprogramm 1380°C

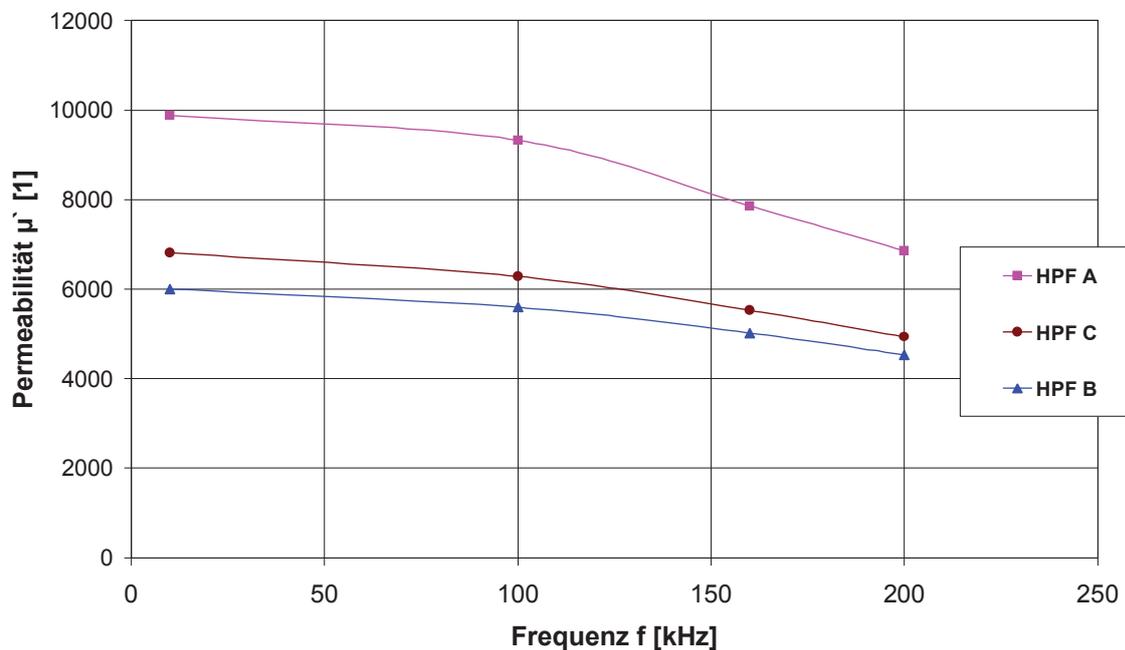


Abbildung 3-44: Permeabilitätsverlauf hochpermeabler Ferrite, R16 gesintert bei 1380 °C

Die Curietemperatur liegt für alle Versätze höher als 135 °C, exemplarisch ist der Verlauf der Anfangspermeabilität (f=10 kHz) für den Versatz HPF A über die Temperatur in **Abbildung 3-45** dargestellt. Die Erwartungshaltung an die Curietemperatur nach **Abbildung 3-1** wurde also erfüllt.

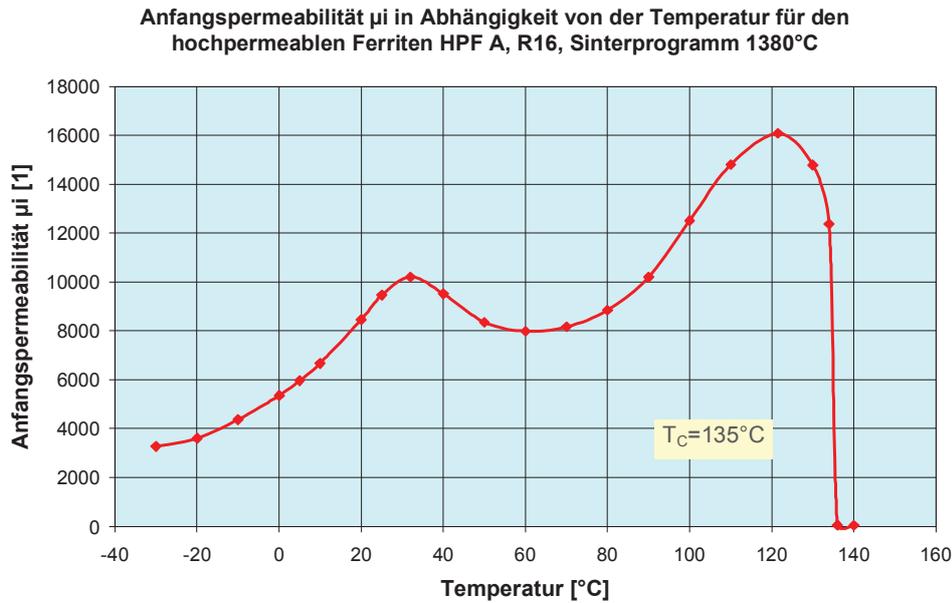


Abbildung 3-45: Verlauf der Anfangspermeabilität über die Temperatur, HPF A

Das sekundäre Permeabilitätsmaximum liegt knapp oberhalb der Raumtemperatur, d.h. die chemische Zusammensetzung wurde günstig getroffen.

In den Produktkatalogen der Ferrithersteller werden Permeabilitätsverläufe hochpermeabler Ferrite meist für sehr kleine Ringkerne d.h. R12,5 und R10 angeführt. Für die Charge HPF A wurden aus diesem Grund noch Ferritkerne R10 gepresst und mit Sinterprogramm 1380 °C gesintert. Die Messergebnisse an 6 Ringkernen mit einem Außendurchmesser von 10 mm sind in **Abbildung 3-46** dargestellt. Die mit Ringkernen R16 erzielte Qualität lässt sich reproduzierbar darstellen. Die Schwankungsbreite der Permeabilität liegt im Bereich von 1000.

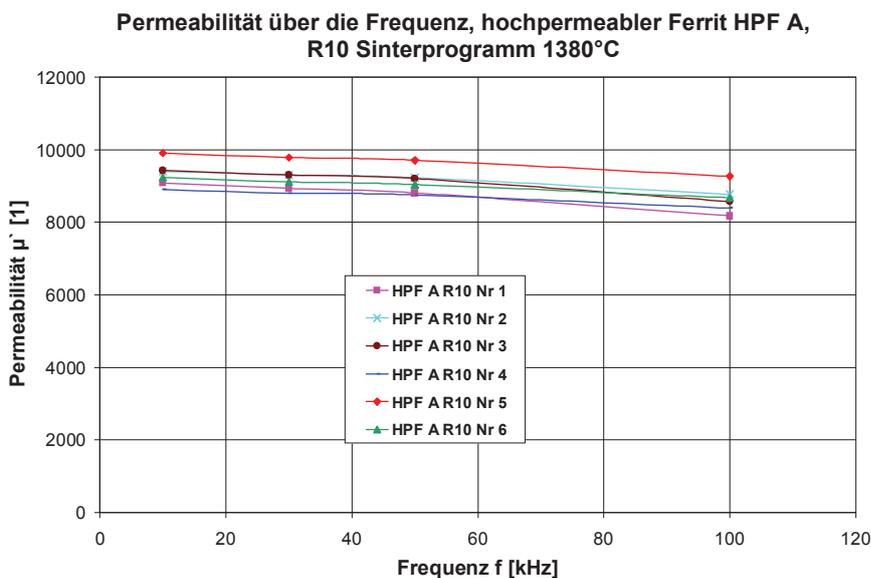


Abbildung 3-46: Permeabilitätsverlauf hochpermeabler Ferrite, HPF A R10 gesintert bei 1380 °C

Von Ringkernen R16 aus dem Sinterprogramm 1380 °C wurden Anschliffpräparationen gefertigt und einer Bildanalyse unterzogen, die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-47** gezeigt. Wie bei den vorangegangenen Präparationen zu Sinterprogramm 1400 °C sind die Korngrenzen bei den hochpermeablen Ferriten deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Leistungsferriten. Eine rechnergestützte Bestimmung der Korngrößen und deren Verteilungen konnte nicht durchgeführt werden. In den Randzonen dominiert ein feinkörniges Gefüge, welches auf ein frühzeitiges Abdampfen des eingesetzten Bi₂O₃ hinweist. Ganz offensichtlich erfolgt im inneren des Kerns jedoch mit zunehmender Bi₂O₃-Konzentration eine massive Beschleunigung des Kornwachstums.

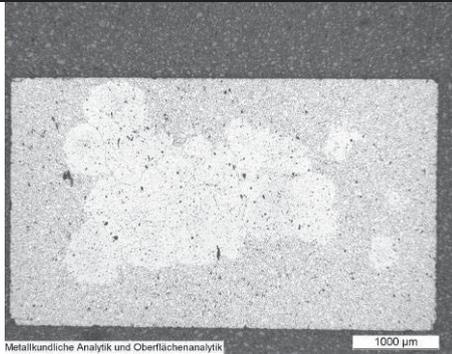
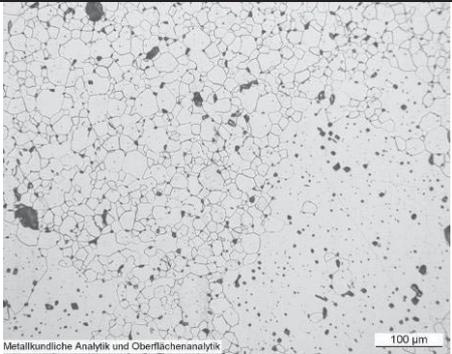
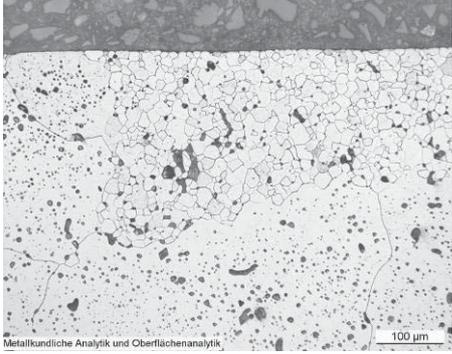
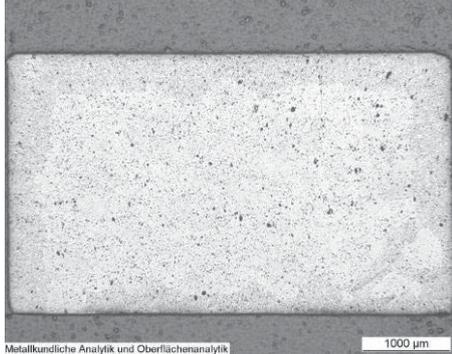
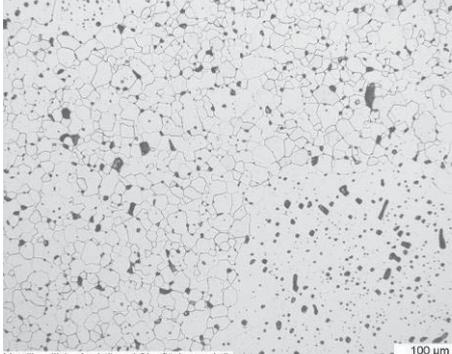
| Ringkern | Gesamtfläche bzw. großer Ausschnitt | Detail | Porenanteil in % der Fläche |
|--------------|---|--|-----------------------------|
| HPF A R16 |  |  | 3,88 |
| HPF B R16 |  |  | 3,64 |
| HPF C R16 |  |  | 4,55 |

Abbildung 3-47: Anschliffpräparationen Ringkerne R16, Sinterprogramm 1380 °C

3.8 Zusammenfassung für die konventionelle Route

Mit den Versuchen zur Herstellung von Leistungsferriten bzw. hochpermeablen Ferriten über die konventionelle Drehrohrroute wurden die Prozessparameter für jeden einzelnen Prozessschritt in der Aufbereitungskette für die gewählten Grundzusammensetzungen und den verwendeten Rohstoffen erarbeitet.

Sowohl bei den Leistungsferriten als auch bei den hochpermeablen Ferriten wurden Qualitäten im Spitzensegment hergestellt. Bei den Leistungsferriten wurde im Zuge der Entwicklung durch Anpassung der Prozessparameter die Verlustleistung unter 400 mW/cm^3 (100 kHz, 200 mT, $100 \text{ }^\circ\text{C}$) auf ein Spitzenniveau (Qualität EPCOS N87 [16]) abgesenkt. Neben der Anpassung der Sintertemperatur hat sich die einzustellende Mahlfineinheit als Schlüsselparameter erwiesen. Als günstiges Additivset erweist sich eine CaO-Konzentration von $\sim 275 \text{ ppm}$ bzw. eine SiO_2 -Konzentration von $\sim 120 \text{ ppm}$.

Bei den hochpermeablen Ferriten gelingt die Darstellung von Anfangspermeabilitäten von $\mu_i=10000$ (vergleichbar zu Qualität EPCOS T38 [16] bzw. Kaschke K8000 [19]) bzw. frequenzstabileren Qualitäten mit $\mu_i\sim 6000$ (vergleichbar zu Qualität EPCOS T35 [16] bzw. Kaschke K6000 [19]) bei einer Curietemperatur von etwa $135 \text{ }^\circ\text{C}$. Ganz offensichtlich erweist sich unter den Prozessbedingungen der gewählten Prozesskette ein Bi_2O_3 -Gehalt von 100 ppm am günstigsten. Bei höheren Additivsätzen (200 ppm bei Versatz HPF B und 300 ppm bei Versatz HPF C) verschwindet das ausgeprägte Gefüge im Kerninneren bei den angewendeten Sinterprogrammen. Offensichtlich entstehen ausgeprägte Flüssigphasen an den Korngrenzen, die zu großen einphasigen Bereichen mit intragranularer Porosität führen.

Zur Verbesserung des Gefüges und unter dem Hinblick auf eine weitere Anhebung des Permeabilitätsniveaus sind zwei Verbesserungswege vorstellbar. Einerseits kann analog zu den Leistungsferriten durch Rücknahme der Mahlfineinheit die Reaktivität des Materials zurückgenommen werden, oder andererseits auf die Zugabe von Bi_2O_3 als Flüssigphasenbildner zur Anregung des Kornwachstums überhaupt verzichtet werden. In Anbetracht der bereits hervorragenden Ergebnisse und unter dem Gesichtspunkt der Aufgabenstellung, alternative Vorsinterprozesse eingehend zu untersuchen, wurde auf diese Optimierungsschritte verzichtet.

Die im Rahmen dieser Versuche erarbeiteten Prozessparameter werden in den Versuchen mit den alternativen Vorsinterverfahren (**Kapitel 6**) übernommen.

4 Reaktionsmechanismen und Bildungskinetik von Mangan-Zink-Ferriten

4.1 Einleitung zu Reaktionsmechanismen und zur Reaktionskinetik

Im Literaturteil, **Abschnitt 2.3.4** werden die Bildungsmechanismen von MnZn-Ferriten beschrieben. Der Spinellbildungsprozess erfolgt in zwei Stufen. Im Temperaturbereich zwischen 500 und 800 °C wird Zinkferrit gebildet, und bei Temperaturen ab 800 °C wird Mangan in die bereits gebildete Spinellphase eingebaut. Bei 1200 °C erhält man einen einphasigen MnZn-Ferrit [11, 56]. Nach **Abbildung 2-55** bildet sich aus eingesetztem Mn_3O_4 als Manganquelle zunächst Mn_2O_3 . Neben dem Einbau von Mangan in den Zinkspinell wird auch die Bildung von Mn-Ferrit oberhalb von 900 °C angedeutet.

Werden als Mangankomponente MnO_2 , Mn_2O_3 oder MnCO_3 eingesetzt, bildet sich zuerst ZnMn_2O_4 ab 580 °C als Zwischenphase, MnO_2 bzw. MnCO_3 bilden zuvor Mn_2O_3 [58]. Der Zn-Ferrit, das ZnMn_2O_4 und das Fe_2O_3 bilden unter Abspaltung von Sauerstoff den MnZn-Ferrit (vgl. **Abbildung 2-56**). Nach [58] erfolgt bei der Verwendung von Mn_3O_4 , dem heute wichtigsten Manganrohstoff in der Ferritindustrie, keine Bildung von Mn_2O_3 bzw. ZnMn_2O_4 . Mn_3O_4 reagiert direkt mit dem Zinkferrit oberhalb von 730 °C. Da diese Aussage nicht mit **Abbildung 2-55** aus [56] übereinstimmt, wird in diesem Kapitel der Reaktionsablauf mit den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Rohstoffen unter Verwendung der Röntgendiffraktometrie eigens untersucht.

Die Darstellung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ermöglicht eine Vorhersage der sich einstellenden Spinellbildung im Zuge des Vorsinter- bzw. Sinterprozesses von Ferritwerkstoffen. Insbesondere kann eine Minimalverweilzeit bei verschiedenen Temperaturen zur Erzielung eines analogen Spinellbildungsniveaus vorhergesagt werden. Für die Applikation von Kurzzeitsinterverfahren sind Kenntnisse der Reaktionskinetik unumgänglich.

Im Literaturteil wurde auf kinetische Betrachtungen zur Bildung von NiZn-Ferrit hingewiesen, verkürzte Reaktionszeiten wurden aber bislang nicht eingehend untersucht. Bei den Untersuchungen wurde erkannt, dass die Zeit einen wesentlich geringeren Einfluss auf das Vorsintergeschehen hat als die Temperatur. In Zeitintervallen von 2,5 bis 10 min und in einem Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C erfüllt die Bildung von Nickel-Zinkferriten folgende von BLUM und LI [61] gefundene empirische Beziehung:

$$\frac{d(x \cdot t)}{dt} = K(T) \quad (4-1) \quad [61]$$

| | | | |
|------|-------|--------------------|-----|
| x | | Ferritbildungsgrad | [1] |
| t | | Reaktionszeit | [s] |
| K(T) | | Reaktionskonstante | [1] |
| T | | Temperatur | [K] |

Die Steigung $K(T)$ stellt eine Reaktionskonstante dar. Unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung lässt sich die Temperaturabhängigkeit beschreiben [60, 61].

$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4-2)$$

| | | | |
|-------|-------|-------------------------------|-------------|
| K(T) | | Reaktionskonstante | [1] |
| T | | Temperatur | [K] |
| A | | präexponentieller Faktor | [1] |
| E_a | | mittlere Aktivierungsenergie | [J/mol] |
| R | | allg. Gaskonstante $R=8,3145$ | [J/(mol.K)] |

Vergleichende Untersuchungen zeigten, dass ein intensivierter Misch- und Mahlprozess nur einen geringen Einfluss auf die mittlere Aktivierungsenergie hat. Die Reaktionsfähigkeit der Gemische hängt im Wesentlichen von der spezifischen Oberfläche der eingesetzten Rohstoffe ab [60]. Untersuchungen bei verkürzten Verweilzeiten und erhöhten Temperaturniveaus als Voraussetzung für Kurzzeitsinterverfahren wurden nicht durchgeführt.

Mit Hilfe von Versuchen an einem Rohrreaktor wird in diesem Kapitel die Reaktionskinetik für Mangan-Zink-Ferrite bei unterschiedlichen Temperaturniveaus und verkürzten Verweilzeiten untersucht.

4.2 Versuche mit dem Kammerofen und dem Rohrreaktor

4.2.1 Eingesetzte Grüngranulate

Die verwendeten Sprühgranulate stammen aus der Rohstoffaufbereitung für die Versuche mit den alternativen Verfahren zur Herstellung von Vorsinterprodukten (**Kapitel 6**) und stimmen in ihrer Zusammensetzung auch mit den Produkten aus **Kapitel 3** überein. Die erzielten Feinheiten der im Zuge des Mischens der Rohstoffe in der Trommelmühle liegen bei $d_{50}=0,87 \mu\text{m}$ für den Leistungsferrit und $d_{50}=0,81 \mu\text{m}$ für den hochpermeablen Ferrit. Die Analysenwerte der Sprühgranulate sind in **Tabelle 4-1** gegeben.

| | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | CaO | SiO ₂ | TiO ₂ | NiO | Cr ₂ O ₃ | Cl | Sp.Oberfl. |
|------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|------------------|-------|--------------------------------|-------|---------------------|
| | [Masse-%] | | | | | | | | | [m ² /g] |
| Leistungsferrit LF 2 | 68.91 | 19.84 | 8.86 | 0.003 | 0.007 | n.b. | 0.008 | 0.003 | 0.089 | 4.99 |
| hochpermeabler Ferrit HPF 2 | 67.22 | 15.18 | 15.51 | 0.003 | 0.008 | 0.325 | 0.008 | 0.003 | 0.053 | 4.87 |

Tabelle 4-1: Analyseergebnisse Grüngranulate

Die Korngrößenverteilungen der beiden eingesetzten Granulate sind in nachfolgender Darstellung wiedergegeben. Der d_{50} -Wert für das Grüngranulat des hochpermeablen Ferrits liegt bei $140 \mu\text{m}$ und des Leistungsferrits bei $170 \mu\text{m}$.

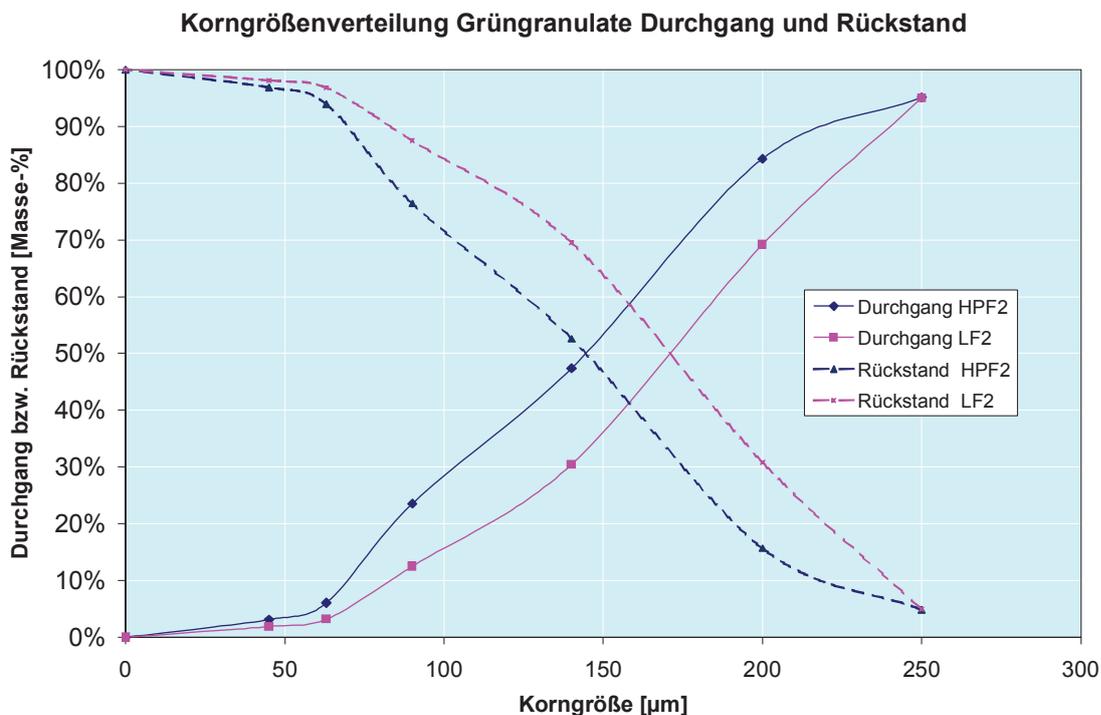


Abbildung 4-1: Korngrößenverteilung der Grüngranulate

Eine fotografische Darstellung zeigt **Abbildung 4-2**.

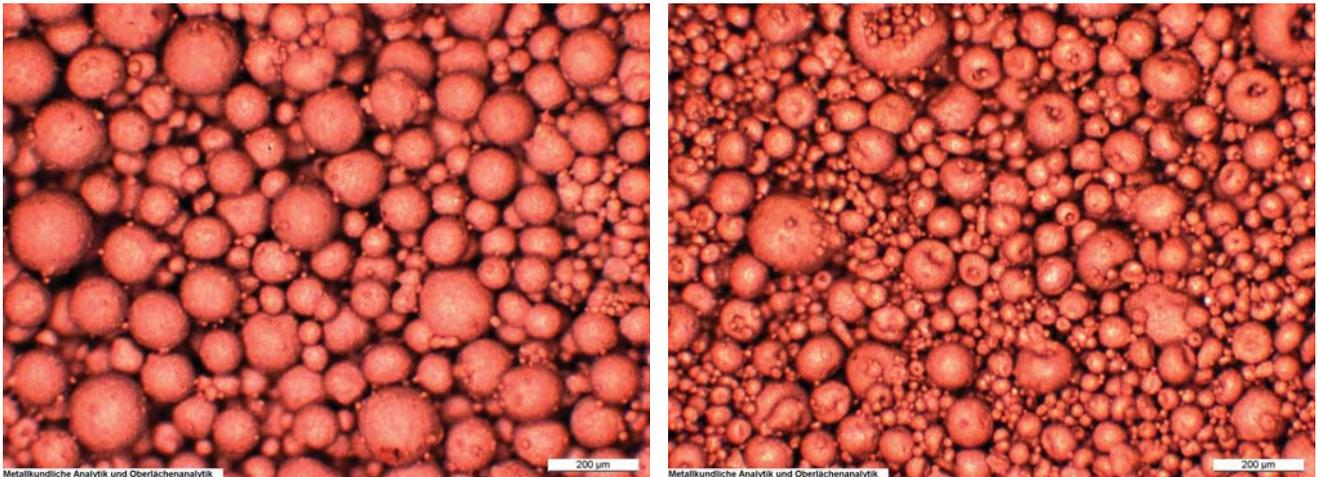


Abbildung 4-2: Fotografische Aufnahme der Grüngranulate Leistungsferrit (linkes Bild) und hochpermeabler Ferrit (rechtes Bild)

4.2.2 Versuchsdurchführung mit dem Kammerofen

Mit Hilfe eines Kammerofens wurde ein langsames Aufheizen von Ferritgranulaten (hochpermeabler Ferrit) vorgenommen. Ferritgranulate (Probenmenge ~2 bis 2,5 g) wurden in Tonerdeschalen gefüllt und in die Ofenkammer aufgegeben. Der Kammerofen wurde auf eine Temperatur von 1000 °C, d.h. einer üblichen Vorsintertertemperatur, binnen 2,5 h aufgeheizt. Durch das langsame Aufheizen kleiner Proben wird angenommen, dass der für die jeweilige Temperatur relevante Gleichgewichtszustand sich auch einstellt.

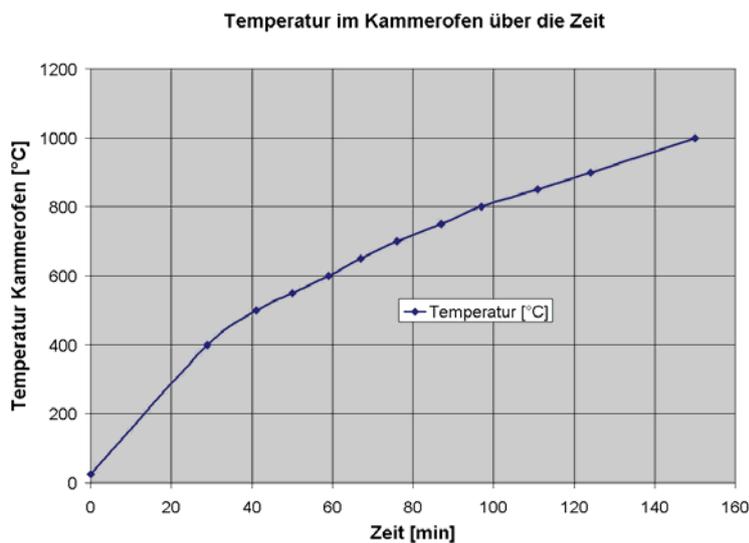


Abbildung 4-3: Temperaturverlauf im Kammerofen beim Aufheizen auf 1000 °C und Blick in den Kammerofen auf die Granulatproben, Technikum der voestalpine Stahl GmbH

Bei Temperaturen von 400, 500, 550, 650, 700, 750, 800, 850, 900 und 1000 °C wurde jeweils eine Granulatprobe entnommen. Um die Zerfallsreaktion des Spinells nach Entnahme der Probe aus dem Ofen zu unterbinden, wurde das Material durch einen Kälteschock abgeschreckt. Das Probenmaterial wurde in eine Keramikschale gefüllt, welche etwas CO₂-Schnee enthielt. Zudem wurde die Schale auch von außen mit CO₂-Schnee gekühlt.

Die auf diese Weise gewonnenen Proben konnten einer Auswertung mit dem Röntgendiffraktometer PANalytical X'Pert-PRO unterzogen werden (**Abschnitt 4.3**).

4.2.3 Versuchsdurchführung mit dem Rohrofen zur Reaktionskinetik

Das Technikum der voestalpine Stahl GmbH verfügt über einen Rohrofen der Fa. Linn (**Abbildung 4-4**). Dieser besteht aus einem indirekt beheizten Tonerderohr, die Maximaltemperatur liegt bei 1250 °C. Proben können auf einer Probehalterung über einen Schlitten eingebracht werden, optional könnte das Rohr mit einem Gas gespült werden. Durch die Möglichkeit der raschen Probenaufgabe und -entnahme bietet dieser Ofen die Möglichkeit, kinetische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchzuführen.

Zur Umsetzung der Reaktionen der Ferritbildung wurde wie bereits angemerkt, das Ferrit-Rohstoffgranulat herangezogen. Die Probenmenge wurde im Rahmen von Vorversuchen so gering wie möglich ausgewählt, um eine möglichst rasche Temperaturbeaufschlagung des Materials zu erhalten. Die minimale Probenmenge ergibt sich aus der erforderlichen Mindestmenge zur Messung der Sättigungspolarisation nach der Joch-Isthmus-Methode bei der Fa. vatron GmbH mit ca. 2 g. Zudem wurde der Probenbehälter aus Platin (30 g) gewählt, durch den metallischen Probenbehälter ist eine rasche Durchwärmung des Materials von allen Seiten besser gewährleistet als bei Verwendung eines Keramikziegels (**Abbildung 4-4**).

Um die Zerfallsreaktion des Spinells nach Entnahme der Probe aus dem Ofen möglichst einzudämmen, wurde auch bei diesen Versuchen das Material durch einen Kälteschock abgeschreckt. Das Probenmaterial wurde in eine Keramikschale gefüllt, welche etwas CO₂-Schnee enthielt. Zudem wurde die Schale auch von außen mit CO₂-Schnee gekühlt.

Die gewählte Abkühlung bringt gegenüber einer Abschreckung mit Wasser den Vorteil mit sich, dass keine aufwändige Trocknung der Proben nachgeschaltet werden muss, da der CO₂-Schnee binnen Minuten sublimiert. Die Gleichwertigkeit der Methoden konnte anhand von Vorversuchen belegt werden.



Abbildung 4-4: Rohrofen der Fa. Linn im Technikum der voestalpine Stahl GmbH, CO₂-Schnee zum Abschrecken der Probe, Einfahren der Probe in das Rohr

Die verwendeten Verweilzeiten im Ofen wurden annähernd einer geometrischen Reihe von 2 s bis 1800 s festgelegt. Die Zeitnehmung startete mit dem Augenblick als die Probe vollständig in den Ofen eingefahren war, nach Ablauf der Verweilzeit wurde der Schlitten mit dem Probenträger herausgefahren und das Probenmaterial aus dem Platinbecher entleert, dieser Vorgang nahm ungefähr 10 s in Anspruch.

Als Versuchstemperaturen wurden 950, 1000, 1050, 1150, 1200 und 1250 °C festgelegt. Mit den ersten drei Temperaturen wird dabei das Temperaturspektrum der Drehrohröfen beim Vorsintern von Mangan-Zink-Ferriten abgedeckt. Die Betrachtung höherer Temperaturen ist für die Anwendung von Kurzzeitsinterverfahren relevant.

4.3 Auswertung zu den Reaktionsabläufen und Phasen

Für die röntgendiffraktometrische Auswertung wurden die Proben des hochpermeablen Ferrits aus den Versuchen mit dem Kammerofen herangezogen. Den für die Interpretation wichtigen Ausschnitt zwischen 40,5 bis 43 ° mit übereinander gelegten Diffraktogrammen der verschiedenen Temperaturniveaus zeigt **Abbildung 4-5**.

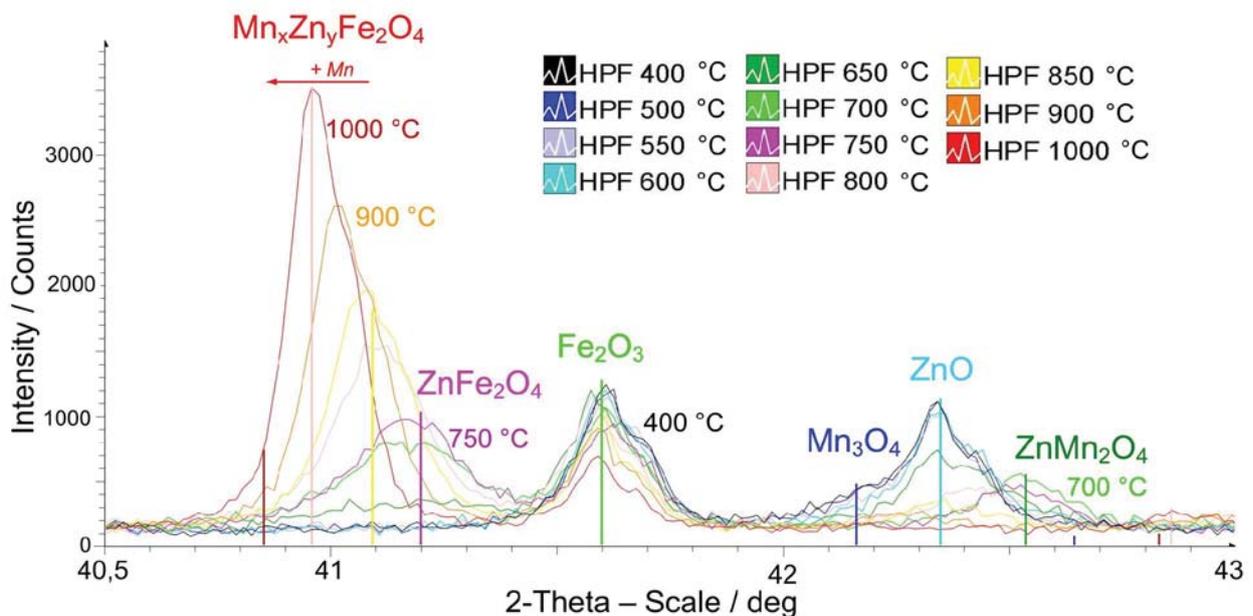


Abbildung 4-5: Ausschnitt aus den überlagerten Diffraktogrammen (40.5 bis 43 °)

Bis zu einer Temperatur von 600 °C erfolgen keine im Diffraktogramm erkenntlichen Bildungsreaktionen, ersichtlich sind lediglich die eingesetzten Rohstoffe. Der Mn_3O_4 -Hauptpeak ist im Vergleich zu den anderen schwach ausgeprägt und überschneidet sich zudem mit dem ZnO -Peak. Für das Fe_2O_3 ist im dargestellten Ausschnitt des Diffraktogramms der zweitgrößte Peak zu sehen.

Ab einer Temperatur von 650 °C kann bereits die Bildung von Spinellen diagnostiziert werden, wenn auch der zugehörige Peak sehr breit ist. Im Temperaturfenster von 700 bis 750 °C erfolgt auch die Bildung von $ZnMn_2O_4$ (Hetaerolith), der ZnO -Peak ist ab dieser Temperatur nicht mehr auszumachen. Das ZnO hat sich also zu $ZnMn_2O_4$ und Zn-Ferrit umgesetzt.

Mit steigender Temperatur prägt sich der Spinellpeak immer stärker aus und zeigt hinsichtlich seiner Zusammensetzung die zunehmende Aufnahme von Mangan, gleichzeitig nimmt die Intensität des Fe_2O_3 -Peaks mit steigender Temperatur ab.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bestätigen im Wesentlichen die bereits angeführten Reaktionen beim Einsatz von MnO_2 als Mn-Quelle (**Abbildung 2-55**). Wird Mn_3O_4 eingesetzt, erfolgt keine Umbildung in andere Manganoxide wie Mn_2O_3 . Entgegen der Ansicht von CHIBA und KIMURA [58] wird bei Einsatz von Mn_3O_4 als Manganquelle in diesen Versuchen die Bildung von ZnMn_2O_4 nachgewiesen. Mangan-Ferrit wie in **Abbildung 2-54** nach [56] dargestellt, konnte nicht detektiert werden.

Der Gesamtablauf der Reaktionen bei der MnZn-Ferritbildung unter den gegebenen Aufbereitungsbedingungen mit Mn_3O_4 als Manganquelle kann demnach wie folgt dargestellt werden.

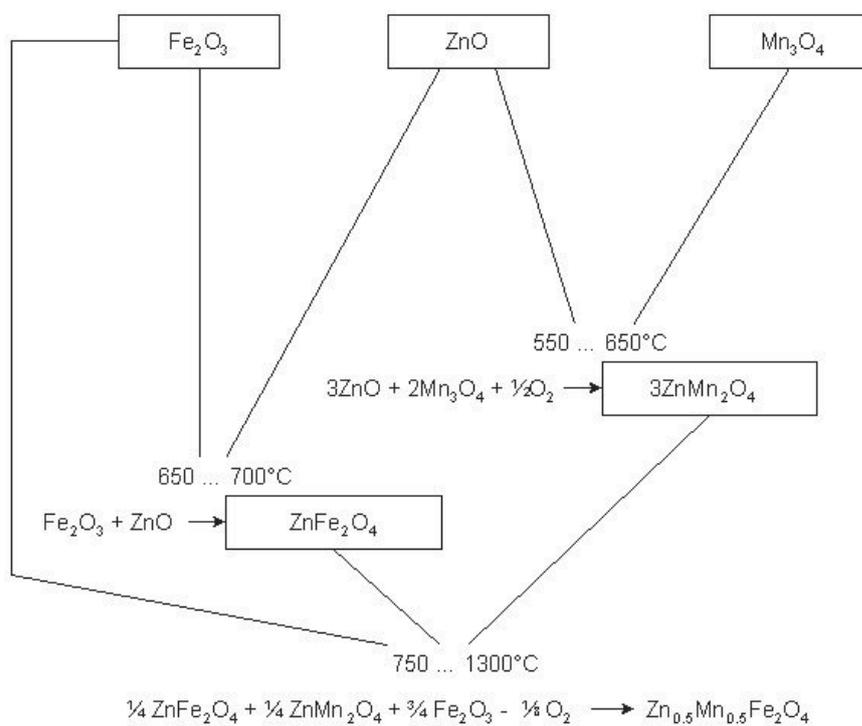


Abbildung 4-6: Reaktionsabläufe bei der Bildung von MnZn-Ferrit, wobei die Mn-Quelle Mn_3O_4 ist

Eine thermochemische Analyse an einer Probe Grüngranulat hochpermeabler Ferrit wurde mit einem Simultananalysegerät STA 409 PC Luxx der Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH in Selb vorgenommen und dient als Ergänzung zu den röntgendiffraktometrischen Aufnahmen.

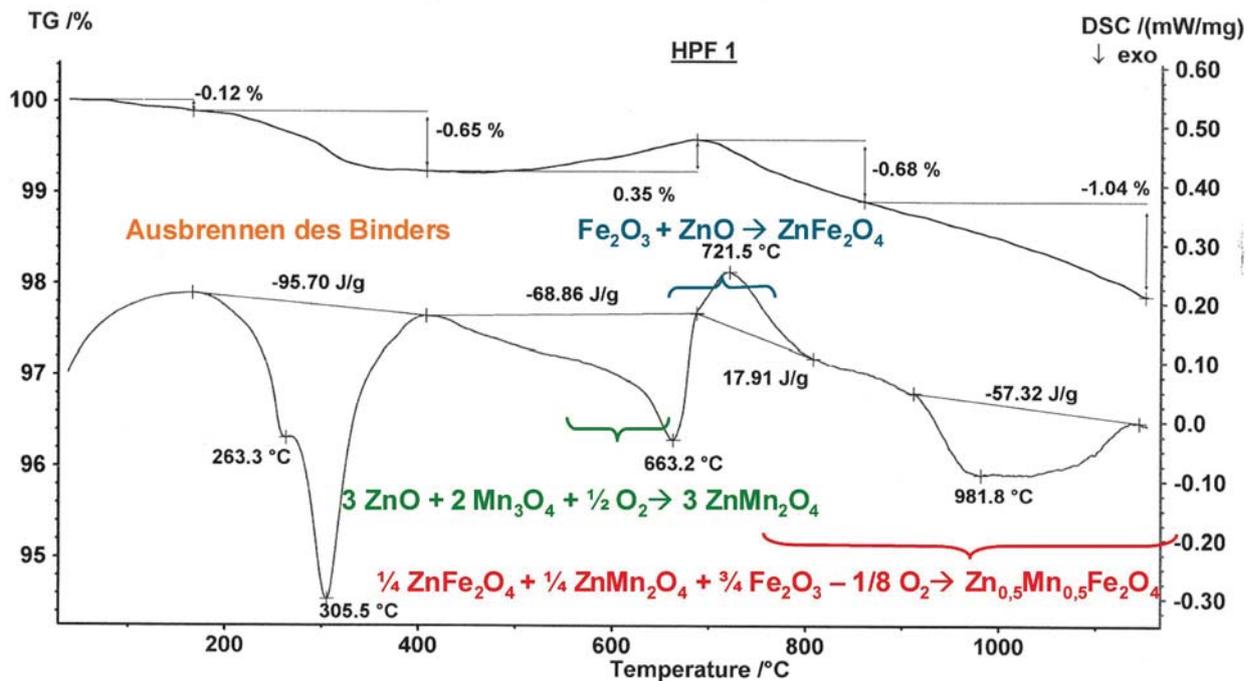


Abbildung 4-7: TG und DSC Kurven von Grüngranulat hochpermeabler Ferrit bis 1250 °C

Die obere Linie in der Grafik beschreibt die thermogravimetrische Veränderung des Materials mit steigender Temperatur in einer Umgebung aus Luft, die Aufheizrate wurde mit 20 °C/min gewählt. Die untere Linie stellt die Potenzialdifferenz zwischen mit Probe befülltem und leerem Probenträger dar, anhand der Ausgestaltung der Peaks lassen sich exo- bzw. endotherme Reaktionen zuordnen. Über die Auswertesoftware können umgesetzte Wärmetönungen durch Integration der Flächen unter den Peaks bestimmt werden.

Die Darstellung der TG (Thermogravimetrie) bzw. DSC (Differential - Scanning - Calorimetrie) Kurven bringt eine gute Übereinstimmung zu den Erkenntnissen aus der Röntgendiffraktometrie mit sich. Die abgeleiteten chemischen Reaktionen und ihre Temperaturbereiche können den Kurvenverläufen aus der thermochemischen Analyse zugeordnet werden (**Abbildung 4-7**).

Die anfängliche Massenabnahme bis 400 °C um 0,65 Masse-% verbunden mit einer starken exothermen Reaktion ist auf das Ausbrennen des Bindemittels (Polyvinylalkohol des Granulates zurückzuführen). Die anschließende Massenzunahme ist auf die Sauerstoffaufnahme während der Bildung von ZnMn_2O_4 zurückzuführen, einhergeht eine exotherme Bildungsenthalpie. Der sich anschließende endotherme Peak lässt sich der Zinkferritbildungsreaktion zuordnen.

Oberhalb von 700 °C setzt die Bildungsreaktion zum Mangan-Zink-Ferrit ein, die mit einer Sauerstoffabspaltung gekoppelt ist. Die in die Grafik eingetragenen Bildungsreaktionen beziehen sich auf einen Mangan-Zink-Ferrit mit der Zusammensetzung $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$. Die Summenformel für den eingesetzten hochpermeablen Ferrit errechnet sich aus dessen Grundzusammensetzung zu $Zn_{0,435}Mn_{0,5}Fe_{2,065}O_4$. D.h. in der Realität, sowie auch in der hier zugrunde gelegten Probe, findet sich Eisen im Überschuss wieder und muss als zweiwertiges Ion in das Gitter eingebaut werden, d.h. nach außen gesehen muss Fe_2O_3 zu FeO gewandelt werden, was eine zusätzliche Freisetzung von Sauerstoff mit sich bringt. Zink und Mangan werden zudem je nach Applikation in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt.

4.4 Auswertungen zur Reaktionskinetik

An den Proben aus den Versuchen am Röhrenofen wurde die Sättigungspolarisation mit der Joch-Isthmusmethode bestimmt und der Ferritbildungsgrad x (wie in **Abschnitt 3.3** definiert) bestimmt.

$$x = \frac{J_{S, \text{Vor sinter}}}{J_{S, \text{Ferrit}}} \quad (4-3)$$

| | | | |
|---------------------------|-------|---|--------|
| $J_{S, \text{Vorsinter}}$ | | Sättigungspolarisation des (Vor)sintermaterials | [Vs/m] |
| $J_{S, \text{Ferrit}}$ | | Sättigungspolarisation von gesinterten Ferritkernen | [Vs/m] |
| x | | Ferritbildungsgrad | [1] |

Als Bezugsgrößen werden die in **Abschnitt 3.3** bestimmten Sättigungspolarisationen von $J_s=549$ mT für den Leistungsferrit bzw. $J_s=475$ mT für den hochpermeablen Ferrit übernommen.

4.4.1 Auswertung für den Leistungsferrit

Eine Darstellung des Ferritbildungsgrades x als Funktion der Zeit t bei verschiedenen Temperaturniveaus zeigt **Abbildung 4-8**.

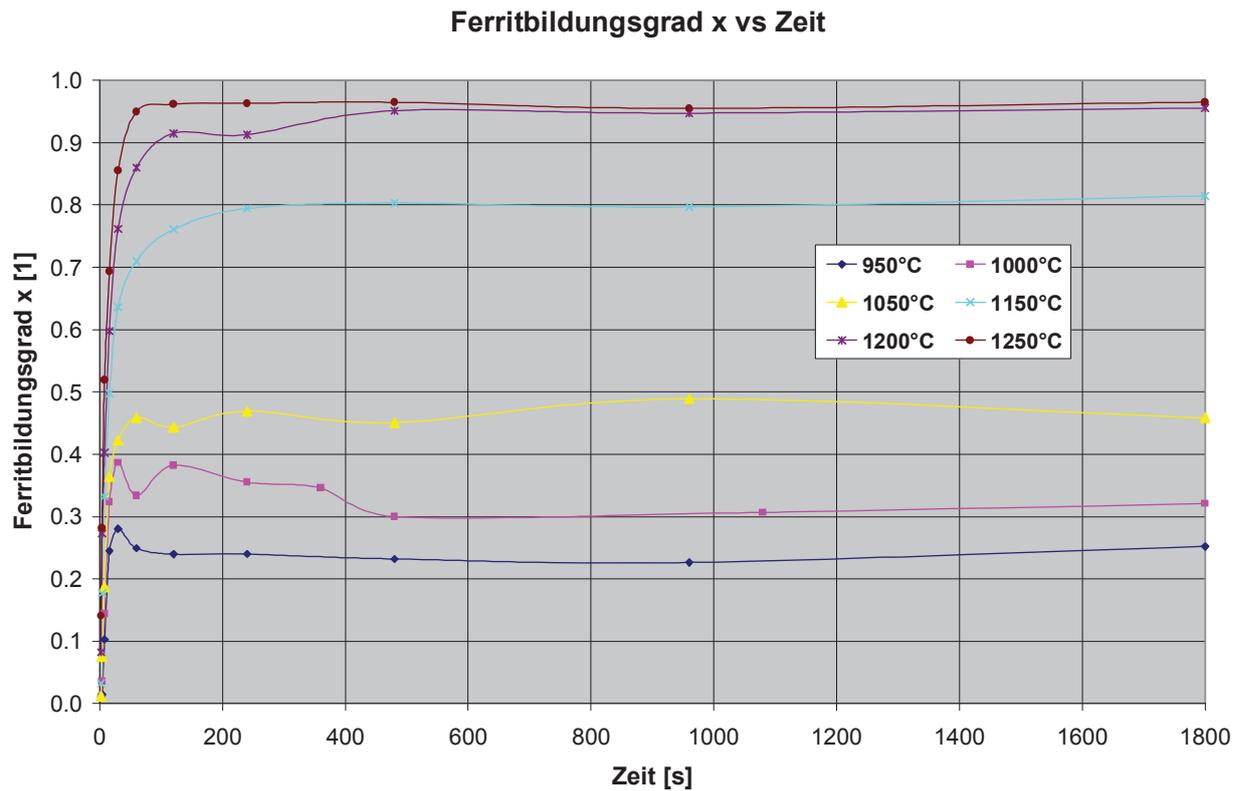


Abbildung 4-8: Ferritbildungsgrad über die Verweilzeit bzw. bei verschiedenen Temperaturen für den Leistungsferrit

Klar ersichtlich ist, dass ab einer bestimmten Verweilzeit ein nahezu konstantes Niveau an Sättigungspolarisation und somit Ferritbildung erreicht wird. Diese Konstanz ist insbesondere für die höheren Temperaturniveaus bestens erfüllt. Bei genügend langer Verweilzeit entscheidet lediglich das Temperaturniveau über das Ausmaß der Ferritbildung.

Die Zeit spielt nur bis zu etwa 1 min eine Rolle über den erzielten Ferritbildungsgrad (**Abbildung 4-9**), hier zeigt der Anstieg der Ferritbildung einen logarithmischen Verlauf. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Versuchspunkte mit kurzer Verweilzeit (<8 s) entsprechend kritisch zu betrachten sind. Die Einhaltung einer exakten Verweilzeit ist bei manueller Versuchsdurchführung schwer möglich, daher ist von diesem Blickpunkt aus schon mit einer gewissen Streuung zu rechnen.

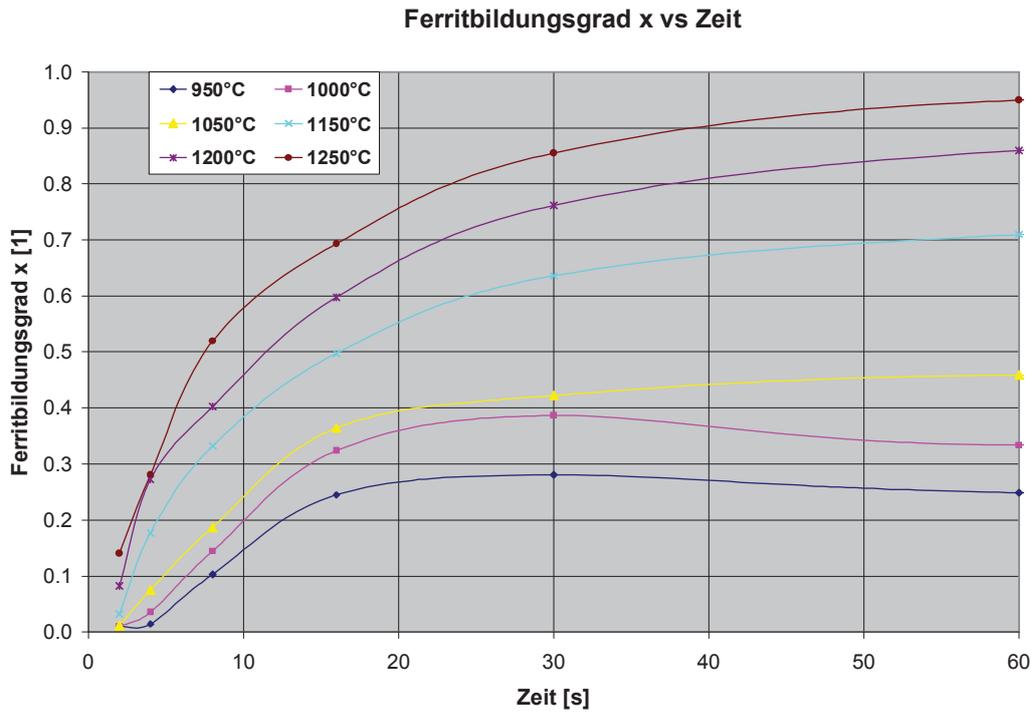


Abbildung 4-9: Ferritbildungsgrad über die Verweilzeit von 2 bis 60 s bei verschiedenen Temperaturen für den Leistungsferrit

Trägt man nun das Produkt $x \cdot t$ über die Verweilzeit t auf, ergibt sich für die unterschiedlichen Temperaturniveaus eine Geradenschar (Abbildung 4-10).

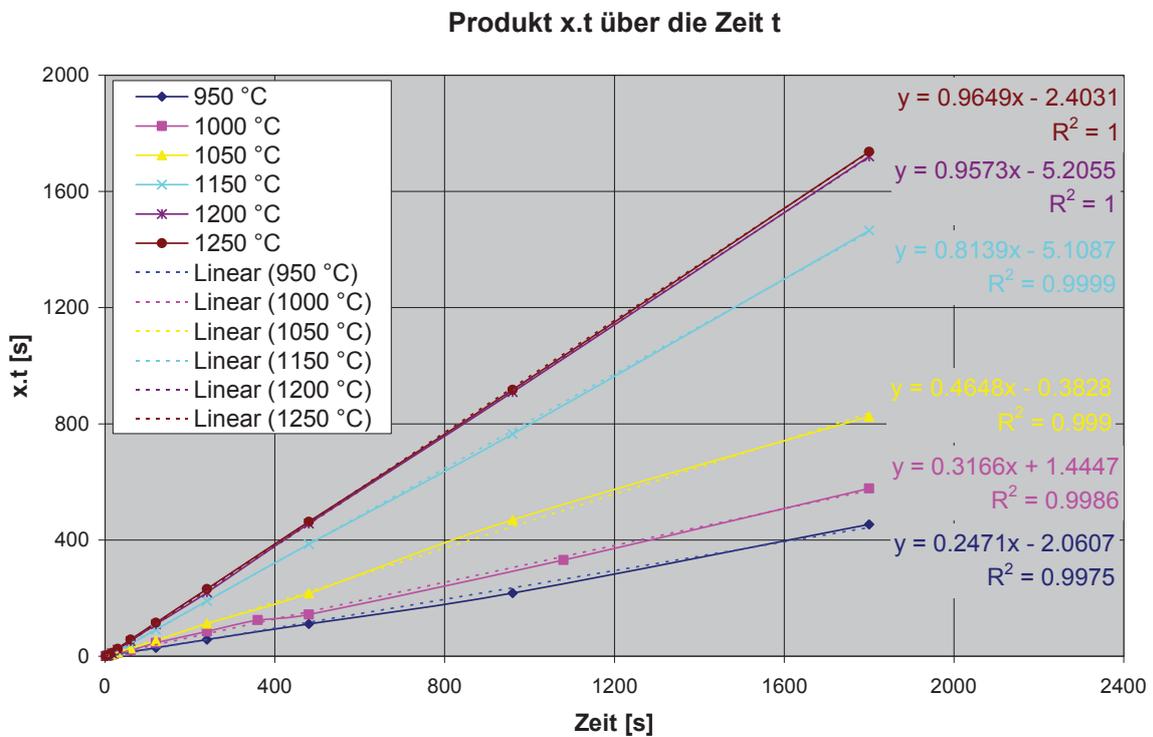


Abbildung 4-10: Produkt $x \cdot t$ über die Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen für Leistungsferrit

Man erkennt an den Regressionskoeffizienten der einzelnen Geradengleichungen, dass diese Linearität entsprechend Gleichung (4-1) bestens erfüllt ist.

$$\frac{d(x \cdot t)}{dt} = K(T) \quad (4-1)$$

Die Steigung $K(T)$ stellt eine Reaktionskonstante dar. Unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung lässt sich die Temperaturabhängigkeit beschreiben.

$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4-2)$$

| | | | |
|----------------|-------|----------------------------------|-------------|
| x | | Ferritbildungsgrad | [1] |
| t | | Reaktionszeit | [s] |
| K(T) | | Reaktionskonstante | [1] |
| T | | Temperatur | [K] |
| A | | präexponentieller Faktor | [1] |
| E _a | | Aktivierungsenergie | [J/mol] |
| R | | allgemeine Gaskonstante R=8,3145 | [J/(mol.K)] |

Durch Logarithmieren erhält man

$$\ln K(T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Wenn $1/T$ auf der Abszisse aufgetragen wird, erhält man bei Erfüllung der Arrhenius-Gleichung eine Gerade mit dem Ordinatenabstand A und der Steigung E_a/R .

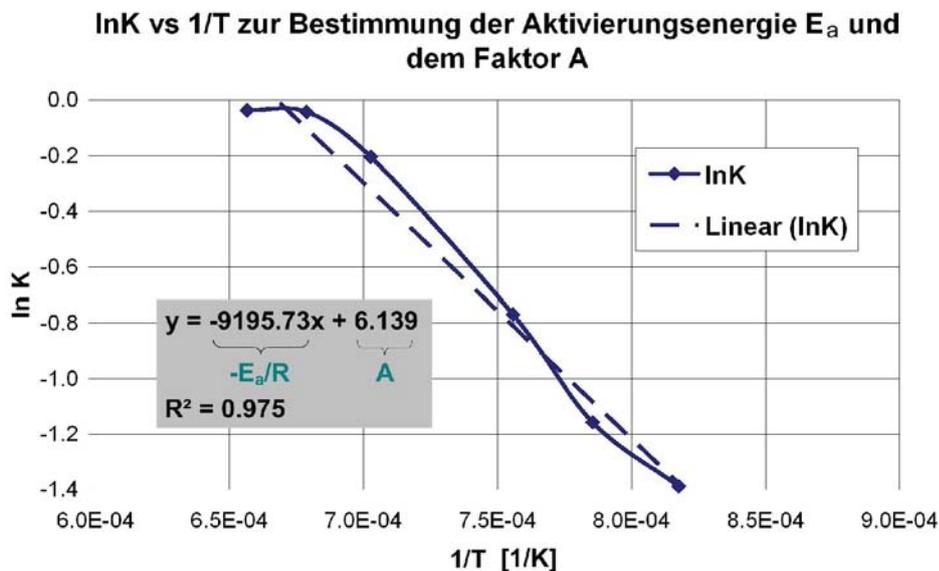


Abbildung 4-11: Verlauf $\ln K$ über $1/T$ für Leistungsferrit

Die Geradengleichung wird annähernd erfüllt, somit lässt sich aus der Geradensteigung eine Abschätzung für die mittlere Aktivierungsenergie vornehmen. Die Aktivierungsenergie ergibt sich für den Leistungsferrit zu $E_a=76,6$ kJ/mol bzw. 0,79 eV und liegt somit auf etwas höherem Niveau als für Nickel-Zink-Ferrite nach nasser Aufbereitung mit 0,5 eV [61].

Für Mangan-Zink-Leistungsferrite nach nasser Aufbereitung mit der in dieser Arbeit gewählten Zusammensetzung kann in einem Temperaturintervall von 950 bis 1200 °C bei Verweilzeiten von größer 1 min der Ferritbildungsgrad x nun nach folgender Beziehung abgeschätzt werden.

$$x = 463,7 \cdot e^{-\frac{9196}{T}} \quad (4-4)$$

x Ferritbildungsgrad [1]
 T Temperatur [K]

Abbildung 4-12 zeigt die berechneten Werte aus Gleichung (4-4) im Vergleich zu den aus den Messungen ermittelten. Bei einer Temperatur oberhalb von 1200 °C ist der rechnerische Ansatz schlecht erfüllt. Offensichtlich ergibt sich eine Verflachung der Kurve hin zum Maximalwert des Ferritbildungsgrades von 1, während Gleichung (4-4) Werte größer als 1 zulässt.

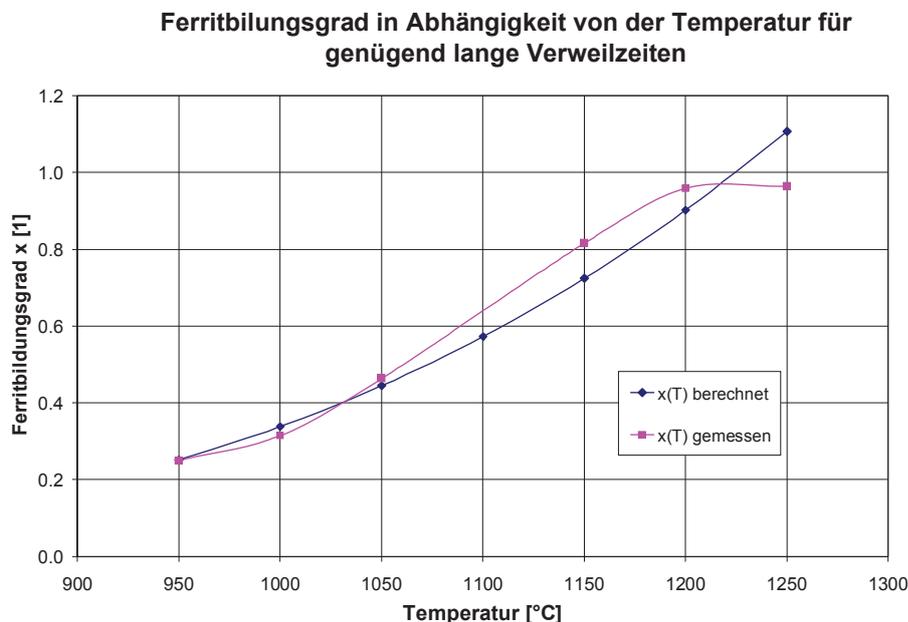


Abbildung 4-12: Ferritbildungsgrad x in Abhängigkeit von der Temperatur

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

Der sich einstellende Ferritbildungsgrad für MnZn-Ferrite ist analog zu den NiZn-Ferriten bei genügend langer Reaktionszeit konstant und hängt nur von der Temperatur ab. Der gewählte rechnerische Ansatz von Blum und Li [61] lässt sich von den NiZn-Ferriten auf die MnZn-Ferrite übertragen. Für Verweilzeiten geringer als eine Minute ist eine gesonderte Betrachtung notwendig. Wie bereits dargestellt nimmt der Ferritbildungsgrad hier einen annähernd logarithmischen Verlauf (**Abbildung 4-13**).

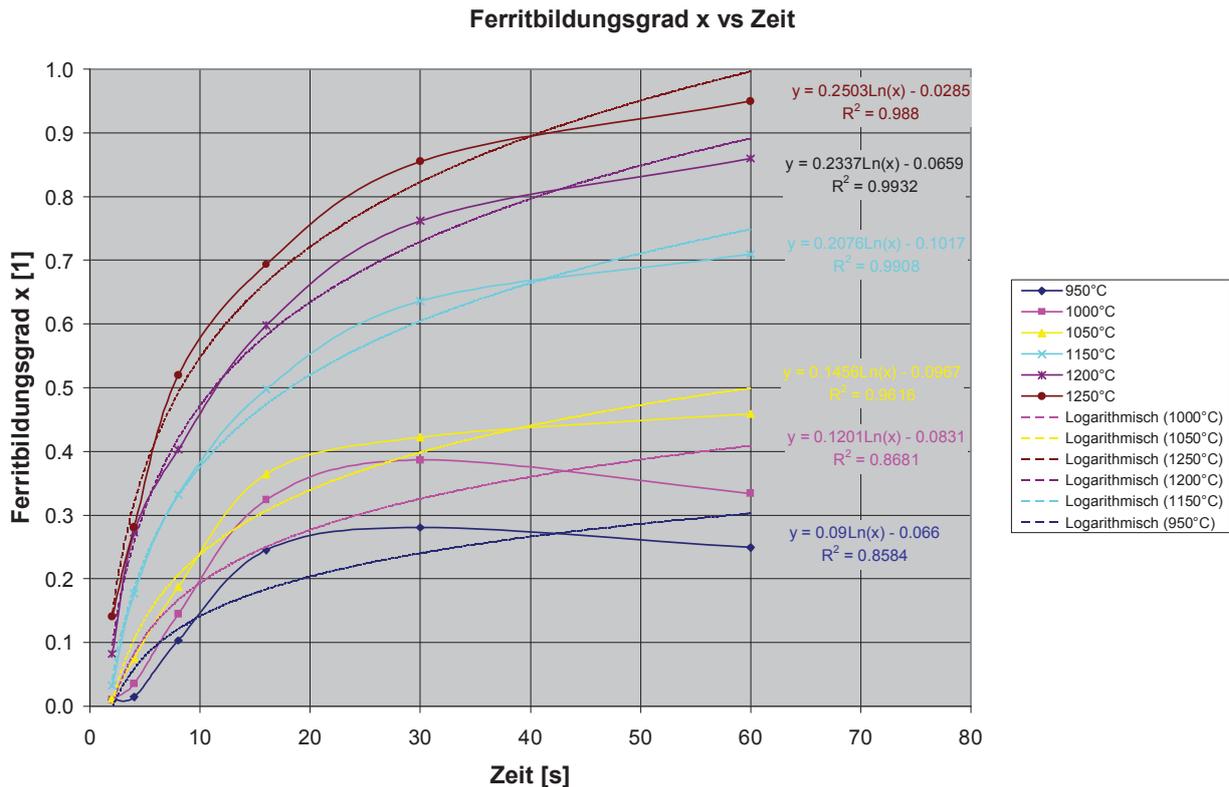


Abbildung 4-13: Ferritbildungsgrad über die Verweilzeit von 2 bis 60 s bei verschiedenen Temperaturen für den Leistungsferrit und errechneten Darstellungsfunktionen

Die Kurven lassen sich in eingeschränktem Ausmaß mit einer logarithmischen Gleichung darstellen. Insbesondere bei niedrigeren Temperaturen zeigen die Kurvenverläufe zunächst einen stärkeren Anstieg auf ein höheres Magnetisierungsniveau um dann wieder etwas abzufallen. Diese Beobachtung wird in **Abschnitt 4.4.3** durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen näher erörtert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit unter Einführung einer Geschwindigkeitskonstante k^* für Verweilzeiten <60 s ergibt sich dann zu

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{d(k^* \cdot \ln t + b)}{dt} = k^* \cdot \frac{1}{t} \quad (4-5)$$

| | | | |
|-------|-------|---------------------------|-------|
| x | | Ferritbildungsgrad | [1] |
| v | | Reaktionsgeschwindigkeit | [1/s] |
| t | | Reaktionszeit | [s] |
| b | | Konstante | [1] |
| k*(T) | | Geschwindigkeitskonstante | [1/s] |
| T | | Temperatur | [K] |

Für die Geschwindigkeitskonstante k^* wird wiederum die Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe einer Arrhenius-Gleichung dargestellt.

$$k^*(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \text{ und logarithmiert erneut } \ln k^*(T) = A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Wenn $1/T$ auf der Abszisse aufgetragen wird, erhält man bei Erfüllung der Arrhenius-Gleichung erneut eine Gerade mit dem Ordinatenabstand A und der Steigung E_a/R (**Abbildung 4-14**).

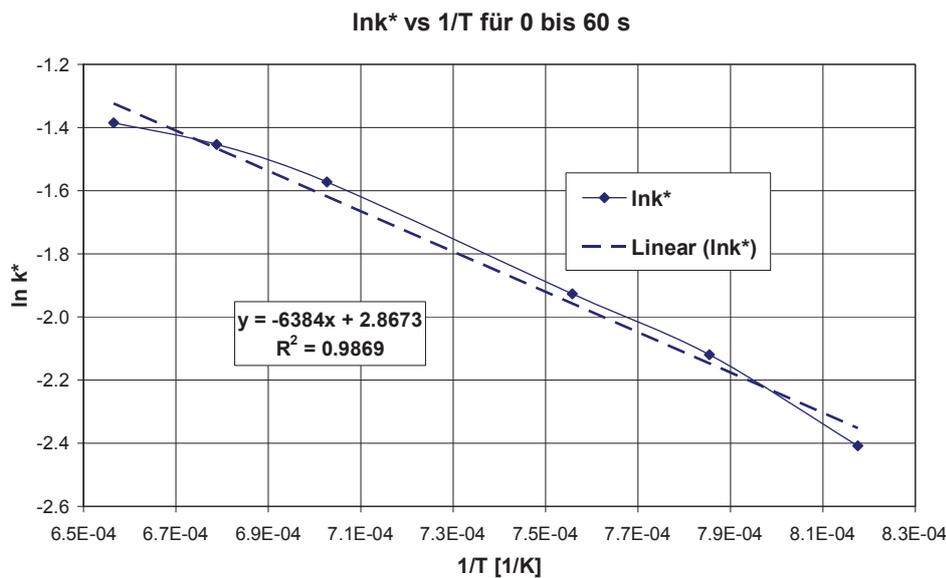


Abbildung 4-14: Verlauf $\ln k^*$ über $1/T$ für Leistungsferrit

Die Geradengleichung wird gut erfüllt, somit lässt sich aus der Geradensteigung eine Abschätzung für die mittlere Aktivierungsenergie vornehmen. Die Aktivierungsenergie ergibt sich für den Leistungsferrit zu $E_a = 53,1$ kJ/mol bzw. 0,55 eV und liegt somit für das Anlaufen der Ferritbildungsreaktionen unter dem höherem Niveau als für längere Reaktionszeiträume berechnet. Damit wird ersichtlich, dass die zu Beginn ablaufenden Reaktionen eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweisen.

Die Geschwindigkeitskonstante folgt nunmehr folgender Gleichung

$$k^* = 17,6 \cdot e^{-\frac{6384}{T}} \quad (4-6)$$

Aus der Integration der Geschwindigkeitsgleichung erhält man

$$x = \int k^*(T) \cdot \frac{1}{t} dt = k^*(T) \cdot \ln t + b \quad (4-7)$$

Die Konstante b ergibt sich aus den Randbedingungen des Integrals. Zur Darstellung geschlossener Kurvenzüge bei der jeweiligen Temperatur empfiehlt es sich daher, die Gleichungen (4-4) und (4-7) gleichzusetzen. Dies bietet sich für den Zeitpunkt von etwa 60 s an, ab dem nur mehr das Temperaturniveau den Spinellbildungsgrad beeinflusst.

Somit ergibt sich für eine bestimmte Temperatur T

$$x = k^*(T) \cdot \ln t + b = K(T)$$

daraus errechnet sich die Konstante b

$$b = K(T) - k^*(T) \cdot \ln t \quad \text{mit } t=60 \text{ s}$$

d.h. der bei einer bestimmten Temperatur zu erwartende Ferritbildungsgrad errechnet sich zu

$$x = 17,6 \cdot e^{-\frac{6384}{T}} \cdot \ln t + 463,7 \cdot e^{-\frac{9196}{T}} - 17,6 \cdot e^{-\frac{6384}{T}} \cdot \ln 60 \quad \text{für } 0 < t < 60 \text{ s} \quad (4-8)$$

und für längere Verweilzeiten zu:

$$x = 463,7 \cdot e^{-\frac{9196}{T}} \quad \text{für } t > 60 \text{ s} \quad (4-4)$$

Eine vergleichende Darstellung der mit den Gleichungen (4-4) und (4-8) modellierten Verläufe mit den direkt aus den Messwerten ermittelten Ferritbildungsgraden zeigt **Abbildung 4-15**.

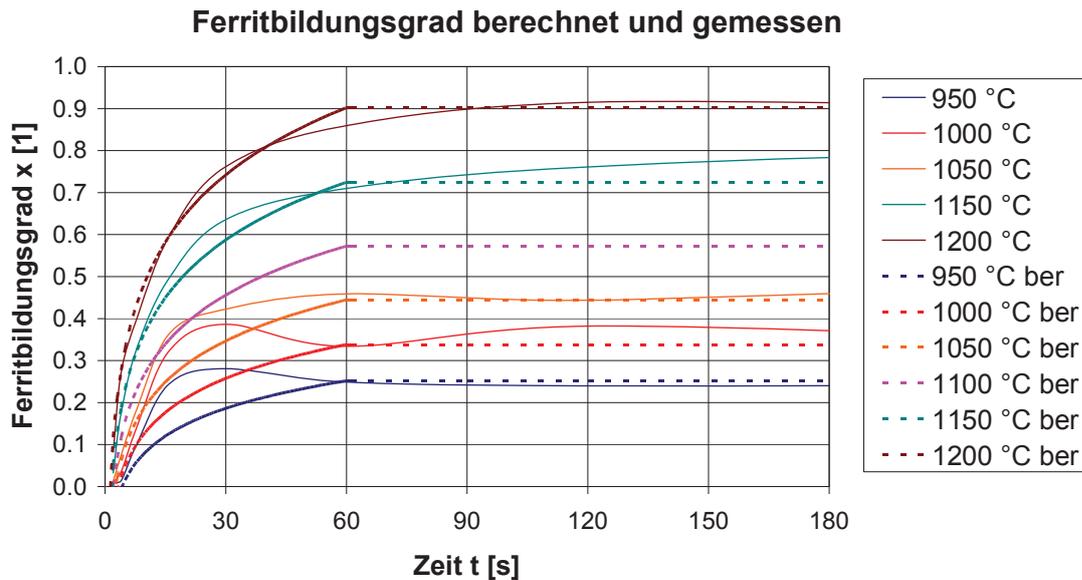


Abbildung 4-15: Modellierter Ferritbildungsgrad im Vergleich zu den gemessenen Werten für den Leistungsferrit

Eine abschätzende Darstellung über den zu erwartenden Ferritbildungsgrad kann somit zumindest getroffen werden. Die modellierten Gleichungen signalisieren die beste Übereinstimmung im Temperaturintervall von 1100 bis 1200 °C insbesondere bei Verweilzeiten größer 60 s.

4.4.2 Auswertung für den hochpermeablen Ferrit

In Analogie zum Leistungsferrit lassen sich die gleichen Betrachtungen auch für den hochpermeablen Ferrit durchführen, der zugehörige Berechnungsgang wird in **Anlage B** vorgestellt.

Die mittlere Aktivierungsenergie ergibt sich für den hochpermeablen Ferrit zu $E_a=113,4$ kJ/mol bzw. 1,18 eV und liegt somit deutlich über dem Niveau des Leistungsferrits mit 0,79 eV. Der bei einer bestimmten Temperatur zu erwartende Ferritbildungsgrad lässt sich für Verweilzeiten größer 1 min in einem Temperaturintervall von 950 bis 1250 °C wie folgt abschätzen.

$$x = 9367 \cdot e^{-\frac{13642}{T}} \quad \text{für } t > 60 \text{ s} \quad (4-9)$$

Eine Modellierung des zu erwartenden Ferritbildungsgrades kann eigentlich nur für genügend lange Verweilzeiten getroffen werden. Der angesetzte Modellierungsvorgang versagt beim hochpermeablen Ferrit für Verweilzeiten kleiner 60 s, abgesehen von einem Temperaturniveau von 1200 °C (Gleichung (4-10)).

$$x = 14,7 \cdot e^{-\frac{6184}{T}} \cdot \ln t + 9367 \cdot e^{-\frac{13642}{T}} - 14,7 \cdot e^{-\frac{6184}{T}} \cdot \ln 60 \quad \text{für } 0 < t < 60 \text{ s} \quad (4-10)$$

Die vergleichende Darstellung der mit den Gleichungen (4-9) und (4-10) modellierten Verläufe mit den direkt aus den Messwerten ermittelten Ferritbildungsgraden zeigt **Abbildung 4-16**.

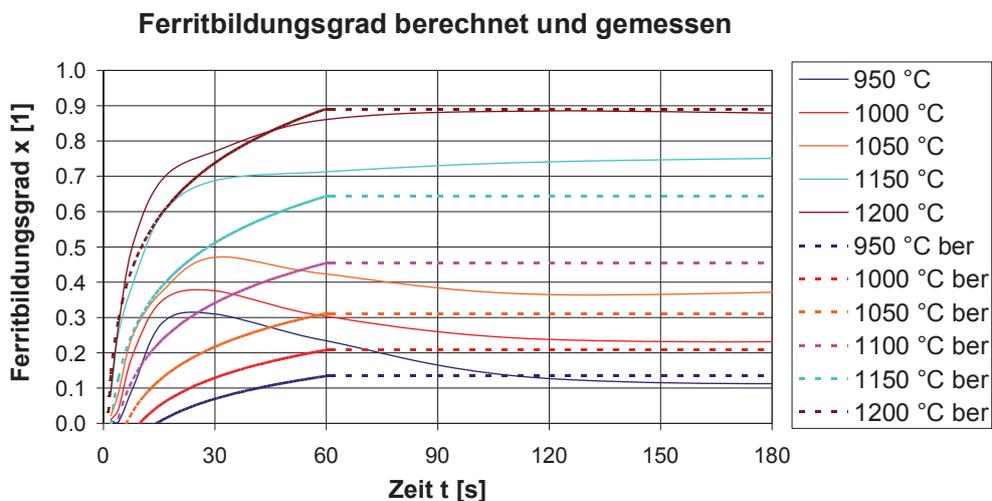


Abbildung 4-16: Modellierter Ferritbildungsgrad im Vergleich zu den gemessenen Werten hochpermeabler Ferrit

4.4.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zur Kinetik

Wie in **Abschnitt 4.4.1** und **4.4.2** festgestellt, zeigt der Ferritbildungsgrad bei moderaten Temperaturen von kleiner 1050 °C zunächst einen starken Anstieg innerhalb der ersten 60 s um dann mit der Zeit wieder auf ein konstantes Niveau abzufallen. Scheinbar werden hier kurzfristig magnetische wirksame Phasen gebildet, die insgesamt eine höhere Sättigungspolarisation ergeben. Zur Aufklärung dieses Phänomens wurden Röntgendiffraktometrieuntersuchungen an Proben des hochpermeablen Ferrits, generiert bei 1000 °C, durchgeführt, da bei dieser Temperatur beschriebenes Verhalten besonders stark in Erscheinung tritt. Die ausgewählten Proben sind in **Abbildung 4-17** kenntlich gemacht (markierte Datenpunkte).

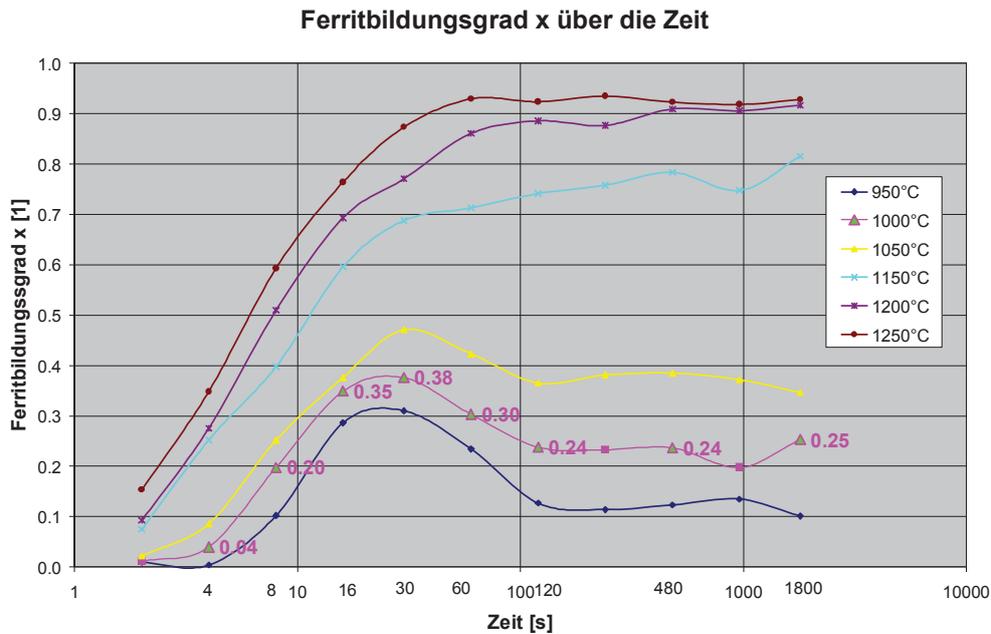


Abbildung 4-17: Ferritbildungsgrad x beim hochpermeablen Ferrit, Auswahl der Proben für die Röntgendiffraktometrie (1000 °C)

Ausschnitte der Diffraktogramme für die unterschiedlichen Verweilzeiten sind in **Abbildung 4-18** übereinander gelegt.

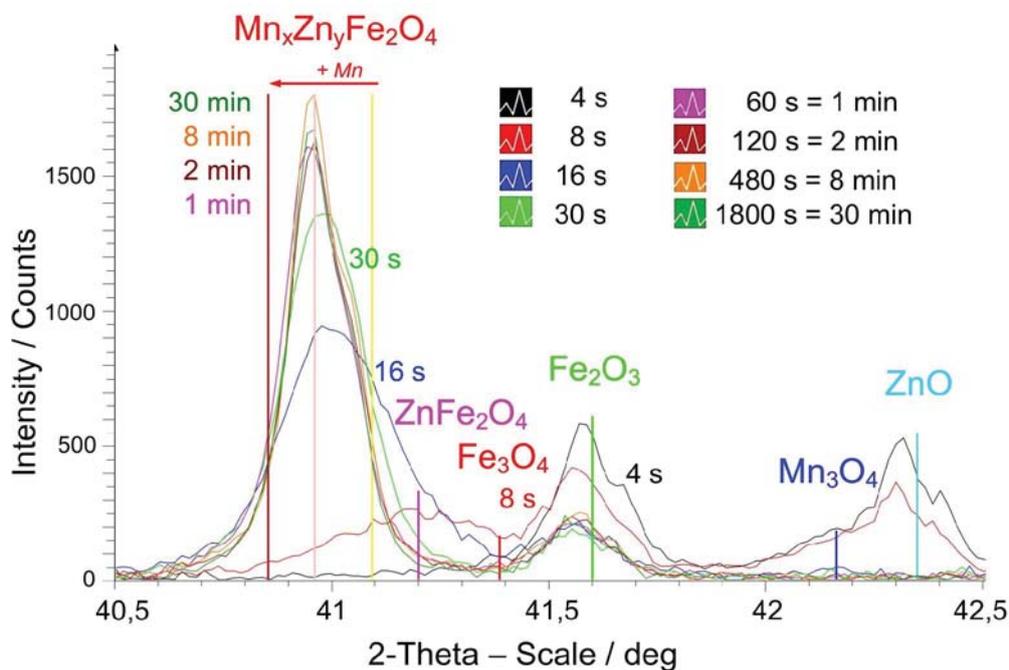


Abbildung 4-18: übereinander gelegte Diffraktogramme (40,5 bis 42,5 °) des hochpermeablen Ferrits generiert bei 1000 °C und Verweilzeiten von 4, 8, 16, 30, 60, 120, 480 und 1800 s.

Bei einer Verweilzeit von 4 s dominieren die Rohstoffe, die keinen Beitrag zur Magnetisierung und somit zum gemessenen Ferritbildungsgrad leisten, das Diffraktogramm. Lediglich Spuren von Magnetit tragen zu der schwachen Magnetisierung bei.

Nach 8 s zeigt sich ein signifikanter Rückgang der Rohstoffpeaks (Fe_2O_3 , ZnO), der Mischspinellpeak aus MnZn -Ferrit ist noch nicht ausgeprägt. Jedoch können Zn -Ferrit, der keinen Beitrag zur Magnetisierung der Gesamtprobe liefert, und Magnetit festgestellt werden. Die nach außen wirksame Magnetisierung ist auf den Magnetit zurückzuführen. Magnetit ist somit die einzige sichtbare magnetisch wirksame Phase und liefert dementsprechend einen Beitrag zur Bestimmung des Ferritbildungsgrades anhand der Messungen mit der Joch-Isthmus-Methode. Der Bildungsschritt von Magnetit wurde in der Literatur bislang nicht dargestellt.

Nach 16 s bildet sich ein breiter Spinellpeak, der vom Magnetit bis zum Manganferrit alle Phasen beinhaltet, aus. Die mit ansteigender Verweilzeit nachfolgenden Spinellpeaks zeigen alle eine schlankere Gestalt. Die weite Bandbreite an Spinellverbindungen deutet auf die noch inhomogene Verteilung der Elemente in der Spinellphase hin. Der Magnetitanteil bildet sich wieder auf das Niveau von 4 s zurück, der Anteil an nicht umgesetztem Eisenoxid bleibt ab einer Verweilzeit von 16 s etwa konstant.

Bis zur Verweilzeit von 30 s erfolgt eine weitere Einengung des Spinellpeaks, das heißt die Homogenisierung schreitet weiter fort. Die Proben mit der Verweilzeit von 16 bzw. 30 s weisen die höchste Sättigungspolarisation bzw. den daraus abgeleiteten Ferritbildungsgrad x ($x=0,35$ bzw. $x=0,38$) auf.

Mit Veränderung der Verweilzeit von 16 s über 30 s auf 60 s verschiebt sich die Lage der Spinellpeaks nach links. Die in **Abbildung 4-18** eingetragenen Referenzlinien von Standards (rosa: $\text{Zn}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und gelb $\text{ZnO}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$) weisen auf einen zunehmenden Einbau von Mn in das Spinellgitter hin. Die Spitze der Peaks der aus den Proben mit 16 s bzw. 30 s liegen in ihrer Zusammensetzung zwischen den beiden Referenzlinien, d.h. $\text{Zn}_{0,6-0,9}\text{Mn}_{0,4-0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$, jedoch sind sie zu beiden Seiten hin breiter aufgefächert. Auch die Probe mit 60s Verweilzeit, die ebenfalls über einen noch etwas erhöhten Ferritbildungsgrad verfügt ($x=0,3$) weist noch einen Auffächerung auf der linken Seite des Peaks auf. Mit abgeschlossener Homogenisierung liegen die Peakspitzen bei der Referenzlinie der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, wobei diese aus Erfahrung heraus, nicht als die exakte Zusammensetzung des Spinells angenommen werden darf. Gewisse Verschiebungen zu den Referenzen treten beispielsweise auch für die Peaks von Fe_2O_3 und ZnO auf.

Somit kann festgehalten werden, dass bei den kürzeren Verweilzeiten (<60 s) der Mischspinell in seiner Zusammensetzung weiter variiert als nach längeren Verweilzeiten. Die dadurch nach außen resultierende, magnetisch wirksame Spinellzusammensetzung sorgt offensichtlich für eine etwas erhöhte Sättigungspolarisation. Nach erfolgter Homogenisierung mit voranschreitender Verweilzeit pendelt sich die nach außen wirksame Zusammensetzung zusehends ein.

Einen Hinweis auf die resultierende Sättigungsmagnetisierung von MnZn-Ferriten bei variierenden Mn/Zn-Verhältnissen gibt **Abbildung 4-19**. Daraus wird ersichtlich, dass geringfügige Änderungen in der Zusammensetzung neben der Temperaturabhängigkeit großen Einfluss auf die Sättigungsmagnetisierung haben.

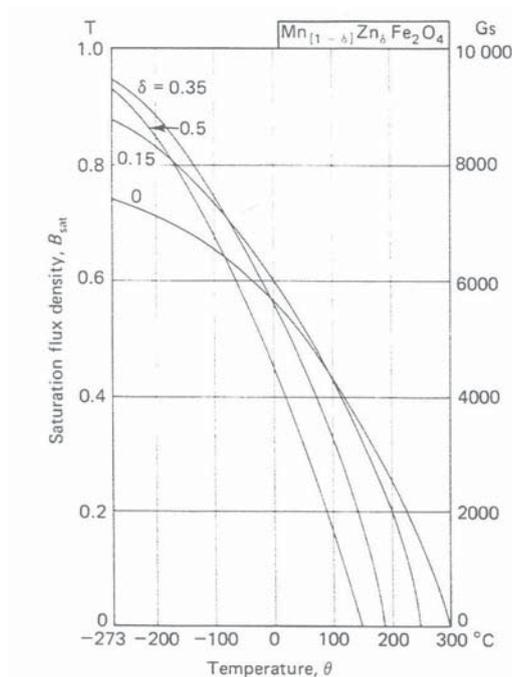


Abb. 6.30

Abbildung 4-19: Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung Bs von MnZn-Ferriten von Temperatur und Zusammensetzung [14]

Für die Proben mit Verweilzeiten von >60 s unterscheiden sich die Kurvenverläufe der Diffraktogramme nicht mehr.

ZnMn₂O₄ welches sich bei Temperaturen zwischen 700 und 750 °C als Zwischenprodukt ausbildet, wurde nicht detektiert. Dieses wurde aufgrund des Temperaturniveaus von 1000 °C bereits wieder umgesetzt. Im Gegenzug dazu wurde der im Rahmen der kinetischen Untersuchungen detektierte Magnetit (bei Verweilzeiten von <16 s und 1000 °C) nicht bei den Untersuchungen zu den Gleichgewichtsreaktionen festgestellt. Bedingt durch das langsame Aufheizen der Proben im Kammerofen wurde ja bewusst der Gleichgewichtszustand anvisiert.

Das im Rahmen dieses Abschnittes aufgeklärte „Ausschwenken“ der Sättigungspolarisation ist nur bei Temperaturen ≤ 1050 °C ausgeprägt, weiters ist die Ausprägung beim hochpermeablen Ferrit wesentlich stärker als beim Leistungsferrit.

4.5 Anmerkungen zur Vorsinterzeit

Die Temperatur-Zeitregime bei den gegenwärtig verwendeten Drehrohröfen zeigen Aufheizzeiten von 15 bis 30 min. Die Verweilzeit bei konstanter Temperatur liegt in einem Bereich von 30 bis 60 min, bei Vorsinteremperaturen von 950 bis 1150 °C.

Vom Blickwinkel des erreichten Ferritbildungsgrades reicht nach **Abbildung 4-8** bzw. **Abbildung 4-9** eine Verweilzeit von einigen Minuten vollkommen aus. D.h. in den gegenwärtigen Prozessen schlummert ein enormes Potenzial zur Einsparung von Energie.

Im Hinblick auf Kurzzeitsinterverfahren wie der Fallrohrreaktor wird natürlich ersichtlich, dass bei angestrebter Vorferritisierung das Temperaturniveau drastisch anzuheben ist. Um einen Ferritbildungsgrad von 0,3 während des Vorsinterns zu erzielen, muss bei verkürzter Verweilzeit im Sekundenbereich die Temperatur auf zumindest 1200 °C angehoben werden.

Für eine vergleichende Betrachtung wurden die Proben generiert bei 1250 °C und 4 s bzw. 8 s Verweilzeit des hochpermeablen Ferrits und des Leistungsferrits einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung zugeführt. Die Überlagerung der Diffraktogramme mit Proben hergestellt bei 1000 °C und 30 min Verweilzeit, also einer typischen Verweilzeit im Drehrohr, zeigen **Abbildung 4-20** und **Abbildung 4-21**.

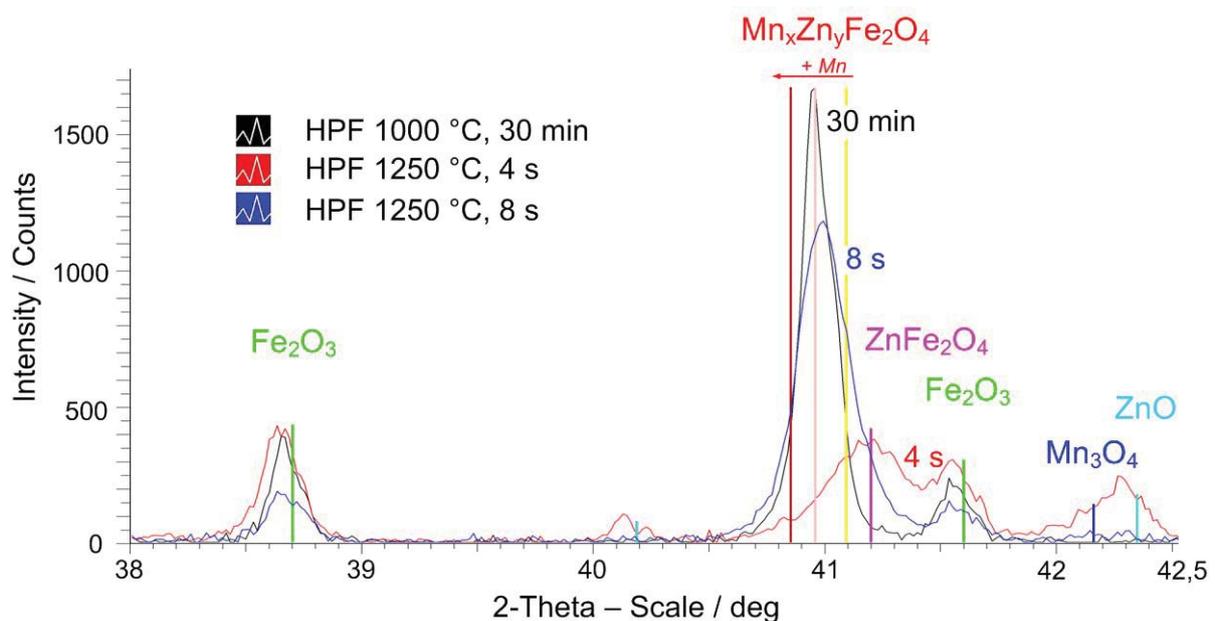


Abbildung 4-20: Überlagerte Diffraktogramme (38 bis 42,5 °) hochpermeabler Ferrit, 1000 °C bei 30 min vs. 1250 °C bei 4 bzw. 8 s

Aus **Abbildung 4-20** wird ersichtlich, dass die Probe mit 4 s Verweilzeit bei 1250 °C noch keinesfalls den Charakter der Probe mit 30 min bei 1000 °C aufweist. Es dominieren die Rohstoffe das Erscheinungsbild des Diffraktogramms. Auch die Peaks von ZnO und Mn_3O_4 , welche als erste umgesetzt werden, sind noch ausgeprägt. Der Spinell, der offensichtlich überwiegend als Zn-Ferrit vorliegt, befindet sich gerade im Aufbau. Mit voranschreitender Verweilzeit auf 8 s ist der Spinellpeak deutlich ausgeprägt und nimmt die gleiche Lage wie der Peak der 1000 °C Probe ein. Der Peak weist keine ausgeprägte Spitze auf, ist jedoch schlanker aufgefächert. Die Fe_2O_3 -Peaks (Hauptpeak im linken Bildfeld) sind weniger stark ausgeprägt, die Rohstoffkomponenten ZnO und Mn_3O_4 sind nicht mehr erkenntlich. Ein analoges Bild stellt sich für den Leistungsferrit dar (**Abbildung 4-21**).

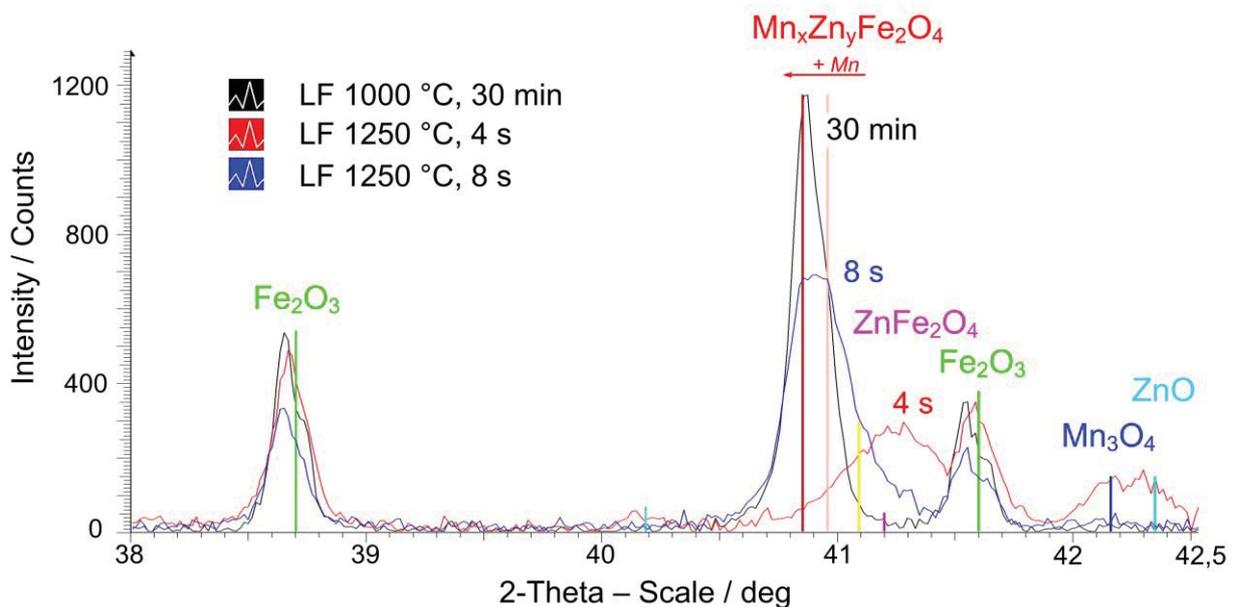


Abbildung 4-21: Überlagerte Diffraktogramme (38 bis 42,5 °) Leistungsferrit, 1000 °C bei 30 min vs. 1250 °C bei 4 bzw. 8 s

Für den Leistungsferrit können die gleichen Aussagen, wie für den hochpermeablen Ferrit getroffen werden. Mit der Probe bei 1250 °C und 8 s Verweilzeit wird im Vergleich zu der simulierten Drehrohrprobe von 1000 °C eine gute Übereinstimmung der Diffraktogramme erzielt (**Abbildung 4-21**).

Aus den beiden Darstellungen kann somit abgeleitet werden, dass im Hinblick auf die Anwendung eines Kurzzeitvorsinterverfahrens im Sekundenbereich durch Anhebung des Temperaturniveaus ein gleichwertiges Vorsinterprodukt im Vergleich zu konventionellen Drehrohrverfahren erzielt werden kann.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Einhaltung einer exakten Verweilzeit (dies ist beim verwendeten Rohrreaktor insbesondere im Sekundenbereich relevant) bei der manuellen Versuchsdurchführung schwer möglich ist, daher ist von diesem Blickpunkt ein gewisser Fehler hinsichtlich der Verweilzeit gedanklich einzubeziehen. Von weiterer Relevanz ist natürlich die Dauer bis die Probanden beim durchgeführten Verfahren mit dem Rohrofen das angepeilte Temperaturniveau erreicht haben.

Die Aufheizdauer für das Material ist für jedes eingesetzte Verfahren zu berücksichtigen, Berechnungen hinsichtlich des Wärmeübergangs und daraus abgeleiteter Temperatur-Zeitprofile werden im nachfolgenden **Kapitel 5** erörtert. Für alternative Vorsinterverfahren wie das Wirbelschichtverfahren, dem Fallrohrreaktor und den Pulsationsreaktor müssen die Aufheizzeiten für eingesetzte Granulate abgeschätzt werden.

Für die Dimensionierung eines Fallrohrreaktors stellt also die aus der Reaktionskinetik bei bestimmter Temperatur resultierende Verweilzeit die erste entscheidende Größe dar. Die gesamte notwendige bauliche Höhe wird ergänzend mit der notwendigen Aufheizzeit determiniert. Im Sinne technisch realisierbarer Fallrohre mit Verweilzeiten im Sekundenbereich muss das Temperaturniveau im Bereich von 1200 °C und höher liegen.

5 Wärmetechnische Betrachtungen

5.1 Einleitung

Im vorangegangenen **Kapitel 4** wurden die reaktionskinetischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Verweilzeit untersucht. Mit steigender Temperatur lässt sich die Verweilzeit zur Erreichung eines bestimmten Ferritbildungsgrades verkürzen.

Beim konventionellen Vorsinterprozess zur Herstellung von MnZn-Ferriten ist der Einsatz von indirekt beheizten Drehrohren verbreitet und Stand der Technik. Die Verweilzeit der aufgegebenen Granulate liegt im Bereich von 60 min, die Verweildauer in der Heizzone im Regelfall bei 30 min. Alternative Verfahren, die auf einen Kurzzeitvorsinterprozess abzielen, müssen ein rasches Aufheizen der eingesetzten Granulate gewährleisten, sodass auch der reaktionskinetische Zeitbedarf innerhalb der Partikelverweilzeit im Prozess abgedeckt werden kann. Diese Forderung bedingt hohe übertragene Wärmeströme auf die eingesetzten Partikel durch hohe Wärmeübergangszahlen und/oder große Wärmeaustauschflächen. Der Drehrohrprozess und die alternativen Verfahren werden hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit bei der Wärmeübertragung untersucht und vergleichend dargestellt.

Zunächst steht also die Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten im Vordergrund. Diese Berechnungen wurden für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Verfahren durchgeführt.

1. Drehrohr
2. Pulsationsreaktor
3. Fallrohrreaktor
4. Wirbelschicht

Das Ziel einer solchen Berechnung ist es, aus physikalischen Werten und Stoffwerten die Wärmeübergangszahl α über die Nusselt – Zahl zu erhalten:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \quad (5-1) \text{ [92]}$$

| | | |
|---------------|---|-------------------------|
| Nu... | Nusselt –Zahl, gibt Verhältnis von Wärmeübergang zu Wärmeleitung an [1] | |
| α ... | Wärmeübergangszahl | [W/(m ² .K)] |
| λ ... | Wärmeleitfähigkeit | [W/(m.K)] |
| d ... | charakteristische Länge | [m] |

Für die Berechnungen muss auf Parameter der eingesetzten Prozesse auf **Kapitel 3** (Drehrohr) zurückgegriffen bzw. auf **Kapitel 6** (Wirbelschicht, Pulsationsreaktor, Fallrohrreaktor) vorgegriffen werden. Grundlage für die wärmetechnischen Berechnungen stellt wärmetechnische Literatur, allen vorangestellt der VDI-WÄRMEATLAS [92], dar.

Aus der Bestimmung der Wärmeübergangszahlen lässt sich eine erste Bewertung der unterschiedlichen Aggregate im Hinblick auf ihre Fähigkeit, Sprühgranulate auf Temperatur zu bringen, vornehmen. Anhand weiterführender Berechnungen können die Temperaturverläufe der Granulate im Zuge ihrer Erwärmung über den Transportweg bzw. die Verweilzeit abgeschätzt werden. Die unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten der Vorsinterverfahren lassen dann eine Bewertung der Kurzzeitvorsinterverfahren aus wärmetechnischer Sicht zu.

5.2 Darstellung der für die Berechnungen zugrunde gelegten Aggregate

5.2.1 Indirekt beheizte Drehrohröfen

Bei den Drehrohren wird der Drehrohröfen des HITK (beschrieben in **Abschnitt 3.3**) als Vertreter eines Aggregats im halbtechnischen Maßstab und ein Drehrohröfen in industrieller Ausführung zugrunde gelegt. Das indirekt beheizte Drehrohr im Technikumsmaßstab weist einen Innendurchmesser von 0,2 m auf, die Drehzahl wurde aus den Versuchen mit 1 U/min übernommen. Für das Drehrohr im industriellen Maßstab werden ein Innendurchmesser von 0,5 m und eine Drehzahl von 10 U/min angesetzt.

Für die Berechnungen übernommen wurde die Beobachtung aus den Versuchen mit dem Drehrohr des HITK, dass etwa ein Viertel des Rohrumfanges in der beheizten Zone mit Ferritgranulat beaufschlagt ist (vgl. **Abbildung 3-18**).

5.2.2 Pulsationsreaktor - Schwingfeuerreaktor

Das Arbeitsprinzip des Pulsationsreaktors wird **Abschnitt 2.4.3** erklärt. Für die wärmetechnischen Berechnungen wurden die Abmessungen des für Versuchszecke verwendeten Aggregats übernommen (**Abbildung 5-1**).

Pulsationsreaktor 5 der Fa. IBUTECH, Weimar

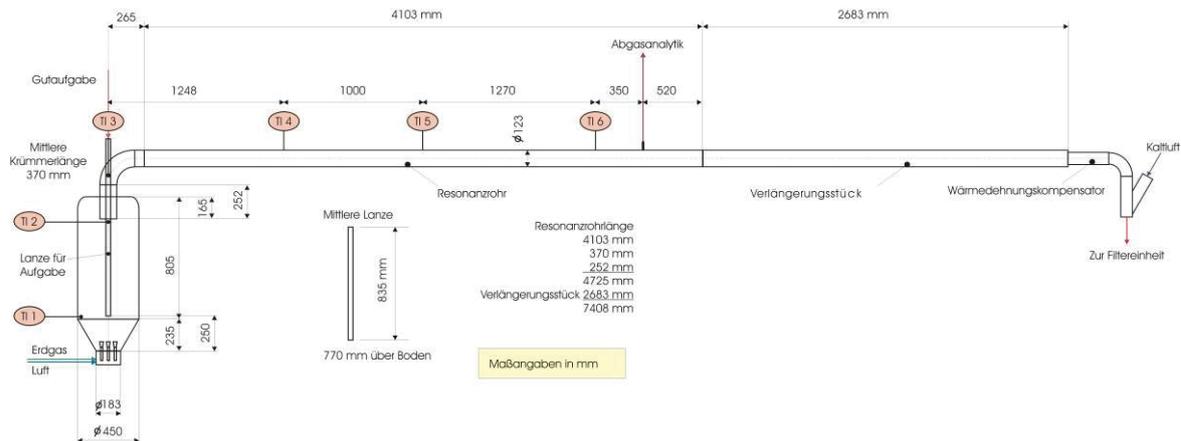


Abbildung 5-1: Pulsationsreaktor 5 der Fa. IBUTECH in Weimar

Der Pulsationsreaktor besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, einerseits der Brennkammer und andererseits dem sog. Resonanzrohr. Am Boden der Brennkammer befinden sich 3 konzentrisch verteilte Lavaldüsen, die für den Eintritt des Brenngas-Luft-Gemisches verantwortlich zeichnen, die Gase werden zuvor in einer Mischkammer miteinander vermischt, als Brenngas kommt Erdgas zum Einsatz.

Die Produktaufgabe erfolgt am Kopf der Brennkammer über Lanzen, deren Länge variiert werden kann. Die Lanzenlänge nimmt daher Einfluss auf die Verweilzeit des Gutes im Reaktor. Das der Brennkammer entweichende Abgas durchströmt das Resonanzrohr mit einer Gesamtlänge von 7,4 m. Um Schaden von der nachfolgenden Filtereinheit abzuwenden, muss der Abgasstrom durch Zumengen von Kaltluft auf Temperaturen unter 150 °C abgekühlt werden.

Wie sich im Betrieb dieser Anlage zeigt (**Abschnitt 6.5.3**), ist eine konstante Temperatur längs des Abgasweges infolge Wärmeverluste nicht möglich, zur Temperaturüberwachung längs des Gasstroms dienen 6 Messelemente (**Abbildung 5-1**). Durch das sich einstellende Temperaturprofil ist der Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln. Das Temperatur-Gasverweilzeitverhalten ist in **Abschnitt 6.5.3** dargestellt, für die Berechnungen wurde der Vorsinterversuch mit Leistungsferritgrüngranulat bei 1040 °C als Referenz herangezogen und die Luftzahl λ in Analogie mit 2 festgesetzt.

5.2.3 Isothermer Fallrohrreaktor, Fallschachtofen

Beim Fallrohrreaktor durchfällt das aufzugebene Granulat ein über Heizstäbe indirekt beheiztes Rohr, und wird am unteren Ende wieder abgeführt. Eingebraachte Luft sorgt für einen konstanten Gasabwärtsstrom. Die bei EKO-Stahl installierte industrielle Anlage ist in **Abschnitt 2.4.2** beschrieben, diese stand jedoch für Versuchszwecke nicht zur Verfügung.

Für praktische Versuche im Rahmen dieser Arbeit musste daher auf ein Versuchsaggregat der Ruhruniversität Bochum ausgewichen werden, welches in seinen Dimensionen weitaus kleiner ist. Dieser Fallrohrreaktor wird in **Abschnitt 6.6.2** detailliert in seiner Funktionsweise beschrieben. Die wärmetechnischen Betrachtungen wurden für beide Anlagen durchgeführt, für beide wird eine konstante Temperatur von strömender Luft und Fallrohr angenommen. Die für die Berechnungen relevanten und festgelegten Parameter sowie die maßgeblichen Unterschiede in den Dimensionen sind in **Tabelle 5-1** wiedergegeben.

| Fallrohrreaktor | EKO-Stahl [72] | Bochum |
|--------------------------|--|------------------------------------|
| Fallrohrinnendurchmesser | 1440 mm | 150 mm |
| Länge beheizte Zone | 12 m | 2 m |
| Gasvolumenstrom | 248 m ³ /h (0 °C, 1, 01325 bar) | 5 m ³ /h (20 °C, 1 bar) |
| Materialaufgabe | 1200 kg/h | 2 kg/h |
| Fallrohrausführung | Nickellegierung | Aluminiumoxid |

Tabelle 5-1: Kenndaten für die wärmetechnische Betrachtung von Fallrohren

5.2.4 Wirbelschichtreaktor

Zum Vorsintern von Ferritgranulaten wurde eine am Institut für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben vorhandene Wirbelschichtanlage verwendet, die detaillierte Beschreibung folgt in **Abschnitt 6.7**. Grundlegende Parameter für die Fluidisierung von Ferrit-Sprühgranulaten, d.h. Auswahl eines geeigneten Gasverteilungsbodens und Bestimmung der notwendigen Leerrohrgeschwindigkeit für ein Fluidisierung im Kaltzustand werden in [90] abgehandelt und wurden in die eigenen Versuchsreihen übernommen.

Die Anlage an der Montanuniversität Leoben besteht im Wesentlichen aus dem Wirbelschichtreaktor, dem Schalenofen, der Gasversorgung, dem Probenahmesystem und dem Messdatenerfassungssystem.

Die Beheizung des Wirbelschichtreaktors erfolgt indirekt durch einen elektrischen Schalenofen (**Abbildung 5-2**). Für die Berechnungen wird als Fluidisierungsmedium Luft vorausgesetzt, die Leerrohrgeschwindigkeit wird mit $u_L=0,05$ m/s in Analogie zu den Versuchen (**Abschnitt 6.7.2.3**) übernommen.

Die Zuleitung des Gases in den Reaktor erfolgt über mehrere Windungen um den Reaktor (Vorwärmstrecke), wodurch eine ausreichende Vorwärmung des Prozessgases erreicht wird (**Abbildung 5-2**), daher wird für die Berechnungen die Eintrittstemperatur der Luft mit der Temperatur der Wirbelschichtwand gleichgesetzt.

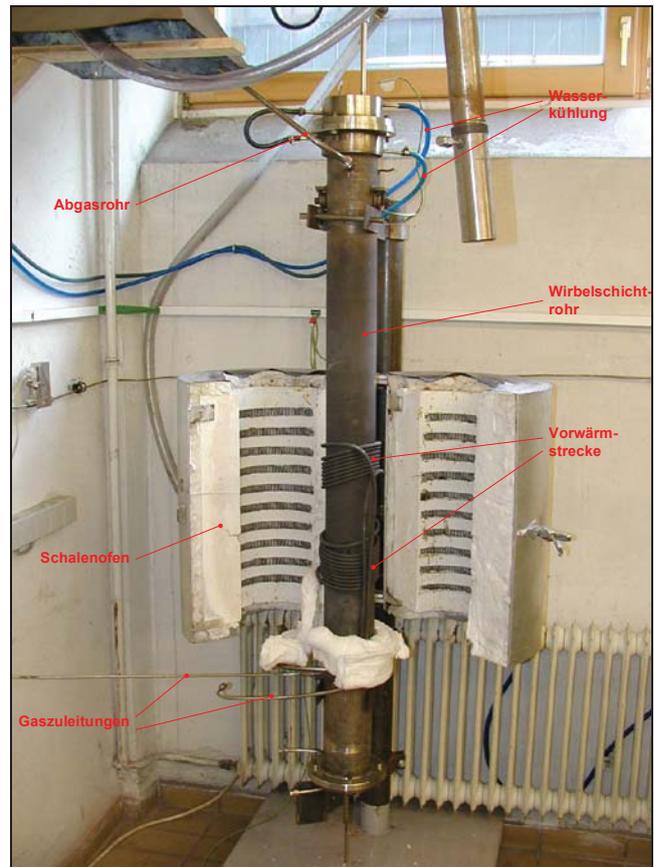
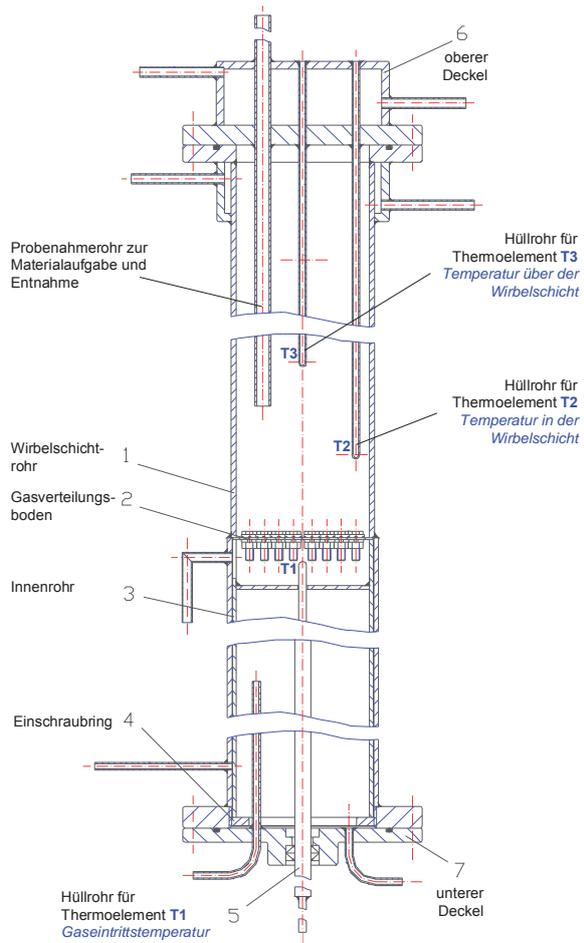


Abbildung 5-2: Zusammenstellungszeichnung Wirbelschichtreaktor und Wirbelschichtreaktor mit geöffnetem Schalenofen

5.3 Festlegung von Stoffdaten

Für die wärmetechnischen Berechnungen wurden die charakteristischen Stoffdaten für die Ferritgranulate vereinheitlicht. Aus Analyseergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Sprühgranulate (**Abschnitte 3.2** und **6.3**) und Erfahrungswerten erfolgte die in **Tabelle 5-2** aufgelistete Festlegung als Berechnungsgrundlage.

| Partikeldichte [kg/m ³] | Schüttdichte [kg/m ³] | Mittlerer Partikeldurchmesser [μm] |
|--|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 4100 | 1200 | 130 |

Tabelle 5-2: Festlegung charakteristischer Parameter der Granulate

Die eingesetzten Sprühgranulate liegen in einer Krongrößenverteilung im Bereich von 50 bis 250 μm vor. Für die Festlegung eines mittleren Partikeldurchmessers \bar{d}_p zur Beschreibung des Kornkollektivs wurde der auch in der Wirbelschichttechnik gebräuchliche mittlere oberfläche- / volumenbezogene Durchmesser d_{sv} benutzt (vgl. **Abschnitt 2.4.4.6**). Für die in **Kapitel 6** im Rahmen der Versuche eingesetzten Sprühgranulate errechnen sich mittlere oberflächen- / volumenbezogene Durchmesser von 110 μm für das Sprühgranulat des hochpermeablen Ferrits bzw. 134 μm für das Granulat des Leistungsferrits (**Abschnitt 6.3**). Nachdem es sich bei den Granulaten um Partikel handelt, die in ihrem Inneren Hohlräume aufweisen, stimmt die Partikeldichte nicht mit der Reindichte in der Größenordnung von 5200 kg/m³ des Materials überein. Die Bestimmung der Partikeldichte erfolgte über ein Wasserypyknometer nach ÖNORM EN ISO 787-10.

Neben den physikalischen Kenngrößen zur Charakterisierung der Granulate sind Daten zur Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität erforderlich:

- Daten für die Wärmeleitfähigkeit λ wurden aus dem „HANDBOOK OF MODERN FERROMAGNETIC MATERIALS“ [9] entnommen.
- Im Hinblick auf die spezifische Wärmekapazität c_p wurden für die Berechnungen die Granulate als Zn-Ferrit angesehen wurden. Die Datenbasis der Chemie-Software HSC 4.1 [93] liefert zugehörige Daten als Funktion der Temperatur (**Abbildung 5-3**).

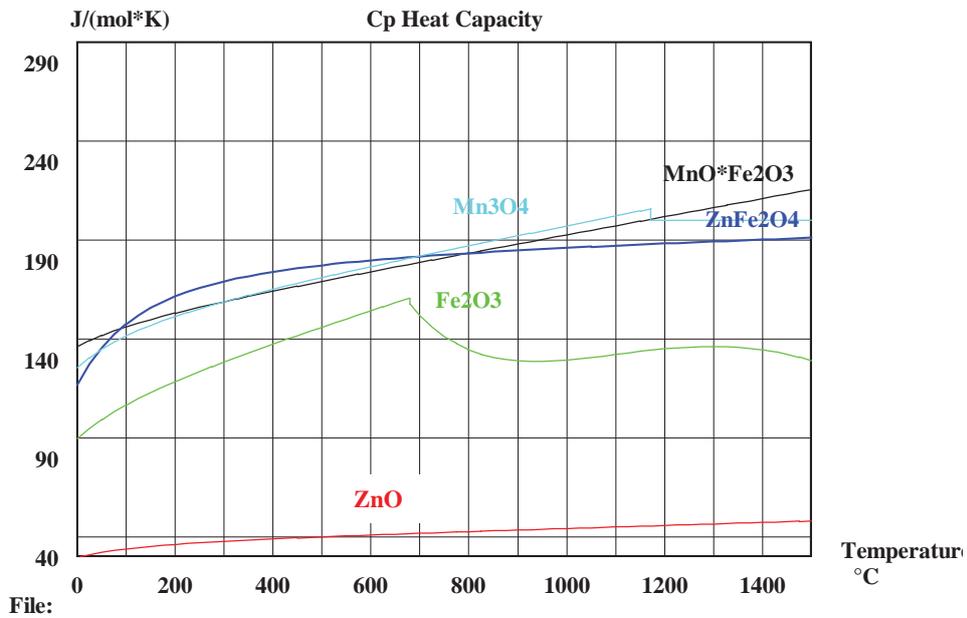


Abbildung 5-3: Darstellung der spez. Wärmekapazität von Fe_2O_3 , ZnO , Mn_3O_4 , $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur nach [93]

- Die Stoffwerte für Luft wurden aus dem VDI-WÄRMEATLAS (Abschnitt Db) [92] entnommen und für die Temperaturen $> 1100\text{ °C}$ linear extrapoliert.

Die Berechnungen der Wärmeübergangskoeffizienten für die verschiedenen Reaktoren sind im **Anhang C** erläutert.

5.4 Gegenüberstellung der Reaktortypen

Die Berechnungen für die Wärmeübergangskoeffizienten (**Anhang C**) wurden für eine Bandbreite an Temperaturen durchgeführt, um eine Darstellung als Funktion der Temperatur zu gewährleisten. Die Gegenüberstellung der Wärmeübergangskoeffizienten lässt eine erste Bewertung der einzelnen Reaktortypen hinsichtlich der Aufheizgeschwindigkeiten der eingesetzten Granulate zu.

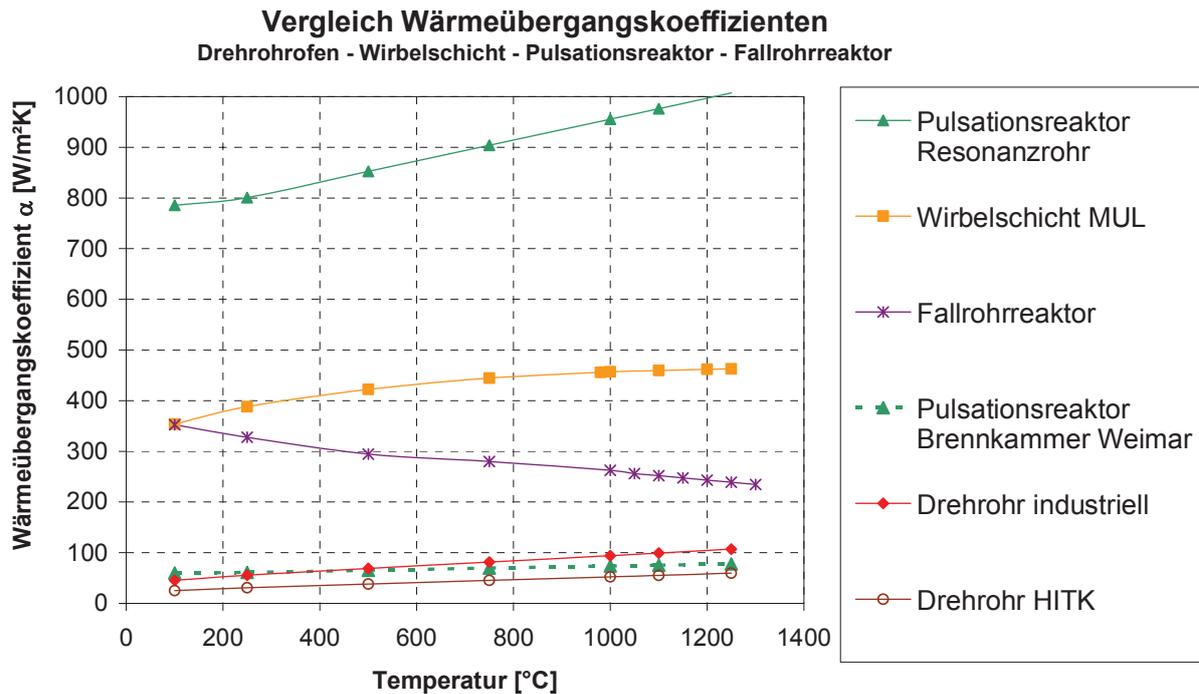


Abbildung 5-4: Gegenüberstellung der Verläufe der Wärmeübergangskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturniveaus

Hinsichtlich des Wärmeübergangs schneidet der Pulsationsreaktor, sofern der Wärmeübergang im Resonanzrohr erfolgt, am besten ab. Findet dieser aber im Wesentlichen in der Brennkammer statt, fällt infolge des größeren Durchmessers und damit einhergehender Geschwindigkeitsabnahme der Wärmeübergangskoeffizient massiv ab.

Günstig erscheint auch die Wirbelschicht, der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Wirbelschicht steigt mit zunehmender Temperatur an und beträgt bei 1000 °C über 450 W/m²/K. Wie sich im Zuge der Berechnungen (**Anhang C-4**) zeigt, spielt der Wärmeübergang zwischen Fluidisierungsgas und Partikel aufgrund der geringen applizierten Leerrohrgeschwindigkeit eine untergeordnete Rolle ($\alpha_{GP}=0,23$ W/m²/K bei 1000 °C).

Für den Fallrohrreaktor ist man mit einem abnehmenden Wärmeübergangskoeffizienten mit steigender Temperatur konfrontiert. Bei dem für die Versuche interessanten Temperaturniveau von 1200 °C liegt der Wärmeübergangskoeffizient im Bereich von 240 W/(m².K), wobei sowohl für den Versuchsreaktor an der Universität Bochum als auch den Fallrohrreaktor bei EKO Stahl analoge Niveaus errechnet wurden.

Der Wärmeübergangskoeffizient der Drehrohre steigt mit zunehmender Temperatur nur langsam an, bei einer in der Praxis typischen Vorsintertertemperatur von 1000 °C liegen die Werte bei 52 bzw. 94 W/(m².K) für das Drehrohr des HITK bzw. für Drehrohre, wie sie im industriellen Maßstab in Verwendung stehen.

Insgesamt ist an dieser Stelle festzuhalten, dass sämtliche alternativen Vorsinterprozesse über wesentlich höhere Wärmeübergangskoeffizienten verfügen. Dies ist natürlich eine Grundvoraussetzung, um die Aufheizzeiten der eingesetzten Granulate herabzusetzen. Das Verhältnis des Wärmeübergangskoeffizienten bei 1000 °C von der Wirbelschicht gegenüber dem industriellen Drehrohr liegt bei ca. 5. Für weiterführende Berechnungen von Temperaturverläufen des Gutes in den einzelnen Reaktortypen wurde eine Approximation der dargestellten Verläufe der Wärmeübergangskoeffizienten mit Hilfe von Polynomen zweiter und dritter Ordnung vorgenommen. Somit stehen die Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Temperatur zur Verfügung (**Abbildung 5-5**).

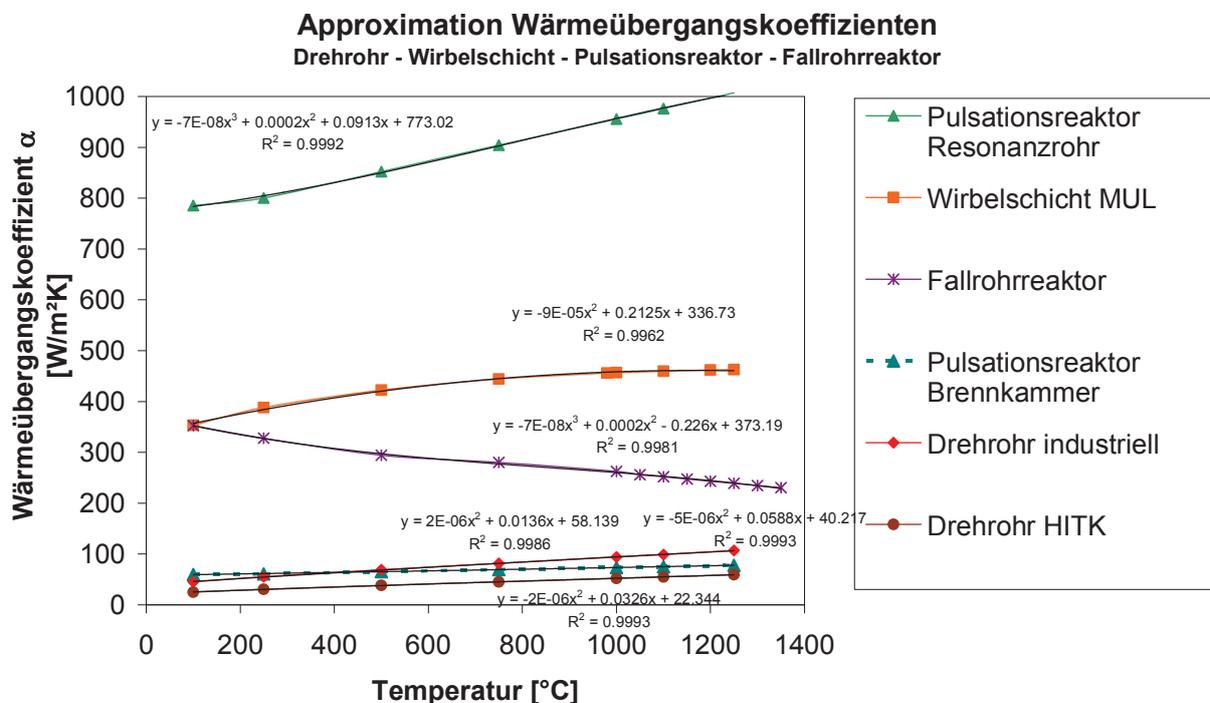


Abbildung 5-5: Approximation der Verläufe der Wärmeübergangskoeffizienten über die Temperatur durch Polynome zweiter und dritter Ordnung

5.5 Berechnung der Temperaturverläufe in den Reaktoren für das Vorsintern

Um nun die Temperaturverläufe des eingebrachten Granulates längs des Transportweges bzw. mit der Verweilzeit zu berechnen, wurden folgende Annahmen getroffen.

1. Für das Drehrohr wird das gemessene Temperaturprofil an der Rohrinneinnenseite aus **Abschnitt 3.3, Abbildung 3-16** zugrunde gelegt.
2. Für den Pulsationsreaktor werden gemessene Temperaturverläufe im Gasstrom aus **Abschnitt 6.5.3, Abbildung 6-19** (LF 1 1040 °C) verwendet. Beim Pulsationsreaktor wird das Gut über eine Aufgabelanze mit Innendurchmesser 40 mm aufgegeben. Nachdem diese sich innerhalb des Resonanzrohres bzw. der Brennkammer befindet, nimmt diese ihre Umgebungstemperatur an. Für die aufgegebenen Granulate bedeutet dies, dass sie im Zuge ihrer Dosierung vorgewärmt werden, bevor sie in den Pulsationsreaktor eintreten. Die wärmetechnische Betrachtung der Aufgabelanze erfolgt analog zu den Fallrohren, das in der Lanze befindliche Gas wird als stehende Gassäule angenommen. Für die Lanzentemperatur wurde die Temperatur der zweiten Messstelle (1040 °C) angesetzt, der Wärmeübergangskoeffizient in der Aufgabelanze wurde mit 286 W/m²/K berechnet.
3. Bei den Fallschichtreaktoren wird eine konstante Innenraumtemperatur der sich im Schacht befindlichen Luft festgelegt (isotherme Reaktoren). Dies entspricht einem System mit Luftvorheizung, bevor das Material in den Reaktor eingebracht wird.
4. Auch für den Wirbelschichtreaktor wird die Gaseintrittstemperatur mit der Reaktortemperatur gleichgesetzt.
5. Bei Wärmegut mit geringer Wanddicke kann im Zuge der Erwärmung an jedem Punkt des Gutes die gleiche Temperatur des Gutes angesetzt werden [95, 100]. Da es sich bei den Sprühgranulaten um kugelförmige Partikel mit hoher Oberfläche handelt, wird eine Gleichverteilung der Temperatur im Partikel appliziert. Bei sehr kleinen Biot-Zahlen von $Bi < 0,1$ kann ein Gut in einem Ofen als gleichtemperiert angesehen werden [100]. Die Biot-Zahl errechnet sich nach

$$Bi = \frac{\alpha \cdot r}{\lambda} \quad (5-2) \quad [95, 100]$$

| | | | |
|-----------|-------|------------------------------|-------------------------|
| i | | Biot-Zahl | [1] |
| α | | Wärmeübergangskoeffizient | [W/(m ² .K)] |
| λ | | Wärmeleitfähigkeit des Gutes | [W/(m.K)] |
| r | | Radius des Partikels | [m] |

Die größten Biot-Zahlen sind also für den Pulsationsreaktor mit dem höchsten Wärmeübergangskoeffizienten zu erwarten. Die Biot-Zahl beträgt für eine Temperatur von 1250 °C bezogen auf den Pulsationsreaktor nach (5-2) $Bi=0,016$, d.h. die Annahme stets gleichtemperierter Partikel ist berechtigt.

5.5.1 Berechnungsmethodik

Der übertragene Wärmestrom für eine bestimmte Anzahl an Partikel setzt sich aus einem konvektiven Anteil und angesichts der hohen Temperaturniveaus aus einem Strahlungsanteil zusammen.

$$dQ = (\alpha \cdot A \cdot \Delta T + \dot{Q}_{STR}) \cdot dt = (\alpha \cdot A \cdot (T_{Reaktor} - T_{Gut}) + \dot{Q}_{STR}) \cdot dt \quad (5-3)$$

Nachdem das Gut während des Aufheizvorgangs über seine Dicke eine annähernd gleiche Temperatur aufweist, so lässt sich aus dem übertragenen Wärmestrom direkt die zeitliche Enthalpieänderung und damit die zeitliche Temperaturänderung bestimmen.

$$dQ = m \cdot c \cdot dT_{Gut} \quad (5-4)$$

Gleichung (5-4) wird mit Gleichung (5-3) gleich gesetzt.

$$(\alpha \cdot A \cdot (T_{Reaktor} - T_{Gut}) + \dot{Q}_{STR}) \cdot dt = m \cdot c \cdot dT_{Gut} \quad (5-5)$$

Zur Bestimmung der Guttemperatur T_{Gut} nach ein bestimmten Zeit t muss die Differentialgleichung durch Integration einer Lösung zugeführt werden.

$$T_{Gut} = \int dT_{Gut} = \int \frac{(\alpha \cdot A \cdot (T_{Reaktor} - T_{Gut}) + \dot{Q}_{STR})}{m \cdot c} dt \quad (5-6)$$

| | | |
|---------------------|--|-------------------------|
| T_{Gut} | Guttemperatur | [K] |
| $T_{Reaktor}$... | Reaktortemperatur | [K] |
| α | Wärmeübergangskoeffizient | [W/(m ² .K)] |
| A | Wärmeaustauschfläche | [m ²] |
| m | Granulatmasse | [kg] |
| c | spezifische Wärmekapazität der Granulate | [J/(kg.K)] |
| \dot{Q}_{STR} ... | Wärmestrom infolge Wärmestrahlung | [W] |
| t | Zeit | [s] |

Für eine Lösung von Gleichung (5-6) bezogen auf die zu betrachtenden Reaktoren müssen jedoch folgende Tatsachen berücksichtigt werden:

- Der Wärmeübergangskoeffizient α ist wie in **Abschnitt 5.4** dargestellt eine Funktion der Temperatur, d.h. $\alpha=\alpha(T)$ und ist nur für die Fallschichtreaktoren und den Wirbelschichtreaktor als konstant anzusehen.
- Nur beim Fallschicht- und Wirbelschichtreaktor kann die Temperatur der Reaktorwand als konstant über die Zeit angesehen werden.
- Die spezifische Wärmekapazität c des Gutes, welches von Raumtemperatur weg aufgeheizt wird, unterliegt ebenfalls einer Temperaturabhängigkeit, d.h. $c=c(T)$ und somit beim Aufheizen der Partikel einer Zeitabhängigkeit.
- Die durch Strahlung übertragene Wärme hängt ebenfalls von der gegenwärtigen Partikeltemperatur ab.

Zur Lösung der Differentialgleichung **(5-5)** und zur Bestimmung des Temperaturverlaufes des Gutes wurde daher eine numerische Näherungsmethode, die Rechtecksmethode [102] zur Lösung des Integrals gewählt.

Für das Drehrohr, die Fallschichtreaktoren und den Pulsationsreaktor wurde die Wegstrecke des Gutes in hinreichend kleine Segmente unterteilt. Für diese Segmente können ein konstanter c -Wert und ein konstanter Wärmeübergangswert α aufgrund nur geringfügiger Temperaturveränderungen in den einzelnen Segmenten angenommen werden. So wurde die Wegstrecke des Pulsationsreaktors und der Fallschichtreaktoren in Segmente mit jeweils 1 mm Weglänge unterteilt. Je nach Verweilzeit im Reaktor befindet sich in den einzelnen Segmenten eine gewisse Masse an Partikeln mit entsprechender Oberfläche für den Wärmeübergang. Die aus Gleichung **(5-3)** errechnete Wärmemenge führt nach Gleichung **(5-4)** zu einer Erhöhung der Guttemperatur, mit welcher die Partikel in das nächste betrachtete Segment eintreten.

Diese inkrementelle Vorgangsweise führt zu einer enormen Anzahl an Rechenschritten, diese lassen sich mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel bewältigen. Eine weitere Einengung der Intervallbreiten führt zu keinen Änderungen in den Ergebnissen.

Beim Wirbelschichtreaktor wurde eine analoge Methodik gewählt, hier wurde die Berechnung für Verweilzeitschritte $\Delta t = 10$ ms realisiert.

5.5.2 Berücksichtigung der Wärmestrahlung

Neben dem konvektiven Anteil der Wärmeübertragung muss der Strahlungsanteil in Anbetracht der hohen Temperaturen berücksichtigt werden.

Für den Wirbelschichtreaktor gibt der VDI-WÄRMATALAS [92] eine Näherungsformel für einen „Wärmeübergangskoeffizienten“ infolge Strahlung an.

$$\alpha_{\text{Str}} \approx 4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_m^3 \quad (5-7) [92, 100]$$

| | | |
|-----------------------------|---|--------------------------------------|
| α_{Str} | „Wärmeübergangskoeffizient“ durch Wärmestrahlung [W/(m ² K)] | |
| ε | Emissionskoeffizient der Wand | [1] |
| σ | Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ | [W/(m ² K ⁴)] |
| T_m | mittlere Temperatur von Wand und Wirbelgut | [K] |

Da die mittlere Temperatur im Zuge eines Aufheizprozesses und damit instationären Zustandes nicht konstant ist, wurde auf die ursprüngliche Formel, aus der sich obige Näherungsgleichung ableitet [100], zurückgegriffen.

$$\dot{Q}_{\text{STR}} = \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot \sigma \cdot (T_{\text{Wand}}^4 - T_{\text{Gut}}^4) \cdot A_{\text{Wand}} \quad (5-8) [100]$$

| | | |
|-------------------------|---|--------------------------------------|
| ε_1 | Emissionskoeffizient der Granulatpartikel mit $\varepsilon_1=0,9$ nach [92] abgeschätzt | [1] |
| ε_2 | Emissionskoeffizient der Wand mit $\varepsilon_2=0,6$ nach [92] abgeschätzt | [1] |
| σ | Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ | [W/(m ² K ⁴)] |
| T_{Wand} | Wandtemperatur | [K] |
| T_{Gut} | Guttemperatur | [K] |
| A_{Wand} | Wandoberfläche | [m ²] |

Der Wärmetransport in Folge Wärmestrahlung wird durch die Emissionskoeffizienten der Granulatpartikel und der Wand stark beeinflusst. Für die Partikel wurde ein Wert von $\varepsilon_1=0,9$ für alle Applikationen angesetzt. Für die beheizte Wand des Wirbelschichtreaktors erfolgte die Festlegung auf $\varepsilon_2=0,6$ nach [92].

Für den Pulsationsreaktor und den Fallrohrreaktor wird die Wärmestrahlung mit folgender Gleichung für umhüllte Flächen beschrieben. Wärmeaustausch in Folge Gasstrahlung wurde nicht berücksichtigt.

$$\dot{Q}_{\text{STR}} = \frac{A_1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)} \cdot \sigma \cdot (T_2^4 - T_1^4) \quad (5-9) [92, 97]$$

| | | | |
|-----------------|-------|---|----------------|
| ε_1 | | Emissionskoeffizient der Granulatpartikel mit $\varepsilon_1=0,9$ nach [92] abgeschätzt | [1] |
| ε_2 | | Emissionskoeffizient der Wand | [1] |
| σ | | Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ | $[W/(m^2K^4)]$ |
| T_1 | | Guttemperatur | [K] |
| T_2 | | Wandtemperatur | [K] |
| A_1 | | Partikeloberfläche im betrachteten Teilstück | $[m^2]$ |
| A_2 | | Wandoberfläche im betrachteten Teilstück | $[m^2]$ |

Für den Fallrohrreaktor Bochum, bei dem das Fallrohr aus Aluminiumoxid besteht, wurde ein Emissionskoeffizient von $\varepsilon_2=0,9$ angenommen, für den Fallrohrreaktor EKO und den Pulsationsreaktor wurden aufgrund deren metallischer Ausführung die Emissionskoeffizienten mit $\varepsilon_2=0,6$ angenommen.

Für das Drehrohr wurde der Strahlungsaustausch zwischen freier Gutoberfläche und nicht beaufschlagtem Teil des Drehrohres nach [103] berücksichtigt.

Der Wärmestrom von der Wand an die Schüttgutoberfläche wird bestimmt durch

$$\dot{Q}_{WS} = \varepsilon_{WS} \cdot A_S \cdot \sigma \cdot (T_W^4 - T_S^4) \quad (5-10) [103]$$

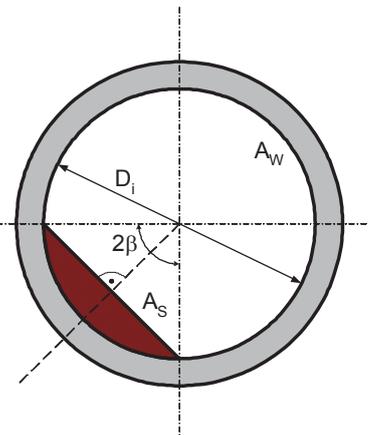
Der Emissionskoeffizient errechnet sich unter Vernachlässigung der Gasstrahlung aus

$$\varepsilon_{WS} = \frac{\varepsilon_S \cdot \varepsilon_W}{1 - (1 - \varepsilon_W) \cdot (1 - \phi_S \cdot \varepsilon_S)} \quad (5-11) [103]$$

mit

$$\phi_S = \frac{A_S}{A_W} = \frac{D_i \cdot \sin\beta \cdot L}{(\pi - \beta) \cdot D_i \cdot L} = \frac{\sin\beta}{(\pi - \beta)} = \frac{\sin\beta}{\left(\pi - \frac{\pi \cdot \beta}{180}\right)} \quad (5-12) [103]$$

| | | | |
|-----------------|-------|--|--------------|
| ε_S | | Emissionskoeffizient der Schüttung mit $\varepsilon=0,9$ nach [92] abgeschätzt | [1] |
| ε_W | | Emissionskoeffizient der Wand mit $\varepsilon=0,6$ nach [92] abgeschätzt | [1] |
| σ | | Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma=5,67 \cdot 10^{-8}$ | $[W/m^2K^4]$ |
| T_S | | Guttemperatur | [K] |
| T_W | | Wandtemperatur | [K] |
| ϕ_S | | Verhältnis aus Schüttgutoberfläche und freier Wandoberfläche | [1] |
| 2β | | Füllwinkel, 2β ist etwa 90° (vgl. Abbildung 3.18) | $[^\circ]$ |
| A_S | | Partikeloberfläche im betrachteten Teilstück | $[m^2]$ |
| A_W | | Wandoberfläche im betrachteten Teilstück | $[m^2]$ |
| L | | Länge des betrachteten Teilstückes | [m] |



5.5.3 Berechnete Temperaturverläufe

Für das Drehrohr konnte ein Vergleich zwischen errechneten Temperaturen und mit einer Sonde gemessenen Werten (vgl. **Abbildung 3-16**) während des Vorsinterns von Ferritgranulaten durchgeführt werden, die erzielte Übereinstimmung zeigt **Abbildung 5-6**. Der tatsächliche Wärmetransfer im Drehrohr ist demnach etwas höher als der errechnete, da die Produktabkühlung im Auslaufteil etwas rascher erfolgt als die errechnete. Im Zuge der Berechnungen wurde jedoch der Wärmeaustausch zwischen Gut und darüber hinwegstreicher Luft vernachlässigt, da die Daten für das Abzugsgebläse nicht bekannt waren.

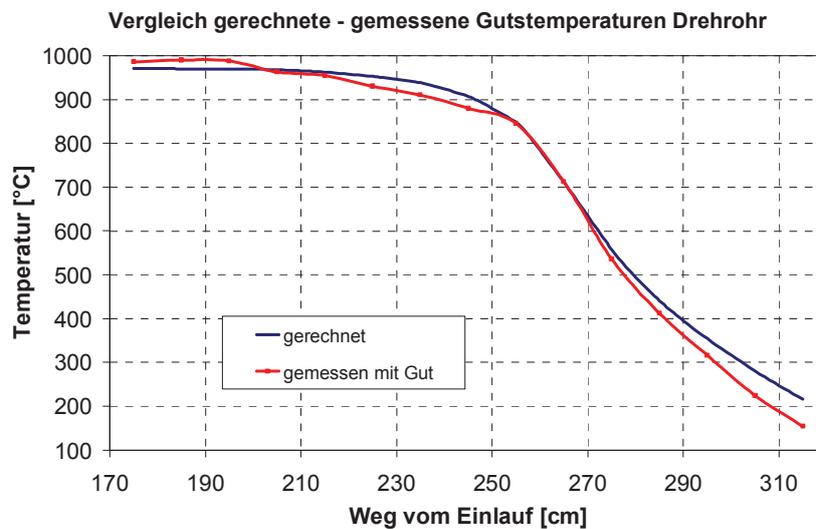


Abbildung 5-6: Vergleich gemessener und errechneter Temperaturverlauf während des Vorsinterns für den Drehrohfen des HITK

Für das Drehrohr, den Pulsationsreaktor und den Fallrohrreaktor wird in **Abbildung 5-7** der Temperaturverlauf der Partikel längs ihres Weges durch das jeweilige Aggregat dargestellt. Während im Drehrohr eine allmähliche Erwärmung erfolgt, werden im Pulsationsreaktor bzw. in den Fallrohren die Partikel schon nach kurzer Wegstrecke auf Temperatur gebracht.

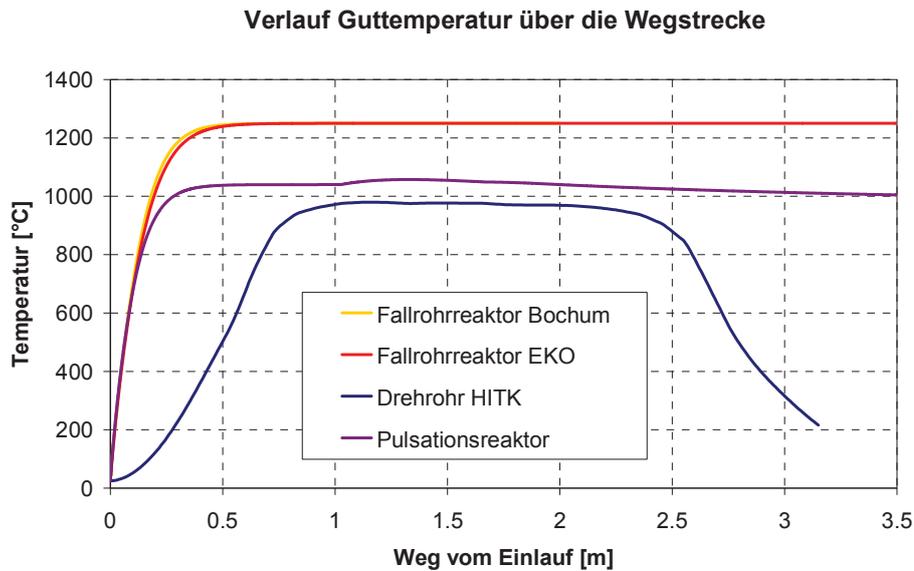


Abbildung 5-7: Verlauf der Guttemperatur über den Transportweg in unterschiedlichen Reaktortypen

Wesentlich relevanter ist jedoch der Verlauf der Guttemperatur über die Verweilzeit der Partikel. Hier werden die unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten in der Geschwindigkeit der Aufheizung des Granulates sichtbar.

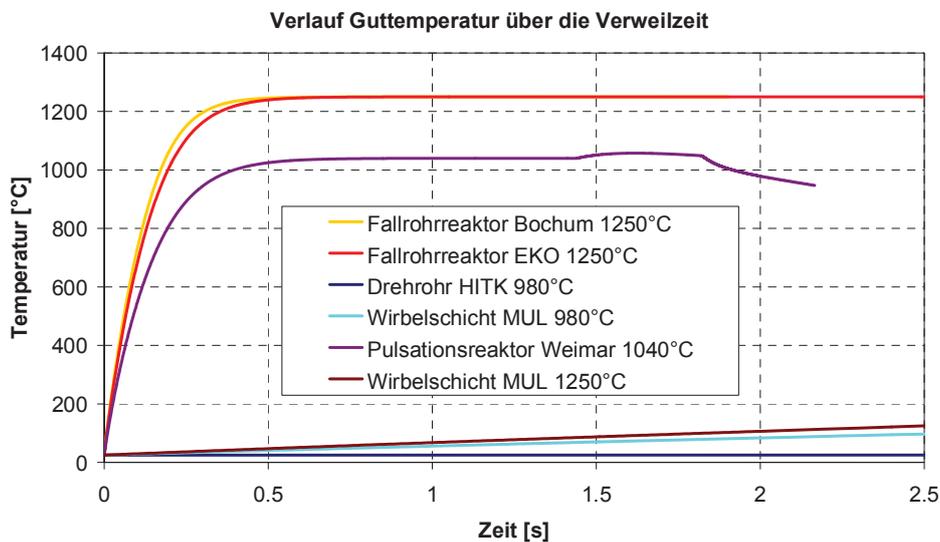


Abbildung 5-8: Verlauf der Guttemperatur über die Verweilzeit (2,5 Sekunden) in unterschiedlichen Reaktortypen

Im Hinblick auf eine möglichst rasche Aufheizung der Granulate auf eine Zieltemperatur schneidet der Fallrohrreaktor am besten ab. Binnen 0,5 s ist das Granulat auf 1250 °C aufgeheizt. Beim Fallrohrreaktor Bochum ist die Wärmeübertragung in Folge Strahlung etwas stärker ausgeprägt und führt zu einer etwas rascheren Aufheizung der Granulate.

Der Pulsationsreaktor konfrontiert die Partikel mit drei unterschiedlichen thermischen Zonen. In der ersten, der Aufgabelanze erfolgt eine rasche Aufheizung der Partikel analog zu den Fallrohrreaktoren. Die Materialaufgabe nimmt etwa zwei Drittel der gesamten Verweilzeit von 2,2 s in Anspruch. Im Brennerraum erfolgt eine weitere wenn auch langsamere Guterwärmung bedingt durch einen vergleichsweise geringeren Wärmeübergangskoeffizienten. Die Vorteile der hohen Wärmeübergangszahlen im Resonanzrohr können nicht genutzt werden. Mehr als 80 % der Partikelverweilzeit sind bereits verstrichen, wenn die Granulate in das Resonanzrohr eintreten. Die hohen Wärmeübergangskoeffizienten im Resonanzrohr führen sogar zu einem negativen Effekt. Bedingt durch die Abkühlung des Gasstroms aus Wärmeverlusten des Reaktors werden durch den hohen Wärmeübergang im Resonanzrohr die im Gasstrom transportierten Partikel rasch mit abgekühlt (**Abbildung 5-9**).

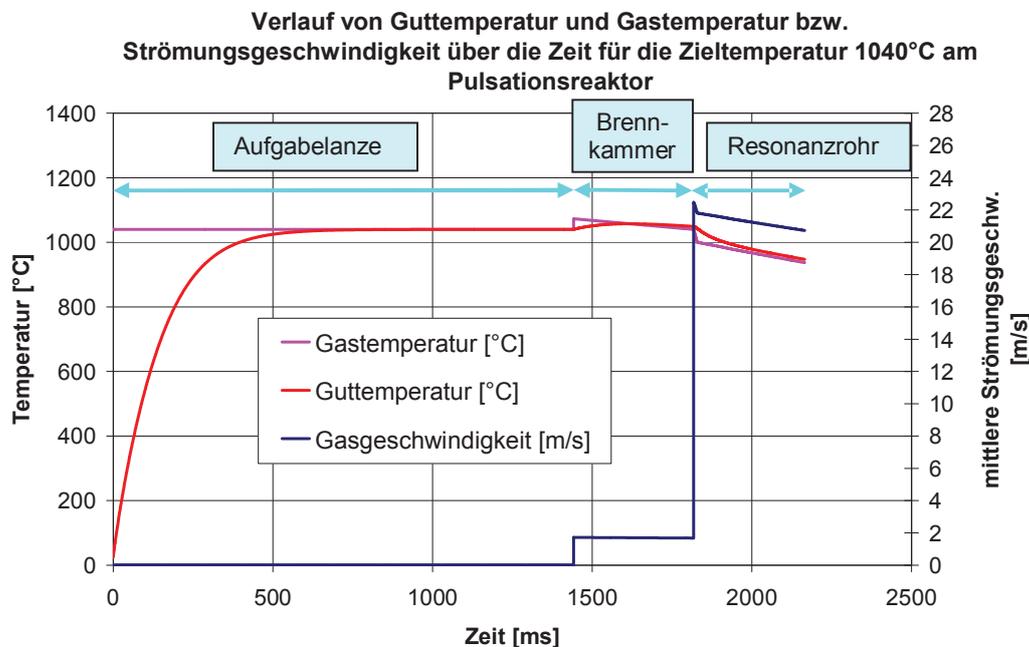


Abbildung 5-9: Verlauf von Strömungsgeschwindigkeit, Gas- und Guttemperatur im Pulsationsreaktor über die Verweilzeit

Beim Wirbelschichtreaktor erfolgt das Aufheizen auf Zieltemperatur (abzüglich 1 °C) binnen 3,7 min, durch die asymptotische Annäherung an die Zieltemperatur von 980 °C wird diese dann nach 5 min erreicht. Dies wird dargestellt für ein Temperaturniveau von 980 °C, welches bei den Versuchen mit der diskontinuierlichen Wirbelschichtanlage (**Abschnitt 6.7.3**) erzielt wurde. Bei entsprechender Überhitzung des Wirbelschichtmantels (dargestellt für 1250 °C) ließen sich raschere Aufheizzeiten auf ein Temperaturniveau von ca. 1000 °C realisieren.

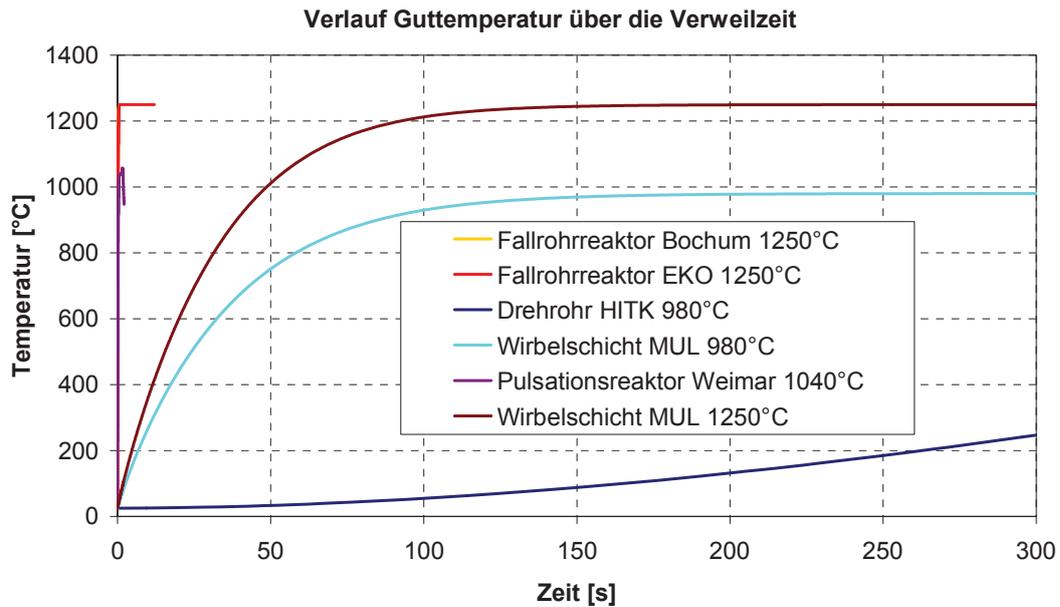


Abbildung 5-10: Verlauf der Guttemperatur über die Verweilzeit in unterschiedlichen Reaktortypen in der Zeitspanne von 0 bis 5 min

Um nunmehr alle Reaktoren darstellen zu können, ist eine logarithmische Skalierung der Zeitachse notwendig. Die Aufheizkurve des Drehrohrs ist auf der Zeitskala um 3 bis 4 Zehnerpotenzen verschoben.

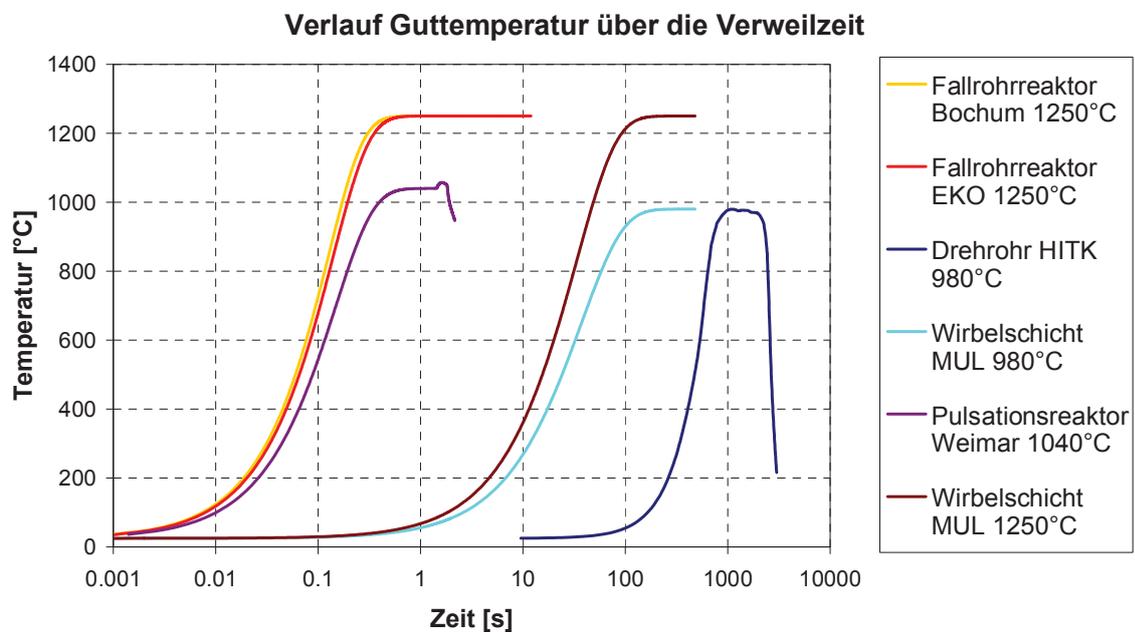


Abbildung 5-11: Guttemperatur in Abhängigkeit von der Verweilzeit unterschiedlicher Reaktortypen

Die zur Erzielung eines Vorsinterproduktes mit Ferritbildungsgraden analog zu Drehrohrprodukten bestimmenden Parameter Temperatur und Verweilzeit sind Gegenstand der reaktionskinetischen Untersuchungen von **Kapitel 4**. Über die Kinetik der Ferritbildungsreaktionen wird die notwendige Verweilzeit bei konstanter Temperatur determiniert, der Reaktortyp bestimmt die ergänzend notwendige Verweilzeit für das Aufheizen des Gutes.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Fallrohrreaktor zu einer raschen, d.h. im Bereich von etwa 0,5s, Aufheizung von Ferritgranulaten führt. Dies ist insbesondere bei Gesamtverweilzeiten im Sekundenbereich bei Temperaturen von 1200 bis 1300 °C von essentieller Bedeutung, d.h. der größte Teil der Verweilzeit steht auch tatsächlich dem Ablaufen der Ferritbildungsreaktionen zur Verfügung.

Für den großtechnischen Fallrohrreaktor errechnet sich nach **Anhang C, Abschnitt C.1.5.1** unter Berücksichtigung der Gasströmung für ein 130 µm-Partikel eine Verweilzeit von ca. 14 s bei einer Temperatur von 1250 °C. Die Aufheizzeit nimmt also nur einen Bruchteil davon in Anspruch.

Für den im Rahmen der Versuche (**Abschnitt 6.6**) eingesetzten Fallrohrreaktor der Universität Bochum errechnet sich für die gleiche Partikelgröße und Fallrohrtemperatur bei der eingestellten Gasströmung von 5m³/h (20 °C, 1bar) eine Gesamtverweilzeit von etwa 1,9 s. Mit seiner baulichen Höhe von 2 m ist dieser für den Verwendungszweck als Vorsinteraggregat knapp bemessen. Aus den Erkenntnissen zu den reaktionskinetischen Untersuchungen leitet sich ab, dass die Anlage zur Erzielung eines zu Drehrohren äquivalenten Ferritbildungsgrades mit möglichst hohen Temperaturen von >1250 °C betrieben werden sollte.

Wirbelschichtreaktoren führen den Berechnungen zu Folge zu Aufheizzeiten im Minutenbereich und sind damit noch immer wesentlich rascher als Drehrohre. Bei gleichem Temperaturniveau von 980 °C wie bei Drehrohren darf also mit verkürzten Prozesszeiten gerechnet werden. Die Wirbelschicht stellt im Hinblick auf die Guterwärmung einen Zwischenschritt vom Drehrohr zum Fallrohr dar. Für den Wirbelschichtreaktor kann durch Aufzeichnung der Temperaturverläufe in der Wirbelschicht eine Validierung der Berechnungsergebnisse vorgenommen werden (**Abschnitt 6.7.3**).

Problematisch erscheint in diesem Licht der Pulsationsreaktor. Nur etwa 20 % der gesamten Verweilzeit verbringen eingebrachte Partikel im Resonanzrohr, während das Aufheizen auf Zieltemperatur in der Aufgabelanze stattfindet. Ohne Vorwärmung der Partikel in der Lanze würden die Partikel im Pulsationsreaktor die Zieltemperatur von 1040 °C gar nicht erreichen sondern lediglich etwa 980 °C. Im Resonanzrohr erfolgt begünstigt durch den hohen Wärmeübergangskoeffizienten in diesem Teil des Reaktors eine beschleunigte Abkühlung der Partikel auf die Temperatur des Gasstroms. Aus den reaktionskinetischen Untersuchungen leitet sich ab, dass sich jedoch für Verweilzeiten im Sekundenbereich ein Temperaturniveau von >1200 °C empfiehlt.

Der punktuelle Energieeintrag zu Beginn des Prozesses durch die Erdgasflamme erweist sich hier als entscheidender Nachteil. Eine verbesserte Isolierung des Resonanzrohres kann nur teilweise Abhilfe schaffen. Eine Verlängerung des Resonanzrohres zur Anhebung der Verweilzeit würde wiederum den Turbulenzgrad und die Wärmeübergangszahl beeinflussen. Eine Anhebung des Temperaturniveaus müsste über eine erhöhte Erdgasmenge erfolgen, dies würde wiederum zu höheren Gasgeschwindigkeiten und somit zu einer Verweilzeitverkürzung führen. Alternativ könnte dieses Problem einerseits durch den Einsatz von Sauerstoff anstelle von Luft oder andererseits durch den Ersatz von Erdgas durch Brennstoffe höherer Flammentemperatur wie z.B. Acetylen kompensiert werden. Insgesamt betrachtet ergibt sich somit ein äußerst problematisches Regelverhalten für den Pulsationsreaktor.

6 Versuche mit unterschiedlichen apparativen Konzepten

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die praktische Anwendung der alternativen Vorsinterverfahren Pulsationsreaktor, Fallrohrreaktor und Wirbelschichtverfahren beschrieben und diskutiert. Als Benchmarkverfahren dient der Drehrohrprozess, der den Stand der Technik repräsentiert. Für die Applikation der Alternativverfahren werden die reaktionskinetischen und die wärmetechnischen Erkenntnisse aus den vorangegangenen **Kapiteln 4 und 5** genutzt.

Der Einsatz alternativer Reaktoren zielt auf verkürzte Verweilzeiten ab. Durch verkürzte Verweilzeiten sind Vorteile in der Durchsatzleistung, d.h. mit weniger Aggregaten lassen sich mehrere Drehrohröfen kompensieren, und ein verringerter Energiebedarf zu erwarten. Beim Einsatz des Fallrohres zum Vorsintern von Strontiumferriten ergibt sich ein etwa halbiertes Energiebedarf gegenüber dem Drehrohr von $0,39 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}$ Aufgabegranulat [72].

Alternative Vorsintermethoden können aber nur dann realisiert werden, wenn die generierten Vorsinterprodukte sich zu vergleichbaren Fertigprodukten hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften verarbeiten lassen. Für eine umfassende Bewertung der Verfahren wurde daher in praktischen Versuchen die gesamte Prozesskette zur Herstellung von Ferritkernen für jeden einzelnen Vorsinterprozess durchlaufen.

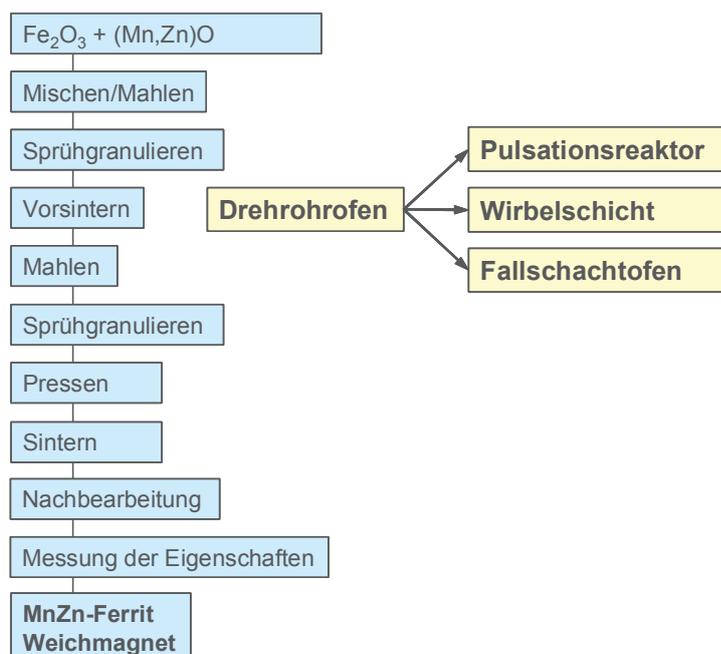


Abbildung 6-1: Prozesskette der Weichferritherstellung mit den alternativen Vorsinterverfahren

Ausgehend von der Werkstoffentwicklung über die konventionelle Route (**Kapitel 3**) wurde die Grundzusammensetzung für Leistungsferrite als auch hochpermeable Ferrite gleich belassen (**Tabelle 6-1**).

| Komponente | Hochpermeabler Ferrit | | Leistungsferrit | |
|------------------------------------|-----------------------|-----------|-----------------|-----------|
| | [mol-%] | [Masse-%] | [mol-%] | [Masse-%] |
| Fe₂O₃ | 52,0 | 69,52 | 53,0 | 70,92 |
| MnO | 25,4 | 15,09 | 33,8 | 20,09 |
| ZnO | 22,1 | 15,06 | 13,2 | 9,00 |
| TiO₂ | 0,5 | 0,33 | | |

Tabelle 6-1: Versatzvorschriften für hochpermeablen bzw. Leistungsferrit

In **Kapitel 3** erarbeitete Zielparameter hinsichtlich der Additivkonzentrationen und der Mahlfineinheiten der Schlicker wurden übernommen, die chemische Qualität der Rohstoffe wurde gleich belassen.

Zur Bewertung der unterschiedlichen Verfahren stehen demnach nicht nur Vorsinterprodukte an sich zu Verfügung, sondern auch gesinterte Ferritkerne mit ihrem Gefügebau und damit im Kontext stehenden magnetischen Eigenschaften. Eine qualitative Abschätzung der erreichbaren Qualitäten für hochpermeable Ferrite als auch Leistungsferrite auf der Basis von voestalpine Eisenoxid vergleichend zwischen den unterschiedlichen Vorsinterwegen wird dadurch ermöglicht.

Für die Aufbereitung der Massen wurden wiederum die Einrichtungen des Hermsdorfer Institutes für technische Keramik (HITK) herangezogen, das HITK verfügt im halbtechnischen Maßstab über die für die Ferritherstellung notwendigen Aggregate. Für das Durchlaufen der Prozesskette unter Verwendung des Pulsationsreaktors als Vorsinteraggregat wurden Technikumsanlagen von Herstellern von Sprühtürmen bzw. Mühlen im nahezu industriellen Maßstab genutzt.

6.2 Mischen und Mahlen der Rohstoffe

6.2.1 Rohstoffe

Für die im Rahmen der Versuche eingesetzten Rohstoffe wurden wie in den Aufbereitungen zur Produktentwicklung unter Verwendung des Drehrohrs als Vorsinteraggregat (**Kapitel 3**) handelsübliche Rohstoffe der MnZn-Ferritindustrie herangezogen. Chemische Qualitätsparameter durch Verwendung gleicher bzw. analoger Produkte konnten somit konstant gehalten werden.

6.2.1.1 Eisenoxid

Die tragende Rohstoffkomponente wurde von der voestalpine Stahl GmbH bezogen, gewählt wurde hochreines Eisenoxid der Qualität HPG<80.

Das Eisenoxid für die Verarbeitung in der Prozessroute mit dem Pulsationsreaktor als Vorsintereinheit wird durch **Tabelle 6-2** beschrieben. Da der Misch- und Mahlprozess für diese Verarbeitungsschiene in einer Zirkulationsmühle erfolgte und gleichzeitig die Leistungsfähigkeit dieses Mahlsystems überprüft werden sollte, wurde das Eisenoxid in ungemahlener Qualität eingesetzt. Das Kornband von ungemahlenem Eisenoxid liegt im Wesentlichen im Bereich von 0,3 bis 50 μm , der d_{50} -Wert beträgt 14 μm . Eine typische Korngrößenverteilung von ungemahlenem Eisenoxid zeigt **Abbildung 3-2** in **Abschnitt 3.1.1.1**.

| Fe_2O_3 | ZnO | MnO | TiO_2 | H_2O | Schüttdichte | Spez. Oberfläche | | | | | | |
|-------------------------|----------------|------|----------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----|-----|-----|-------------------------|-----|---------------|
| [Masse-%] | | | | | [g/cm ³] | [m ² /g] | | | | | | |
| 99.2 | 0.0013 | 0.25 | <0.001 | 0,03 | 0.42 | 4.04 | | | | | | |
| Verunreinigungen | | | | | | | | | | | | |
| | SiO_2 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | Cr_2O_3 | NiO | CuO | PbO | Al_2O_3 | Cl | SO_3 |
| [ppm] | 70 | 30 | <10 | 40 | <10 | <10 | 100 | 40 | 2 | 10 | 900 | 100 |

Tabelle 6-2: Chemische Analyse, Schüttgewicht und spezifische Oberfläche von ungemahlenem Eisenoxid aus der Hütte Linz, Qualität HPG<80 für die Ansätze LF 1 und HPF 1

Die Versätze für die Prozesslinien Drehrohr, Fallrohrreaktor und Wirbelschicht wurden mit der Trommelmühle des HITK vermischt und vermahlen. Um die Misch- und Mahldauer herabsetzen zu können, wurde trocken gemahlene Eisenoxid herangezogen. Gemahlene Eisenoxide unterscheiden sich in der Korngrößenverteilung, der daraus resultierenden erhöhten spezifischen Oberfläche und einem erhöhten Schüttgewicht gegenüber herkömmlichen Oxiden, jedoch nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung. Die chemische Analyse (**Tabelle 3-2**) und die Korngrößenverteilung (**Abbildung 3-2**) charakterisieren das bei den Versuchen verarbeitete Material.

| Fe_2O_3 | ZnO | MnO | TiO_2 | H_2O | Schüttdichte | Spez. Oberfläche | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|------|----------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----|-----|-----|-------------------------|-----|------------------------|---------------|
| [Masse-%] | | | | | [g/cm ³] | [m ² /g] | | | | | | | |
| 99,7 | 0.0015 | 0.20 | <0.001 | 0,04 | 0.81 | 4,24 | | | | | | | |
| Verunreinigungen | | | | | | | | | | | | | |
| | SiO_2 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | Cr_2O_3 | NiO | CuO | PbO | Al_2O_3 | Cl | P_2O_5 | SO_3 |
| [ppm] | 60 | 30 | <10 | 30 | <10 | <10 | 120 | 40 | 2 | 10 | 800 | <10 | 60 |

Tabelle 6-3: Chemische Analyse, Schüttgewicht und spezifische Oberfläche von gemahlenem Eisenoxid aus der Hütte Linz, Qualität HPG<80 für die Ansätze LF 2 und HPF 2

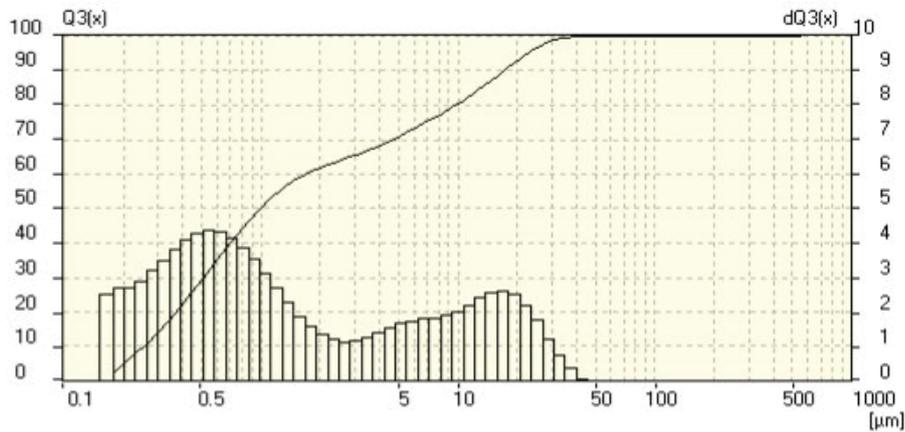


Abbildung 6-2: Korngrößenverteilung gemahlene Eisenoxid, $d_{50}=0,99 \mu\text{m}$

Das Kornband des Eisenoxides liegt im Wesentlichen in einem Bereich von 0,3 bis 40 μm , die Verteilung gemahlener Eisenoxide weist bimodalen Charakter auf. Der d_{50} -Wert beträgt 0,99 μm und liegt bereits in der Nähe der Zielvorstellung für den Schlicker der ersten Mahlung, der d_{90} -Wert beträgt 17,09 μm .

Eine mikroskopische Aufnahme des eingesetzten Eisenoxides zeigt **Abbildung 6-3**. Eisenoxid fällt im Zuge des Sprühröstprozesses mit einer Hohlkugelstruktur an, durch die anschließende Manipulation und die Mahlung in einer Kugelmühle wird diese großteils zerstört. Durch die hohe spezifische Oberfläche neigt es zur Agglomeration.

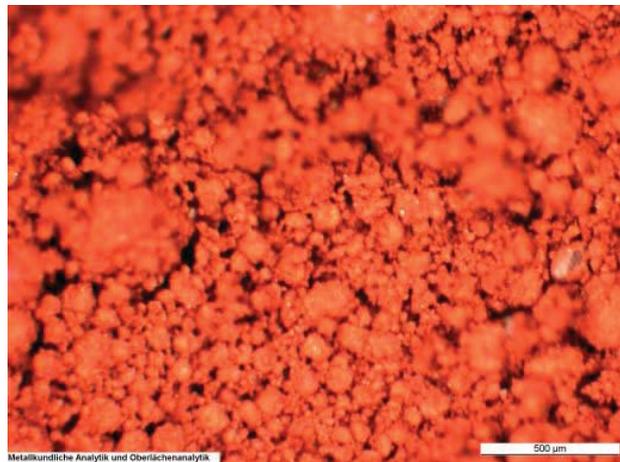


Abbildung 6-3: Lichtmikroskopische Aufnahme des trocken gemahlene Eisenoxides

Im Zuge der Versuchskampagne am Fallrohrreaktor musste für die hochpermeablen Ferrite ein zusätzlicher Versatz gefertigt werden, für diesen wurde wiederum gemahlene Eisenoxid herangezogen, die Analyse zeigt nachfolgende **Tabelle 6-4**.

| Fe ₂ O ₃ | ZnO | MnO | TiO ₂ | H ₂ O | Schüttdichte | Spez. Oberfläche | | | | | | | |
|--------------------------------|------------------|------|------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------|------|-------------------------------|-----------------|
| [Masse-%] | | | | | [g/cm ³] | [m ² /g] | | | | | | | |
| 99,2 | 0.0015 | 0.21 | <0.001 | 0,06 | 0.83 | 4,21 | | | | | | | |
| Verunreinigungen | | | | | | | | | | | | | |
| | SiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Cr ₂ O ₃ | NiO | CuO | PbO | Al ₂ O ₃ | Cl | P ₂ O ₅ | SO ₃ |
| [ppm] | 70 | 40 | <10 | 50 | <10 | <10 | 150 | 50 | 2 | <10 | 1000 | <10 | 180 |

Tabelle 6-4: Chemische Analyse, Schüttgewicht und spez. Oberfläche von gemahlenem Eisenoxid aus der Hütte Linz für den Ergänzungsansatz HPF 3 für Versuche am Fallrohrreaktor

Gegenüber dem für Versatz HPF 2 verwendetem Eisenoxid ist ein etwas höheres Niveau an NiO, CuO, SiO₂ und insbesondere Schwefel berechnet als SO₃ als auch Cl festzustellen.

Die Rohstoffe Mn₃O₄ und ZnO wurden aus den vorangegangenen Versuchen übernommen.

6.2.1.2 Manganoxid

Manganoxid wurde über das Handelshaus TROPAG in Hamburg von der Fa. ERACHEM in Belgien bezogen. Das Manganoxid liegt als Mangan(II,III)-oxid Mn₃O₄ vor und ist speziell für die Produktion von MnZn-Ferriten gedacht.

Von Fa. Erachem übermittelte Analysen der eingesetzten Manganoxide zeigt **Tabelle 3-3**. Sie unterscheiden sich geringfügig in ihrem Mangangehalt, die d₅₀-Werte leiten sich aus Korngrößenverteilungsbestimmungen mittels Lasergranulometrie bei voestalpine ab.

| Prozesslinie | Versatz | Mn | H ₂ O | K ₂ O | Na ₂ O | CaO | MgO | S | SiO ₂ | d ₅₀ | Schüttdichte | Spez. Oberfläche |
|---|------------------------|-----------|------------------|------------------|-------------------|-----|-----|------|------------------|-----------------|----------------------|---------------------|
| | | [Masse-%] | | [ppm] | | | | | | [µm] | [g/cm ³] | [m ² /g] |
| Pulsationsreaktor | LF 1 HPF 1 | 71,01 | 0,42 | 1 | 7 | 10 | 42 | n.b. | 9 | 1,3 | 0,46 | 12,0 |
| Drehrohr, Fallrohr, Wirbelschicht | LF 2 HPF 2 HPF 3 | 71,48 | 0,37 | 1 | 3 | 7 | 47 | 280 | 19 | 1,8 | 0.64 | 11.4 |

Tabelle 6-5: Parameter des Manganoxides „Mn₃O₄ LH“ übermittelt von der Fa. Tropag [104, 105]

6.2.1.3 Zinkoxid

Zinkoxid wurde von der Norzinco GmbH Harzer Zinkoxyde bezogen, gewählt wurde die Spezifikation „Zinkweiss Harzsiegel CF“, die sich durch einen besonders niedrigen Cadmiumgehalt auszeichnet. Parameter aus dem Analysenzertifikat des eingesetzten Materials zeigt **Tabelle 6-6**. Für die Versätze zur Verarbeitung über die Prozesslinie des Pulsationsreaktors (LF 1 und HPF 1) wurde Zinkoxid aus der gleichen Charge wie bei den Versuchen zur Entwicklung der Mangan-Zinkferrite über die konventionelle Route (vgl. **Abschnitt 3.1.1, Tabelle 3-4**) verwendet, für dieses Produkt wurde ein d₅₀-Wert der Korngrößenverteilung von 1,05 µm bestimmt.

| ZnO | Feuchte | Pb | Cd | Cu | Fe | Mn | Spez. Oberfläche |
|-----------|---------|-------|----|----|----|------|---------------------|
| [Masse-%] | | [ppm] | | | | | [m ² /g] |
| 99,9 | 0,1 | 1 | 1 | <1 | 1 | <0,1 | 4,7 |

Tabelle 6-6: Parameter des Zinkoxides „Zinkweiss Harzsiegel CF“ aus dem Analysezertifikat der Norzinco GmbH [106] für die Prozesslinien Drehrohr, Fallrohrreaktor und Wirbelschicht

6.2.1.4 Titandioxid

Titandioxid wird als Additiv für die Herstellung hochpermeabler Ferrite eingesetzt und bereits zu Beginn des Verarbeitungsprozesses in die Rohstoffmischung eingebracht. Entsprechend der Versatzvorschrift (**Tabelle 6-1**) ist ein Anteil von 0,33 Masse-% vorzusehen. Titandioxid wurde von der Fa. Kerr-McGee Pigments bezogen, ausgewählt wurden Produkte, in dem das Titandioxid in der Rutilmodifikation vorliegt. Parameter aus den Spezifikationen der eingesetzten Materialien zeigt **Tabelle 6-7**.

| Produkt | Prozesslinie | Versatz | TiO ₂ | Na ₂ O+K ₂ O | S | P | Schüttdichte | d ₅₀ | Spez. Oberfläche | |
|-----------------|---|------------------------|------------------|------------------------------------|-----|-----|----------------------|-----------------|---------------------|------------------|
| | | | [Masse-%] | [ppm] | | | [g/cm ³] | [µm] | [m ² /g] | |
| Tronox T-R | Pulsationsreaktor | LF 1 HPF 1 | 99,5 | 150 | 100 | 100 | 0.7 | 0,57 | 5,5 | |
| Produkt | Prozesslinie | Versatz | TiO ₂ | Na | K | S | P | Schüttdichte | d ₅₀ | Spez. Oberfläche |
| | | | [Masse-%] | [ppm] | | | [g/cm ³] | [µm] | [m ² /g] | |
| Tronox T-R HP 2 | Drehrohr, Fallrohr, Wirbelschicht | LF 2 HPF 2 HPF 3 | 99,7 | 10 | 20 | 50 | 50 | 0.7 | 0,56 | 7,0 |

Tabelle 6-7: Typische Parameter der eingesetzten Titandioxide aus den Spezifikationen [88, 107] von der Fa. Kerr-McGee Pigments GmbH & Co KG.

Der Produkttyp Tronox T-R, zeichnet sich durch eine erhöhte Produktreinheit aus, durch den Einsatz als Additiv in der Ferritmischung spielt das Ausmaß eingeschleppter Verunreinigungen durch Titandioxid aber eine untergeordnete Rolle.

Die d₅₀-Werte der ergänzend bestimmten Korngrößenverteilungen liegen gleich auf bei ca. 0,6 µm und somit bereits unterhalb den charakteristischen Zielgrößen bei der Mahlung, d.h. es ist eher eine homogene Vermischung in den Versatz als eine Aufmahlung erforderlich.

6.2.2 Ausrüstung

Für die Versätze zur Verarbeitung über die Prozesslinie des Pulsationsreaktors (LF 1, HPF 1) wurde eine Zirkulationsmühle LMZ 10 der Fa. Netzsch Feinmahltechnik GmbH eingesetzt (**Abbildung 6-4**). Bei der Zirkulationsmühle handelt es sich um eine horizontale Rührwerkskugelmühle mit einem Stiftmahlsystem. Das Produkt durchströmt vom lagerseitigen Eintritt horizontal die Rührwerksmühle und tritt über das Spaltrohr am Behälterboden aus. Das Spaltrohr stellt einen mit Schlitzen durchzogenen Zylinder dar und hat die Aufgabe die Mahlkörper vor einem Austritt aus dem Mahlzyylinder zurückzuhalten. Die Funktionsweise ist im Literaturteil (**Abschnitt 2.3.2**) beschrieben und in **Abbildung 2-50** illustriert.

Das Volumen des Mahlraums der verwendeten Mühle beträgt 10 l. Der Mahlraum wurde mit Mahlperlen aus Zirkonoxid mit einem Kornband von 0,7 bis 1,2 mm zu 90 Vol.-% gefüllt. Das Spaltrohr wurde mit Schlitzen von 0,4 mm Breite festgelegt. Mahlbehälter und Rotor wurden in polyurethanbeschichteter Ausführung eingesetzt.

Die verwendete Anordnung von Mühle und Vorlagebehälter zeigt **Abbildung 6-4**, um Entmischungen zu vermeiden, wurde der Schlicker im Vorlagebehälter permanent gerührt. Für den Kreislaufbetrieb wurde der Schlicker mittels Schlauchpumpe in den Mahlraum gefördert, von dort gelangte die Suspension zurück in den Vorlagebehälter.

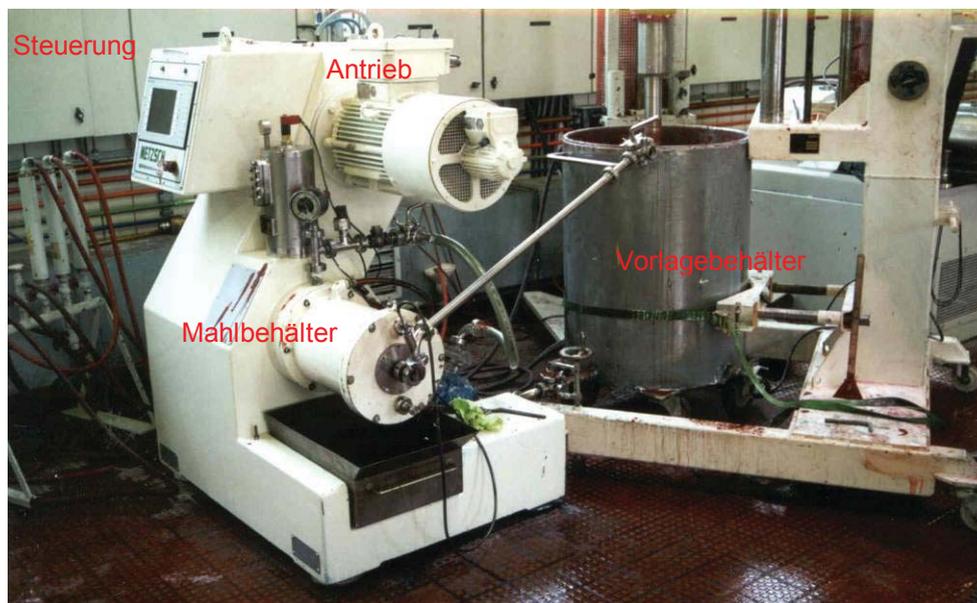


Abbildung 6-4: Zirkulationsmühle LMZ 10 im Kreislaufbetrieb

Für die anderen Versätze (LF 2, HPF 2 und HPF 3) wurde wiederum die Trommelmühle des HITK (**Abbildung 6-5**) verwendet, wie sie bereits zum Einsatz für das Mischen und Mahlen der Rohstoffe für die Produktentwicklung an der konventionellen Route (vgl. **Abschnitt 3.1.2**) zum Einsatz kam. Diese weist einen Durchmesser von ca. 70 cm auf und besitzt ein Fassungsvermögen von 250 l und ist innen gummiert ausgeführt. Die Trommel besitzt eine Öffnung zur Befüllung und Entleerung, für die Entleerung wird ein Siebmodul aufgeschraubt, welches die Kugeln in der Trommel zurückhält.

Der Antrieb erfolgt über einen 3 kW-Elektromotor, über ein Getriebe wird eine Festdrehzahl von 36 U/min der Trommel eingestellt. Als Mahlkörper wurden wiederum die gleichen Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 12,7 mm herangezogen. Der Cr-Gehalt der Kugeln beträgt 1,5 Masse-% und der Si-Gehalt 0,5 Masse-%.



Abbildung 6-5: Trommelmühle Fabrikat Fa. Netzsch beim HITK

6.2.3 Herstellen der Versätze und Durchführung

Entsprechend der Spezifikation der eingesetzten Rohstoffe ist eine Mischungsrechnung durchzuführen, um die eingangs festgelegte Versatzvorschrift zu erfüllen. Die Vorgangsweise bei der Mischungsrechnung ist in **Abschnitt 3.1.3** erörtert. Vor der Einwaage wurde noch bei den Rohstoffen die Feuchte bestimmt und um diese korrigiert eingewogen.

Für den Ansatz des Schlickers bei der Trommelmühle wurde entsprechend den Erfahrungen aus den Ansätzen im Zuge der Produktentwicklung (**Kapitel 3**) der Feststoffgehalt auf ein Niveau von 58 Masse-% angehoben. Der Anteil der Kugeln wurde mit 160 kg festgelegt. Bei der Zirkulationsmühle wurde entsprechend den Erfahrungen der Fa. Netzsch ein Feststoffgehalt von 60 Masse-% angesteuert.

Zur Absenkung der Viskosität im Sinne einer sicheren Dispergierung der Einsatzstoffe und zur Gewährleistung der Pumpfähigkeit ist zudem die Zugabe eines Dispergierhilfsmittels notwendig. Für die Mahlung wurde das bislang eingesetzte Produkt Dispex A40 aus der Produktgruppe Dispex von Allied Colloids in der Größenordnung von 0,5 Masse-% bezogen auf den Feststoff im Schlicker gewählt [89].

Tabelle 6-8 zeigt eine Aufstellung der für die Mahlungen vorbereiteten Chargen. Aufgrund der Zirkulationsmühlengröße und der Weiterverarbeitung in Anlagen in industrieller Ausführung wurde die Chargengröße auf eine Versatzmenge von 250 kg orientiert. Für die anderen Chargen zur Verarbeitung über den Fallrohrreaktor, der Wirbelschicht und dem Drehrohr als Benchmarkprozess reichten geringere Versatzgrößen aus.

| Versatz | Leistungsferrit | | hochpermeabler Ferrit | | |
|-----------------------|-----------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------|
| | LF 1 | LF 2 | HPF 1 | HPF 2 | HPF 3 |
| Mühle | Zirkulationsm. | Trommelmühle | Zirkulationsm. | Trommelmühle | Trommelmühle |
| Komponente | [kg] | [kg] | [kg] | [kg] | [kg] |
| Eisenoxid | 178.71 | 35.57 | 175.21 | 34.88 | 20.93 |
| Zinkoxid | 22.54 | 4.51 | 37.72 | 7.54 | 4.52 |
| Manganoxid | 53.93 | 10.87 | 40.39 | 8.15 | 4.89 |
| Titandioxid | 0.00 | 0.00 | 0.84 | 0.17 | 0.10 |
| Summe Rohstoffe | 255.18 | 50.95 | 254.15 | 50.73 | 30.44 |
| Dispergierhilfsmittel | 1.28 | 0.31 | 1.27 | 0.25 | 0.15 |
| Wasser | 170.12 | 37.00 | 169.44 | 37.00 | 22.00 |
| Feststoffgehalt | 60 % | 58 % | 60 % | 58 % | 58 % |
| Summe | 426.58 | 88.26 | 424.86 | 87.98 | 52.59 |

Tabelle 6-8: Ansätze zur Mahlung der Rohstoffe für Leistungsferrit und hochpermeablen Ferrit

6.2.3.1 Durchführung mit der Zirkulationsmühle LMZ 10

Die Herstellung des Ansatzes erfolgte in einem Disperserbehälter, der in weiterer Folge als Vorlagebehälter für den Kreislaufbetrieb genutzt wurde. Unter ständigem Rühren wurden die Komponenten Dispergierhilfsmittel und die einzelnen Rohstoffe in der Reihenfolge ihrer steigenden Massenanteile sukzessive in die Wasservorlage eingebracht. Jeweils nach Zugabe einer Komponente wurde rund 10 min gemischt, nach Zugabe sämtlicher Komponenten wurde im Sinne der Homogenisierung der Ansatzschlicker etwa 1 h weitergerührt (**Abbildung 6-6**). Die Rotordrehzahl des Dispersers wurde permanent an das Erscheinungsbild der Ansatzoberfläche angepasst, dabei wurde stets auf die Ausbildung einer Trombe im Sinne der Durchmischung geachtet.



Abbildung 6-6: Darstellung des Dispersers, Blick auf die Dispergierscheibe und einen Ansatz nach Zugabe sämtlicher Komponenten

Der Disperserbehälter wurde in weiterer Folge als Vorlagebehälter für den Kreislaufbetrieb der Zirkulationsmühle genutzt (**Abbildung 6-4**). Die Förderleistung der Schlauchpumpe und die Rotordrehzahl wurden nach Erfahrungswerten der Fa. Netzsch eingestellt. Während des Betriebes wurden der Vorlagebehälter und der Mühlenmantel durch durchfließendes Leitungswasser gekühlt. In Intervallen wurden Schlickerproben am Ende der Rückführleitung in den Vorlagebehälter entnommen und einer Korngrößenanalyse mittels Lasergranulometrie zugeführt. Der Betrieb der Mühle wurde solange aufrechterhalten, bis die gewünschte Kornfeinheit von $d_{50}=0,7$ bis $0,8 \mu\text{m}$ erreicht und zudem keine großen Änderungen im oberen Bereich des Kornbandes mehr feststellbar waren. Durch fortlaufende Messung der Stromaufnahme konnte auf den Energiebedarf der Mahlung geschlossen werden. Nach Erreichen der Zielfeinheit nach etwa 2 h wurde die aus der Mühle geförderte Suspension direkt in Fässer geleitet. Einen Überblick über die Betriebsparameter gibt **Tabelle 6-9**.

| | Leistungsferrit | hochpermeabler Ferrit |
|--|-----------------|-----------------------|
| | LF 1 | HPF 1 |
| Gesamtlaufzeit [min] | 120 | 120 |
| mittlere Rührwerksdrehzahl [U/min] | 1100 | 1100 |
| mittlere Drehzahl Schlauchpumpe [U/min] | 42 | 41 |
| Durchsatz [kg/h] | 760 | 740 |
| Anzahl der Materialdurchläufe [1] | 3.6 | 3.5 |
| mittlerer Mahlraumdruck [bar] | 1.8 | 1.7 |
| mittlere Mahlguttemperatur (Mahlbehälteraustritt) [°C] | 53 | 52 |
| spezifische Mahlenergie [$\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}_{\text{Feststoff}}$] | 120 | 100 |
| erzielter d_{50} -Wert [μm] | 0.75 | 0.72 |

Tabelle 6-9: Betriebsparameter der Aufmahlung der Rohstoffe an der Zirkulationsmühle LMZ 10

6.2.3.2 Durchführung mit der horizontalen Trommelmühle

Durch den Einsatz gemahlener Eisenoxide konnte die Mahldauer auf 3 h gegenüber mindestens 12 h bei ungemahlenem Eisenoxid (vgl. **Abschnitt 3.1.5**) zurückgenommen werden. Das Dispergierhilfsmittel Dispex A40 wurde entsprechend den bereits im Betrieb dieser Mühle gesammelten Erfahrungen erst kurz vor Mahlungsende hinzudosiert.

Die ursprüngliche bimodale Korngrößenverteilung des Eisenoxides wurde weitgehend aufgelöst, dies ist am Beispiel der Korngrößenverteilung des Schlickers des hochpermeablen Ferrits HPF 2 in **Abbildung 6-7** gezeigt. Die Korngrößenverteilung für den Schlicker des Leistungsferrits LF 2 zeigt ein analoges Erscheinungsbild. Gegenüber den Mischungen mit ungemahlenem Eisenoxid wurden Produkte mit einem wesentlich engeren Kornband erzielt (**Tabelle 6-10**).

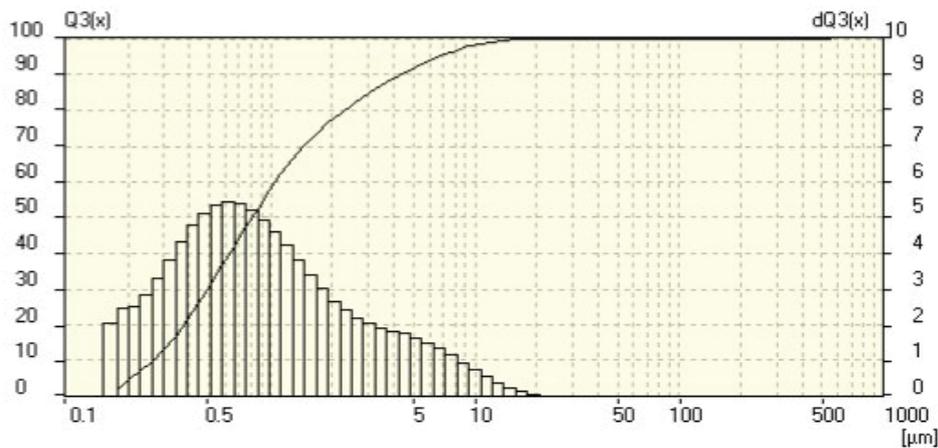


Abbildung 6-7: Korngrößenverteilung des Schlickers hochpermeabler Ferrit HPF 2 nach 3 h Mahlung

| Ansätze | Mahldauer [hh:min] | d ₁₀ [µm] | d ₅₀ | d ₉₀ |
|---|-----------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| Leistungsferrit LF 2 | 3:00 | 0,27 | 0,87 | 4,37 |
| Hochpermeabler Ferrit HPF 2 | 3:00 | 0,26 | 0,81 | 4,37 |
| Leistungsferrit aus Abschnitt 3.1.5 (Einsatz von ungemahlenem Eisenoxid) zur Gegenüberstellung | 12:00 | 0,23 | 1,11 | 5,26 |

Tabelle 6-10: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der ersten Mahlung

6.2.3.3 Vergleich der Mühlentypen hinsichtlich der Ergebnisse

Sowohl mit der Trommel- als auch der Zirkulationsmühle konnte der d₅₀-Wert der Korngrößenverteilung in die Größenordnung der Zielvorstellung von 0,7 bis 0,8 µm herangeführt werden. Eine vergleichende Gegenüberstellung zeigt jedoch gravierende Unterschiede in den Verteilungen (**Abbildung 6-8**).

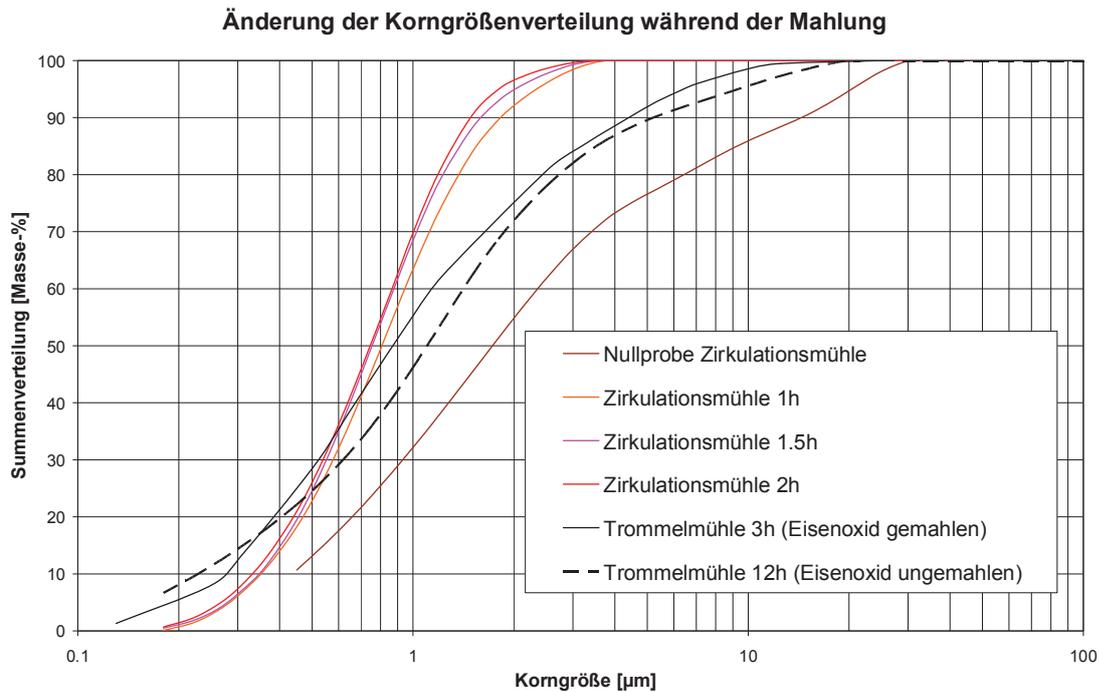


Abbildung 6-8: Durchgangskurven von Korngrößenverteilungen unterschiedlicher Schlicker

Die in **Abbildung 6-8** angeführte Nullprobe kennzeichnet die Suspension der vermischten Rohstoffe unter Einsatz von ungemahlenem Eisenoxid. Nach einer Mahldauer von 1 h, dies entspricht knapp zwei Durchläufen des gesamten Schlickers durch die Mühle, liegt der d_{90} -Wert bei $1,8 \mu\text{m}$, der d_{50} -Wert liegt bereits in der in der Zielgrößenordnung von $0,75 \mu\text{m}$. Mit fortschreitender Mahldauer auf 2h erfolgen nur noch kleinere Verschiebungen im oberen Bereich des Kornbandes, so verringert sich der d_{90} -Wert von $1,8$ auf $1,5 \mu\text{m}$.

Im Gegensatz dazu erreicht die Trommelmühle mit gegebenem Kugelbesatz bei Verwendung von ungemahlenem Eisenoxid nach 12h Betrieb einen d_{50} -Wert von $1,1 \mu\text{m}$, der d_{90} -Wert beträgt $5,3 \mu\text{m}$, eine Verlängerung der Mahldauer lässt keine signifikanten Veränderungen des Kornbandes mehr erwarten. Die Verwendung von gemahlenem Eisenoxid führt neben einer Verkürzung der Mahldauer auf ein Drittel zu einer reduzierten Partikelgröße (d_{50} -Wert $0,87 \mu\text{m}$) bei einer etwas schlankeren Verteilung (d_{90} -Wert $4,3 \mu\text{m}$).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Einsatz einer Zirkulationsmühle zu engen Kornbändern führt, der spezifische Mahlenergieaufwand wurde für die Leistungsferritcharge mit 120 kWh/t ermittelt. Der Energieaufwand der Trommelmühle konnte nicht ermittelt werden, liegt jedoch bedingt durch die wesentlich geringere maximale Leistungsaufnahme des Antriebsmotors sicherlich eine Größenordnung unter der Zirkulationsmühle. Bei gegebener Anlagentechnik einer Trommelmühle lässt sich eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der Kornfeinheit durch den Einsatz gemahlener Eisenoxide in den Versätzen erzielen.

6.3 Sprühgranulation

Ausgehend von den gemischten und gemahlene Rohstoffen wurde nunmehr ein Sprühgranulat als Einsatzmaterial für die Vorsinterprozesse produziert. Das Kornband der Granulate sollte branchenüblich im Wesentlichen zwischen 100 und 300 µm liegen.

Für die für den Pulsationsreaktor bestimmten Versätze HPF 1 bzw. LF 1 wurde die Sprühgranulation an einem in der Ferritbranche üblichen Sprühturm mit Druckdüsensystem im Technologiezentrum der Fa. Dorst durchgeführt. Für die anderen Versätze wurde der Sprühtrockner arbeitend mit einer Zweistoffdüse des HITK, wie schon genutzt bei der Produktentwicklung über die konventionelle Drehrohrlinie (**Kapitel 3**), eingesetzt. Das Arbeitsprinzip der Sprühtrockner ist im Literaturteil, **Abschnitt 2.3.3** beschrieben.

6.3.1 Sprühgranulation mit dem Sprühtrockner D200 der Fa. Dorst Technologies

Beim eingesetzten Sprühtrockner wird über eine Druckdüse die Suspension in einer heißen Atmosphäre zerstäubt (**Abbildung 6-9**). Für die Generierung des Heißgases stand für die Versuche ein Ölbrenner zur Verfügung, das Brennerabgas wurde zusätzlich mit Umgebungsluft vermengt. Der Heißgasstrom wird durch einen Hauptventilator (9) im Saugbetrieb durch das System gefördert. Die entstehenden Tröpfchen werden im Reaktorraum im Gegenstromverfahren getrocknet. Restfeuchte, Korngröße und Spektrum des Granulates lassen sich anhand der Düsenbestückung und der Verfahrensparameter wie Druck, Ein- und Ausgangstemperatur beeinflussen. Mit dem Abgasstrom unbeabsichtigt ausgetragene Feinanteile werden über ein Zyklonabscheider (7) wieder in den Prozess rückgeführt, wodurch es zu einer Agglomeration mit den größeren Granularteilchen kommt.

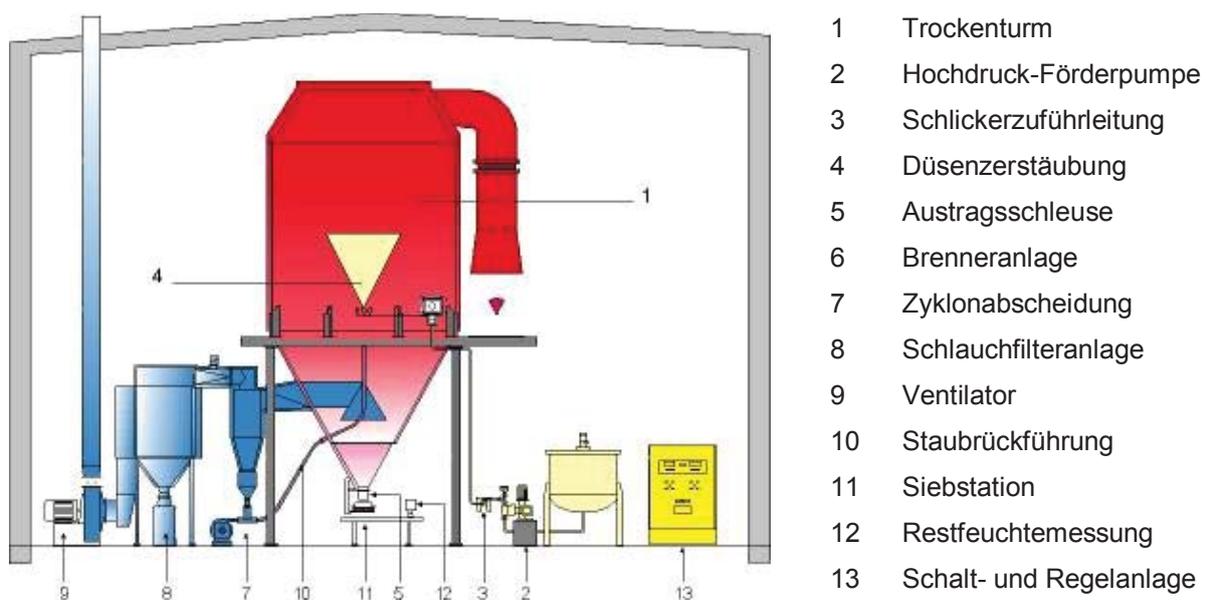


Abbildung 6-9: Aufbau einer Sprühtrockneranlage nach [55]

Die Leistungsfähigkeit eines Sprühturmes wird in der je Zeiteinheit verdampften Wassermenge charakterisiert, der verwendete Sprühturm D200 ist für eine maximale Verdampfungsleistung von 200 kg Wasser pro Stunde ausgelegt. Er weist einen Innendurchmesser von 4,2 m bei einer Zylinderhöhe von 7,2 m auf.

Durchführung

Vor der Granulation muss der Schlicker aus der Mahlung aufgerührt und mit Bindemittel versetzt werden. Dieses ist Voraussetzung für das Entstehen von Granulaten, gewählt wurde das Bindemittel OPTAPIX PAF 2 auf der Basis einer Polyvinylalkoholzubereitung von der Fa. Zschimmer & Schwarz. Die Wirkungsweise von OPTAPIX PAF 2 als temporäres Bindemittel beruht auf der Ausbildung adhäsiver Kräfte zwischen den Rohstoffpartikeln [108]. Ein geeignetes Bindemittel-Wasser-Verhältnis lässt einen Film entstehen, der sich um die Rohstoffpartikel anlagert und so eine Verklebung bewirkt. Empfohlen werden Zusätze in der Größe von 2 bis 5 Masse-% bezogen auf den Feststoff im Schlicker, gewählt wurde die untere Grenze von 2 Masse-%.

Darüber hinaus muss die Viskosität des Schlickers angepasst werden, um seine Versprühbarkeit zu gewährleisten. Die maximale Viskosität liegt nach Erfahrungen der Fa. Dorst im Bereich von 450 - 500 mPas, darüber liegende Werte erhöhen die Gefahr des Verstopfens der Düse. Diese Anforderung konnte durch Absenkung des Feststoffgehaltes des Schlickers von rund 60 Masse-% auf 45 Masse-% durch Zugabe von Wasser erfüllt und somit auf ein Verflüssigungsmittel verzichtet werden. Der höhere Wasseranteil impliziert zwar einen höheren Verdampfungs- und somit Energieaufwand, jedoch wird der Eintrag von weiteren Begleitstoffen hinten gehalten. Nachstehende **Tabelle 6-11** gibt einen Überblick über die eingesetzten Schlicker für den hochpermeablen Ferrit bzw. den Leistungsferrit und die ermittelten Zusätze an Bindemittel und Wasser.

| Parameter | | Hochpermeabler Ferrit | | Leistungsferrit | |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------|--------|-----------------|--------|
| | | Mahlcharge HPF 1 | | Mahlcharge LF 1 | |
| | | Fass 1 | Fass 2 | Fass 1 | Fass 2 |
| Feststoffgehalt Mahlschlicker | [Masse-%] | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| Feststoffgehalt Ziel | [Masse-%] | 45.0 | 45.0 | 45.0 | 45.0 |
| Summe Feststoff | [kg] | 108.0 | 129.6 | 121.4 | 125.1 |
| Bindemittel OPTAPIX | [kg] | 2.2 | 2.6 | 2.4 | 2.5 |
| Wasserzugabe | [kg] | 57.8 | 69.4 | 66.0 | 68.0 |
| Summe Wasser und Bindemittel | [kg] | 132.0 | 158.4 | 148.4 | 152.9 |
| Gesamtgewicht | [kg] | 240.0 | 288.0 | 269.9 | 278.0 |
| Viskosität | [mPas] | 350 | 340 | 450 | 480 |
| Dichte | [kg/m ³] | 1530 | 1569 | 1538 | 1545 |

Tabelle 6-11: Schlickerzusammensetzung für einen Feststoffgehalt von 45 Masse-%.

Das Bindemittel wurde mit dem ergänzend notwendigen Wasser zunächst versetzt und 10 min mit einem Fassrührgerät gerührt. Nach Vereinigung mit dem Mahlschlicker wurde der Betrieb des Fassrührers im Hinblick auf eine möglichst vollständige Homogenisierung eine weitere Stunde aufrechterhalten.

Nach dem Abpumpen in den Vorlagebehälter wurde der Sprühturm über eine Hubkolbenpumpe beschickt. Anhand der Korngrößenverteilung des erhaltenen Granulates wurde der Druck an der Hubkolbenpumpe variiert, tendenziell verschiebt sich das Kornband zu grobkörnigeren Verteilungen mit sinkendem Druck. Die Düsenauswahl, die Gaseintrittstemperatur und der Betriebsdruck der Kolbenpumpe wurden nach Erfahrungswerten der Fa. Dorst Technologies GmbH & Co. KG festgelegt. **Tabelle 6-12** beschreibt die Betriebsparameter der Granulation für den hochpermeablen bzw. Leistungsferrit, die Charakterisierung der produzierten Granulate erfolgt gesondert im Vergleich zu den Produkten aus den anderen Versätzen in **Abschnitt 6.3.3**.

| Parameter | | Hochpermeabler Ferrit | | Leistungsferrit | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|------|-----------------|-----|
| | | HPF 1 | | LF 1 | |
| Bestimmung Nr. | [1] | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Düsendurchmesser | [mm] | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| Druck an der Kolbenpumpe | [bar] | 15 | 18 | 20 | 16 |
| Gaseintrittstemperatur | [°C] | 490 | 500 | 500 | 510 |
| Gasaustrittstemperatur | [°C] | n.b. | 95 | 90 | 90 |
| Restfeuchte | [Masse-%] | 0,6 | n.b. | n.b. | 0,8 |

Tabelle 6-12: Betriebsparameter bei der Sprühgranulation

Die Sprühversuche sind gekennzeichnet durch hohe Produktverluste, das Feststoffausbringen bei der Sprühgranulation lag bei 62 Masse-% für den hochpermeablen als auch für den Leistungsferrit. Die hohen Produktverluste resultieren aus der Feinheit eines großen Anteils der Granulate, der vorgesehene Zyklon mit Rückführung in den Reaktorraum erfasste offenbar diese Partikel nicht, ebenso passierten sie den nachgeschalteten Nasswäscher. Eine weithin sichtbare rote Rauchfahne verließ den Abzug. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Sprühanlage für unterschiedlichste Materialien genutzt wird, und keine spezifische Auslegung auf das Herstellen von Ferritgranulaten gegeben ist. Weitere Materialverluste sind Anbackungen im Inneren des Sprühturms zuzuordnen. Mit den gegebenen Parametern anhand der Granulation für den Schlicker LF 1 ergibt sich eine nachgerechnete durchschnittliche Verdampfungsleistung von 144 kg Wasser pro Stunde.

6.3.2 Sprühgranulation mit dem Sprühtrockner des HITK

Der in **Abschnitt 3.2** beschriebene Sprühturm des HITK wurde für das Sprühtrocknen der Mahlschlicker der Versätze LF 2, HPF 2 und HPF 3 eingesetzt. Der Sprühturm weist einen Durchmesser von ca. 1m auf. Die kleine Bauweise setzt die Verwendung eines Zweistoffdüsensystems voraus, die Druckluft zum Versprühen des Schlickers steht mit einem Druck von 2 bar an. Die Beheizung des Turms erfolgt mit Erdgas, der Luftstrom ist dabei fix vorgegeben. Über die Erdgasmenge wird die Temperatur geregelt, die Verdampfungsleistung liegt im Bereich von 10 l Wasser pro Stunde.

Als Bindemittel wurde das Produkt Mowiol 4-88 der Fa. Clariant verwendet, bei diesem Produkt handelt es sich um eine Polyvinylalkoholmischung, die bei Raumtemperatur in festem Zustand vorliegt. Mowiol muss zunächst als 10-%ige Lösung in Wasser unter ständigem Rühren angesetzt werden. Die Einsatzmenge wurde mit 0,7 Masse-% bezogen auf den Feststoff gewählt. Das Bindemittel wurde separat mit deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:10 aufgelöst und dem Schlicker bereits in der Trommelmühle vor dem Entleeren zugemischt. Betriebsparameter der Sprühgranulation sind in **Tabelle 6-13** zusammengefasst.

| Parameter | Einheit | Leistungsferrit LF 2 | Hochpermeabler Ferrit HPF 2 | Hochpermeabler Ferrit HPF 3 |
|--------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Gaseintrittstemperatur | [°C] | 320 | 320 | 320 |
| Gasaustrittstemperatur | [°C] | ~150 | ~150 | ~150 |
| Luftdruck an Düse | [bar] | 2 | 2 | 2 |
| Förderung | [ml/min] | 245 | 245 | 245 |
| Verdampfungsleistung | [l/h] | ~10 | ~10 | ~10 |
| Schlickermenge Feststoff | [kg] | 50,9 | 50,7 | 30,4 |
| Schlickerdichte | [kg/l] | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Feststoffgehalt | [Masse-%] | 55,7 | 55,6 | 54,9 |
| Granulatmenge | [kg] | 34 | 34 | 18,5 |
| Ausbringen Granulat | [Masse-%] | 66,8 | 67,1 | 60,8 |
| Restfeuchte | [Masse-%] | 0,12 | 1,11 | 0,06 |
| Schüttdichte | [kg/dm ³] | 1,07 | 1,01 | 1,11 |

Tabelle 6-13: Betriebsparameter der Sprühgranulation bei der Herstellung von Grüngranulat

Durch den hohen Feststoffanteil der Schlicker bei der ersten Mahlung und durch die möglichst hoch gewählte Gaseintrittstemperatur in den Sprühturm konnte der Restfeuchtegehalt in der Größenordnung von 1 Masse-% bzw. darunter gehalten werden. Beim Sprühturm des HITK sind Materialverluste im Wesentlichen getragen durch im Sprühturm verbliebene Rückstände (vgl. **Abschnitt 3.2**) bekannt.

6.3.3 Charakterisierung der Sprühgranulate

In **Abbildung 6-10** sind die Sprühgranulate aus der Granulation mit der großtechnischen Anlage der Fa. Dorst und der Technikumsanlage des HITK ersichtlich. Die Produkte aus der großtechnischen Einheit unter Verwendung des Druckdüsensystems weisen geschlossene Kugeloberflächen auf. Bei den an den Oberflächen angebackten kleineren Granulaten dürfte es sich um rückgeführte Feinanteile aus dem Abscheidezyklon handeln. Der Anteil feinerer Partikel ist bei den Granulaten aus der Technikumsanlage sichtlich höher. Beim Granulat des Leistungsferritansatzes LF 2 weisen größere Partikel teilweise in sich eingezogene Oberflächen auf. Diese Dellen werden wiederum von feinen Partikeln gefüllt.

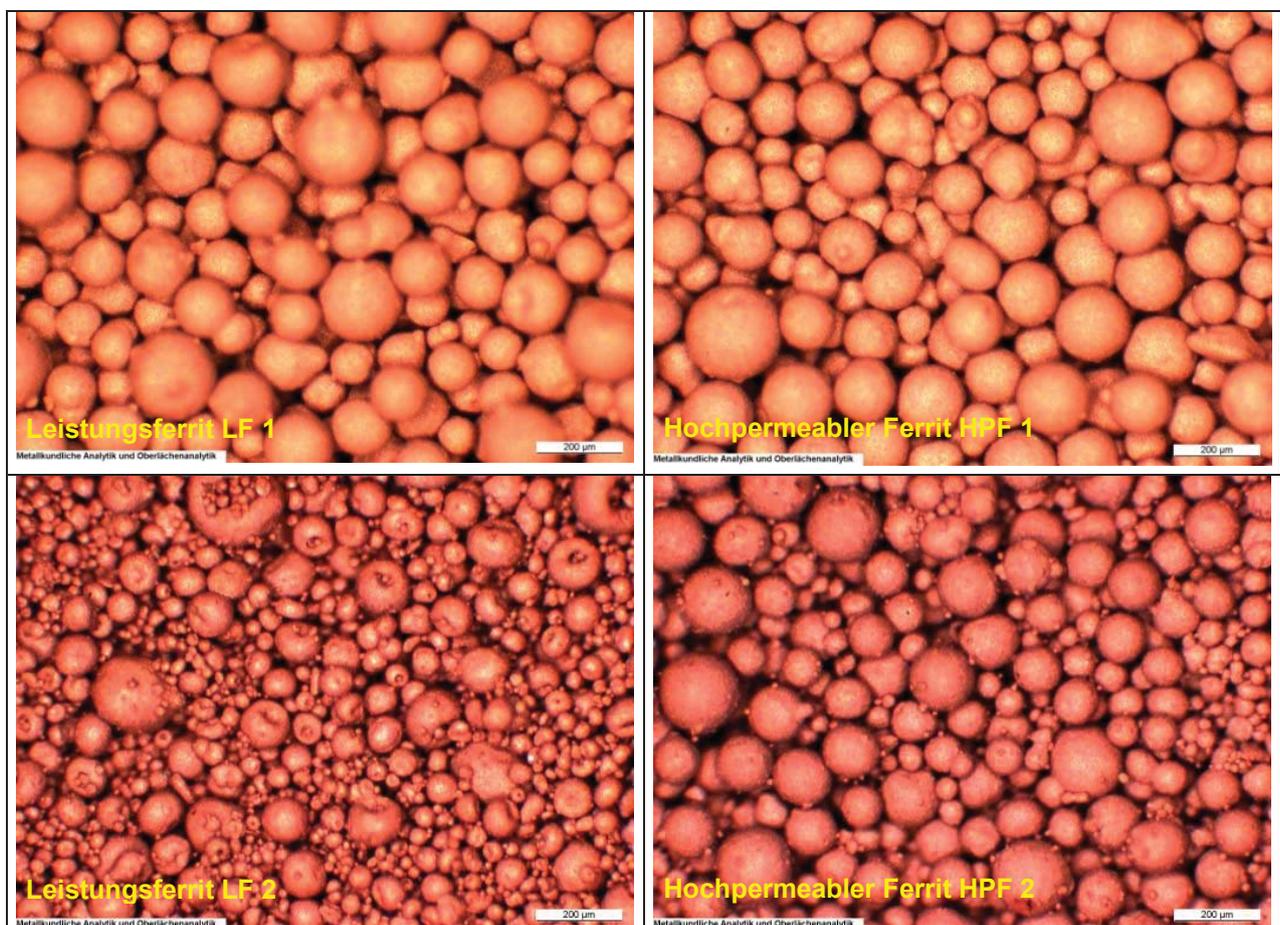


Abbildung 6-10: Mikroskopische Aufnahmen der Sprühgranulate aus großtechnischer Sprühgranulation (1. Reihe) und unter Verwendung der Technikumsanlage des HITK (2.Reihe)

Die Beobachtung eines höheren Feinanteils in den Granulaten aus der Technikumsanlage spiegelt sich auch in anhand von Siebanalysen ermittelten Durchgangskurven wieder (**Abbildung 6-11**). Insbesondere ist der Anteil der Kornfraktionen bis 90 µm ausgeprägter. Die Kornanteile größer als 400 µm und kleiner 50 µm liegen immer unter 5 Masse-%, das angepeilte Kornband von 100 bis 300 µm wurde mit beiden Anlagentypen gut getroffen. Die d_{50} -Werte liegen zwischen 140 und 170 µm.

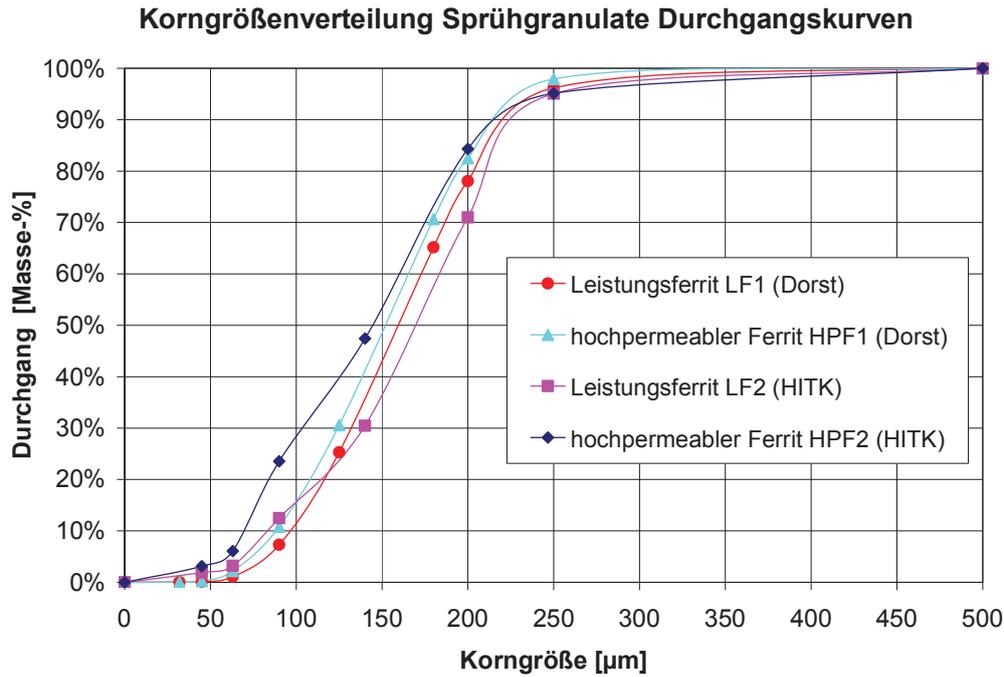


Abbildung 6-11: Korngrößenverteilungen der Sprühgranulate

Ein weiteres wichtiges Kriterium stellt die Rieselfähigkeit des Materials dar, durch die eingestellten Restfeuchten von 1 Masse-% bzw. darunter konnte auch diese, qualitativ beobachtet, erfüllt werden. Eine Analyse der produzierten Granulate zeigt **Tabelle 6-14**.

| | Versatz | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | TiO ₂ | Cl | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | NiO | Spez. Oberfl. | Feuchte |
|-----------|-----------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|-----|------------------|-----|--------------------------------|-----|---------------|---------------------|
| | | [Masse-%] | | | | | [ppm] | | | | | [m ² /g] |
| Fa. Dorst | Leistungsferrit LF 1 | 69,30 | 19,42 | 8,45 | - | 600 | 40 | 100 | - | - | 6,84 | 0,8 |
| | Hochpermeabler Ferrit HPF 1 | 68,20 | 14,75 | 14,33 | 0,308 | 600 | 90 | 150 | - | - | 6,23 | 0,6 |
| HITK | Leistungsferrit LF 2 | 68,91 | 19,84 | 8,86 | - | 590 | 70 | 30 | 30 | 80 | 4,99 | 0,12 |
| | Hochpermeabler Ferrit HPF 2 | 67,22 | 15,18 | 15,51 | 0,325 | 530 | 80 | 30 | 30 | 80 | 4,87 | 1,11 |
| | Hochpermeabler Ferrit HPF 3 | 68,00 | 14,81 | 14,88 | 0,321 | 600 | 110 | 40 | - | - | 5,24 | 0,06 |

Tabelle 6-14: Zusammenfassung der chem. Parameter der Sprühgranulate

Entsprechend des Eisenoxidanteils von ca. 70 Masse-% in den Versätzen wurde der Gehalt an Spurenelementen wie NiO und Cl abgesenkt, da diese nicht in den Rohstoffen Mangan- und Zinkoxid enthalten sind. Das SiO₂-Niveau blieb insgesamt auf ähnlichem Niveau wie beim Eisenoxid bzw. erhöhte sich auf 90 (HPF 1) bzw. 110 ppm (HPF 3). Erwartungsgemäß hätte das SiO₂-Niveau auf rund 50 ppm absinken müssen, d.h. es erfolgte ein Eintrag über die Mahlkörper bzw. diffus über Staub.

Der CaO-Gehalt sollte erwartungsgemäß bei allen Chargen im Bereich von 20-30 ppm liegen. Tatsächlich erfolgte bei den Versätzen LF 1 und HPF 1 eine Anhebung des CaO-Niveaus, dies deutet auf einen Eintrag durch unvollständig entsalztes Wasser im Zuge der Mahlung mit der Zirkulationsmühle hin. Bei den anderen Versätzen liegt der CaO-Gehalt mit 30 bis 40 ppm gleichauf zu den verwendeten Eisenoxiden. Der Chromgehalt bei den Versätzen LF 2 und HPF 2, der rohstoffbedingt unter 10 ppm liegen sollte, kann den in der Trommelmühle eingesetzten Mahlkörpern zugeordnet werden. Die Sprühgranulate hergestellt mit der großtechnischen Anlage weisen eine höhere spezifische Oberfläche auf, diese kann auf die verbesserte Mahlfeinheit der Schlicker aus der Zirkulationsmühle zurückgeführt werden.

6.4 Vorsintern konventionell mit dem Drehrohr

Um die alternativen Verfahrensrouten über die Vorsinteraggregate Wirbelschicht bzw. Fallrohr direkt mit der konventionellen Route vergleichen zu können, wurde ein Teil der Grüngranulate über die Drehrohrroute vorgesintert. Für den hochpermeablen Ferrit wurde die Vorsintertemperatur mit **980 °C** in Analogie zur Produktentwicklung (**Kapitel 3**) gewählt. Für den Leistungsferrit wurde die Vorsintertemperatur auf **1050 °C** angehoben, um die Reaktivität des Materials abzusenken und damit die Gefahr von überproportionalem Kornwachstum weiter einzudämmen.

Als Vorsinteraggregat wurde für diese Versuchsreihe wieder das indirekt mit Strom beheizte Drehrohr des HITK gewählt, eine technische Beschreibung des Drehrohres gibt **Abschnitt 3.3**.

Die Verweilzeit im Drehrohrföfen kann über die Neigung und die Drehzahl beeinflusst werden. Zur Einstellung der entsprechenden Heizleistung und zur Erstellung eines Verweilzeitprofils wurden die gefundenen Grundeinstellungen aus **Abschnitt 3.3** übernommen. Der Massenstrom der Aufgabe wurde mit 5 kg/h über die Schwingrinne fixiert.

| Rohrneigung | Drehzahl | Gesamtverweilzeit | Verweilzeit bei Zieltemperatur | Abkühlphase auf < 300 °C | Materialgeschw. |
|-------------|----------|-------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------|
| [°] | [U/min] | [min] | [min] | [min] | [cm/min] |
| 2.10 | 1 | ~50 | 20 | ~12 | 6.30 |

Tabelle 6-15: Betriebsparameter des Drehrohrföfens

Während des Vorsinterns der beiden Materialien wurde stichprobenartig die Temperatur im Material mittels einer Messsonde überprüft. Das aus dem Drehrohrföfen geförderte Material weist eine durchgängige und homogene anthrazitfarbene Färbung auf.

Die im Zuge der Sprühgranulation erzielte Kugelstruktur bleibt während des Vorsinterns weitgehend erhalten. Der bei 1050 °C vorgesinterte Leistungsferrit weist eine etwas dunklere Färbung auf.

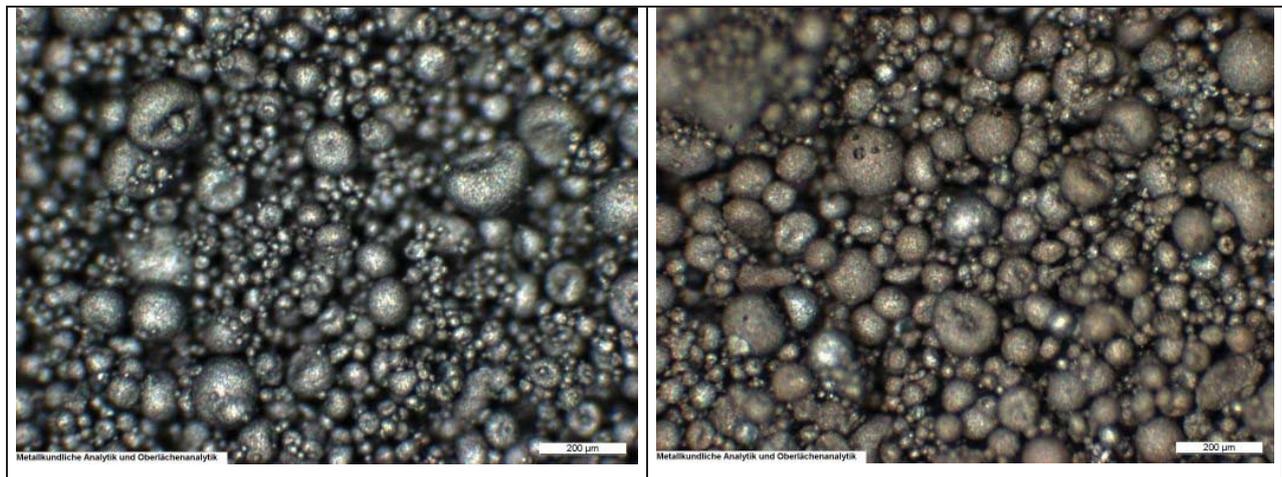


Abbildung 6-12: Mikroskopische Aufnahmen der Vorsintermaterialien, Leistungsferrit LF 2 (links) und hochpermeabler Ferrit HPF 2 (rechts)

Eine chemische Analyse der Vorsinterprodukte zeigt **Tabelle 6-16**.

| Produkt | Fe ₂ O ₃ | ZnO | MnO | TiO ₂ | Cl | CaO | SiO ₂ | NiO | Spez. Oberfl. | Sättigungspolarisation J _s | Ferritbildungsgrad X |
|------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|-----|---------------|---------------------------------------|----------------------|
| | [Masse-%] | | | | | [ppm] | | | | | |
| Leistungsferrit LF 2 1050 °C | 69,96 | 8,85 | 19,48 | n.b. | <0.01 | 40 | 90 | 100 | 0,84 | 70,3 | 12,81 |
| hochp. Ferrit HPF 2 980 °C | 69,74 | 14,00 | 15,11 | 0,298 | <0.01 | 40 | 110 | 100 | 1.20 | 23,8 | 5,02 |

Tabelle 6-16: Charakterisierung der Vorsinterprodukte aus dem Drehrohr

Der Leistungsferrit weist eine signifikant niedrigere spez. Oberfläche infolge der höheren Vorsintertemperatur auf, der entsprechende Wert bei 980 °C liegt bei 1,25 m²/g (vgl. **Abschnitt 3.3, Tabelle 3-11**). Mit der angehobenen Vorsintertemperatur für den Leistungsferrit geht auch eine Erhöhung der Sättigungspolarisation von 48 auf 70 mT einher. Der Anteil der magnetischen Phase ergibt sich wieder aus dem Verhältnis zur maximal erzielbaren Sättigungspolarisation für die gewählte Zusammensetzung (vgl. **Abschnitt 3.3, Gleichung 3-3**).

Der SiO₂-Gehalt liegt in einem Bereich von 90 bzw. 110 ppm, und ist gegenüber den Sprühgranulaten weiter angestiegen und ist auf Staub in der Verarbeitungshalle zurückzuführen. Beim HITK werden in der gleiche Halle auch sog. weiße Keramiken also Keramiken auf Basis von SiO₂ und Al₂O₃ verarbeitet. Die Anhebung des NiO-Niveaus kann auf Zunder aus dem Drehrohr zurückgeführt werden, da das Drehrohr aus einer Nickel-Basislegierung besteht.

Rechnet man aus der chemischen Analyse auf die Molverhältnisse der Hauptkomponenten Fe₂O₃, MnO, ZnO und TiO₂ zurück wird ersichtlich, dass sich im Zuge des Vorsinterprozesses insbesondere das Zink- und teilweise das Manganniveau etwas abgesenkt hat. Eine Korrektur durch Zugabe der Rohstoffe im Zuge der zweiten Mahlung ist daher erforderlich.

6.5 Vorsintern mit dem Pulsationsreaktor

Der Pulsations- bzw. Schwingfeuerreaktor wurde als erstes mögliches Kurzzeitvorsinterverfahren ausgewählt, da ein solcher Reaktor für Versuchszwecke bei der Fa. IBU-tec GmbH & Co. KG in Weimar zur Verfügung steht. Theoretische Grundlagen über die Funktionsweise eines Pulsationsreaktors sind im Literaturteil, **Abschnitt 2.4.3** zusammengefasst. Ein intensiver Stoff- und Wärmeübergang verbunden mit einer gleichmäßigen Temperaturverteilung sollte kurze Verweilzeiten ermöglichen [76].

6.5.1 Pulsationsreaktor 5 der Fa. IBU-tec in Weimar

Der Pulsationsreaktor 5 der Fa. IBU-tec steht für Kundenversuche zur Verfügung, als Einsatzgebietes seien

- Trocknungsprozesse,
- Kalzinierungsprozesse,
- Oxydationsprozesse und
- Phasentransformationen in Oxiden genannt [76].

Die Verweilzeiten eines Produktes innerhalb dieses Reaktors liegen im Bereich von 0,5 bis 2 s als Betriebstemperaturen sind Temperaturen von 300 bis 1200 °C einstellbar. Der Massendurchsatz für das zu behandelnde Gut liegt in einem Bereich von 0,3 bis 50 kg/h [76].

Eine graphische Darstellung dieses Reaktors mit seinen Abmessungen zeigt **Abbildung 5-1**, eine fotografische Aufnahme **Abbildung 6-14**.

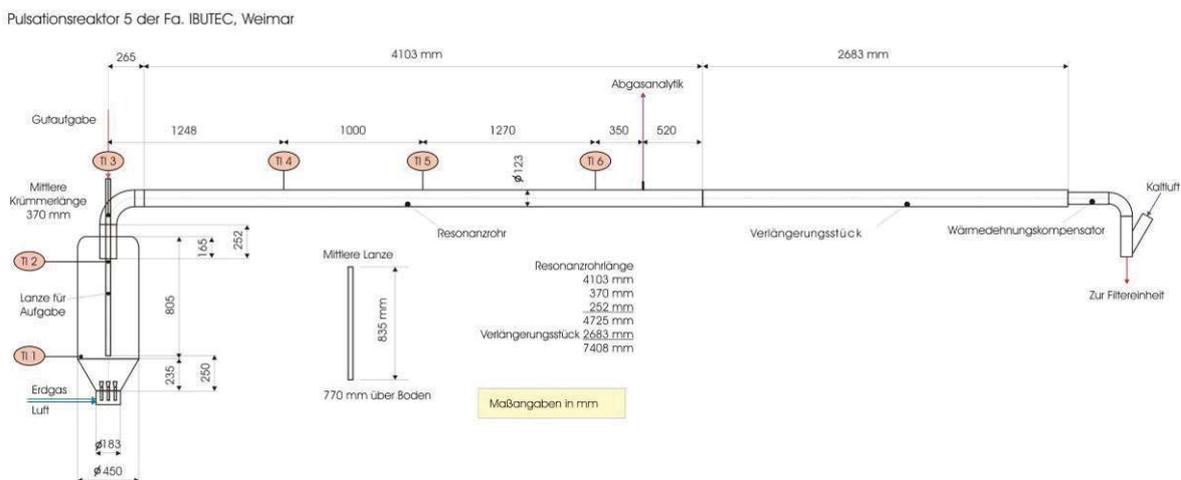


Abbildung 6-13: Pulsationsreaktor 5 der Fa. IBU-tec GmbH & Co. KG in Weimar

Der Reaktor besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen, einerseits der Brennkammer und andererseits dem sog. Resonanzrohr. Am Boden der Brennkammer befinden sich 3 konzentrisch verteilte Lavaldüsen, die für den Eintritt des Brenngas-Luft-Gemisches verantwortlich zeichnen, die Gase werden zuvor in einer Mischkammer miteinander vermengt, als Brenngas kommt Erdgas zum Einsatz.

Die Produktaufgabe (**Abbildung 6-14**) erfolgt am Kopf der Brennkammer über Lanzen, deren Länge variiert werden kann. Die Lanzenlänge nimmt daher Einfluss auf die Verweilzeit des Gutes im Reaktor. Alternativ dazu kann die Aufgabe auch direkt in das Resonanzrohr erfolgen. Zur Förderung können Förderschnecken oder auch pneumatische Einrichtungen verwendet werden. Das Aufgabegut muss dementsprechend als Schüttgut vorliegen, eine Aufgabe von Suspensionen über die Lanze ist denkbar.

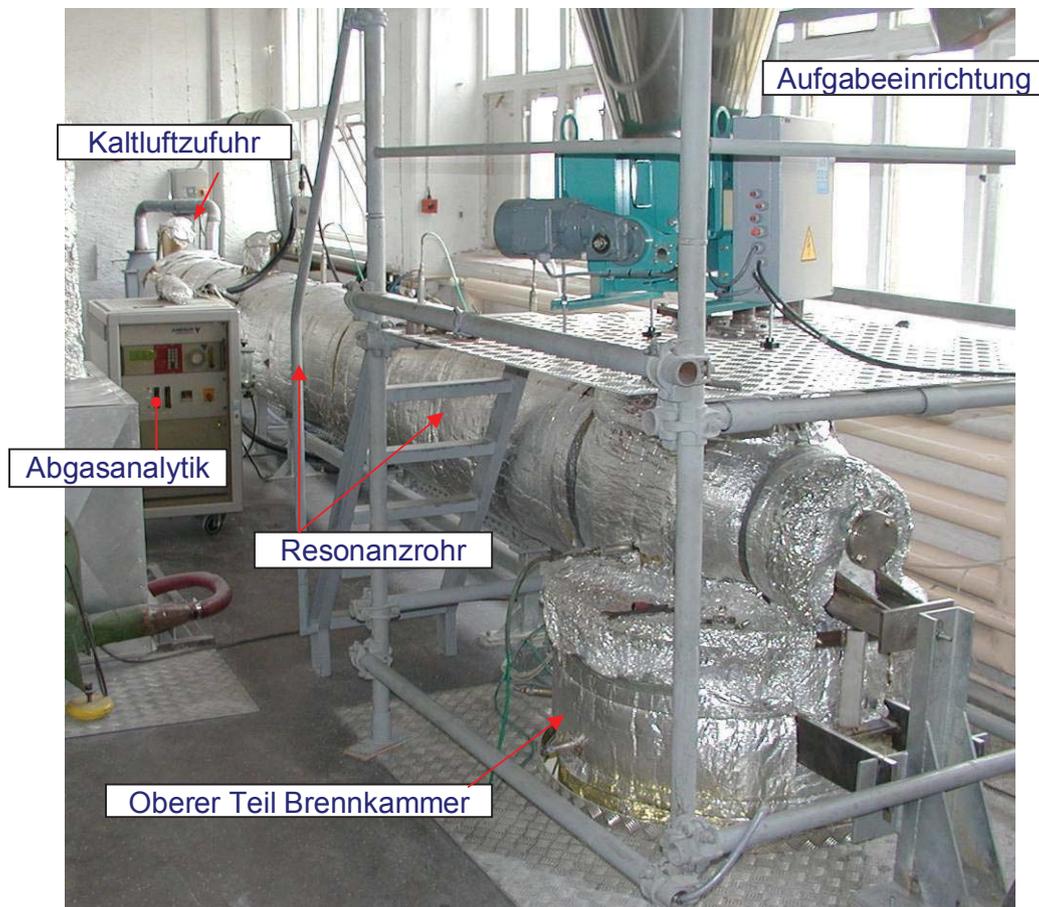


Abbildung 6-14: Pulsationsreaktor 5, Oberteil Brennkammer, Aufgabeeinrichtung, Resonanzrohr

Das der Brennkammer entweichende Abgas durchströmt das Resonanzrohr, die gesamte Resonanzrohrlänge beträgt etwa 7,4 m. Die Frequenz der Druckpulsationen liegt aus Erfahrung vorangegangener Versuche im Bereich von 40 bis 50 Hz. Um Schaden von der nachfolgenden Filtereinheit (**Abbildung 6-15**) abzuwenden, muss der Abgasstrom durch Zumengen von Kaltluft auf Temperaturen unter 150 °C abgekühlt werden.

Das im Abgasstrom transportierte Gut wird in der Filtereinheit abgetrennt. Zunächst erfolgt eine Absenkung der Strömungsgeschwindigkeit durch Querschnittserweiterung, der Gasstrom wird anschließend von einer Abwärtsströmung in eine Aufwärtsströmung umgelenkt, die Partikel können dem Gasstrom nicht folgen und fallen in einen Auffangmetrichter. Das behandelte Produkt kann über Klappen in Auffangbehälter entleert werden. Der im Abgasstrom verbliebene Staub wird über Filterkassetten abgeschieden, diese werden durch Druckluftstöße in Intervallen abgereinigt. Die Filtereinheit steht in doppelter Ausführung zur Verfügung, um zwischenzeitlich das angesammelte Gut bei laufendem Betrieb des Reaktors entleeren zu können.

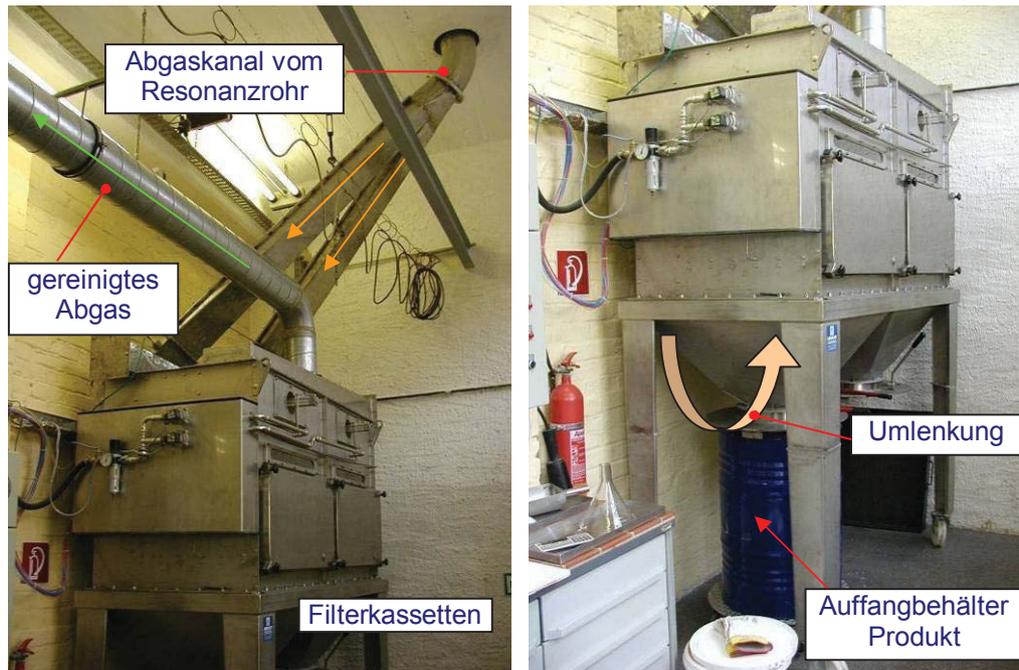


Abbildung 6-15: Doppelte Filtereinheit zur Abtrennung des Produktes

Mess- und Regeltechnik

Wie sich im Betrieb dieser Anlage zeigt, ist eine konstante Temperatur längs des Abgasweges infolge Wärmeverluste nicht möglich, zur Temperaturüberwachung dienen 6 Messelemente (**Abbildung 6-13**). Neben den Temperaturen wird der Druck in der Brennkammer registriert. Hinsichtlich der Abgasüberwachung steht ein Simultanmessgerät zur Bestimmung der CO, CO₂, SO₂ und O₂-Konzentrationen zur Verfügung.

Zur Einstellung unterschiedlicher Betriebstemperaturen wird die zugeführte Erdgasmenge geregelt, die Luftzufuhr ist mit >150 m³/h (0 °C, 1,013 bar) anlagenseitig festgelegt. Zusätzlichen Einfluss hat natürlich der Aufgabestrom.

6.5.2 Herstellung eines Vorsinterproduktes für MnZn-Ferrite mit dem Pulsationsreaktor

Aus den Untersuchungen zur Reaktionskinetik von MnZn-Ferriten (**Kapitel 4**) ist bekannt, dass eine Verkürzung der Verweilzeit in den Sekundenbereich von einer massiven Temperaturerhöhung auf ein Niveau von ≥ 1200 °C begleitet sein muss. Wie sich in den ersten Versuchseinstellungen zeigte, konnte diese Erwartungshaltung mit dem Pulsationsreaktor nicht erfüllt werden. Neben der Temperatureinstellung wurde darauf geachtet, dass der Sauerstoffgehalt im Abgasstrom zwischen 10 und 15 Vol.-% liegt, um eine oxydierende Atmosphäre sicher zu stellen, um Reduktionsreaktionen der Rohstoffe zu vermeiden. Diese Forderung bedingt einen Luftüberschuss, der das maximal mögliche Temperaturniveau auf etwa 1050 °C am Kopf der Brennkammer (Messpunkt TI2) einschränkte. Gegensteuernd wurde der Aufgabestrom auf ein Niveau von kleiner 12 kg/h minimiert. Für die Herstellung von Versuchschargen wurden daher Vorsintertemperaturen von 1040, 1010, 980 und 950 °C am Messpunkt TI2 eingestellt.

Für die einzelnen Versuche wurden Einsatzmengen von je 22 kg vorbereitet, abgesehen von einer Charge mit 51 kg (LF 1 bei 1010 °C), um die Lanzenstellung noch zu variieren. Die Einbringung erfolgte mittels Förderschnecke aus einem Vorratsbehälter in die vertikal in die Brennkammer ragende Lanze. Die Reglereinstellungen für die Drehzahl der Förderschnecke wurden in einem Kalibrierversuch vorab geklärt.

Einen Überblick über die Prozessparameter der Vorsinterversuche für die Leistungsferrite gibt **Tabelle 6-17**.

| Prozessparameter Leistungsferrit | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------|---------------------|---------------------|---------|----------------|-----------------|----------|----------|------------|
| Temperatur | Stellung | Erdgas | Luft | Aufgabe | O ₂ | CO ₂ | Einwaage | Auswaage | Ausbringen |
| [°C] | Lanze | [m ³ /h] | [m ³ /h] | [kg/h] | [Vol.-%] | [Vol.-%] | [kg] | [kg] | [Masse-%] |
| 950 | lang | 8.0 | 168.8 | 9.9 | 12.0 | 3.6 | 22 | 14.37 | 65.3 |
| 980 | lang | 8.4 | 168.7 | 9.1 | 12.0 | 3.5 | 22 | 17.42 | 79.2 |
| 1010 | mittel | 9.5 | 186.1 | n.b. | 11.5 | 3.8 | 51 | 9.68 | 90.3 |
| 1010 | lang | 9.5 | 186.1 | n.b. | 11.5 | 3.8 | | 36.35 | |
| 1040 | lang | 9.8 | 186.3 | 8.3 | 11.2 | 3.9 | 22 | 20.67 | 94.0 |

n.b.:nicht bestimmt

die Volumenströme von Erdgas und Luft sind auf den Normzustand mit 0 °C und 1,01325 bar bezogen

Tabelle 6-17: Prozessparameter für die Vorsinterung von Leistungsferrit

Die Lanzenstellung „lang“ kennzeichnet den Einsatz der längeren zu Verfügung stehenden Lanze und entsprechend **Abbildung 6-13** eine Gutaufgabe rund 250 mm über dem Brennkammerboden, bei der Lanzenstellung „mittel“ erfolgte die Aufgabe 770 mm über dem Boden, also etwa in Brennkammermitte. Da eine Vorortcharakterisierung der Sättigungspolarisation J_s nicht möglich war, konnte nur mit Hilfe eines Permanentmagneten überprüft werden, ob sich im produzierten Gut ferrimagnetischer Spinell ausgebildet hat.

Abbildung 6-16 zeigt eine Aufnahme des Vorsinterproduktes, angezogen von einem Permanentmagneten.



Abbildung 6-16: Ausrichtung von Vorsinterprodukt an den Feldlinien eines Lautsprecherringmagneten

Die Lanzenstellung „mittel“ wurde bei der Temperatur von 1010 °C in einem separaten Versuch eingesetzt. Das dabei gewonnene Produkt weist eine starke Rottfärbung auf, d.h. es unterscheidet sich kaum von der Farbtönung des aufgegebenen Granulates. Die Rücknahme der Lanzenlänge beeinträchtigt natürlich die ohnehin schon knapp bemessene Verweilzeit die der Reaktor anbieten kann (vgl. nachfolgenden **Abschnitt 6.5.3**).

Aus **Tabelle 6-17** wird ersichtlich, dass für eine Steigerung der Temperatur ein zunehmend höherer Erdgasanteil notwendig ist. Der Sauerstoffgehalt im Abgas konnte für alle Versuche über 11 Vol.-% gehalten werden, CO wurde während der gesamten Versuchreihe erwartungsgemäß nicht detektiert. Mit fortschreitenden Versuchen erhöhte sich auch das Ausbringen des eingesetzten Granulates, Ursache für die Verluste sind vornehmlich Ablagerungen an den Konstruktionsprofilen innerhalb der Umlenkammern der Filtereinheit.

Ein analoges Bild der Prozessparameter ergibt sich bei den Vorsinterversuchen mit dem hochpermeablen Ferrit (**Tabelle 6-18**).

| Prozessparameter hochpermeabler Ferrit | | | | | | | | | |
|--|----------|---------------------|---------------------|---------|----------------|-----------------|----------|----------|------------|
| Temperatur | Stellung | Erdgas | Luft | Aufgabe | O ₂ | CO ₂ | Einwaage | Auswaage | Ausbringen |
| [°C] | Lanze | [m ³ /h] | [m ³ /h] | [kg/h] | [Vol.-%] | [Vol.-%] | [kg] | [kg] | [Masse-%] |
| 950 | lang | 8.5 | 186.9 | 12.6 | 12.0 | 3.6 | 22 | 15.94 | 72.5 |
| 980 | lang | 8.7 | 186.9 | 11.5 | 11.6 | 3.9 | 22 | 17.84 | 81.1 |
| 1010 | lang | 9.2 | 187.6 | 10.7 | 11.2 | 4.0 | 22 | 18.80 | 85.5 |
| 1040 | lang | 9.5 | 187.6 | 10.5 | 10.9 | 4.1 | 22 | 20.00 | 90.9 |

die Volumenströme von Erdgas und Luft sind auf den Normzustand mit 0 °C und 1,01325 bar bezogen

Tabelle 6-18: Prozessparameter für die Vorsinterung von hochpermeablen Ferrit

Für den hochpermeablen Ferrit wurde generell die Lanzenstellung „lang“ gewählt, die Aufgabemenge konnte dem angepeilten Wert von 12 kg/h besser angepasst werden.

6.5.3 Temperatur-Verweilzeit Regime

Wie bereits erwähnt, ist die Temperatur des Gases im Pulsationsreaktor längs seines Weges nicht konstant. Dies kann auch aus den registrierten Daten der Temperaturmessstellen verfolgt werden. Die Bestimmung des Temperatur-Verweilzeitverhaltens bedingt zunächst eine Verbrennungsrechnung, um die Abgasmenge zu bestimmen. Für diesen Zweck steht ein EDV-Tool bei voestalpine Stahl [109] zur Verfügung. Für den Temperaturverlauf werden die Messergebnisse der 6 Detektoren verwendet, dazwischen liegende Bereiche linear interpoliert. Aus den geometrischen Abmessungen lässt sich somit die jeweilige örtliche Gasgeschwindigkeit über das ideale Gasgesetz abschätzen. Der Druck wurde mit konstant 1 bar angesetzt, der tatsächliche Unterdruck in der Brennkammer lag während der Versuche im Bereich von 1,5 mbar.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ bzw. bei Betrachtung von 2 Punkten 1 und 2: } \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (6-1)$$

| | |
|-----------------------------|-------------------|
| p.....Druck | [Pa] |
| V.....Volumen | [m ³] |
| n.....Stoffmenge | [mol] |
| R.....Gaskonstante R=8,3145 | [J/(mol.K)] |
| T.....Temperatur | [K] |

Unterteilt man die Wegstrecke des Abgases in hinreichend kleine Wegelemente, so kann für diese die Geschwindigkeit als konstant angenommen werden und eine Durchströmungszeit bestimmt werden. Auf diese Weise kann auf ein Temperatur-Zeitregime des Pulsationsreaktors geschlossen werden (**Abbildung 6-17**).

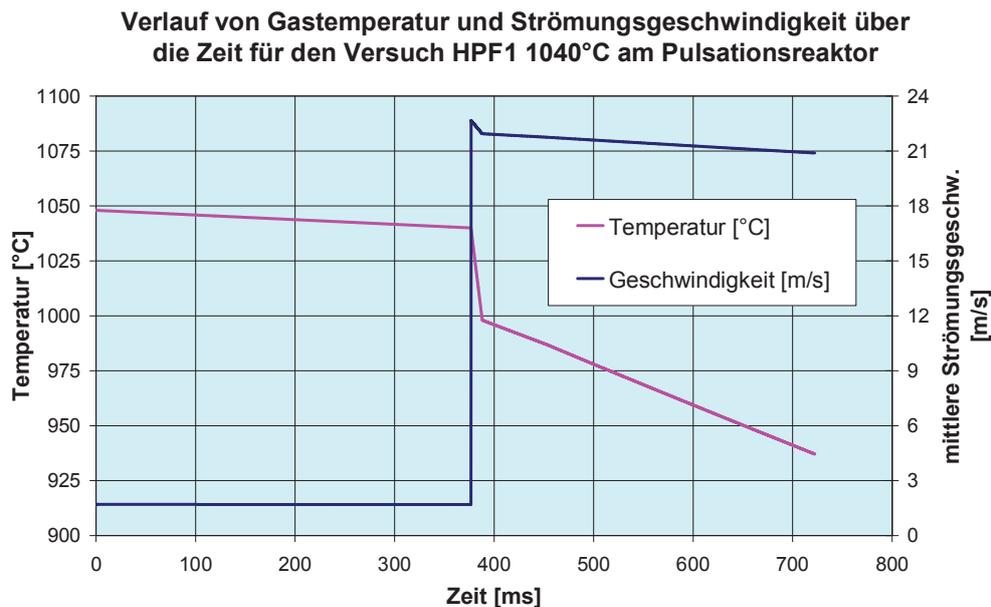


Abbildung 6-17: Zeitlicher Verlauf von Gastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit am Pulsationsreaktor bei einer Zieltemperatur von 1040 °C

Abbildung 6-17 zeigt, dass die Temperatur in der Brennkammer zunächst über der eingestellten Temperatur von 1040 °C bei der Messstelle TI 2 liegt. Danach kommt es zu einem raschen Temperaturabfall, dieser Bereich entspricht dem des Übergangs von der Brennkammer zum Resonanzrohr. Offensichtlich kommt es in diesem Bereich zu starken Wärmeverlusten. Anschließend erfolgt ein nahezu konstanter Abfall bis zum Ende des Resonanzrohres bis auf 937 °C. Der Verlauf der durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit zeigt ein nahezu konstantes Niveau bis zum Ende der Brennkammer bei 1,7 m/s. Infolge der Querschnittsverjüngung auf 123 mm Durchmesser erfährt der Gasstrom eine Beschleunigung auf über 22 m/s. Die Geschwindigkeit nimmt durch Abkühlung des Gases in weiterer Folge ab.

Abbildung 6-18 und **Abbildung 6-19** zeigen die Temperatur-Verweilzeitregime für den hochpermeablen Ferrit und den Leistungsferrit. Die Temperatur des Gasstroms liegt etwa zur Hälfte der Zeit über bzw. unter der jeweiligen Zieltemperatur an der Messstelle TI 2. Die Temperatureinbußen bis zum Ende des Resonanzrohres betragen ausgehend von den Zieltemperaturen ca. 100 °C. Die Messstelle TI 1 gibt die Temperatur am Rand der Brennkammer wieder und stellt den Beginn jedes Graphen dar. Die tatsächliche Temperatur mit der die Partikel durch die entgegenströmenden Flamme beim Eintritt in die Brennkammer aus der Förderlanze konfrontiert wurden, dürfte wesentlich höher gelegen haben.

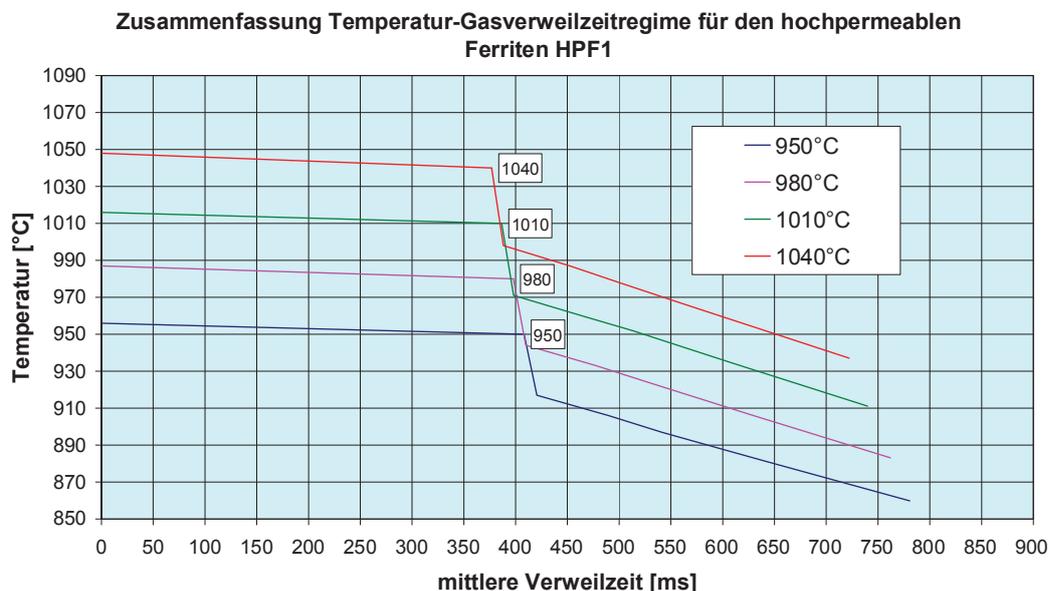


Abbildung 6-18: Temperatur-Verweilzeitregime für die Vorsinterung von hochpermeablen Ferriten am Pulsationsreaktor

Klar ersichtlich wird, dass die Gasverweilzeit auch von der gewählten Vorsinteremperatur abhängig ist. Sie liegt in einem Bereich von 722 bis 781 ms für die hochpermeablen Ferrite und zwischen 724 bis 862 ms für die Leistungsferrite bei „langer“ Lanzenstellung. Die Ursache für die unterschiedlichen Verweilzeiten liegt im unterschiedlichen Erdgaseinsatz zur Erzielung der gewünschten Temperaturniveaus. Je höher das gewünschte Temperaturniveau, desto geringer liegt die Verweilzeit.

Eine Sonderstellung nimmt der Versuch bei 1010 °C mit der „mittleren“ Lanze also verkürzter Aufgabelanze ein (**Abbildung 6-19**), die Gasverweilzeit beträgt lediglich 429 ms. Knapp 83-% der Zeit liegt die Gastemperatur unter dem Zielwert von 1010 °C.

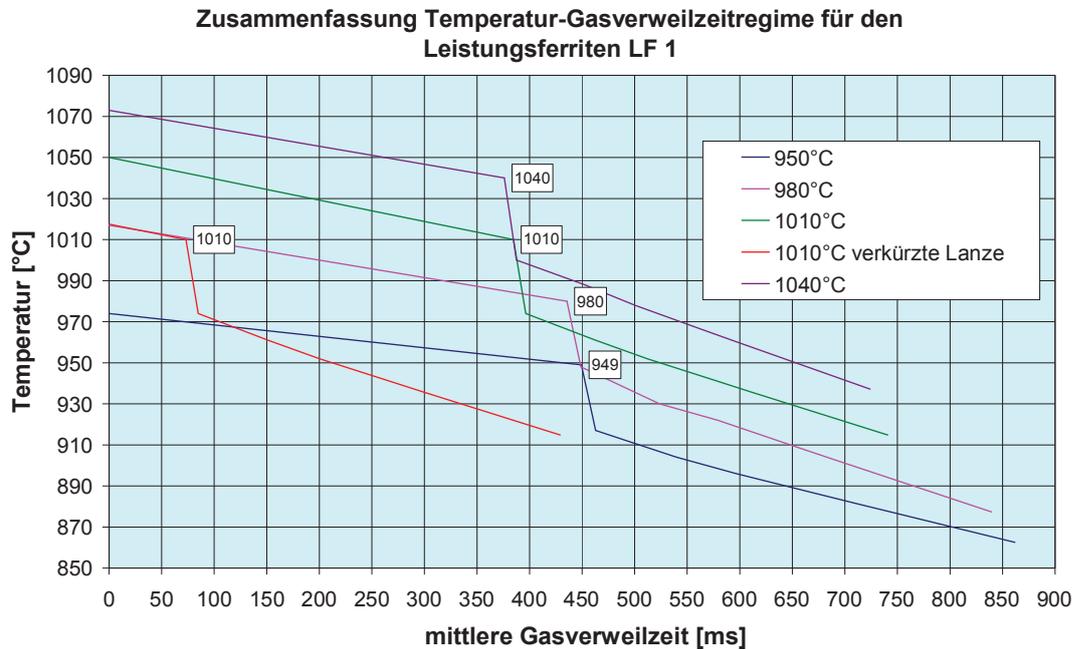


Abbildung 6-19: Temperatur-Verweilzeitregime für die Vorsinterung von Leistungsferrit am Pulsationsreaktor

Die angeführten Temperatur-Zeitprofile des Abgasstroms stellen die Grundlage für die wärmetechnischen Berechnungen der Temperaturverläufe der Granulate in **Abschnitt 5.5** dar. Der Einsatz der um 520 mm kürzeren Aufgabelanze wirkt sich auf die Partikelverweilzeit massiv aus, diese sinkt auf 1,1 s Gesamtverweilzeit ab (**Abbildung 6-20**). Die Zieltemperatur von 1010 °C wird in der Brennkammer gerade erreicht, ehe sich die Abkühlung auf errechnete 924 °C im Resonanzrohr anschließt. Für den Versuch bei 1040 °C Zieltemperatur liegt die Partikelverweilzeit bei 2,1 s, etwa 1,5 s davon wird das Temperaturniveau von 1000 °C überschritten. Der Aufheizvorgang der Partikel findet in der Aufgabelanze statt, der Transport durch die Lanze nimmt rund zwei Drittel der gesamten Partikelverweilzeit in Anspruch. Die Vorstellung von Partikelverweilzeiten von einigen Sekunden bei Temperaturen größer 1200 °C kann mit dem für die Versuche ausgewählten Pulsationsreaktor thermisch als auch zeitlich nicht dargestellt werden.

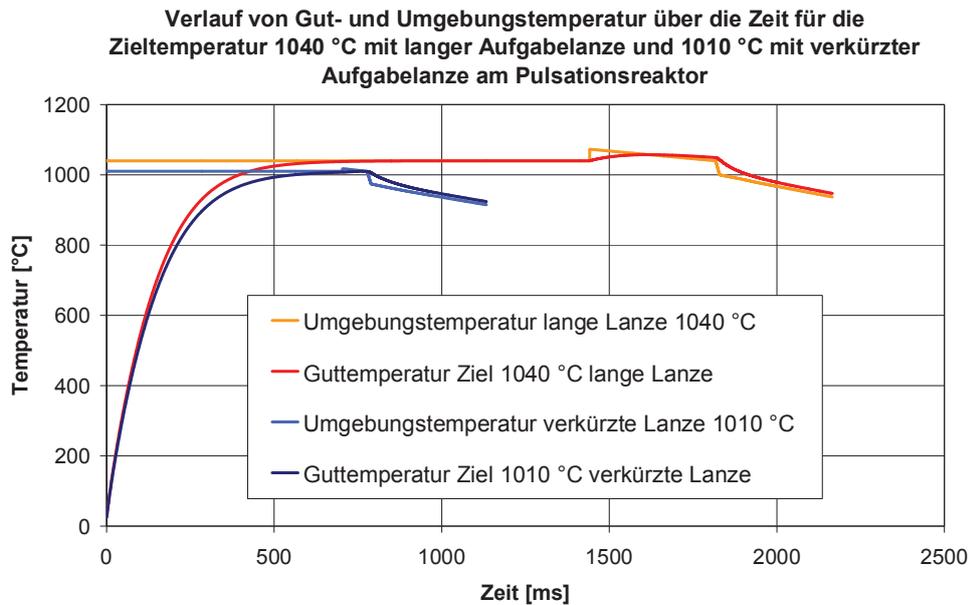


Abbildung 6-20: Temperatur-Verweilzeitregime für die Leistungsferritgranulate für die Versuche bei 1040 °C mit langer bzw. 1010 °C mit mittlerer Aufgabelanzenstellung

6.5.4 Charakterisierung der Vorsinterprodukte

Wesentliche Elemente zur Charakterisierung der Vorsinterprodukte sind neben Parametern der chemischen Analyse, die sich einstellenden Ferritbildungsgrade und Korngrößenverteilungen der Produkte. Interessant ist auch die rein optische Betrachtung des Vorsintergutes, **Abbildung 6-21** zeigt das Vorsinterprodukt aus dem Versuch bei 950 °C (Leistungsferrit).

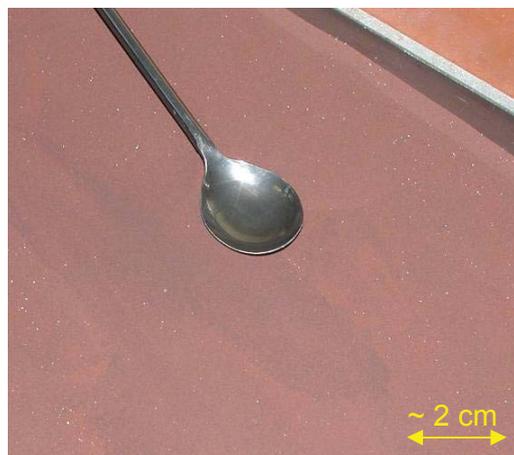


Abbildung 6-21: Vorsinterprodukt (Leistungsferrit) aus dem Pulsationsreaktor bei 950 °C

Deutlich sichtbar sind die unterschiedlichen Farbtöne im Vorsintermaterial, daraus wird ersichtlich, dass das Material nur partiell umgesetzt wurde. Mit freiem Auge kann eine makroskopische Heterogenität attestiert werden. Vorstellbar sind unterschiedliche Verweilzeiten für die Partikel, wenn der Übertritt aus der Brennkammer in das Resonanzrohr nicht unmittelbar erfolgte. Daneben sind noch Verunreinigungen (weiße Partikel), die aus dem System stammen, auszumachen.

Bei der Vorsinterung im Drehrohrföfen besitzt das Produkt eine homogene anthrazitfarbene Färbung. Im Zuge des Prozesses wird, wie in **Kapitel 4** gezeigt, ein bestimmter Ferritbildungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur ausgebildet. Während der Abkühlung zerfällt der Spinell größtenteils wieder, wobei für diesen Zerfall genügend Zeit zur Verfügung steht. Beim Pulsationsreaktor erfolgt jedoch eine spontane Abkühlung auf unter 150 °C durch Beimengung von Kaltluft, um die nachgeschaltete Filtereinheit vor Schaden zu bewahren.

Hinsichtlich der Temperaturstufen ist anzumerken, dass mit steigender Betriebstemperatur des Pulsationsreaktors, das Vorsintergut dunkler wird. Mikroskopisch betrachtet (**Abbildung 6-22**) nimmt der Anteil dunklerer Partikel zu, welche in einer bunten Mischung mit unreaktierten Granulatpartikeln vorliegen. Diese Aussage trifft sowohl für die Leistungsferrite als auch die hochpermeablen Ferrite zu. Die Granulatstruktur bleibt während der Behandlung im Pulsationsreaktor weitgehend erhalten. Für die etwa halbierte Verweilzeit bei Einsatz der verkürzten Lanzenstellung bei 1010 °C zeigt das Material noch stärker den Charakter des aufgegebenen Granulates durch dominierende Rottöne. Nur vereinzelt sind partiell reagierte Partikel wahrzunehmen. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in den Ferritbildungsgraden der einzelnen Produkte wieder.

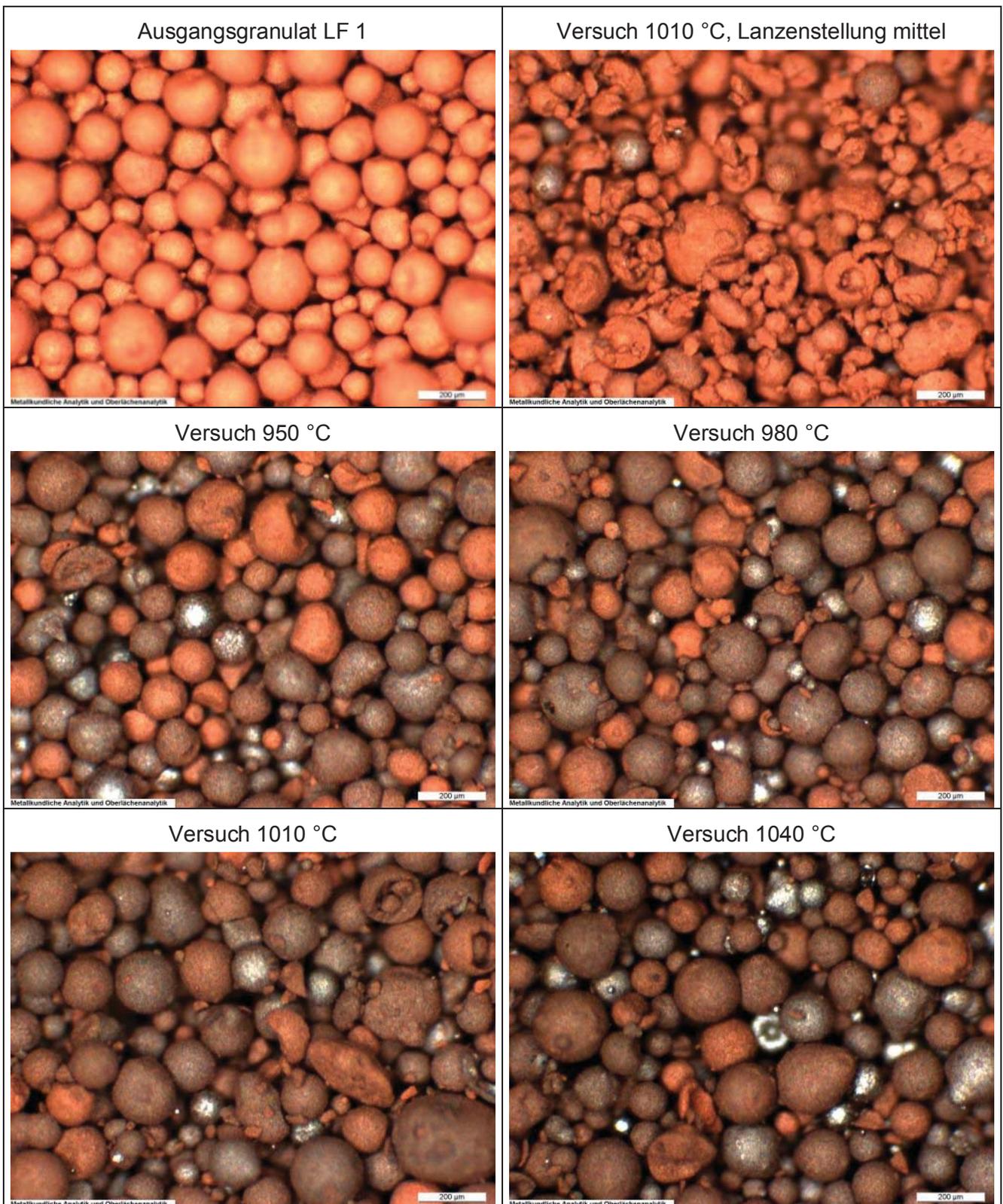


Abbildung 6-22: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Produkte aus dem Pulsationsreaktor, Leistungsferrite

Die Ergebnisse aus der Bestimmung des Anteils der magnetischen Phase bzw. des Ferritbildungsgrades (vgl. **Abschnitt 3.3**) für die Produkte des Pulsationsreaktors zeigt **Abbildung 6-23**.

Für den hochpermeablen Ferrit lässt sich eindeutig eine Korrelation von Ferritbildungsgrad und Vorsintertemperatur erkennen, so steigt der Ferritbildungsgrad von 44,8 bei 950 °C Vorsintertemperatur auf 64,8 % bei 1040 °C an. Generell liegen diese Werte über den beim Vorsintern mittels Drehrohröfen erzielten Niveaus im Bereich von bis zu 20 %.

Die Korrelation von Vorsintertemperatur und Ferritbildungsgrad ist bei den Leistungsferriten schwächer ausgeprägt, der Gehalt liegt generell mit 57 % aber weitaus höher gegenüber den Produkten aus Drehrohröfen. Der Versuch bei 1010 °C unter Einsatz der mittleren Lanzenstellung, d. h. bei reduzierter Verweilzeit weist einen stark erniedrigten Ferritbildungsgrad von 11 % auf.

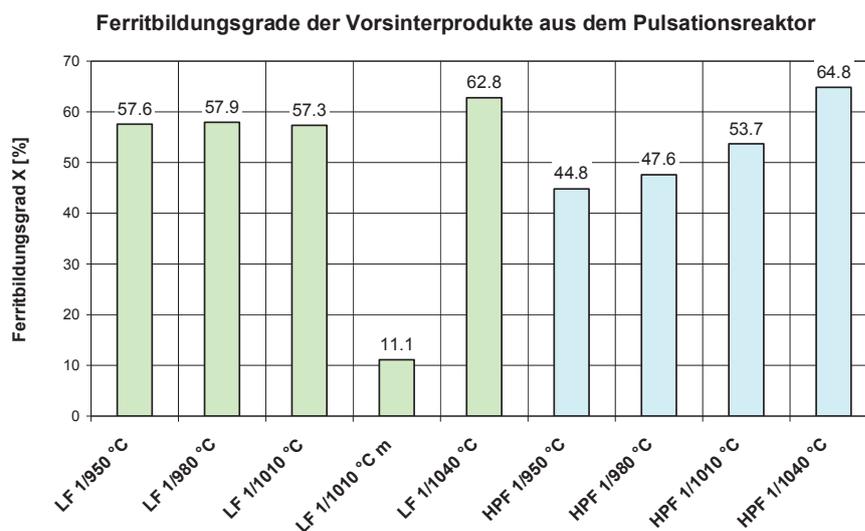


Abbildung 6-23: Ferritbildungsgrade der Vorsinterprodukte aus dem Pulsationsreaktor

Wie bereits diskutiert, weist das Vorsinterprodukt aus dem Pulsationsreaktor rötliche Farbtöne auf, im Gegensatz zu den anthrazitfarbenen Produkten aus den Drehrohröfen. Die hohe Sättigungspolarisation bzw. der daraus resultierende Ferritbildungsgrad sind aus zweierlei Sicht zu begründen:

1. In Anbetracht der kurzen Gasverweilzeit erscheint nach den Erkenntnissen aus **Abschnitt 4.4.1** ein Temperaturniveau von ≥ 1200 °C notwendig, um im Sekundenbereich derart hohe Ferritbildungsgrade erwarten zu dürfen. Da die Produktgranulate als bunte Mischungen auftreten, erscheint es nahe liegend, dass ein Teil der Granulate eine höhere Verweilzeit durch Verbleib in der Brennkammer aufweisen. Einen Hinweis darauf gibt die nach Versuchsende festgestellte Materialansammlung in der Brennkammer. Zudem sorgt ein direkter Kontakt mit der Flamme unmittelbar nach Produktaufgabe zu einer höheren Temperaturbeaufschlagung, als dies die Messergebnisse am Rand der Brennkammer dokumentieren. Dies erklärt auch den vergleichsweise geringen Ferritbildungsgrad (11 %), der sich bei verkürzter Lanzenstellung einstellt.

2. Im Pulsationsreaktor erfolgen ausschließlich die Bildungsreaktionen. Im Zuge der rapiden Abkühlung am Ende des Reaktors wird der dort gegenwärtige Zustand eingefroren. Ein Spinellzerfall durch allmähliche Abkühlung und Aufoxidation wird somit unterbunden.

Tabelle 6-19 zeigt eine chemische Analyse und weitere Parameter der Vorsinterprodukte und der eingesetzten Grüngranulate.

| Produkte | Cl | SiO ₂ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | TiO ₂ | Schüttdichte | Reindichte | Sp.Oberfl. |
|--------------------|---------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | Masse-% | | | | | | | [g/cm ³] | [g/cm ³] | [m ² /g] |
| LF 1 Grüngranulat | 0.06 | 0.004 | 0.010 | 69.30 | 19.42 | 8.45 | <0.002 | 1.08 | 5.194 | 6.84 |
| LF 950 °C | 0.02 | 0.014 | 0.017 | 70.16 | 19.86 | 8.76 | n.b. | 1.44 | 5.060 | 2.52 |
| LF 980 °C | 0.02 | 0.016 | 0.014 | 70.31 | 20.02 | 8.77 | n.b. | 1.42 | 5.052 | 2.58 |
| LF 1010 °C m | 0.03 | 0.013 | 0.014 | 69.47 | 19.28 | 8.59 | n.b. | 1.10 | 5.145 | 4.66 |
| LF 1010 °C | 0.03 | 0.012 | 0.013 | 70.29 | 19.45 | 8.33 | n.b. | 1.37 | 5.044 | 2.54 |
| LF 1040 °C | 0.02 | 0.012 | 0.013 | 70.31 | 19.44 | 8.41 | n.b. | 1.39 | 5.029 | 2.47 |
| HPF 1 Grüngranulat | 0.06 | 0.009 | 0.015 | 68.20 | 14.75 | 14.33 | 0.308 | 1.23 | 5.272 | 6.23 |
| HPF 950 °C | 0.02 | 0.021 | 0.015 | 68.78 | 14.86 | 14.45 | 0.301 | 1.31 | 5.131 | 2.72 |
| HPF 980 °C | 0.03 | 0.020 | 0.013 | 68.86 | 14.86 | 14.42 | 0.302 | 1.32 | 5.127 | 2.60 |
| HPF 1010 °C | 0.03 | 0.020 | 0.014 | 69.34 | 14.98 | 14.40 | 0.312 | 1.34 | 5.120 | 2.49 |
| HPF 1040 °C | 0.03 | 0.025 | 0.013 | 69.60 | 14.91 | 14.38 | 0.313 | 1.38 | 5.098 | 2.12 |

Tabelle 6-19: Analyse der Vorsinterprodukte aus dem Pulsationsreaktor

Stellt man die Analysenwerte der Vorsintermaterialien denen der eingesetzten Granulate gegenüber, stellt man folgendes fest:

- Der Gehalt des Begleiters SiO₂ hat für alle Versuchschargen stark zugenommen, eine Zunahme von CaO ist auch für die Leistungsferrite feststellbar. Dies lässt darauf schließen, dass Verunreinigungen im Pulsationsreaktor in das Vorsinterprodukt eingeschleppt wurden. Eine Nachfrage bei der Fa. IBU-tec GmbH ergab, dass zuvor Versuche mit Silikaten und Tonmineralien durchgeführt wurden. Das Resonanzrohr ist bei der Reinigung nur schwer zugänglich, ebenso die Stege im Filtergehäuse, so dass eine Verschleppung von Materialien aus vorangegangenen Betriebsperioden unumgänglich ist.
- Im Zuge des Vorsinterprozesses wird Chlor ausgetrieben, die Abnahme des Cl-Gehaltes liegt im Bereich von 50 bis 67 %. Die Austreibung des Chlors wird durch eine Filterstaubanalyse (**Tabelle 6-20**) nach Beendigung der Versuchsreihe bestätigt, der Chlorgehalt im Staub liegt bei 0,71 Masse-% und ist somit mehr als 10mal so hoch wie im Grüngranulat.

| Cl | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
|---------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|
| Masse-% | | | | | | | |
| 0.71 | 59.2 | 14.58 | 20.77 | 0.037 | 0.002 | 0.031 | 0.005 |

Tabelle 6-20: Filterstaub nach der Vorsinterung hochpermeabler Ferrit

- Der Filterstaub zeigt auch bei den Hauptkomponenten Fe_2O_3 , MnO und ZnO eine stark geänderte Zusammensetzung. Während Fe_2O_3 und MnO in geringerem Ausmaß vorhanden sind, zeigt sich ein erhöhter Gehalt an ZnO . Weiters liegt auch die Konzentration an CaO über dem Durchschnitt in den Vorsinterprodukten. Die erhöhte ZnO -Konzentration im Staub bestätigt die mit steigender Vorsinter Temperatur einhergehende Abdampfung an Zink aus den Produkten.
- Im Zuge des Vorsinterns nimmt die spezifische Oberfläche mit steigender Temperatur stark ab. Die Reindichte nimmt in Folge der Volumenzunahme durch Spinellbildung ab (**Abschnitt 2.3.7**). Wesentlich geringeren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat die Vorsinterung mit der mittleren Lanzenlänge, auch hier zeigt sich wieder die nur ansatzweise Umsetzung des Grüngranulates, durch eine stark verkürzte Verweilzeit.
- Die Schüttdichte nimmt hingegen leicht zu, wobei diese durch die Korngrößenverteilung der Produkte und durch die Granulatstruktur beeinflusst wird. Hohlkugelstrukturen des Grüngranulates werden im Zuge des Vorsinterprozesses durch Brüche teilweise aufgelöst (**Abbildung 6-22**). Dies lässt sich auch anhand der veränderten Korngrößenverteilungen am Beispiel der Versuchschargen der Leistungsferrite zeigen (**Abbildung 6-24**).

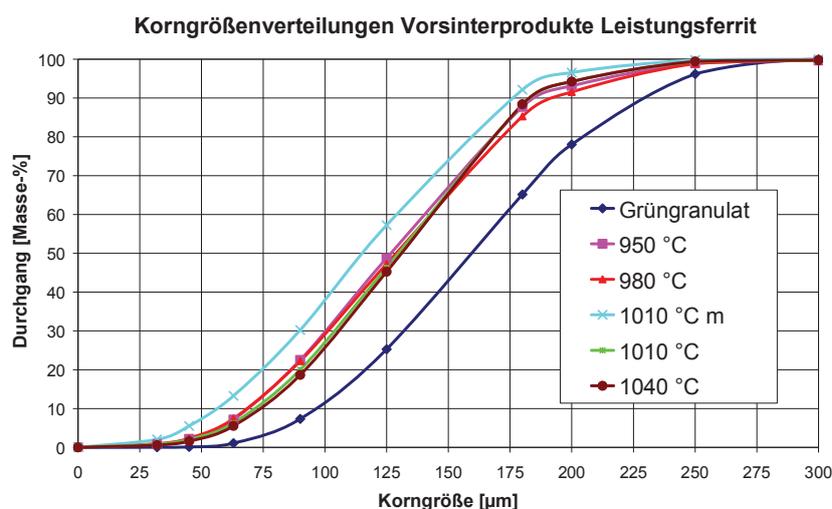


Abbildung 6-24: Korngrößenverteilungen der Vorsinterprodukte für den Leistungsferrit

Die Vorsinterprodukte aus dem Leistungsferritversatz, die unter Verwendung der langen Aufgabelanze generiert wurden, zeigen eine ähnliche Korngrößenverteilung (**Abbildung 6-24**). Die d_{50} -Werte liegen im Bereich von 127 bis 132 μm und damit auf feinerem Niveau als das Aufgabegranulat mit 160 μm . Für den Einsatz der mittellangen Lanze verschiebt sich die Korngrößenverteilung zu noch feineren Werten hin, der d_{50} -Wert beträgt 116 μm . Das Produkt aus dem Einsatz der verkürzten Lanze weist offensichtlich die geringste Stabilität auf.

Eine vergleichende Betrachtung zu den Vorsinterprodukten aus den anderen Verfahrensrouten folgt in **Abschnitt 6.8**. Für die Weiterverarbeitung zu Ferritkernen wurden die Chargen mit einer Zieltemperatur von 1040 °C herangezogen, da deren Umsetzung am weitesten erfolgte.

6.6 Vorsintern mit dem Fallrohrreaktor

6.6.1 Einleitung

Die Applikation des Fallrohrreaktors bzw. Fallschachtofens im Hinblick auf Ferritwerkstoffe ist im Literaturteil, **Abschnitt 2.4.2** beschrieben. Fallrohrreaktoren stellen durch ihre baulich begrenzte Höhe Kurzzeitverfahren im Sekundenbereich dar. Die Herstellung eines MnZn-Ferritpulvers bei Temperaturen von 970 °C und einer Verweilzeit von und lediglich 2 s wird von RUTHNER [71] beschrieben, Kennwerte daraus gefertigter Finalprodukte, d.h. von Ferritkernen werden darin aber nicht publiziert.

Im Rahmen eines EGKS-Projektes [72] wurde bei EKO Stahl GmbH ein Fallrohrreaktor im industriellen Maßstab errichtet, mit diesem sollten hochwertige vorgesinterte Ferritpulver für Hartferrite, Strontiumhexaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), hergestellt werden. Um einen konstanten Gasabwärtsstrom zu realisieren, wird zwischen den Ofenschüssen Luft eingebracht, die Maximaltemperatur im Ofenraum ist mit 1200 °C limitiert. Im Zuge des Projektes konnten zwar hinreichende Qualitäten für isotrope Hartferrite hergestellt werden, nicht aber für hochwertige anisotrope Werkstoffe (vgl. **Abschnitt 2.4.2**)

Im Rahmen der wärmetechnischen Berechnungen, **Abschnitt 5.5**, konnte abgeschätzt werden, dass eine Verweilzeit von etwa 0,5 s ausreicht, um branchenübliche Sprühgranulate im Ofenraum auf Zieltemperatur zu bringen. Für den Fallschachtofen bei EKO-Stahl wurde weiters eine Verweilzeit von knapp 14 s abgeschätzt, d.h. den größten Anteil ihrer Verweilzeit befinden sich die Partikel auf Zieltemperatur. Aus den Untersuchungen zur Reaktionskinetik von MnZn-Ferriten (vgl. **Abschnitt 4.5**) ist bekannt, dass eine Verkürzung der Verweilzeit in den Sekundenbereich eine Anhebung des Temperaturniveaus auf 1200 °C und darüber bedingt.

Für die Produktion von MnZn-Ferritpulvern bietet der großtechnische Fallrohrreaktor demnach günstige Voraussetzungen aus Sicht der Verweilzeit, die Maximaltemperatur im Ofenraum von 1200 °C lässt für Versuche unter Variation der Temperatur keinen großen Spielraum zu. Da Versuchsreihen mit großtechnischen Anlagen in ihrer Kostenintensität rasch Technikumsanlagen überflügeln, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf ein alternatives Aggregat, den isothermen Fallrohrreaktor der Universität Bochum ausgewichen. Dieser wird normalerweise für verbrennungstechnische Untersuchungen herangezogen.

6.6.2 Isothermer Fallrohrreaktor der Universität Bochum

Um den Einfluss von Betriebsbedingungen und Brennstoffeigenschaften auf die Bildung von Schadgasen in technischen Feuerungen zu untersuchen, steht am Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik an der Ruhr-Universität Bochum ein isothermer Fallrohrreaktor zur Verfügung. **Abbildung 6-25** zeigt das Verfahrensschaubild der Anlage.

Die Reaktionszone des Fallrohrreaktors besteht aus einem vertikal angeordneten zylindrischen Keramikrohr aus Aluminiumoxid mit einem Innendurchmesser von 150 mm und einer beheizten Länge von 2 m. 56 tangentielle Heizelemente aus Siliziumkarbid garantieren eine einheitliche Temperatur des Reaktionsrohres. Um eine individuelle Wärmezufuhr für jede Zone zu ermöglichen, sind die Heizelemente in sechs unabhängige Regelzonen aufgeteilt. Die maximale Arbeitstemperatur beträgt 1350 °C. Abhängig vom zugeführten Gasvolumenstrom kann die Verweilzeit der Feststoffpartikel in einem gewissen Ausmaß variiert werden.

16 über die Brennkammerhöhe verteilte Messöffnungen ermöglichen die Bestimmung der einzelnen Rauchgaskonzentrationen und der Gastemperatur. Zusätzlich können Feststoffproben entnommen werden, um z.B. Aussagen bezüglich des Ausbrandes zu treffen. Über diese Öffnungen können darüber hinaus Sekundärbrennstoff und –luft sowie Additive zugegeben werden.

Der Brenner besteht aus einem axial angeordneten, wassergekühlten Rohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm, dessen Ende bis zur ersten Messöffnung verschoben werden kann. Die Feststoffdosierung erfolgt mittels Schneckendosierern bis zu einer Förderleistung von 2 kg/h. Der Brennstoff wird von der Schnecke direkt in das Brennerrohr gefördert und mit einem Tragluftstrom dem Fallrohrreaktor zugeführt.

Die Zusammensetzung des Feststoff/Luft-Gemisches kann entweder durch die Zugabe eines heißen oder kalten Gases - ähnlich dem Turbinen- oder Rauchgasrezirkulationsabgas - durch zwei Erdgasbrenner oder durch Zugabe von Zusatzgasen variiert werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, über zwei Luftvorwärmer dem Reaktor vorgewärmte Luft zuzuführen. Eine Erdgasbrennkammer ist mit einem Luftvorwärmer in Reihe geschaltet und bietet so die Möglichkeit, die Zusammensetzung und die Temperatur des Gases am Fallrohrreaktoranfang zu beeinflussen. Über die zweite Erdgasbrennkammer kann dem Reaktor an beliebiger Stelle (auch zur pneumatischen Förderung des Brennstoffes) ein kaltes Rauchgas zugeführt werden. Der zweite Luftvorwärmer dient zur Zugabe von vorgewärmter Luft in der Mitte des Reaktors.

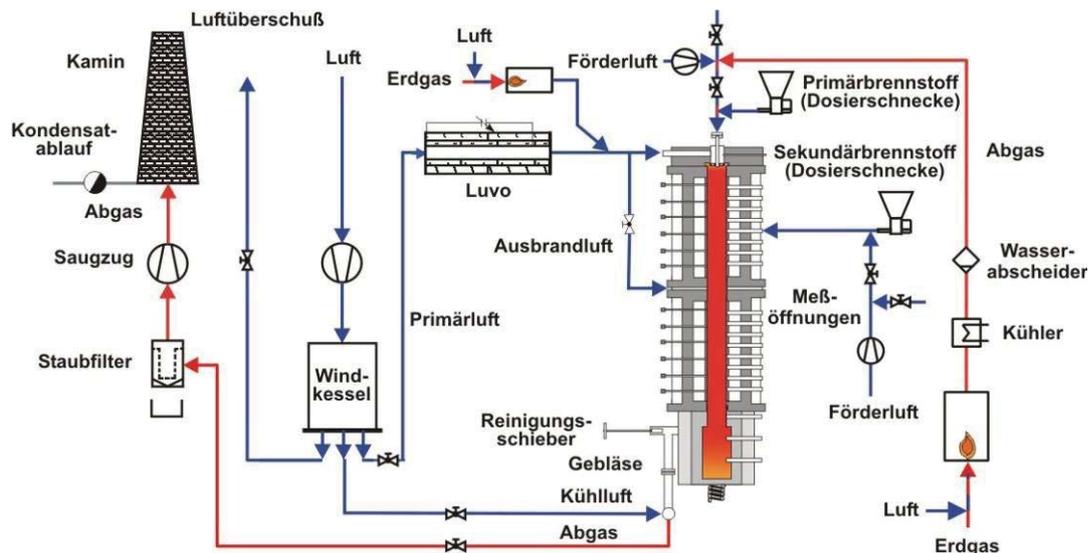


Abbildung 6-25: Verfahrensschaubild des Fallrohrreaktors [110]

Im Fallrohrreaktor herrscht eine eindimensionale Pfropfenströmung mit vernachlässigbaren radialen Gradienten, was in früheren Untersuchungen bestätigt wurde [110]. Daher gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen Gasverweilzeit und Abstand von der Feststoffzugabe. Infolge der externen Beheizung kann der Gasvolumenstrom, das Primär-/Sekundärluftgemisch und der Feststoffdurchsatz in einem weiten Bereich variiert werden, ohne die lokalen Temperaturen im Reaktionsrohr zu beeinflussen. Die folgenden Betriebsparameter können dabei variiert werden:

- Wandtemperatur,
- Gasvolumenstrom (Verweilzeit),
- Feststoffdurchsatz,
- Verbrennungsgaszusammensetzung.

Verwendung als Vorsinterreaktor für Ferritgranulate

Für eine Verwendung als Vorsinteraggregat für Ferritgranulate werden Anlagenkomponenten wie die beiden Erdgasbrenner und die Zudosierung für Sekundärbrennstoff nicht benötigt. Über die für Primärbrennstoff vorgesehene Dosiereinrichtung wird das Ferritgranulat am Ofenkopf aufgegeben. Mit Hilfe des Luftvorwärmers soll die mit dem Material eintretende Luft bereits aufgeheizt sein, um eine allzu starke Abkühlung am Reaktorkopf zu vermeiden. Der Luftstrom im Reaktor und somit auch die Gasverweilzeit werden ausschließlich durch den einstellbaren Primärluftstrom determiniert.

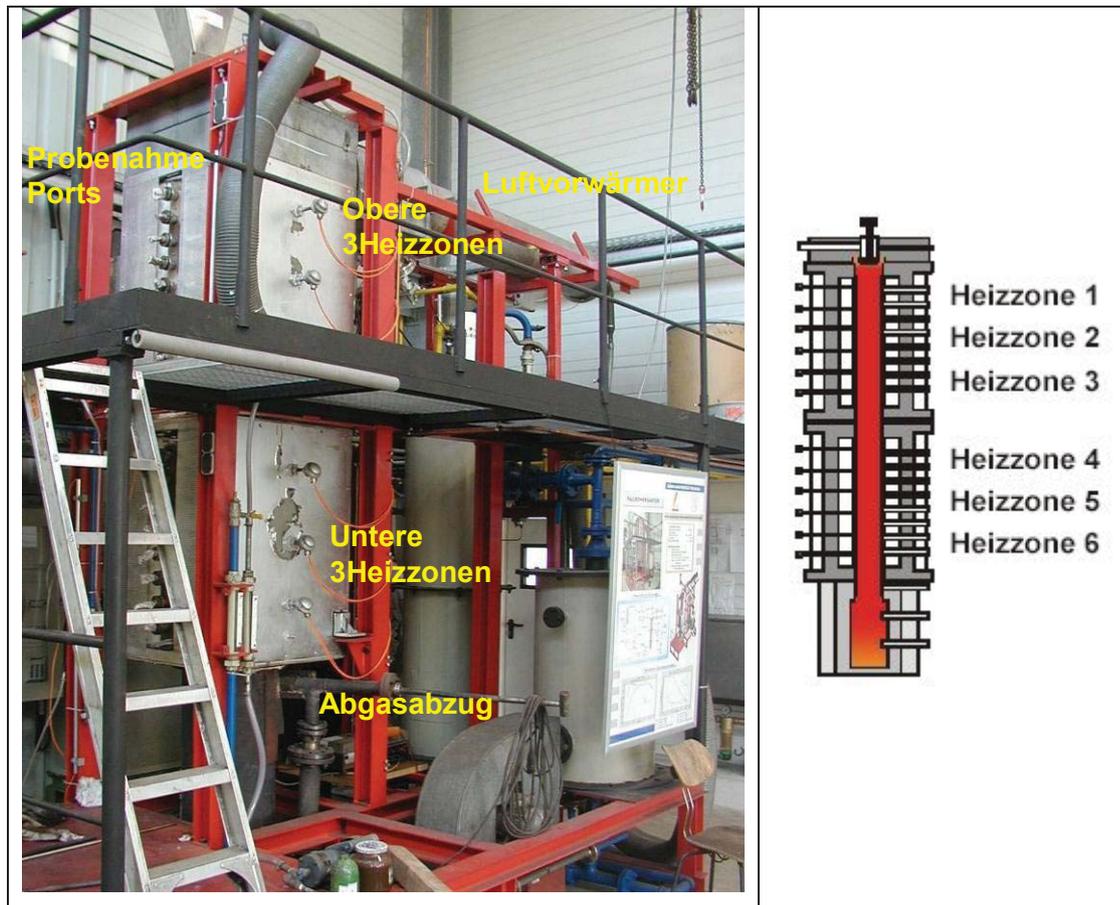


Abbildung 6-26: Isothermer Fallrohrreaktor der Ruhr-Universität Bochum und Verteilung der Heizzonen am Fallrohrreaktor

Von Interesse ist eine Betrachtung der Verweilzeit der Partikel im Fallrohr, die sich nur rechnerisch abschätzen lässt. Die Bestimmung von Schwarmgeschwindigkeiten der Granulate bei unterschiedlichen Temperaturniveaus ist für die Berechnung der Wärmübergangskoeffizienten in **Anhang C, Abschnitt C.3.1** erörtert. Aus der Geschwindigkeit des Luftstroms, dem Partikeldurchmesser, der Ofenhöhe und der Temperatur bestimmt sich die Verweilzeit. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 6-27** illustriert.

Ab einem Partikeldurchmesser von rund 120 μm ist der Einfluss der Temperatur auf die Fallgeschwindigkeit respektive die Verweilzeit vernachlässigbar. Die Schnittpunkte der Graphen mit der Ordinate repräsentieren die Gasverweilzeit bei der entsprechenden Temperatur. Im Sinn eines homogenen Produktes sollte die Verweilzeit natürlich für alle Partikel annähernd gleich sein. Eine zusehende Angleichung lässt sich durch hohe Gasgeschwindigkeiten realisieren, da dann der Einfluss der Sinkgeschwindigkeit der Partikel geringer wird. Aufgrund der geringen Bauhöhe von nur 2 m lässt sich dies an dem Fallrohrreaktor in Bochum nicht realisieren. Um unter diesen Randbedingungen ein möglichst homogenes Vorsinterprodukt zu erzielen und um nach den vorangegangenen Berechnungen eine Partikel-Verweilzeit von zumindest größer als 1 s gewährleisten zu können, wurde das Granulat > 200 μm abgesiebt.

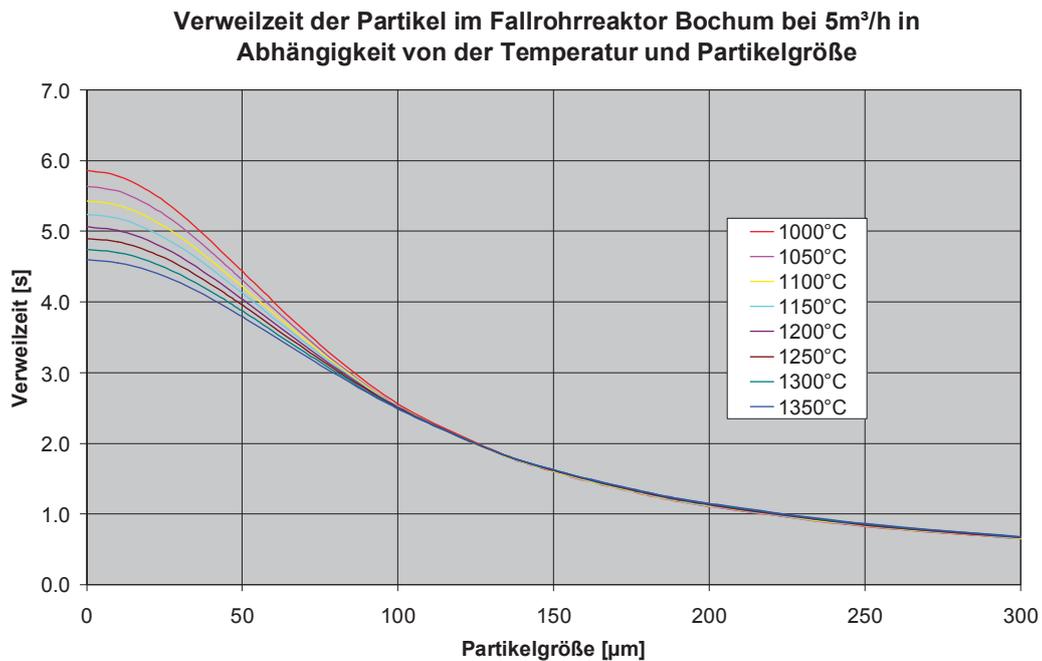


Abbildung 6-27: Verweilzeit der Granulate im Fallrohr bei einem Volumenstrom von 5 m³/h (1 bar, 20 °C) in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Temperatur

6.6.3 Einstellungsversuche und Reinigungsfahrt

Mit Hilfe eines Grüngranulates für hochpermeable MnZn-Ferrite wurde am Fallrohrreaktor

- eine Reaktorreinigung,
- die Bestimmung des Temperaturverlaufes längs des Fallweges,
- ein Abtasten der Heizonenregelung zur Erzielung eines möglichst konstanten Temperaturprofils
- und eine Festlegung des Temperaturniveaus für die Produktion eines Vorsinterprodukts, bestimmt für die Weiterverarbeitung zum fertigen Bauteil

vorgenommen.

6.6.3.1 Materialvorbereitung

Zur Förderung aus dem Vorlagebunker in den Reaktor wurde eine Spiralschnecke ohne Seele gewählt. Die Reglereinstellungen wurden in einem Kalibrierversuch vorab geklärt.

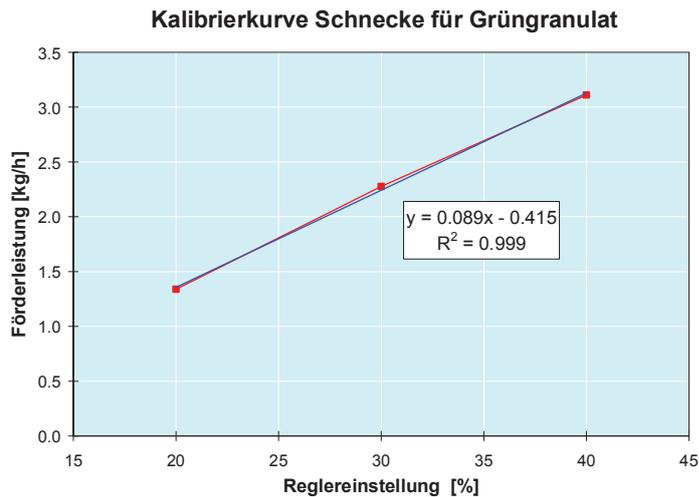


Abbildung 6-28: Kalibrierkurve zur Förderung von Grüngranulat mittels Spiralschnecke ohne Seele

6.6.3.2 Reinigungsfahrt und erster Versuch

Da der Fallrohrreaktor normalerweise für verbrennungskinetische Untersuchungen verwendet wird, diente die Reinigungsfahrt vor allem der Abreinigung des Fallrohres. Durch den Betrieb sollten etwaige Asche- oder Schlackenrückstände ausgetragen werden.

Neben den Direktmessungen im Gasstrom, wird an 12 Stellen längs des Rohres die Außentemperatur des Fallrohres gemessen. Die Heizwendeln (6 Sektionen) werden über Temperatursonden, die sich zwischen den Heizelementen befinden, geregelt. Als Zieltemperatur wurde für alle 6 Heizzonen 1050 °C gewählt.

Während dieses ersten Versuches (Reinigungsfahrt) wurde außerdem mit der Thermosonde entlang der Mittelachse des Reaktors ein Temperaturprofil (**Abbildung 6-29**) ermittelt. Dies geschieht über Einschieben einer Messsonde an einer der 16 Öffnungen (Ports) längs des Rohres. Das Temperaturprofil zeigt deutlich, dass die Temperatur am Ofeneintrittspunkt stark abfällt (860 °C nach 0,30 m). In diesem Bereich ist viel Energie notwendig, um die mit Raumtemperatur eintretenden Partikel und die mit ca. 300 °C in den Reaktor einströmende Primärluft auf das Reaktortemperaturniveau zu erwärmen. Im Bereich des Übergangs zwischen den beiden Ofensegmenten zeigt sich eine konstante Temperatur von 1000 °C. Im zweiten Ofenteil steigt die Temperatur bis auf 1020 °C an und fällt dann gegen Ofenende wieder etwas ab.

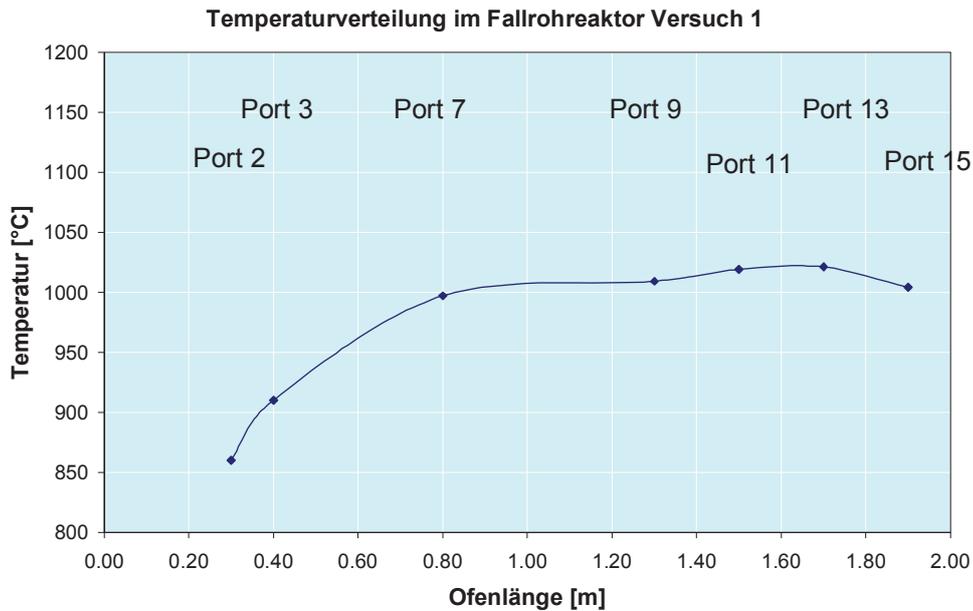


Abbildung 6-29: Temperaturverteilung im Fallrohrreaktor Versuch 1 - Reinigungsfahrt

Das Absinken der Temperatur am Ofeneintritt kann prinzipiell nicht vermieden werden, jedoch wird durch eine Senkung der Partikelbeladung die Länge des Aufheizbereiches verkürzt. So lag die Temperatur bei halber Partikelbeladung nach 0,30 m bei 890 °C im Vergleich zu 860 °C während der Reinigungsfahrt. Auf die Spitzentemperatur in der zweiten Hälfte des Rohres hat diese Maßnahme keinen Einfluss. Deutlich ist auch, dass die Wandtemperatur, speziell im Eingangsbereich, über der angestrebten Temperatur im Rohr liegen muss, da das Temperaturniveau im gesamten Ofen um mindestens 30 °C unter der Wandtemperatur (1050 °C) liegt.

Längs des Fallweges wurden Materialproben (Port 8, 12, 16) mit einer stickstoffdurchspülten Sonde genommen. Die an den Proben bestimmten Sättigungspolarisationen machen den Reaktionsfortschritt längs der Wegstrecke ersichtlich.

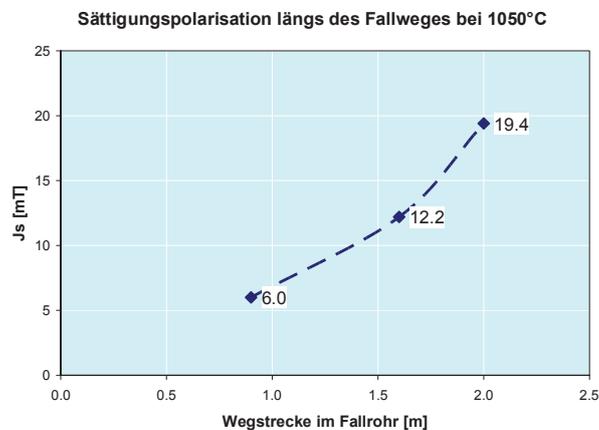


Abbildung 6-30: Sättigungspolarisation von Proben längs des Fallweges bei 1050 °C

Das im Auffangbehälter gesammelte Material wies erwartungsgemäß einen rotbraunen Farbton auf, d.h. die Temperatur für einen Vorsinterprozess auf einem Niveau eines Drehrohrprozesses wurde zu niedrig eingestellt. Eine Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme aus den Proben der Ports 8, 12 und 16 führt zur gleichen Erkenntnis (**Abbildung 6-31**). Bei den Proben aus dem Fallrohr tritt anfänglich (Port 8) ZnO als Rohstoff noch in Erscheinung, in weitere Folge sind auch Peaks des Zwischenproduktes ZnMn_2O_4 ersichtlich, welche beim Drehrohrvorsinter (gleiches Ausgangsmaterial HPF 2) nicht mehr im Diffraktogramm ersichtlich sind.

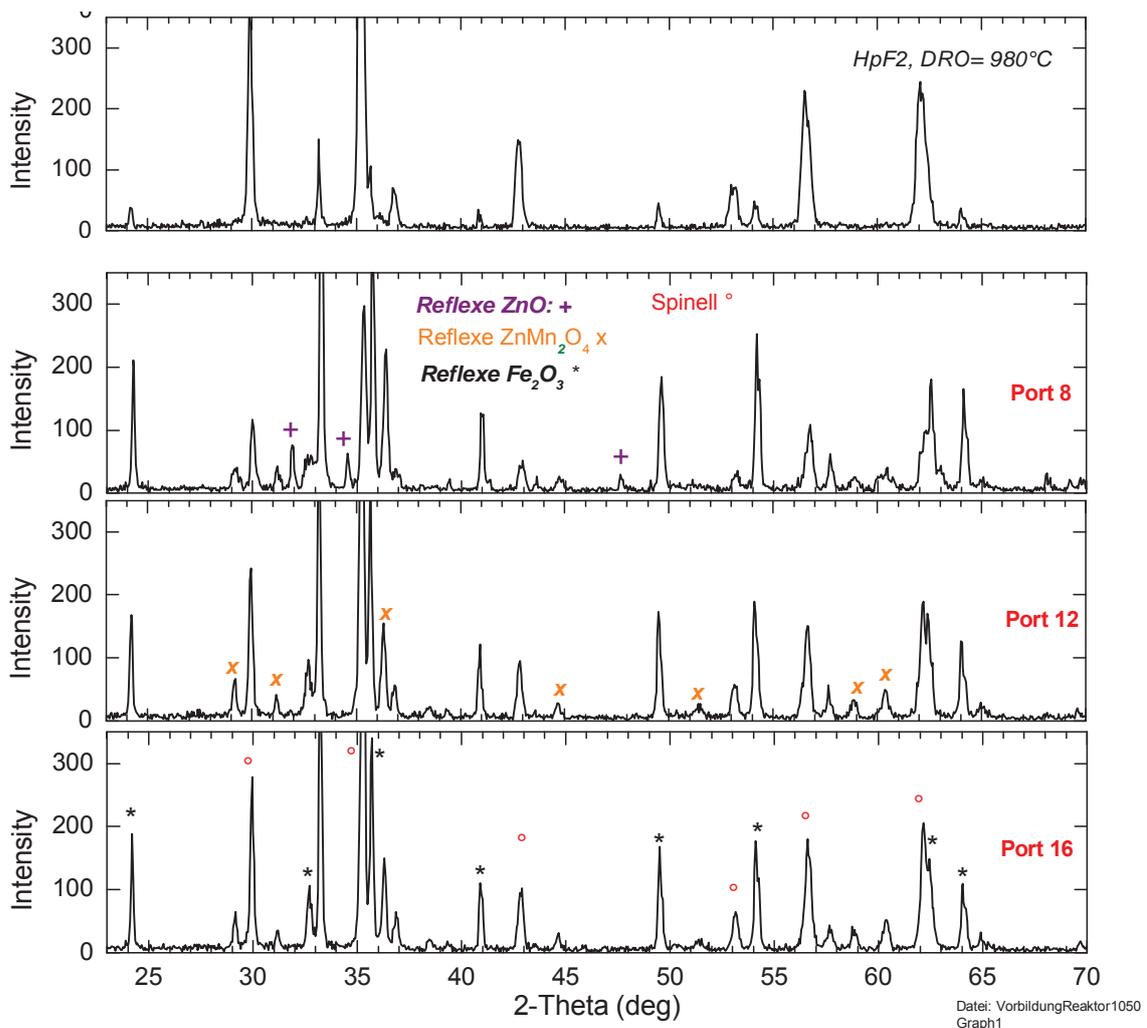


Abbildung 6-31: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen der Proben längs des Fallweges bei Versuch 1 (~1000 °C) mit einer Gegenüberstellung eines Drehrohrvorsinters bei 980 °C

Der Granulatmassenstrom betrug 2,36 kg/h. Der Auffangbehälter wies unmittelbar vor Versuchsbeginn eine Temperatur von 394 °C auf, diese lag während des Versuchsbetriebes dann im Bereich von 422 bis 438 °C. Es wurden insgesamt 4911,7 g am Reaktor aufgegeben und im Auffangbehälter lediglich 2422,6 g gesammelt, was 49,3 Masse-% der Einsatzmasse entspricht.

Das Granulat besitzt einen brennbaren Anteil von ca. 1 Masse-% (Anteil des Bindemittels), so dass die Verluste zum Großteil darauf zurückzuführen sind, dass feine Partikel mit dem Gasstrom am Auffangbehälter vorbei zum Staubfilter transportiert wurden.

6.6.3.3 Versuch 2 zur Einstellung von Temperaturprofilen

Bei Versuch 2 wurde versucht eine Temperaturanpassung am Reaktor vorzunehmen, einerseits um

- ein homogeneres Temperaturfeld längs des Rohres (2m) zu gewährleisten und
- um durchgesintertes Material, d.h. Vorsinter mit nahezu schwarzer Färbung zu erzielen

Eine Temperaturprofilmessung bei einer Wandtemperatur von 1200 °C ohne Granulatzugabe zeigte den gleichen qualitativen Verlauf wie bei 1050 °C bei Versuch 1. Daher wurden höhere Wandtemperaturen eingestellt und unterschiedliche Sollwerte für die einzelnen Heizzonen gewählt. Der Granulatmassenstrom wurde halbiert, die Versuchseinstellungen sind in nachstehender **Tabelle 6-21** zusammengefasst. Die Aufteilung der Heizzonen ist in **Abbildung 6-26** dargestellt.

| Versuchs-Nr. | Heizzone | Wandtemperatur [°C] | Aufgabestrom [kg/h] | Primärluftvolumenstrom [m ³ /h] _{20 °C, 1 bar} |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| 1 (Reinigungsfahrt) | Alle, d.h. 1 – 6 | 1050 | 2,36 | 5 |
| 2 a | 1 – 4 | 1250 | 1,18 | 5 |
| | 5, 6 | 1230 | | |
| 2 b | 1 – 4 | 1300 | 1,18 | 5 |
| | 5, 6 | 1280 | | |
| 2 c | 1 – 4 | 1350 | 1,18 | 5 |
| | 5, 6 | 1330 | | |

Tabelle 6-21: Versuchseinstellungen für die Vorversuche

Alle gemessenen Temperaturprofile sind in **Abbildung 6-32** zusammengefasst. Während des Versuchsbetriebes unter Materialaufgabe konnte kein vollständiges Profil gemessen werden, da Ablagerungen zu einer Beschädigung der Thermosonde führten. In **Abschnitt 5.5** wurde eine Aufheizzeit für Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 130 µm von ca. 0,5 s für einen isothermen Fallrohrreaktor errechnet. Bei einer Gesamtverweilzeit von 1,9 s bei 1250 °C wird also etwa ein Viertel der Wegstrecke für den Aufheizprozess in Anspruch genommen. Die Temperaturprofile in **Abbildung 6-32** spiegeln passend zu den theoretischen Berechnungen diese Aussage wieder.

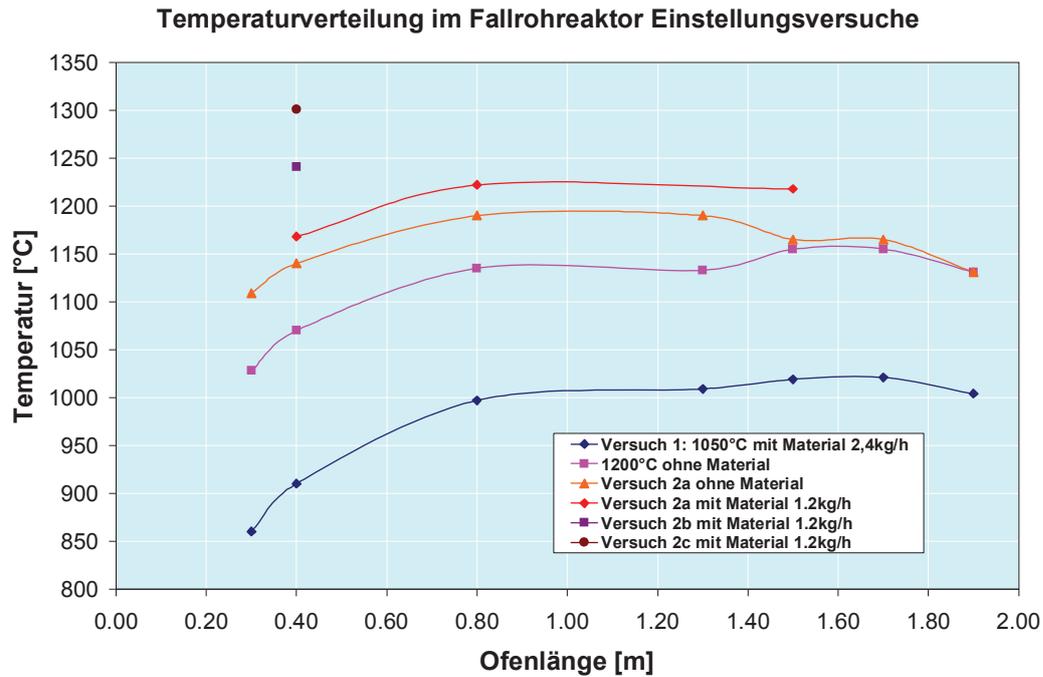


Abbildung 6-32: Temperaturprofile im Fallrohrreaktor

Zu Überprüfung des Farbtons wurden Proben aus Port 16 abgesaugt und optisch beurteilt. Die Temperatureinstellung 2a führte noch zu einem braun getönten Produkt, während bei den Versuchen 2b und 2c nach Erhöhung der Temperaturprofile um jeweils 50 °C nahezu eine Schwarzfärbung zu verzeichnen ist. Die Temperaturmessungen in Port 3 lassen unter Annahme ähnlicher Profilverläufe wie für Versuch 1 bzw. 2a durchschnittliche Temperaturniveaus von 1250 °C bzw. 1300 °C erwarten.

Das angehobene Temperaturniveau und die dadurch beobachtete Verdunkelung der Granulate wird auch in der Sättigungspolarisation von Proben aus Port 16, d.h. also am Fallrohrende ersichtlich (Tabelle 6-22). Dargestellt sind auch die abgeleiteten Ferritbildungsgrade, die bei den Versuchen 2b und 2c die 50-% Marke übersteigen und somit höher liegen als bei abgeschrecktem Material aus dem Drehrohr bei 1000 °C mit etwa 30 %.

| Versuch Nr. | Material | Temperaturniveau im Fallrohr | Sättigungspolarisation J_s | Ferritbildungsgrad x |
|-------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1 | Hochpermeabler Ferrit HPF 2 | 1000 °C | 19,4 mT | 4,1 % |
| 2a | | 1200 °C | 212,0 mT | 44,6 % |
| 2b | | 1250 °C | 252,0 mT | 53,0 % |
| 2c | | 1300 °C | 272,0 mT | 57,2 % |

Tabelle 6-22: Sättigungspolarisation von Proben aus Port 16 im Rahmen der Vorversuche

Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von Proben aus Port 16 der Versuche 2a, 2b und 2c vergleichend zum Vorsintermaterial aus dem Drehrohr bei 980 °C ausgehend vom gleichen Grüngranulat zeigen äußerst ähnliche Darstellungen (Abbildung 6-33). Es sind keine Peaks von ZnO und ZnMnO₄ auszumachen. Die Höhe der Eisenoxidpeaks nimmt mit steigender Fallrohrtemperatur erwartungsgemäß ab.

Die Darstellungen berücksichtigen aber noch nicht den im Zuge der Abkühlung einhergehenden Spinellzerfall, wenn man annimmt, dass bei der Probenahme eine rapide Abkühlung und somit größtenteils eine Unterbindung des Spinellzerfalls erfolgt.

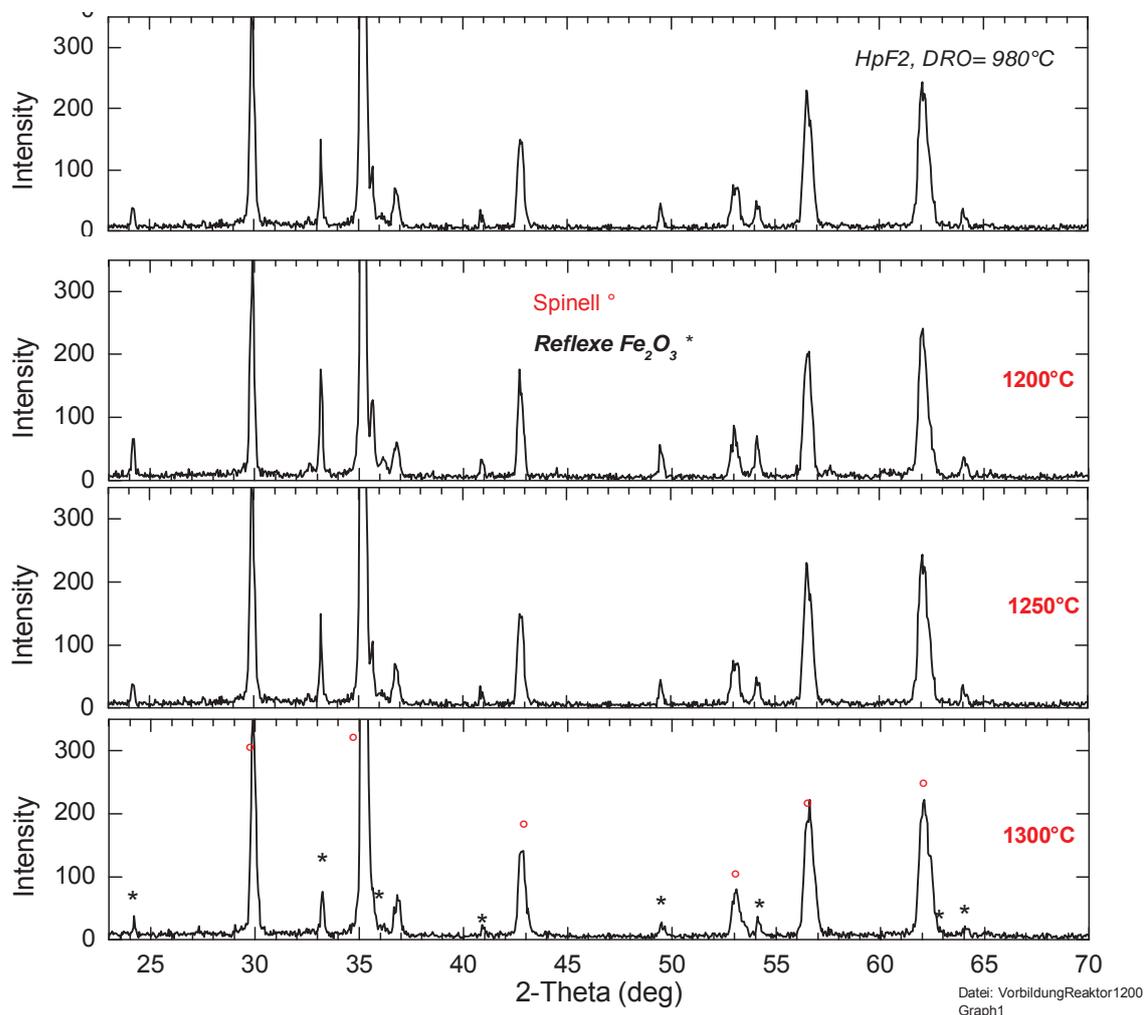


Abbildung 6-33: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen der Proben aus Port 16 bei den Versuchen 2a, 2b und 2c mit einer Gegenüberstellung eines Drehrohrvorsinters bei 980 °C

Mit Versuch 2c wurde auch die Leistungsgrenze des Reaktors hinsichtlich der Heizleistung erreicht. Als Steuerelement verbleibt noch die Erhöhung der Verweilzeit durch Absenkung des Luftvolumenstroms von 5 auf 4 m³/h, die Verweilzeit bei einer Wandtemperatur von 1300 °C lässt sich für den Luftstrom von 4,7 s auf 5,9 s erhöhen.

Die Versuche 2a, 2b und 2c zielten darauf ab, die generelle Eignung des Verfahrens zu untersuchen. Als Folge besitzt die im Auffangbehälter gesammelte Probe keine homogene Zusammensetzung, sondern ist eine Mischung von Granulaten unterschiedlicher Ferritbildungsgrade.

Der Granulatmassenstrom betrug während der Versuche 2a, 2b und 2c ca. 1,2 kg/h. Insgesamt wurden während dieser Versuche 3517 g Granulat eingesetzt. Davon fanden sich 2702 g im Auffangbehälter wieder, was einem Massenanteil von 76,8 Masse-% entspricht.

Tabelle 6-23 zeigt eine chemische Analyse der im Rahmen der Versuche generierten Produkte, die Proben wurden dem Auffangbehälter unterhalb des Fallrohres entnommen. Das Material aus Versuch 1 ist hinsichtlich seiner Verunreinigungen an CaO und SiO₂ mit dem im Drehrohr vorgesinterten Produkt vergleichbar. Bei Versuch 2c ist ein massiver Anstieg zu verzeichnen, offensichtlich wurden Reste aus vorangegangenen Versuchen in das generierte Produkt eingetragen. Hinsichtlich Al₂O₃ ist ebenfalls ein Anstieg zu verzeichnen, welches vom Fallrohr selbst stammen könnte und zu 99,7 Masse-% aus Al₂O₃ besteht. Für das Produkt aus Versuch 2c wurde eine Fehlerrechnung hinsichtlich seiner molaren Zusammensetzung durchgeführt, die ermittelten Abweichungen liegen im Bereich von <1 mol-% der Zielanteile von Fe₂O₃, MnO bzw. ZnO und somit im Schwankungsbereich der Analytik. Die Dechlorierung liegt mit 100 ppm Chloranteil im Produkt 2c auf dem Niveau eines Vorsinterproduktes aus dem Drehrohr.

| Probe aus | Cl | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | NiO |
|------------------------------------|-----------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|--------------------------------|------|
| | [Masse-%] | | | | [ppm] | | | |
| Aufgabegranulat HPF 2, <200 µm | n.b. | n.b. | n.b. | 14.45 | 40 | 90 | 30 | n.b. |
| Versuch 1 1000 °C Vorsinter HPF 2 | 0.03 | n.b. | n.b. | 14.61 | 40 | 110 | 40 | n.b. |
| Versuch 2c 1300 °C Vorsinter HPF 2 | 0.01 | 67.57 | 14.89 | 14.59 | 130 | 190 | 70 | 100 |

Tabelle 6-23: Chemische Analyse der im Rahmen der Vorversuche generierten Produkte

6.6.4 Herstellung von Vorsintermaterial für die Weiterverarbeitung

Aus den Vorversuchen und den Erkenntnissen aus der Reaktionskinetik von MnZn-Ferriten wurden nun die Temperatureinstellungen, der Aufgabestrom und der Luftstrom für die Fertigung von Vorsintermaterial, welches für die Weiterverarbeitung bestimmt ist, definiert. Im Wesentlichen wurden die Versuchseinstellungen aus den Versuchen 2a und 2b übernommen. Auf eine Absenkung des Luftdurchsatzes wurde verzichtet, da dadurch das Verweilzeitspektrum der Partikel noch weiter auseinander gedriftet wäre.

Die Herstellung der Materialien erfolgte im Rahmen zweier Kampagnen, wobei bei jeder einzelnen das Temperaturniveau konstant belassen wurde. Vor Beginn jeder Kampagne wurde zunächst eine Reinigungsfahrt mit Aufgabematerial durchgeführt, um einer Verunreinigung der Produkte durch Rückstände im Fallrohrreaktor entgegenzuwirken. Der Anlage wurde dabei über eine Stunde ein Granulatmassenstrom von 1,6 kg/h zugeführt, der Luftvolumenstrom betrug 5 m³/h, die Temperatur aller 6 Heizzonen wurde auf 1100 °C gestellt. Im Anschluss an die Reinigungsfahrt wurde der Auffangbehälter für das im Versuch folgende Produkt entleert und gereinigt.

Die Versuchseinstellungen und Ergebnisse für die Herstellung von Vorsinterprodukten für die weitere Verarbeitung sind in **Tabelle 6-24** zusammengefasst. Die Verteilung der Heizzonen über den Reaktor ist in **Abbildung 6-26** dargestellt.

| Versuchsbezeichnung | LF 2 FRR 1300 °C | HPF 2 FRR 1300 °C | HPF 3 FRR 1250 °C | LF 2 FRR 1250 °C |
|---|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| Aufgabegranulat | LF 2 <200 µm | HPF 2 <200 µm | HPF 3 <200 µm | LF 2 <200 µm |
| Luftvolumenstrom [m³/h], 20 °C, 1 bar | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Wandtemperatur [°C] | Heizzone 1-4 | 1300 | 1300 | 1250 |
| | Heizzone 5-6 | 1280 | 1280 | 1230 |
| Gasverweilzeit [s] | 4,9 | 4,9 | 5,1 | 5,1 |
| Verweilzeit für ein 130 µm Partikel berechnet [s] | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| Luft Eintrittstemperatur [°C] | 363 | 352 | 335 | 326 |
| Versuchsdauer [h] | ~4,5 | ~4,5 | ~5,0 | ~4,3 |
| Eduktmasse Granulat [g] | 7986 | 6362 | 6789 | 7578 |
| Aufgabestrom [kg/h] | 1,78 | 1,42 | 1,35 | 1,76 |
| Produktmasse [g] | 5206 | 4698 | 5677 | 5910 |
| Ausbringen [Masse-%] | 65,2 | 73,8 | 83,6 | 78,0 |

Tabelle 6-24: Versuchseinstellungen und Ergebnisse für die Produktion von Vorsinterprodukten zur weiteren Verarbeitung

Tabelle 6-25 gibt eine Analyse der im Fallrohrreaktor generierten Produkte vergleichend zu den Ausgangsgranulaten wieder. Gegenüber den Ausgangsgranulaten ist eine Zunahme von CaO und SiO₂ von jeweils 20 bis 70 ppm zu verzeichnen, dies ist auf diffusen Staubeintrag im Zuge der Manipulation der Materialien zurückzuführen. Neben dem Eintrag an CaO und SiO₂ ist auch ein Eintrag an Al₂O₃ zu verzeichnen, und lässt sich hinsichtlich seiner Herkunft dem Fallrohr selbst zuordnen. Al₂O₃ wurde zwar für die Ausgangsgranulate nicht bestimmt, liegt aber bei den Fertiggranulaten aus der Aufbereitung über das Drehrohr bzw. die Wirbelschicht bei einem Niveau von 30 ppm. Hinsichtlich der Dechlorierung kann ein Rückgang des Cl-Gehaltes auf ein Niveau von etwa 200 ppm festgestellt werden.

| | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | NiO | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | Cl | Schüttdichte [g/cm ³] | Spezifische Oberfläche [m ² /g] |
|------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------------|---|
| | [Masse-%] | | | | | | | | | | | |
| Leistungsferrite | | | | | | | | | | | | |
| Aufgabegranulat LF 2 | 68.91 | 19.84 | 8.86 | 0.003 | 0.007 | - | 0.008 | 0.003 | - | 0.059 | 1,11 | 4.99 |
| Vorsinter LF 2 1300 °C | 69.70 | 19.32 | 8.80 | 0.005 | 0.012 | 0.003 | 0.011 | 0.004 | - | 0.014 | 1.03 | 1.31 |
| Vorsinter LF 2 1250 °C | 69.30 | 19.82 | 8.83 | 0.009 | 0.012 | 0.001 | 0.010 | - | - | 0.020 | 1.07 | 1.37 |
| Hochpermeable Ferrite | | | | | | | | | | | | |
| Aufgabegranulat HPF 2 | 67.22 | 15.18 | 15.51 | 0.003 | 0.008 | - | 0.008 | 0.003 | 0.325 | 0.053 | 1,01 | 4.87 |
| Vorsinter HPF 2 1300 °C | 69.10 | 15.12 | 14.13 | 0.007 | 0.015 | 0.004 | 0.010 | 0.002 | 0.308 | 0.015 | 1.10 | 1.48 |
| Aufgabegranulat HPF 3 | 68.00 | 14.81 | 14.88 | 0.004 | 0.011 | - | - | - | 0.321 | 0.060 | 1.11 | 5.24 |
| Vorsinter HPF 3 1250 °C | 68.90 | 14.91 | 14.45 | 0.007 | 0.016 | 0.007 | 0.011 | - | 0.312 | 0.020 | 1.05 | 1.59 |

Tabelle 6-25: Chemische Analyse der Vorsintermaterialien und deren Ausgangsgranulate

Am produzierten Material wurde auch die Sättigungspolarisation und daraus abgeleitet der Anteil magnetisch wirksamer Phase ermittelt, der Ferritbildungsgrad ist für 1300 °C erwartungsgemäß etwas höher als für 1250 °C.

| Vorsinterprodukt | Sättigungspolarisation J_s | Ferritbildungsgrad X |
|-------------------------------------|------------------------------|----------------------|
| | [mT] | [%] |
| Leistungsferrit LF 2 1300 °C | 34 | 6.2 |
| Leistungsferrit LF 2 1250 °C | 30 | 5.4 |
| Hochpermeabler Ferrit HPF 2 1300 °C | 51 | 10.6 |
| Hochpermeabler Ferrit HPF 2 1250 °C | 17 | 3.6 |

Tabelle 6-26: Sättigungspolarisation und Ferritbildungsgrad X der Fallrohrprodukte

Die Vorsinterprodukte wurden mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert (**Abbildung 6-34** und **Abbildung 6-35**). Vergleichend sind auch die Röntgendiffraktogramme für die Temperatureinstellung von 1100 °C aus den vorangestellten Reinigungsfahrten mit dargestellt. Aus diesen ist ersichtlich, dass der Rohstoff ZnO als Phase auftaucht, d.h. nur unvollständig zu Spinell umgesetzt wurde. Für die Chargen der hochpermeablen Ferrite sind die Spinellpeaks deutlicher ausgeprägt als bei den Leistungsferriten.

Der Zerfall des Spinells im Zuge der Abkühlung der Produkte fand sehr weitgehend statt, denn im Gegensatz zu den Röntgendiffraktogrammen aus den Vorversuchen ist der Spinellpeak im Vergleich zu den Eisenoxidpeaks schwach ausgeprägt (siehe zum Vergleich **Abbildung 6-33**). Die Ursache liegt in der äußerst langsamen Abkühlung der im Auffangbehälter gesammelten Versuchsmaterialien, welche während der Versuche nicht fortlaufend entfernt werden konnten. Die Temperaturverläufe an der Oberfläche des Auffangbehälters während des Versuchsbetriebes sind in **Abbildung 6-36** dargestellt, die Temperatur im Material lag sicherlich auf noch höherem Niveau. Das Temperaturfenster mit forcierter Oxidation des Spinells liegt im Bereich von 500 bis 740 °C [31], und wurde demnach erreicht. Auf diese Weise fand eine stundenlange Nachtemperung mit sich anschließender langsamer Abkühlung des Vorsintergutes statt. Im Gegensatz dazu, zeigen die Diffraktogramme (**Abbildung 6-33**) jener Proben, welche im Zuge der Vorversuche am Ende des Fallrohres abgesaugt wurden, wesentlich mehr Reflexe bei der Spinellphase. Diese Proben wurden mittels einer Probenahmesonde gezogen und entsprechend rasch abgekühlt.

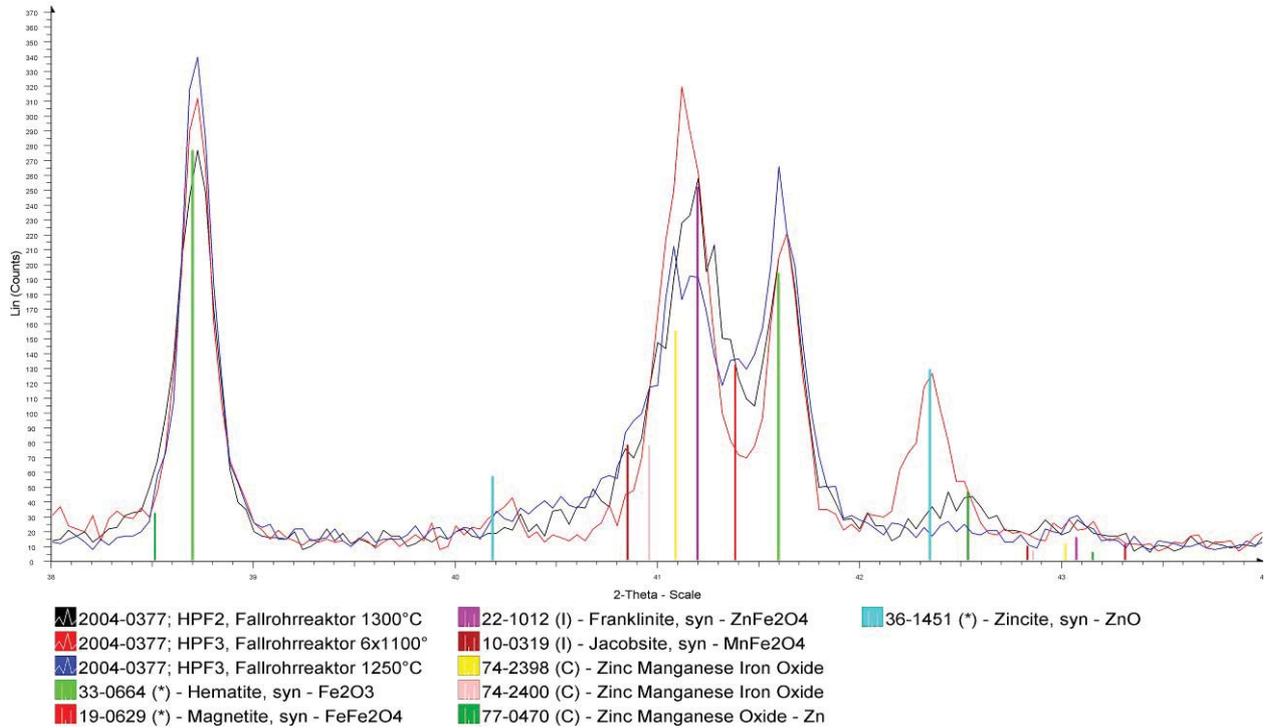


Abbildung 6-34: Röntgendiffraktogramm der Vorsinterprodukte der hochpermeablen Ferrite aus dem Fallrohr

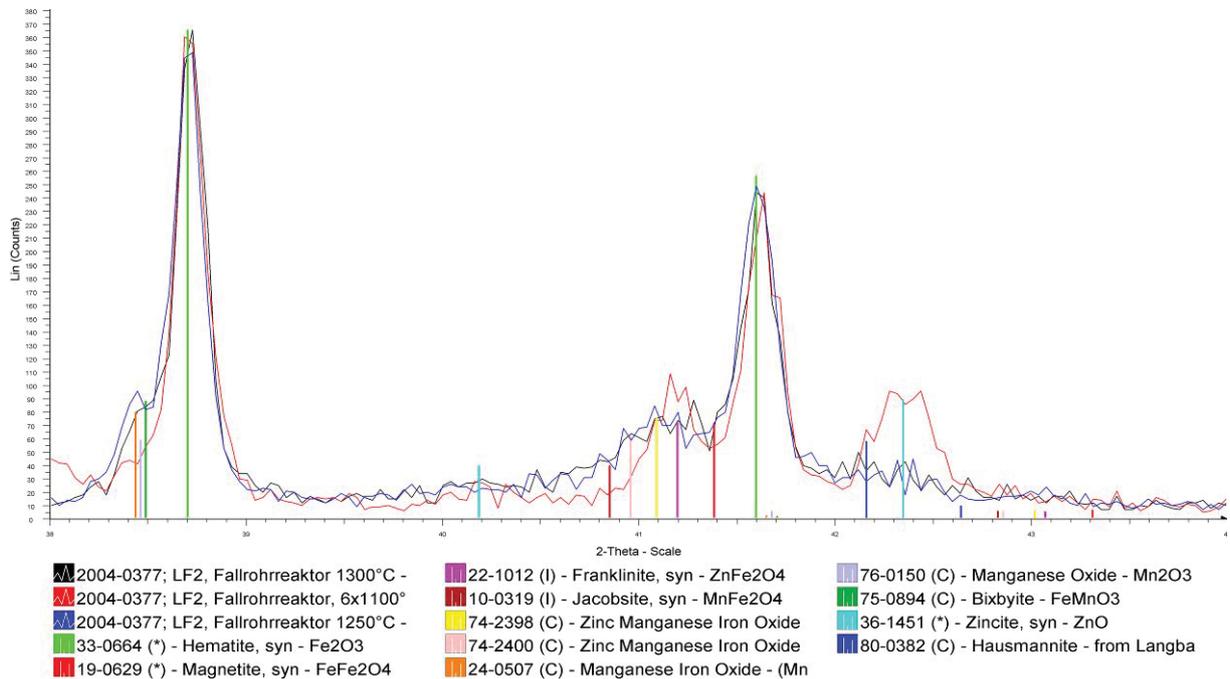


Abbildung 6-35: Röntgendiffraktogramm der Leistungsferrit-Vorsinterprodukte aus dem Fallrohr

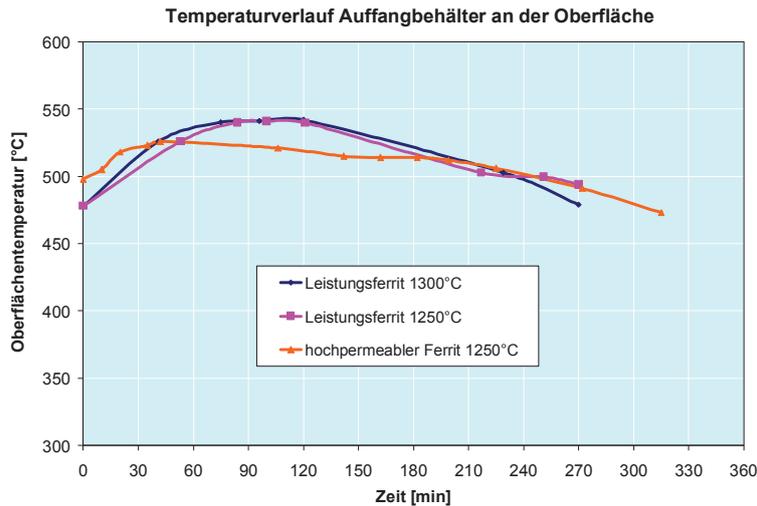


Abbildung 6-36: Temperaturverlauf an der äußeren Auffangbehälteroberfläche etwa 15cm über dem Behälterboden

Zur weiteren Bewertung dient eine optische Betrachtung der Vorsinterprodukte, die globulare Struktur der Granulate bleibt zu einem gewissen Anteil erhalten. Bei den Produkten ist keine durchgehende anthrazitfarbene Färbung wie bei den Drehrohrvorsinterprodukten vorhanden. Deutlich erkennbar sind in einem Rotton gehaltene Granulatpartikel, sodass insgesamt eine gewisse Inhomogenität erkennbar ist. Homogener erscheint das Material, welches bei höherer Temperatur vorgesintert wurde, dies gilt insbesondere für die Leistungsferrite.

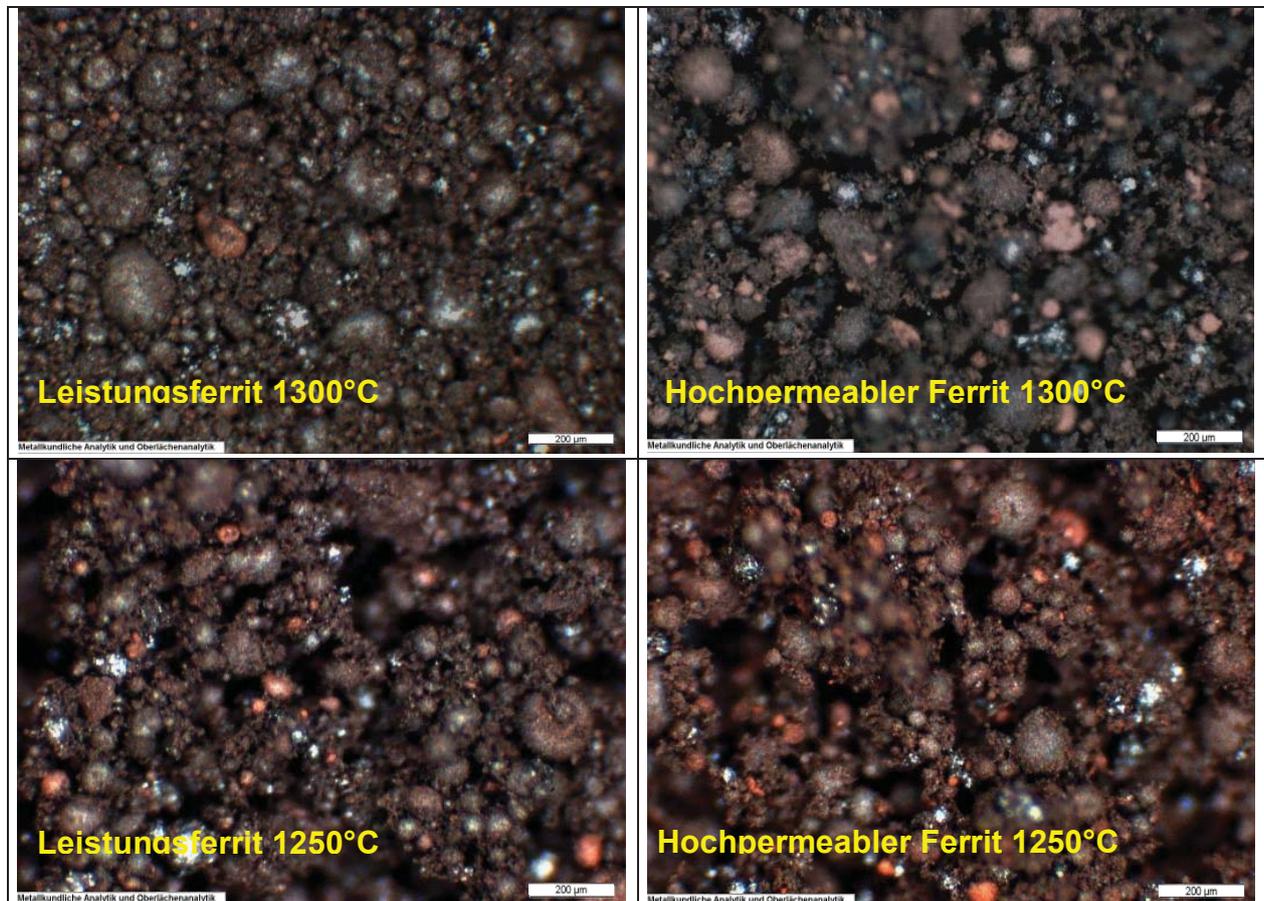


Abbildung 6-37: Mikroskopische Aufnahmen der Vorsinterprodukte aus dem Fallrohr

6.6.5 Applikation an einer großtechnischen Einheit

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit einzig zugänglichen Reaktor wurde bewusst in Kauf genommen, dass bedingt durch die bauliche Ausführung mit einer beheizten Länge von 2 m nur kurze Verweilzeiten realisierbar sind. Um die Verweilzeit bei Temperaturniveaus von 1250 °C nicht zu kurz geraten zu lassen, wurde der Gasstrom im Reaktor bewusst auf das darstellbare Minimum reduziert. Eine minimale Gasgeschwindigkeit führt zu einer starken Aufweitung des Verweilzeitspektrums in Abhängigkeit von der Korngröße zwischen 1,1 s (200 µm) und 4,9 s (reine Gasverweilzeit) bei 1250 °C (**Abbildung 6-27**). Eine Vergleichmäßigung des Verweilzeitspektrums wäre aber der Produkthomogenität zuträglich.

Für den Fallrohrreaktor bei EKO Stahl in Eisenhüttenstadt mit 12 m beheizter Länge ergibt sich unter Zugrundelegung der Versuchsparameter zur Herstellung von Hartferritpulvern folgende Charakteristik. Eine Erhöhung des Luftstroms von 248 m³/h (0 °C, 1,01325 bar) [72] führt zu einer Steigerung der Gasgeschwindigkeit. Daraus resultiert eine Vergleichmäßigung des Verweilzeitspektrums. Um für den volumen/oberflächenbezogenen Durchmesser von 130 µm eine Verweilzeit von z.B. 8 s zu realisieren, ist der Gasstrom auf 902 m³/h (0 °C, 1,01325 bar) zu erhöhen (**Abbildung 6-38**). Die Bestimmung von Schwarmgeschwindigkeiten der Granulate bei unterschiedlichen Temperaturniveaus ist in **Anhang C, Abschnitt C.3.1** erörtert. Aus der Geschwindigkeit des Luftstroms, dem Partikeldurchmesser, der Ofenhöhe und der Temperatur bestimmt sich die Verweilzeit.

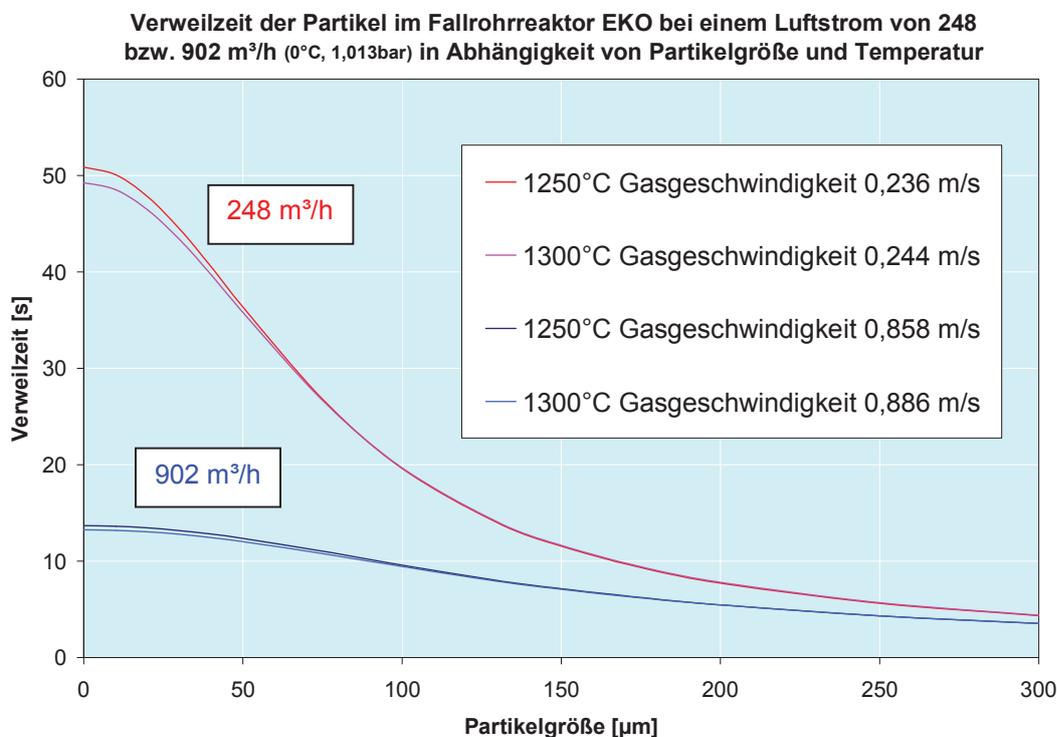


Abbildung 6-38: Verweilzeitspektren im Fallrohrreaktor bei EKO-Stahl bei unterschiedlichen Gasströmen und Temperaturen

6.7 Vorsintern mit dem Wirbelschichtreaktor

Im Rahmen der Diplomarbeit SCHNEEBERGER [90] wurden die Eignung und die Anwendbarkeit des Wirbelschichtverfahrens als Vorsinteraggregat für Ferritgranulate praktisch im Hinblick auf das Wirbelverhalten der Partikel und im Rahmen von Heißtests untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Wirbelschichtanlage an der Montanuniversität Leoben verwendet.

Diese Anlage besteht im Wesentlichen aus dem Wirbelschichtreaktor, dem Schalenofen, der Gasversorgung, dem Probenahmesystem und dem Messdatenerfassungssystem.

Der Wirbelschichtreaktor (**Abbildung 6-39**) besteht aus einem hitzebeständigen Edelstahlrohr (Teil 1) mit einem Innendurchmesser von 90 mm, in welches der Gasverteilungsboden (Teil 2) bis zum Ansatz eingeschoben und mit Hilfe des Innenrohres (Teil 3) und des Einschraubringes (Teil 4) befestigt wird. In das Innenrohr wird ein Hüllrohr (Teil 5) für ein Thermoelement eingeschoben, welches die Messung der Gaseintrittstemperatur unmittelbar unter dem Gasverteilungsboden ermöglicht. Im Innenrohr befindet sich ein Zwischenboden, welcher das Hüllrohr für die Messung der Gaseintrittstemperatur in der Mitte des Wirbelschichtreaktors fixiert und verhindert, dass das heiße Prozessgas in den Bereich des unteren Flansches gelangt.

Der obere Deckel (Teil 6) bzw. der untere Deckel (Teil 7) schließen die beiden Enden des Wirbelschichtrohres ab und werden jeweils durch einen O-Ring abgedichtet. Der Flansch des oberen Deckels wird mit Heißwasser gekühlt, einerseits um zu verhindern, dass die zulässige Betriebstemperatur des O-Ringes überschritten wird und andererseits um eine Kondensatbildung innerhalb des Reaktors im Bereich des oberen Deckels zu vermeiden. Im oberen Deckel sind zwei Hüllrohre für Thermoelemente zur Temperaturmessung in der Wirbelschicht bzw. unmittelbar über der Wirbelschicht und das Probenahmerohr eingeschweißt.

Die Beheizung des Wirbelschichtreaktors erfolgt indirekt durch einen elektrischen Schalenofen (**Abbildung 6-39**).

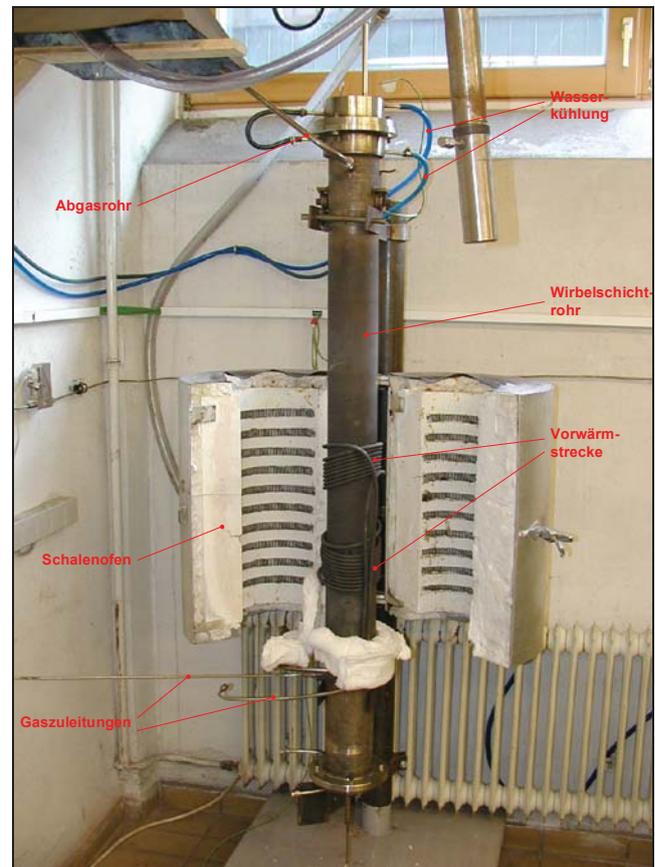
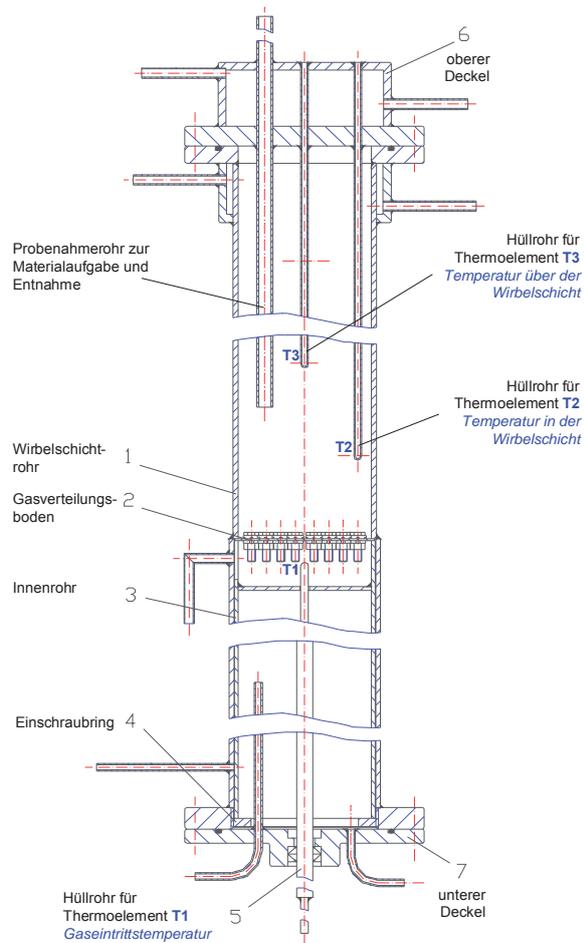


Abbildung 6-39: Zusammenstellungszeichnung Wirbelschichtreaktor und Wirbelschichtreaktor mit geöffnetem Schalenofen

Für die Fluidisierung von Ferrit-Sprühgranulaten werden in [90] unterschiedliche Gasverteilungsböden untersucht. Für Ferritgranulate als günstig erweist sich ein Schraubenboden mit vorgepressten innenverzahnten Fächerscheiben (**Abbildung 6-40**). Mittels einer hydraulischen Presse wird die Ausgangsstärke der Fächerscheiben von 1,80 mm auf 0,65 mm reduziert. Dadurch wird der Freiflächenanteil stark verringert und die Druckverluste des Bodenstückes zur gleichmäßigen Gasverteilung erhöht.

Bei diesem Gasverteilungsboden kann sofort nach Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit eine gleichmäßige Verteilung der Blasen über den gesamten Bettquerschnitt beobachtet werden [90]. Eine gleichmäßige Blasenaktivität bildet die Grundlage für eine gute Feststoffdurchmischung [80].

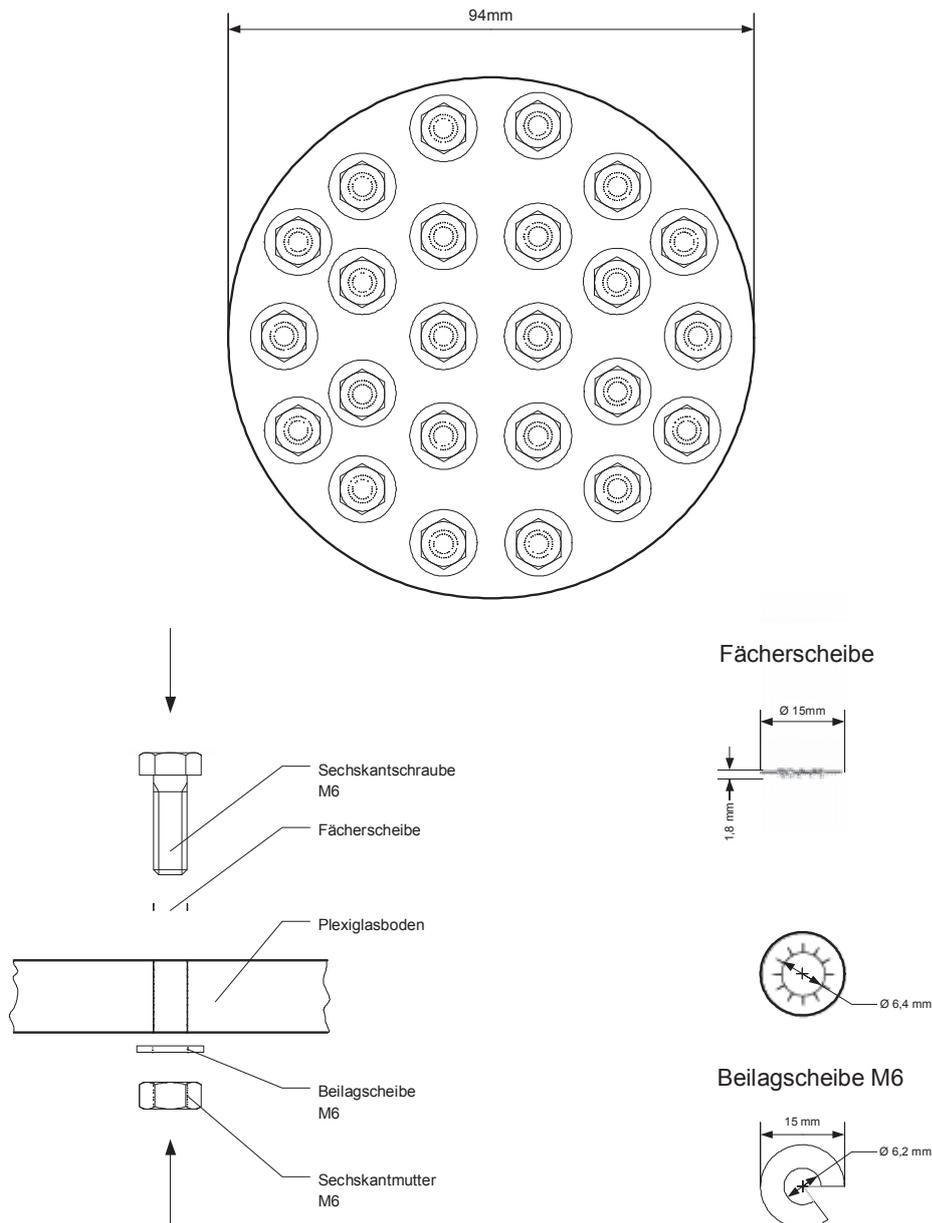


Abbildung 6-40: Eingesetzter Gasverteilungsboden der Wirbelschicht [90]

Als Prozessgas für die Versuche wurde ausschließlich Luft eingesetzt. Die Zuleitung des Gases in den Reaktor erfolgt über mehrere Windungen um den Reaktor (Vorwärmstrecke), wodurch eine ausreichende Vorwärmung des Prozessgases erreicht wird (**Abbildung 6-39**). Der Volumenstrom der Luft wird mittels eines Massendurchflussmessers geregelt [90]. In **Abbildung 6-41** ist die Versuchsanlage zur thermischen Behandlung der Grüngranulate schematisch dargestellt.

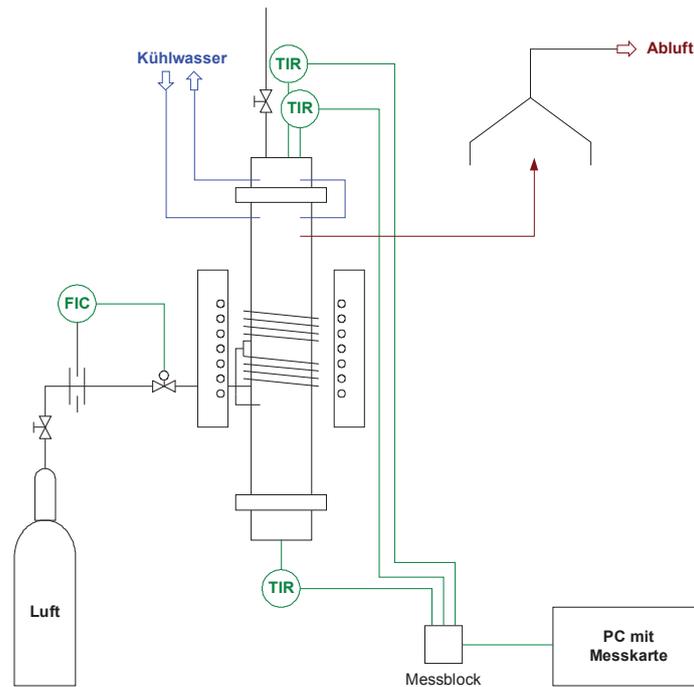


Abbildung 6-41: Schema der Wirbelschichtanlage [90]

6.7.1 Charakterisierung der Versuchsmaterialien

6.7.1.1 Korngrößenverteilung und mittlere Korngröße

Zur Beschreibung der Korngrößenverteilung mittels einer charakteristischen Kenngröße wird der in der Wirbelschichttechnik gebräuchliche oberflächen- / volumenbezogene Durchmesser benutzt (vgl. **Abschnitt 2.4.4.6**).

$$\bar{d}_{SV} = \bar{d}_P = \frac{\sum_i x_i}{\sum_i \frac{x_i}{d_{P,i}}} = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{P,i}}} \quad (6-2) \quad [38, 80]$$

| | | |
|----------------------|---|-----|
| \bar{d}_P | mittlere Korngröße (mittlerer Partikeldurchmesser) | [m] |
| \bar{d}_{SV} | mittlerer oberflächen-/volumenbezogener Durchmesser | [m] |
| x_i | Massenanteil der i-ten Fraktion | [1] |
| $d_{P,i}$ | mittlerer Durchmesser der i-ten Fraktion | [m] |

Für die im Rahmen der Versuche verwendeten Granulate (vgl. **Abschnitt 6.3.3** mit Korngrößenverteilung in **Abbildung 6-11**) zeigt **Tabelle 6-27** den Bestimmungsgang für den mittleren Korndurchmesser am Beispiel des Leistungsferrits LF 2, die Ableitung für das Granulat des hochpermeablen Ferrits HPF ist in **Anhang D, Tabelle D-1** gezeigt.

| i | Korngrößenklasse | | | Massenanteil x _i [%] | Verteilungssumme Q3(d) [%] | mittlere Korngröße d _{p,i} [μm] | Massenanteil x _i | $\frac{x_i}{d_{p,i}}$ |
|-------|------------------|-----|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------|-----------------------|
| | d _{i-1} | ... | d _i [μm] | | | | | |
| 1 | 0 | ... | 45 | 1,90 | 1,90 | 22,5 | 0,0190 | 0,0008 |
| 2 | 45 | ... | 63 | 1,30 | 3,20 | 54,0 | 0,0130 | 0,0002 |
| 3 | 63 | ... | 90 | 9,30 | 12,50 | 76,5 | 0,0930 | 0,0012 |
| 4 | 90 | ... | 140 | 18,00 | 30,50 | 115,0 | 0,1800 | 0,0016 |
| 5 | 140 | ... | 200 | 38,60 | 69,10 | 170,0 | 0,3860 | 0,0023 |
| 6 | 200 | ... | 250 | 25,90 | 95,00 | 225,0 | 0,2590 | 0,0012 |
| 7 | 250 | ... | 300 | 5,00 | 100,00 | 275,0 | 0,0500 | 0,0002 |
| Summe | | | | 100,00 | | | 1,0000 | 0,0075 |

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{p,i}}} = 134 \mu\text{m}$$

Tabelle 6-27: Korngrößenverteilungstafel LF 2

Die aus den Korngrößenverteilungen errechneten oberflächen-/volumenbezogenen Durchmesser mit ihrer Betonung des Feinanteils liegen unter den d₅₀-Werten der Korngrößenverteilungen (**Tabelle 6-28**).

| | HPF 2 | LF 2 |
|----------------------|-------|------|
| \bar{d}_p [μm] | 110 | 134 |
| d ₅₀ [μm] | 145 | 170 |

Tabelle 6-28: Mittlerer Partikeldurchmesser der Versuchsmaterialien

Bei der Verwendung von \bar{d}_p (oberflächen-/volumenbezogener Durchmesser) sollte die relative Standardabweichung $\sigma/d_{50} < 0,5$ sein [80]. Die Standardabweichung ist gemäß Gleichung (6-3) definiert.

$$\sigma = \frac{d_{84\%} - d_{16\%}}{2} \tag{6-3} \tag{80}$$

- σ Standardabweichung [μm]
- d_{84%} Korngröße, die einen Durchgangssummenwert von 84 Masse-% aufweist [μm]
- d_{16%} Korngröße, die einen Durchgangssummenwert von 16 Masse-% aufweist [μm]

| | d _{84%} | d _{16%} | σ [μm] | σ/d ₅₀ [μm] |
|-------|------------------|------------------|--------|------------------------|
| HPF 2 | 200 | 76 | 62 | 0,43 |
| LF 2 | 226 | 100 | 63 | 0,37 |

Tabelle 6-29: Standardabweichung σ und relative Standardabweichung σ/d₅₀

Aus **Tabelle 6-29** ist ersichtlich, dass die Bedingung für die Verwendung von \bar{d}_p erfüllt ist, da die Standardabweichung σ/d₅₀ jeweils kleiner 0,5 ist.

6.7.1.2 Klassifizierung der Versuchsmaterialien nach Geldart

Für die Klassifizierung werden zunächst die Kennzahlen Dichteverhältnis und dimensionsloser mittlerer Partikeldurchmesser gebildet.

Dichteverhältnis

$$\frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \tag{6-4}$$

- ρ_P Partikeldichte [kg/m³]
- ρ_G Dichte des Fluidisierungsgases [kg/m³]

dimensionsloser mittlerer Partikeldurchmesser

$$d'_p = Ar^{1/3} = \bar{d}_p \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot g \cdot (\rho_P - \rho_G)}{\eta_G^2} \right)^{1/3} \tag{6-5}$$

- d'_p dimensionsloser mittlerer Partikeldurchmesser [1]
- Ar Archimedes Zahl [1]
- g Gravitationskonstante [m/s²]
- η_G dynamische Viskosität des Fluidisierungsgases [Pa.s]
- \bar{d}_p mittlere Korngröße (mittlerer Partikeldurchmesser) [m]
- ρ_P Partikeldichte [kg/m³]
- ρ_G Dichte des Fluidisierungsgases [kg/m³]

| | Dichte ρ (20 °C) [kg/m ³] | Dichteverhältnis [1] | Dynamische Viskosität η_G (20 °C) [Pa.s] | Dimensionsloser mittlerer Partikeldurchmesser d'_p [1] |
|------------------|---|-------------------------|---|---|
| Luft [92] | 1,1894 | | 18,232 E-6 | |
| HPF 2 | 4010 | 3370 | ----- | 5,72 |
| LF 2 | 4080 | 3429 | ----- | 7,01 |

Tabelle 6-30: Kenndaten des Fluidisierungsgases Luft [92] und der Versuchsmaterialien bei Raumtemperatur (20 °C)

In **Abbildung 6-42** ist der dimensionslose mittlere Partikeldurchmesser d'_p über dem Dichteverhältnis aufgetragen. Die errechneten Kennwerte aus **Tabelle 6-30** lassen sich in das Klassifizierungsdiagramm nach Geldart übertragen. Es ist ersichtlich, dass die beiden Granulate der Gruppe B zuzuordnen sind. Daher kann eine gute Qualität der Fluidisierung unter Ausbildung einer blasenbildenden Wirbelschicht erwartet werden (vgl. Erörterung der Gruppen in **Abschnitt 2.4.4.7**).

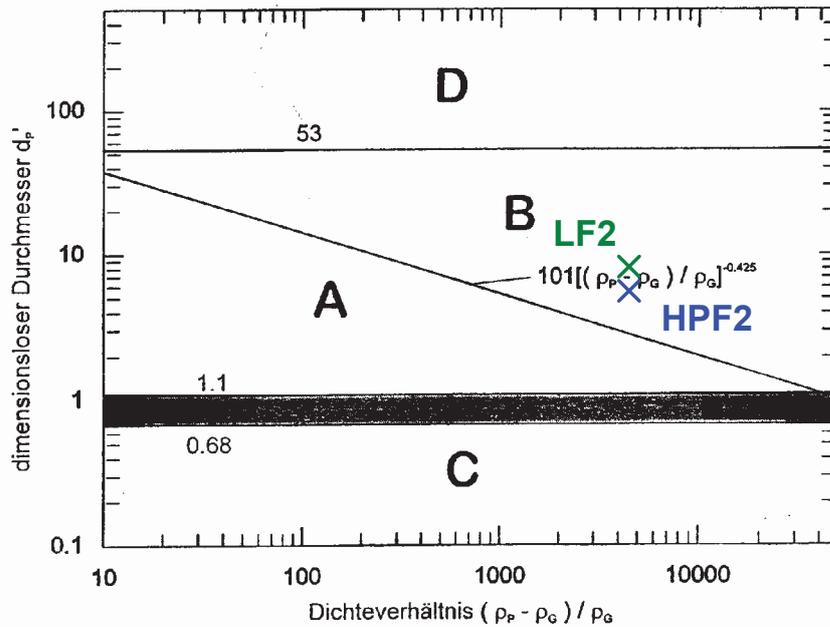


Abbildung 6-42: Klassifizierung der Versuchsmaterialien nach Geldart [86]

6.7.2 Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverluste

Zur Charakterisierung der Wirbelschicht hinsichtlich der Druckverluste und Auswahl einer Gasgeschwindigkeit für den Betrieb der Anlage unter Versuchsbedingungen wurden vorab Versuche an einem baugleichen Kaltmodell durchgeführt. Die Ergebnisse aus der experimentellen Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverluste werden Ergebnissen aus theoretischen Betrachtungen (vgl. **Abschnitt 2.4.4.5**) gegenüber gestellt.

6.7.2.1 Berechnung des Druckverlustes am Lockerungspunkt und theoretische Lockerungsgeschwindigkeit

Die theoretische Größe des Druckverlustes in der Wirbelschicht ist gleich dem um den Auftrieb verminderten Gewicht der Schüttung pro Flächeneinheit des Bettquerschnittes. Wenn die Dichte des Gases im Vergleich zur Feststoffdichte vernachlässigbar klein ist, kann der theoretische Druckverlust nach Gleichung (6-6) berechnet werden.

$$\Delta p_L = \frac{m \cdot g}{A_B} \quad (6-6)$$

| | | | |
|----------------|-------|--------------------------------------|---------------------|
| m | | Masse des Feststoffes in der Schicht | [kg] |
| A _B | | Bettquerschnitt | [m ²] |
| g | | Gravitationskonstante | [m/s ²] |

Der Lockerungspunkt ($u = u_L$) markiert die Grenze zwischen Festbett- und Wirbelschichtzustand. Die Lockerungsgeschwindigkeit u_L lässt sich nach Gleichung (6-7) berechnen (vgl. **Abschnitt 2.4.4.5**).

$$u_L = \frac{\left\{ \left[(33,7)^2 + 0,0408 \cdot Ar \right]^{1/2} - 33,7 \right\} \cdot \eta_G}{\bar{d}_P \cdot \rho_G} \quad (6-7) \quad [80]$$

- u_L Lockerungsgeschwindigkeit [m/s]
- Ar Archimedes Zahl [1]
- ρ_G Dichte des Fluidisierungsgases [kg/m³]
- ρ_P Partikeldichte [kg/m³]
- η_G Dynamische Viskosität des Fluidisierungsgases [Pa.s]
- \bar{d}_P mittlere Korngröße (mittlerer Partikeldurchmesser) [m]

Worin die Archimedes Zahl wie folgt definiert ist:

$$Ar = \frac{\rho_G \cdot \bar{d}_P^3 \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot g}{\eta_G^2} \quad (6-8) \quad [80]$$

Gleichung (6-7) ist für den gesamten Reynolds-Zahlen Bereich von $Re = 0,001$ bis 4000 gültig. Zur Überprüfung dieser Bedingung wurde für das jeweilige Versuchsmaterial die Partikel-Reynoldszahl am Lockerungspunkt wie folgt bestimmt:

$$Re_{P,L} = \frac{u_L \cdot \bar{d}_P \cdot \rho_G}{\eta_G} \quad (6-9) \quad [80]$$

- $Re_{P,L}$ Partikel-Reynoldszahl am Lockerungspunkt [1]
- u_L Lockerungsgeschwindigkeit [m/s]
- ρ_G Dichte des Fluidisierungsgases [kg/m³]
- η_G Dynamische Viskosität des Fluidisierungsgases [Pa.s]
- \bar{d}_P mittlere Korngröße (mittlerer Partikeldurchmesser) [m]

In **Tabelle 6-31** sind die Archimedes Zahl, die Lockerungsgeschwindigkeit und die zugehörige Partikel-Reynoldszahl am Lockerungspunkt der einzelnen Versuchsmaterialien zusammenfassend dargestellt.

| | Archimedes Zahl Ar [1] | Lockerungsgeschwindigkeit u_L [m/s] | Partikel-Reynoldszahl $Re_{P,L}$ [1] |
|-------|---------------------------|---------------------------------------|---|
| HPF 2 | 187 | 0,0158 | 0,1134 |
| LF 2 | 344 | 0,0238 | 0,2081 |

Tabelle 6-31: Theoretisch berechnete Lockerungsgeschwindigkeit der Versuchsmaterialien

Aus **Tabelle 6-31** ist ersichtlich, dass die Bedingung für die Anwendung der Gleichung (6-7) für die beiden Granulate erfüllt ist, da sich die Partikel-Reynoldszahl im angegebenen Bereich befindet.

6.7.2.2 Experimentelle Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit

An einem Kaltmodell mit gleichen Abmessungen wurde der Druckverlustverlauf des Gasverteilungsbodens nach **Abbildung 6-40** mit ansteigenden Leerrohrgeschwindigkeiten unter Einsatz eines U-Rohr-Manometers bestimmt. Der Druckverlust lässt sich durch ein Polynom zweiter Ordnung approximieren.

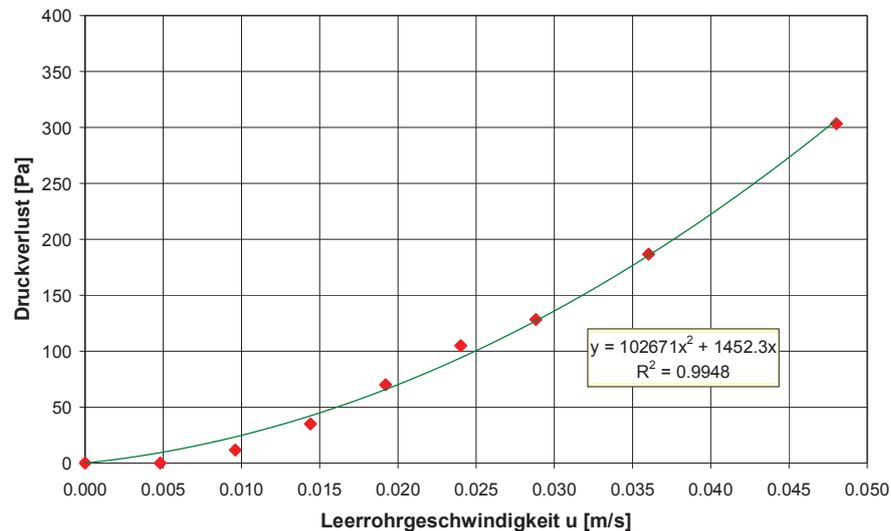


Abbildung 6-43: Druckverlustverlauf im Gasverteilungsboden Modell 4 in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit

In weiterer Folge wurde der Druckverlust, hervorgerufen durch das Granulat, bestimmt, dies bei ansteigender und dann wiederum abnehmender Leerrohrgeschwindigkeit. Es wurden zwei Messreihen bei unterschiedlichen Schütthöhen (250 g und 500 g Feststoffmasse) mit den beiden Granulaten HPF 2 und LF 2 als Einsatzmaterial durchgeführt. Neben der Messwertaufzeichnung wurde das Wirbelbett visuell beobachtet. Beim verwendeten Gasverteilungsboden stellte sich unmittelbar nach Überschreiten des Lockerungspunktes eine gleichmäßige Verteilung der Blasen über den Querschnitt ein. Eine gleichmäßige Blasenaktivität bildet die Grundlage für eine gute Feststoffdurchmischung, diesbezügliche Optimierungsarbeiten zur Auswahl eines geeigneten Gasverteilungsbodens werden in [90] erörtert. Die beobachtete Blasenaktivität bestätigt die im **Abschnitt 6.7.1.2** vorgenommene Klassifizierung des eingesetzten Wirbelgutes, Typ B, nach Geldart.

Die aufgezeichneten Messwerte sind in **Anhang D, Tabelle D-2 bis Tabelle D-5** zusammengefasst. Subtrahiert man vom gemessenen Druckverlust jenen des Bodens, erhält man den Druckverlust des Wirbelbettes. **Abbildung 6-44** gibt die Situation für das Granulat des hochpermeablen Ferrits HPF 2 wieder und entspricht auch der theoretischen Darstellung für den Verlauf des Druckverlustes in einer Wirbelschicht nach **Abbildung 2-75** weitgehend.

Der Druckverlust nimmt im Festbett mit ansteigender Leerrohrgeschwindigkeit linear zu und steigt im Bereich der Wirbelschicht nur noch schwach an. Als Übergang vom Festbett zum Wirbelbett hat sich ein Lockerungspunkt ausgebildet, wobei hier gegenüber dem Verlauf der Rücknahme der Gasgeschwindigkeit eine leichte Überhöhung feststellbar ist, die auf den Druckverlust zur Auflockerung der Körner beim Hochfahren zurückzuführen ist.

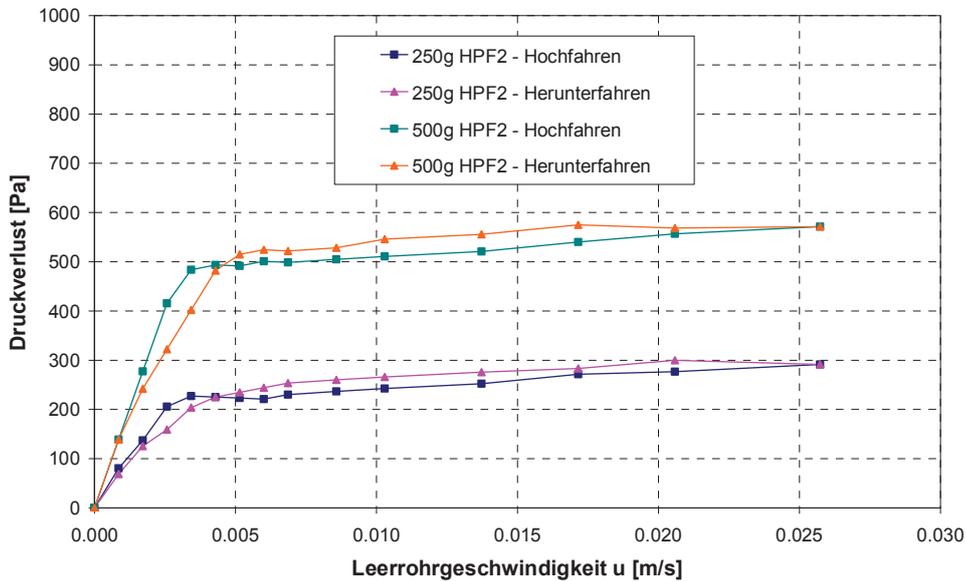


Abbildung 6-44: Druckverlustverlauf in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit und der Materialmenge beim Hochfahren und beim Herunterfahren mit HPF 2 als Einsatzmaterial

Da sich kein scharf definierter Lockerungspunkt zuordnen lässt, wurde zur Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit im Bereich des Festbettes eine Ausgleichsgerade durch den Ursprung ($\Delta p=0$ bei $u=0$) und im Bereich des Wirbelbettes eine weitere Gerade gelegt (**Abbildung 6-45**). Der Schnittpunkt der beiden Ausgleichsgeraden repräsentiert somit den Lockerungspunkt mit zugehöriger Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverlust.

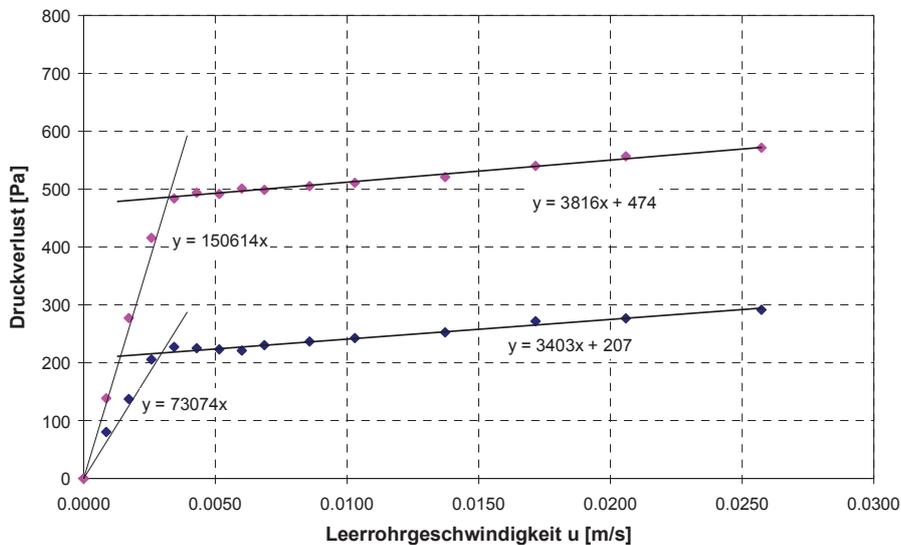


Abbildung 6-45: Bestimmung des Lockerungspunktes für das Granulat HPF 2

Die Ergebnisse aus der experimentellen Bestimmung des Druckverlustes und der Lockerungsgeschwindigkeit sind in **Tabelle 6-32** gegenüber gestellt. Sowohl die experimentell bestimmten Druckverluste als auch die Lockerungsgeschwindigkeiten liegen unter der theoretischen Werten.

| | 250 g HPF 2 | 500 g HPF 2 | 250 g LF 2 | 500 g LF 2 |
|---------------------------------|-------------|-------------|------------|------------|
| u_L [m/s] experimentell | 0,0030 | 0,0046 | 0,0038 | 0,0057 |
| u_L [m/s] theoretisch | 0,0158 | | 0,0238 | |
| Δp_L [Pa] experimentell | 219 | 486 | 238 | 502 |
| Δp_L [Pa] theoretisch | 354 | 707 | 354 | 707 |

Tabelle 6-32: Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverlust am Lockerungspunkt der Granulate

In Gleichung (6-7) wird zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit die Korngrößenverteilung durch Verwendung der mittleren Korngröße \bar{d}_p berücksichtigt, die Verwendung der abgeleiteten Größe birgt natürlich das Potenzial für Abweichungen in sich. Der theoretische Wert des Druckverlustes nach Gleichung (6-6) ist unabhängig von Kornform und Korngröße, der Einfluss der Kornform und Korngrößenverteilung auf die Durchströmung der Schicht wird nicht berücksichtigt. Nach PELL [84] erleichtert eine Schicht aus Körnern mit einer Korngrößenverteilung über eine größere Breite die Durchströmung gegenüber einer Schicht aus Körnern mit einheitlicher Korngröße. Kleinere Partikel passen in die Zwischenräume der größeren und fungieren in diesem Zusammenhang als eine Art Kugellager oder als Schmiermittel und erleichtern somit die Fluidisierung der Schicht.

6.7.2.3 Erforderliche Leerrohrgeschwindigkeit unter Prozessbedingungen

Zur Umrechnung der Lockerungsgeschwindigkeit aus Versuchen bei Raumtemperatur an Kaltmodellen auf Prozessbedingungen wird in der Praxis folgende einfache Formel verwendet:

$$\frac{u_{L,1}}{u_{L,2}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \tag{6-10} \quad [90]$$

- $u_{L,1}$ Lockerungsgeschwindigkeit bei Laborbedingungen [m/s]
- $u_{L,2}$ Lockerungsgeschwindigkeit bei Prozessbedingungen [m/s]
- η_1 Dynamische Viskosität der Luft bei Laborbedingungen [Pa.s]
- η_2 Dynamische Viskosität der Luft bei Prozessbedingungen [Pa.s]

Die für den Wirbelschichtprozess verwendete Leerrohrgeschwindigkeit muss zwischen Lockerungs- und Schwebegeschwindigkeit der Teilchen liegen, so ein Teilchenausstrag verhindert werden soll (vgl. **Abschnitt 2.4.4.5**).

Die Schwebegeschwindigkeit u_s der Teilchen entspricht der Sinkgeschwindigkeit der Teilchen im freien Fall. Die Berechnung dieser Größe erfolgt nach Gleichung (2-89) unter Verwendung des c_w -Wertes, der bei laminarer Strömung ($Re < 0,25$) wie folgt definiert ist:

$$c_w = \frac{24}{Re} \quad \text{für } Re < 0,25 \quad (6-11) \quad [96]$$

- c_w Widerstandsbeiwert der Einzelkugel [1]
 Re_p Partikel-Reynoldszahl [1]

Mit Gleichung (6-11) ergibt sich Gleichung (2-89) bei laminarer Strömung zu:

$$u_s = \frac{(\rho_p - \rho_G) \cdot g \cdot d_p^2}{18\eta} \quad (6-12)$$

- u_s Schwebegeschwindigkeit [m/s]
 ρ_p Partikeldichte [kg/m³]
 ρ_G Dichte des Fluidisierungsgases [kg/m³]
 g Gravitationskonstante [m/s²]
 d_p Partikeldurchmesser [m]
 η dynamische Viskosität [Pa.s]

Für die Bestimmung der maximalen Schwebegeschwindigkeit wurde als Partikeldurchmesser 45 µm gewählt, dies entspricht der kleinsten Siebschnittgröße bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung der eingesetzten Sprühgranulate. Der Anteil kleiner 45 µm liegt im Bereich von kleiner 3 Masse-% (Abbildung 6-11), die Partikeldichte wurde analog zu den wärmetechnischen Berechnungen in Kapitel 5 mit 4100 kg/m³ angesetzt. Die errechneten Ergebnisse gibt Tabelle 6-33 wieder. Weiters ist die dazugehörige Partikel-Reynoldszahl angegeben, die das Vorhandensein einer laminaren Umströmung bestätigt.

| Parameter | | | HPF 2 | LF 2 |
|---|-----------|--------|-------------------------|--------|
| Lockerungsgeschwindigkeit bei 20 °C | $u_{L,1}$ | [m/s] | 0,0046 | 0,0057 |
| Dynamische Viskosität der Luft bei 20 °C aus [92] | η_1 | [Pa.s] | 1,82 · 10 ⁻⁵ | |
| Dynamische Viskosität der Luft bei 980 °C interpoliert aus [92] | η_2 | [Pa.s] | 4,90 · 10 ⁻⁵ | |
| Lockerungsgeschwindigkeit bei 980 °C | $u_{L,2}$ | [m/s] | 0,0017 | 0,0021 |
| Schwebegeschwindigkeit bei 980 °C und 45 µm | u_s | [m/s] | 0,092 | |
| Reynoldszahl | Re | [1] | 0,024 | |

Tabelle 6-33: Lockerungs- und Schwebegeschwindigkeiten der eingesetzten Granulate

Die Bandbreite für den Betrieb der Wirbelschicht erstreckt sich also in einem Bereich von etwa 0,002 m/s bis 0,09 m/s Leerrohrgeschwindigkeit. Im Sinne einer forcierten Feststoffdurchmischung wurde eine Leerrohrgeschwindigkeit für den Versuchsbetrieb von 0,049 m/s gewählt. Diese entspricht der praktikablen Einstellgröße von 5 dm³/min (0 °C, 1 bar) an der Luftversorgungseinheit der Wirbelschichtanlage.

6.7.3 Sinterversuche mit der Wirbelschichtapparatur an der Montanuniversität Leoben

6.7.3.1 Versuchsdurchführung

Die Betriebstemperatur der Wirbelschichtanlage unter Einsatz von Ferritgranulaten ist mit ca. 1000 °C durch die zur Verfügung stehende Heizleitung beschränkt [90]. Als Zielgröße wurde daher vergleichend zum Drehrohr eine Temperatur von 980 °C festgelegt.

Vor der Granulataufgabe konnte mit maximaler Heizleistung des Schalenofens eine Temperatur von etwa 1010 bis 1020 °C im Reaktorinneren erzielt werden. Diese Überhitzung sollte den Aufheizprozess der Granulate so kurz wie möglich halten. Die Zuschaltung der Fluidisierungsluft erfolgte vor der Materialaufgabe, um eine sofortige Durchströmung des Materials zu gewährleisten. Während der Versuchsdurchführung blieb der Schalenofen in Betrieb. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die indirekte Beheizung sowie die Luftzufuhr abgestellt und das Material im Wirbelschichtreaktor bis auf 200 °C abgekühlt. Die Abkühlung des Versuchsmaterials erfolgte somit ohne zusätzliche in das System eingebrachte Luft.

Für die Versuche wurden die Prozessparameter wie folgt definiert:

- Versuchstemperatur T_V : 980 °C
- Verweilzeit bei konstanter Versuchstemperatur t_{konst} : 3 Minuten
- Volumenstrom Luft: 5 dm³/min (0 °C, 1 bar)
- Materialaufgabe: 550 g

Die Temperaturführung während der Versuchszeit und der Abkühlphase des Materials ist exemplarisch für einen Vorsintersinterversuch für den hochpermeablen Ferrit (HPF 2) in **Abbildung 6-46** dargestellt.

Dargestellt sind die Temperaturen in der Wirbelschicht (T2), unmittelbar über der Wirbelschicht (T1) und am Gaseintritt in die Wirbelschicht (T3) über die Zeit. Die Messungen wurden ohne Überprüfung der Wärmeübergangszeiten der Thermolemente aufgezeichnet. Vor Versuchsbeginn kennzeichnet die Temperatur T2 die Aufgabe- bzw. Aufheiztemperatur des Reaktors. Nach der Materialaufgabe, also ab Versuchsbeginn, stellt die Temperatur T2 die Temperatur in der Wirbelschicht, demnach die Materialtemperatur bzw. nachfolgend Versuchstemperatur genannt, dar. Deutlich sichtbar ist der Temperatureinbruch, der mit der Dosierung einhergeht. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 980 °C wird diese Temperatur für 3 min konstant gehalten. Die Versuchsdauer t_V von der Granulataufgabe bis zum Ausschalten des Schalenofens beträgt ca. 15 min.

Für die Abkühlung des Produktes auf rund 200 °C werden etwa weitere 55 min benötigt. Für die Abkühlung auf ein Temperaturniveau von 500 °C welches nach **Abschnitt 2.3.7** als relevant für den Spinellzerfall angesehen werden kann, werden rund 20 min (Temperatur T2 des Gutes) benötigt. Diese Zeitspanne liegt in ähnlicher Größenordnung zur Abkühlzeit in Drehrohröfen.

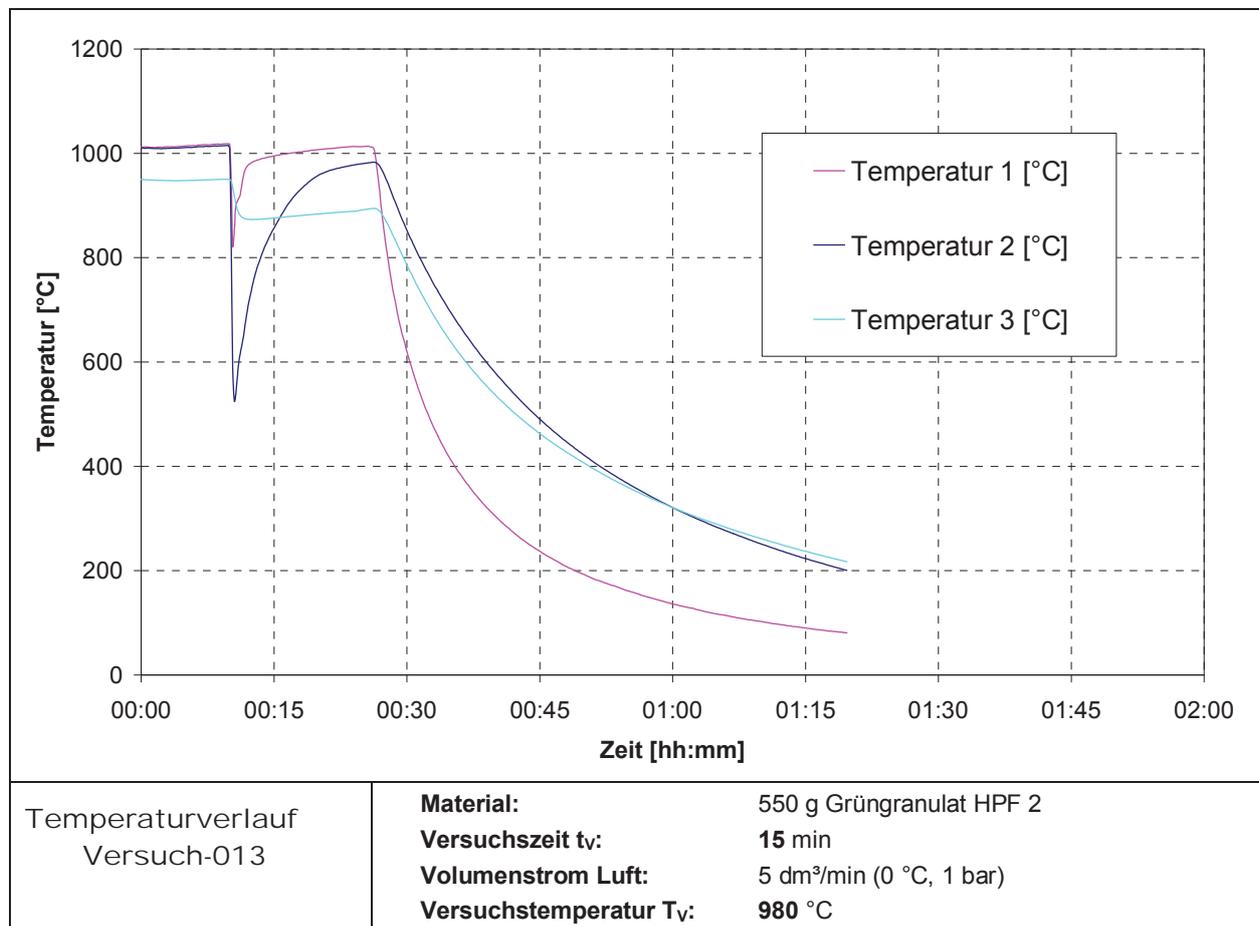


Abbildung 6-46: Temperatur-Zeitverlauf von Versuch 13 mit dem Granulat des hochpermeablen Ferrits HPF 2

In **Abschnitt 5.5** wurden die Ergebnisse der wärmetechnischen Berechnungen zur Abschätzung des Temperatur-Zeitregimes diskutiert. Für das Aufheizen der Granulate in der Wirbelschicht prognostizieren die Berechnungen Aufheizzeiten in der Größenordnung von etwa 5 min. Diese Größenordnung wird durch die praktischen Versuche bestätigt, wenngleich die tatsächliche Aufheizdauer auf die Zieltemperatur noch etwas länger andauert. Die Temperatur-Zeitverläufe aller weiteren Vorsinterversuche sind in **Anhang D, Abbildung D-3 bis Abbildung D-18** zusammengestellt.

Um für die nachfolgenden Prozessschritte ausreichend Vorsintermaterial zur Verfügung stellen zu können, wurden entsprechend mehrere Einzelchargen mit dem Wirbelschichtaggregat vorgesintert. Die erzielten Auswaagen, Versuchszeiten t_V und Vorheiztemperaturen der einzelnen Versuche sind in **Anhang D, Tabelle D-6** gegeben.

6.7.3.2 Charakterisierung der generierten Produkte

Da das Vorsintern im Wirbelschichtreaktor mit einem Eintrag von Zunderpartikeln einhergeht, wurden die einzelnen Produkte homogenisiert und zunächst hinsichtlich ihrer Nickelkonzentration charakterisiert. Nickel wurde als Indikator für die Verunreinigung mit Zunder herangezogen. Das Wirbelschichtrohr, das Hüllrohr, der Gasverteilungsboden und die darin eingesetzten Schrauben bestehen aus dem hitzebeständigen Stahl der Bezeichnung H525 (Werkstoffnummer 1.4841 nach EN 10027-2) der Fa. Böhler Edelstahl GmbH & Co KG mit 24,8 % Cr, 19,8 % Ni, 1,7 % Si und 1,2 % Mn [111].

| Leistungsferrit LF 2 | | | | hochpermeabler Ferrit HPF 2 | | | |
|----------------------|---------|------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------|------------------------------|----------------------|
| Probe aus Versuch Nr | NiO | Sättigungspolarisation J_s | Ferritbildungsgrad X | Probe aus Versuch Nr | NiO | Sättigungspolarisation J_s | Ferritbildungsgrad X |
| | [mg/kg] | [mT] | [%] | | [mg/kg] | [mT] | [%] |
| 1 | 230 | 74.4 | 13.6 | 11 | 500 | 32.4 | 6.8 |
| 2 | 540 | 65.8 | 12.0 | 12 | 480 | 30.4 | 6.4 |
| 3 | 470 | 57.9 | 10.6 | 13 | 420 | 31.8 | 6.7 |
| 4 | 740 | 60.9 | 11.1 | 14 | 390 | 28.8 | 6.1 |
| 5 | 1200 | 72.9 | 13.3 | 15 | 420 | 32.9 | 6.9 |
| 6 | 1140 | 64.4 | 11.7 | 16 | 290 | 35.0 | 7.4 |
| 7 | 980 | 68.9 | 12.5 | 17 | 260 | 31.1 | 6.5 |
| 8 | 880 | 68.6 | 12.5 | | | | |
| 9 | 820 | 67.5 | 12.3 | | | | |
| 10 | 560 | 68.4 | 12.5 | | | | |
| Mittelwert | 756 | 67.0 | 12.2 | | 394 | 31.8 | 6.7 |

Tabelle 6-34: Charakterisierung der Versuchsprodukte aus dem Wirbelschichtreaktor hinsichtlich Sättigungspolarisation und Ferritbildungsgrad X

Für die Weiterverarbeitung wurden jene 6 Produkte ausgewählt, die den geringsten Ni-Gehalt (angeführt als NiO) aufwiesen, diese Produkte sind in **Tabelle 6-34** farblich hinterlegt. Aus den ca. 500 g schweren Einzelproben wurden Mischchargen mit ca. 3000 g hergestellt. Sichtbare Zunderpartikel wurden manuell soweit wie möglich entfernt.

Die Sättigungspolarisation wurde wiederum nach der Joch-Isthmusmethode bestimmt und daraus der Ferritbildungsgrad X berechnet. Die geringe Streuung der Werte lässt auf reproduzierbare Herstellbedingungen schließen, die berechneten Mittelwerte liegen für die Leistungsferrite bei 12,2 % und für die hochpermeablen Ferrite bei 6,5 %.

Den Mischchargen entnommene Proben wurden einer weiter reichenden chemischen Analyse unterzogen.

| Wirbelschicht Mischproben | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | TiO ₂ | Cl | CaO | SiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | NiO | Schüttdichte [g/cm ³] | Spez. Oberfl. [m ² /g] |
|---------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|------|-------|------------------|--------------------------------|-----|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | [Masse-%] | | | | | [ppm] | | | | | |
| Leistungsferrit | 70.31 | 19.01 | 8.81 | n.b. | 0.03 | 40 | 80 | 490 | 650 | 1.08 | 1.34 |
| hochpermeabler Ferrit | 68.54 | 14.51 | 15.02 | 0.313 | 0.03 | 30 | 80 | 260 | 390 | 1.07 | 1.47 |

Tabelle 6-35: Charakterisierung der Mischproben aus Wirbelschichtvorsintermaterial

Das Leistungsferritmaterial weist hinsichtlich der eingeschleppten Verunreinigungen Ni und Cr ein höheres Niveau auf, die spezifischen Oberflächen liegen auf einem ähnlichen Niveau. Der Restchlorgehalt des Vorsintermaterials liegt auf einem Niveau von 0,3 Masse-% und ist somit höher als bei der Vorsinterung im Drehrohr.

Bei optischer Betrachtung der Vorsinterprodukte ist eine homogene Anthrazitfärbung festzuhalten, Zunderbestandteile stechen signifikant hervor (**Abbildung 6-47**).

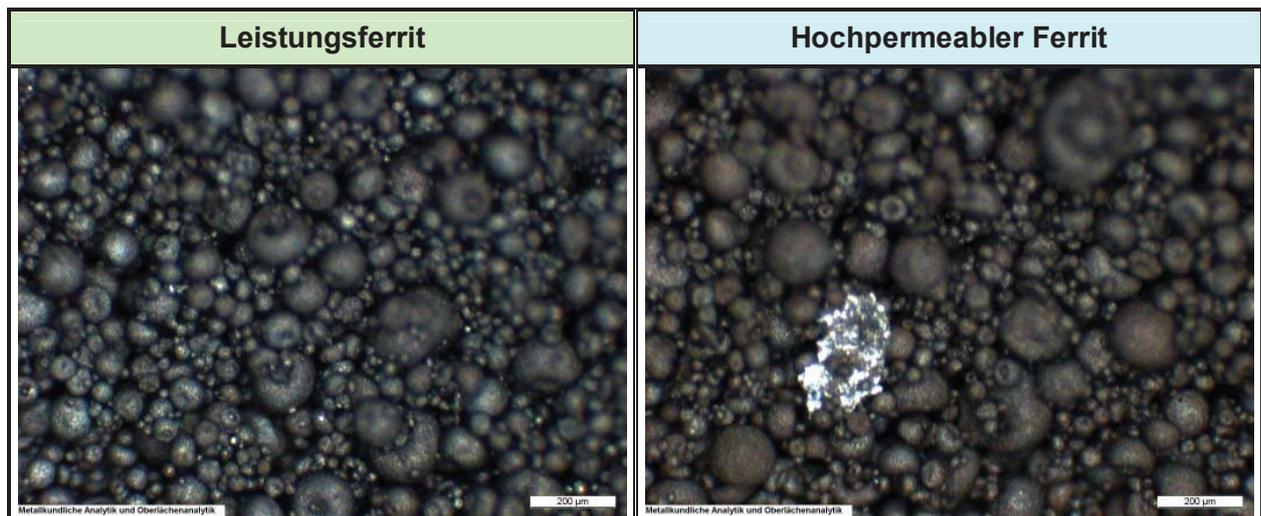


Abbildung 6-47: Vorsinterprodukte aus dem Wirbelschichtreaktor

Eine eingehende vergleichende Darstellung der Vorsinterprodukte aus den unterschiedlichen Reaktoren folgt in **Abschnitt 6.8**.

6.7.4 Ergänzende Betrachtungen zum Wirbelschichtverfahren

Ein Vorzug des Wirbelschichtverfahrens liegt, wie in **Kapitel 5** theoretisch berechnet und bei den Versuchen an der Wirbelschichtapparatur praktisch festgestellt, in der raschen Aufheizung der eingesetzten Granulate auf das gewünschte Temperaturniveau im Vergleich zum Drehrohr. Die in der Weichferritbranche üblichen Sprühgranulate als Einsatzprodukte für den Vorsinterprozess lassen sich zudem leicht fluidisieren.

Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass homogene Vorsinterprodukte hergestellt werden können. Zudem lag der Energiebedarf trotz der wärmetechnisch nicht optimierten Laboranordnung mit 1,7 kWh/kg im Batch-Betrieb auf einem günstigeren Niveau als beim kontinuierlich arbeitenden halbertechnischen Drehrohr mit 2,2 kWh/kg.

Von besonderem Interesse wären daher Versuche an größeren Betriebseinheiten im halbtechnischen Maßstab zur Abschätzung der Betriebsparameter für eine großtechnisch realisierbare Anlage. In diesem Abschnitt wird folglich eine erste Dimensionierung für eine Fahrweise im Batch-Betrieb vorgenommen. Im Sinne ökonomischer Arbeitsabläufe und minimiertem Energiebedarf ist natürlich auch eine kontinuierlich arbeitende Anlagenkonzeption von Interesse.

6.7.4.1 Scale-up für einen Batch-Betrieb

Als Prämisse wird eine Vorsinterkapazität von 5000 t/a angenommen, dies entspricht in etwa der Größe einer Produktionslinie großer Ferrithersteller. Neben der Nennleistung sind für den diskontinuierlichen Betrieb einer Anlage Manipulationszeiten, Zeit für das Befüllen bzw. Entleeren des Wirbelschichtreaktors relevant. Wie bei den Laborversuchen sollte zumindest eine Verweilzeit von 3 min bei konstanter Zieltemperatur von 980 °C realisiert werden. Danach wird die Wirbelschicht entleert, der Vorsinter kühlt dann beispielsweise in einer rotierenden Trommel in Analogie zum unbeheizten Teil des Drehrohres langsam aus.

Da der Wärmeübergang vornehmlich von der beheizten Wand auf die Wirbelschicht und wegen der geringen Gasgeschwindigkeiten nicht vom Wärmeübergang vom Fluidisierungsgas auf die Partikel dominiert wird, empfiehlt sich eine schlanke Bauweise der Apparatur mit hoher Wandfläche bezogen auf das Bettmaterial. D.h. das Verhältnis aus Höhe zu Durchmesser sollte möglichst groß sein. Eine derartige Konzeption bringt jedoch die Gefahr mit sich, dass sich eine stoßende (Englisch „slugging“) Wirbelschicht ausbildet, d.h. die aufsteigenden Gasblasen können auf ihrem Weg zur Oberfläche der Wirbelschicht bis zum Querschnitt der Apparatur anwachsen. Bei ihrem Zerplatzen führt dies dann zu einem massiven Materialaustrag aus dem Wirbelbett. Die Slugginghöhe z_s kann nach [78] wie folgt abgeschätzt werden und stellt eine Begrenzung für die maximale Betthöhe dar.

$$z_s = 60 \cdot D^{0,175} \quad (6-13) \quad [78]$$

z_s Slugginghöhe [cm]

D Durchmesser der Wirbelschicht [cm]

Wie in **Abschnitt 5.5** erörtert, wird wiederum die Aufheizzeit des Wirbelbettmaterials berechnet. Die eingangs erwähnte Jahresleistung von 5000 t führt bei angenommenen 8000 jährlichen Betriebsstunden zu einer erforderlichen Durchschnittleistung von 625 kg/h. Unter der Berücksichtigung von Manipulationszeiten von jeweils 5 min für einen Entleer- bzw. Befüllvorgang und der Verweilzeit bei konstanter Temperatur von 3 min ergeben sich für angenommene Verhältnisse von Höhe zu Durchmesser H/D die notwendigen Chargengrößen.

Diese Berechnung lässt sich mit dem Berechnungselement „Zielwertsuche“ des Tabellenkalkulationsprogramms Excel bewerkstelligen. Die Chargengröße wird solange variiert, bis sich für ein ausgewähltes Verhältnis H/D ein der gewünschten Leistung entsprechendes Chargengewicht ergibt und dabei in den vorgegebenen Zeitrahmen passt.

Wirbelschicht Chargenbehandlung, Parameter für eine Leistung von 625 kg/h und 3 min konstanter Verweilzeit, $u_0=0,05$ m/s

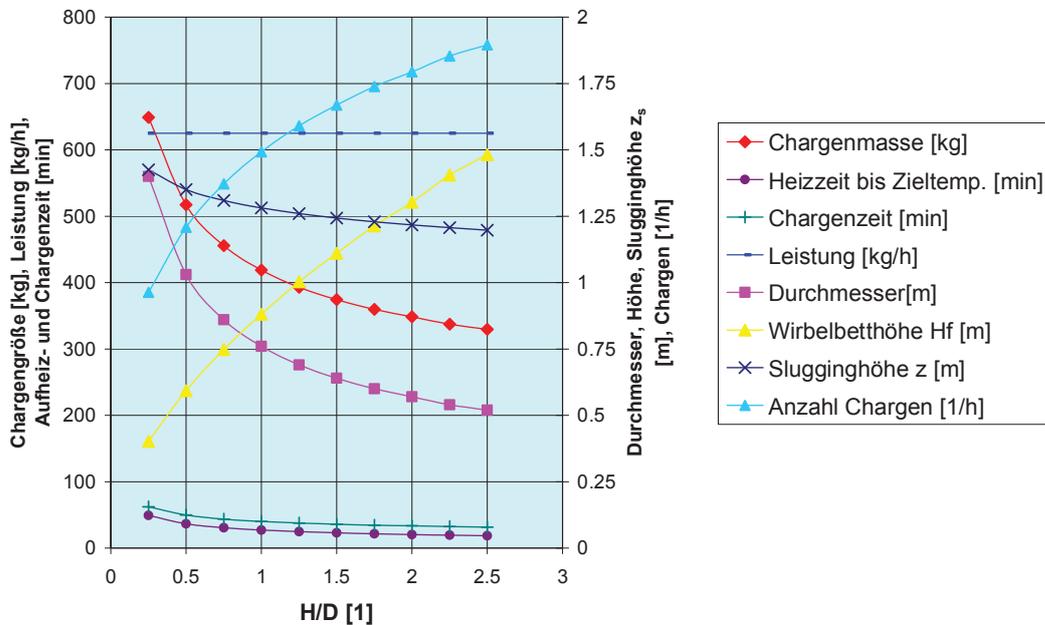


Abbildung 6-48: Betriebsparameter Wirbelschicht, Chargenbehandlung 5000 t/a

Je schlanker die Wirbelschicht ausgeführt wird, desto kleinere Chargengewichte und kürzere Aufheizzeiten lassen sich realisieren. Auf der anderen Seite steigt die Anzahl der stündlich zu bewältigenden Chargen an. Die sich ausbildende Wirbelbetthöhe H_f nimmt mit H/D zu, bei einem Verhältnis von etwa 1,8 erreicht diese die Slugginghöhe z_s . Zur Vermeidung einer stoßenden Wirbelschicht empfiehlt sich somit ein Verhältnis $H/D = 1,5$. Daraus leiten sich folgende Betriebsparameter ab.

| | |
|--|----------|
| H/D | 1,5 |
| Wirbelschichtdurchmesser D | 0,64 m |
| Festbetthöhe H | 0,97 m |
| Wirbelbetthöhe H_f | 1,11 m |
| Leerrohrgeschwindigkeit u_0 | 0,05 m/s |
| Chargenmasse | 374 kg |
| Zeit bis zum Erreichen der Zieltemperatur abzüglich 1 °C | 23 min |
| Chargendauer | 36 min |
| Anzahl der Chargen pro Tag | 40 |

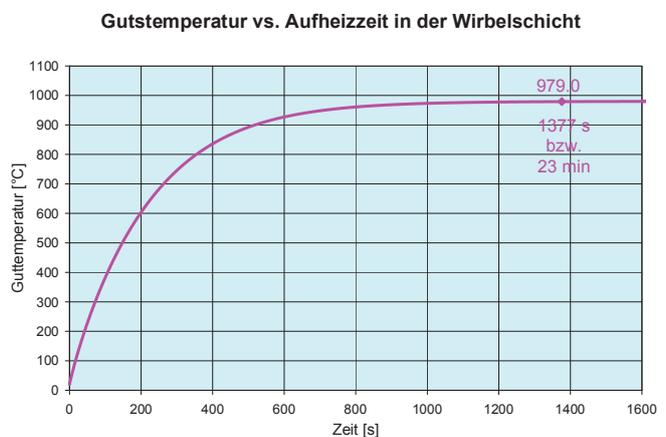


Abbildung 6-49: Betriebsparameter einer diskontinuierlichen Wirbelschichtanlage mit einer Kapazität von 5000 t/a

Die sich aus den theoretischen Betrachtungen ableitenden Geometrien erscheinen durchwegs in einem vertretbaren Maßstab, darüber hinaus erscheinen auch 40 Chargen in 24 h bewältigbar. Zur Verifizierung der Betriebsparameter und zur Bestimmung des Energiebedarfes empfehlen sich Versuche an einer Anlage vergleichbarer Größenordnung.

Für eine raschere Aufheizung des Materials ist zudem eine Überhitzung der Wirbelschichtwand vorstellbar, die ansonsten asymptotische Näherung der Guttemperatur an die Wandtemperatur ließe sich auf diesem Weg verkürzen, vor Erreichen der Zieltemperatur müsste die Wandtemperatur wieder zurückgenommen werden. Auf diese Weise lassen sich die Chargenzeiten weiter absenken und die bauliche Ausführung weiter verkleinern.

Nichtsdestotrotz müssen bei beschriebener Geometrie rund 40 Chargen am Tag abgearbeitet werden, d.h. der Vorsinterprozess wäre mit entsprechender Personalintensität verbunden. Zudem muss mit jeder Charge in den Manipulationsphasen das Wirbelschichtgefäß auf Temperatur gehalten bzw. bei erfolgter Abkühlung anschließend wieder aufgeheizt werden, dies führt unweigerlich zu erhöhten Wärmeverlusten die durch Heizleistung kompensiert werden müssen. Unter diesen beiden Aspekten erscheint ein kontinuierliches Verfahren wesentlich eleganter und ökonomischer.

6.7.4.2 Scale-up für einen kontinuierlichen Betrieb

In diesem Abschnitt erfolgt die Dimensionierung für eine kontinuierlich betriebene Wirbelschichtanlage. Im Gegensatz zu diskontinuierlich betriebenen Anlagen, bei denen sämtliche Partikel die gleiche Verweilzeit aufweisen, ist für kontinuierliche Systeme ein Verweilzeitspektrum zu berücksichtigen.

Die mittlere Verweilzeit t_v ist durch

$$t_v = \frac{m_B}{\dot{m}_F} \quad (6-14) \quad [78]$$

| | | | |
|-------------|-------|----------------------|--------|
| \dot{m}_F | | Massenzufluss | [kg/s] |
| m_B | | Bettmasse | [kg] |
| t_v | | mittlere Verweilzeit | [s] |

gegeben.

Die Verweilzeitdichte $E(t)$ ist gegeben durch

$$E(t) = \frac{1}{t_v} \cdot e^{-t/t_v} \quad (6-15) \quad [78]$$

für eine einstufige ideal durchmischte Wirbelschicht. Für eine mehrstufige Anordnung in Serie geschalteter Wirbelschichten gilt

$$E(t) = \frac{1}{(N-1)! t_v} \left(\frac{t}{t_v} \right)^{N-1} \cdot e^{-t/t_v} \quad (6-16) \quad [78]$$

| | | | |
|----------------|-------|----------------------|-----|
| t | | Zeit | [s] |
| t _v | | mittlere Verweilzeit | [s] |
| N | | Anzahl der Stufen | [1] |

Mit zunehmender Stufenzahl nimmt das Verweilzeitspektrum schlankere Formen an, eine graphische Darstellung der Verweilzeitdichtefunktionen für verschieden Stufenzahlen illustriert diesen Sachverhalt (**Abbildung 6-50**). Aus der Integration der Verweilzeitdichtefunktion ergeben sich die Verweilzeitsummenfunktionen (**Abbildung 6-51**). Aus Integration von Gleichung (6-15) ergibt sich die Verweilzeitsummenfunktion für den einstufigen Fall zu

$$\int_0^t E(t) dt = -\frac{1}{t_v} t_v \cdot e^{-t/t_v} \Big|_0^t = 1 - e^{-t/t_v} \quad (6-17)$$

Aus Gleichung (6-17) errechnet sich, dass in einem ideal durchmischten System 63 % der Teilchen kürzer im Reaktor bleiben als der mittleren Verweilzeit entspricht (vgl. **Abbildung 6-51** für $t/t_v=1$ für die einstufige Wirbelschicht) Mit zunehmender Stufenzahl nähert sich die Verteilung der idealen Kolbenströmung, d.h. alle Partikel weisen die gleiche Verweilzeit auf, an.

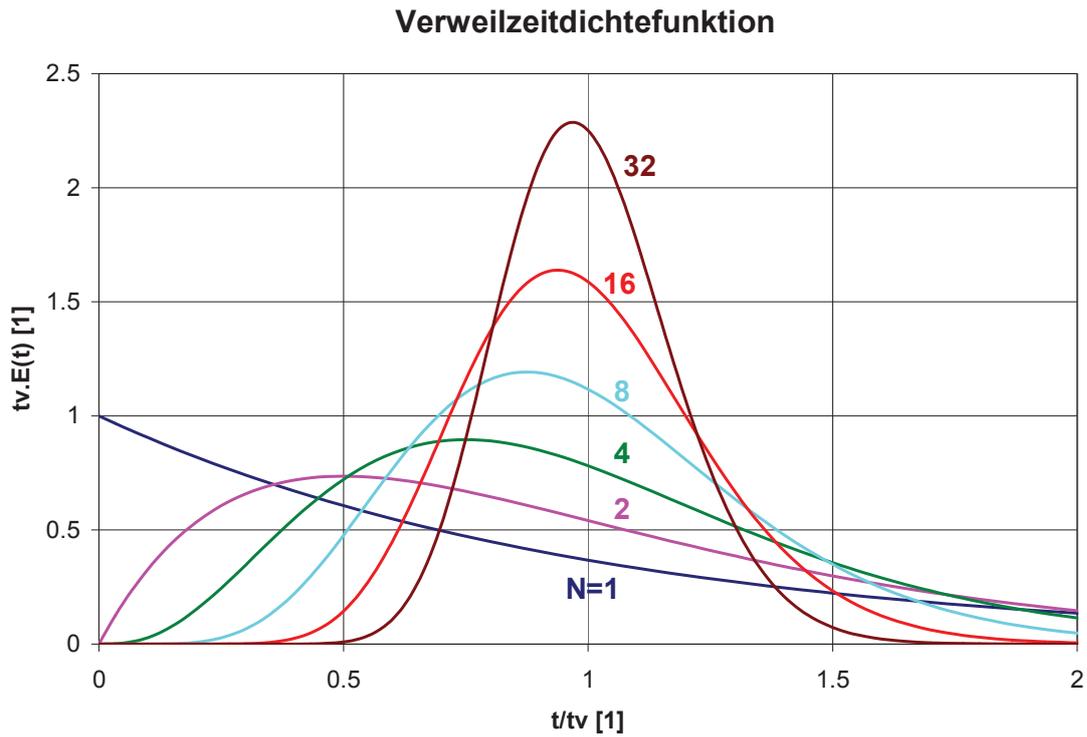


Abbildung 6-50: Verweilzeitdichtefunktion in Abhängigkeit von der Stufenzahl

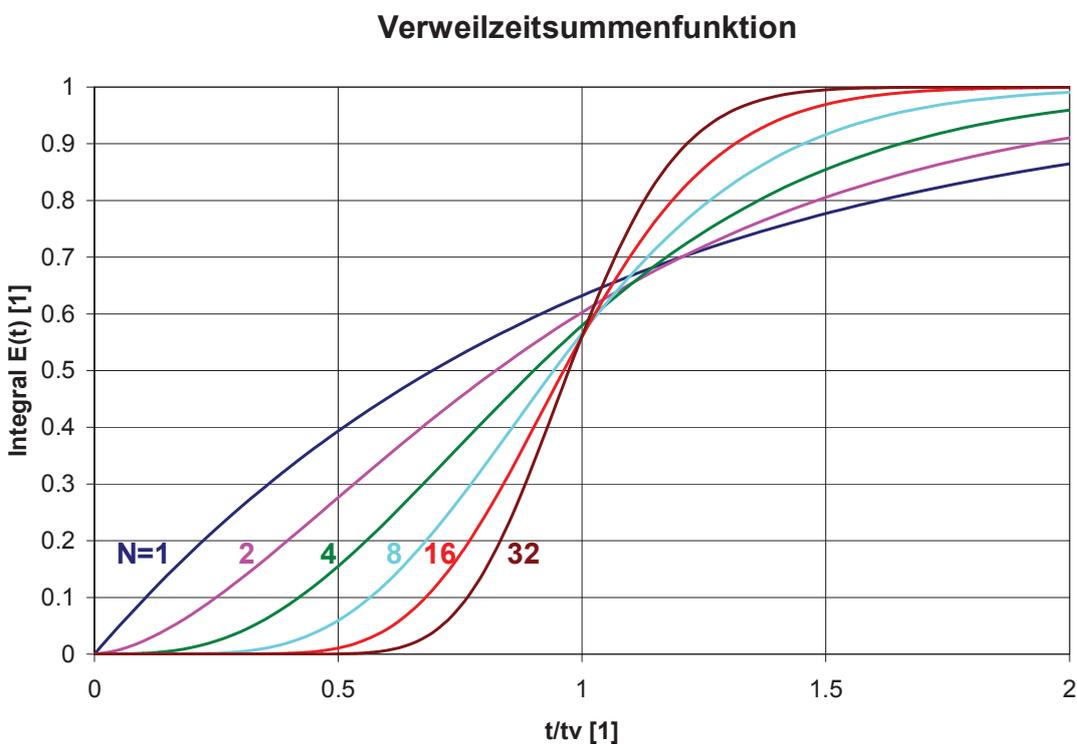


Abbildung 6-51: Verweilzeitsummenfunktion in Abhängigkeit von der Stufenzahl

Da jedoch die Realisierung von Produktionsstufen mit erheblichen Investitionskosten verbunden ist, wird im Folgenden die einstufige Wirbelschicht betrachtet.

Setzt man als Prämisse an, dass zumindest 90 % der Teilchen eine Verweilzeit von ≥ 3 min aufweisen sollen, so ergibt sich eine durchschnittliche Verweilzeit von $t_v=28,5$ min. Bei einer geforderten Stundeleistung von 625 kg/h abgeleitet aus einer Jahresproduktion von 5000 t und 8000 Betriebsstunden errechnet sich die Bettmasse nach Gleichung (6-14) zu 296 kg.

Zur Abschätzung der notwendigen Wandtemperatur muss eine Energiebilanz aufgestellt werden.

$$\dot{Q}_{\text{Granulat}} = \dot{Q}_{\text{Gas}} + \dot{Q}_{\text{WP}} + \dot{Q}_{\text{STR}} + \dot{Q}_{\text{R}} \quad (6-18)$$

Der Wärmebedarf für das Aufheizen des Granulates muss durch die übertragene Wärme des Gases \dot{Q}_{Gas} , durch die Wand auf die Partikel übertragene Wärme \dot{Q}_{WP} , durch die Wärmestrahlung \dot{Q}_{STR} und durch die Reaktionswärme \dot{Q}_{R} aufgebracht werden.

Für das eingebrachte Granulat ergibt sich ein Wärmebedarf zum Aufheizen auf 980 °C von

$$\dot{Q}_{\text{Granulat}} = \dot{m}_F \cdot (c_{pF,\text{aus}} T_{\text{aus}} - c_{pF,\text{ein}} T_{\text{ein}}) = 149 \text{ kW}. \quad (6-19)$$

| | | |
|-----------------------------|---|------------|
| $\dot{Q}_{\text{Granulat}}$ | notwendiger Wärmestrom zum Aufheizen des Granulates | [W] |
| $c_{p,F}$ | spez. Wärmekapazität des Feststoffes | [J/(kg.K)] |
| T_{EIN} | Eintrittstemperatur in die Wirbelschicht | [K] |
| T_{AUS} | Austrittstemperatur aus der Wirbelschicht | [K] |
| \dot{m}_F | Massenstrom Feststoff, Zulauf | [kg/s] |

Diese Leistung muss primär über die beheizte Wand und durch das Fluidisierungsgas erbracht werden. Die durch das Gas übertragene Wärmeleistung entspricht

$$\dot{Q}_{\text{Gas}} = \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot (c_{pG,\text{ein}} T_{\text{ein}} - c_{pG,\text{aus}} T_{\text{aus}}) \quad (6-20)$$

| | | |
|------------------------------|---|------------|
| \dot{Q}_{GAS} | Wärmestrom des Gases | [W] |
| $c_{p,G}$ | spez. Wärmekapazität des Gases | [J/(kg.K)] |
| T_{EIN} | Eintrittstemperatur in die Wirbelschicht | [K] |
| T_{AUS} | Austrittstemperatur aus der Wirbelschicht | [K] |
| \dot{m}_{GAS} | Massenstrom Gas | [kg/s] |

Für den Wärmestrom von der Wand auf die Partikel \dot{Q}_{WP} wurden die Berechnungsansätze aus **Abschnitt 5.5** übernommen, ebenso für den Strahlungsterm \dot{Q}_{STR} .

$$\dot{Q}_{WP} = \alpha \cdot A_{Wand} \cdot \Delta T \quad (6-21)$$

| | | |
|------------------|---|-------------------------|
| α | Wärmeübergangskoeffizient | [W/(m ² ·K)] |
| A_{Wand} | Oberfläche des Zylinders | [m ²] |
| ΔT | Temperaturdifferenz zwischen Wand und Gut | [K] |

und

$$\dot{Q}_{STR} = \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot \sigma \cdot (T_{Wand}^4 - T_{Gut}^4) \cdot A_{Wand} \quad (6-22)$$

| | | |
|-----------------------|--|-------------------|
| $\dot{Q}_{WP,STR}$ | Wärmestrom von Wand auf Partikel bzw. durch Strahlung | [W] |
| σ | Stefan-Boltzmannkonstante, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ [W/(m ² ·K ⁴)] | |
| ε_1 | Emissionskoeffizient der Reaktorinnenwand, mit $\varepsilon_1 = 0,6$ angenommen | [1] |
| ε_2 | Emissionskoeffizient der Partikel, mit $\varepsilon_2 = 0,9$ angenommen | [1] |
| A_{Wand} | Oberfläche des Zylinders | [m ²] |
| T_{Wand} | Wandtemperatur auf der Reaktorinnenseite | [K] |
| T_{Gut} | Temperatur des Gutes | [K] |

Im Zuge der Untersuchungen mit dem DSC-Gerät (**Abschnitt 4.3**) konnten überwiegend exotherme Reaktionen auf dem Weg zur Spinellbildung attestiert werden. Diese werden quantitativ im Wesentlichen durch das Ausbrennen des Bindemittels im Sprühgranulat getragen. Abgeleitet aus einer Reaktionsenthalpie von 100 kJ/kg und dem Massenstrom ergibt sich eine Reaktionswärme von 17,4 kW.

Die Wärmeübertragung von der beheizten Wand auf die Wirbelschicht, sowie die einsetzbare Gasmenge ist wiederum von der Geometrie der Wirbelschicht abhängig. Die Begrenzung der Höhe zur Vermeidung einer stoßenden Wirbelschicht erfolgt wiederum über die Slugginghöhe z_s nach Gleichung (6-13). Für unterschiedliche Geometrien errechnen sich demnach die notwendigen Wandtemperaturen, um eine konstantes Temperaturniveau in der Wirbelschicht zu gewährleisten.

Parameter kontinuierliche Wirbelschicht

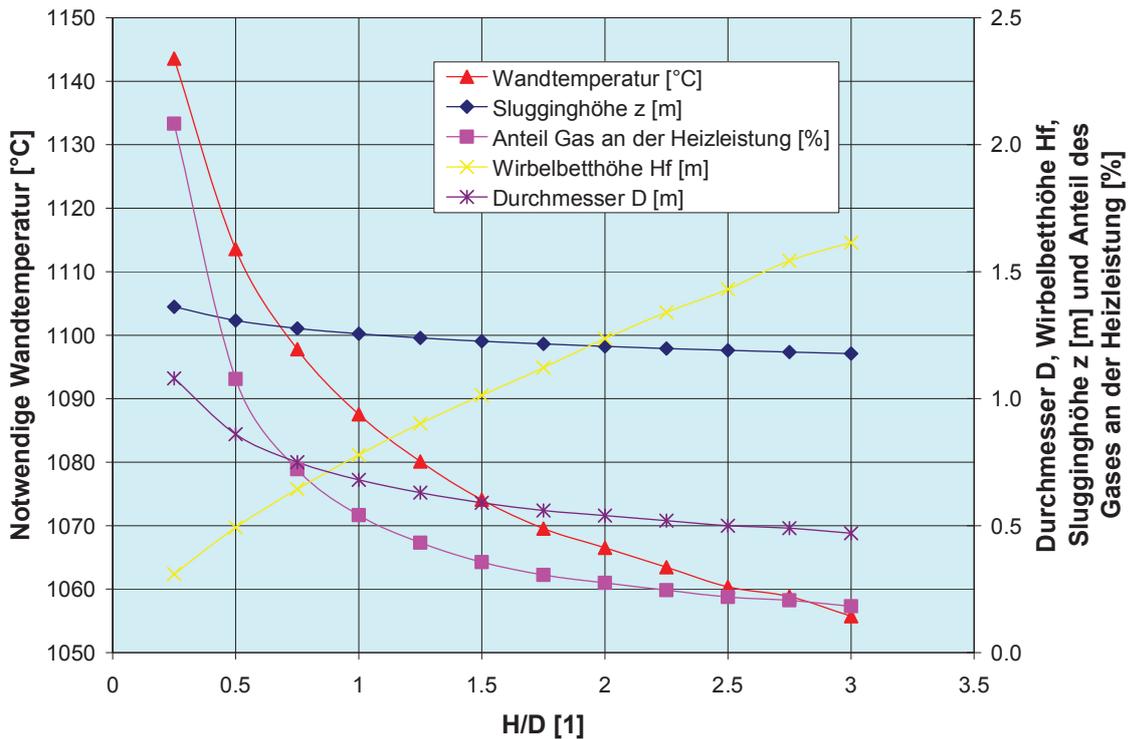


Abbildung 6-52: Parameter der kontinuierlichen Wirbelschicht für einen Durchsatz von 625 kg/h

Je schlanker die bauliche Ausführung gewählt wird, desto geringer kann die Wandtemperatur gewählt werden, da die Wärmeübertragung durch den Wärmeübergang von der Wand auf das Wirbelbett und somit von der zur Verfügung stehenden Wandfläche dominiert wird. Der ohnehin schon bescheidene Anteil des Fluidisierungsgases an der Heizleistung nimmt mit Zunahme des Verhältnisses H/D auf ein nahezu vernachlässigbares Niveau ab.

Eine stoßende Wirbelschicht ist ab einem Verhältnis H/D von 1,8 zu erwarten. Für eine praktische Auslegung empfiehlt sich daher ein Verhältnis H/D=1,5. Daraus leiten sich folgende Betriebsparameter (Tabelle 6-36) ab.

| | |
|---|----------|
| H/D | 1,5 |
| Wirbelschichtdurchmesser D | 0,59 m |
| Festbetthöhe H | 0,90 m |
| Wirbelbetthöhe H _f | 1,03 m |
| Leerrohrgeschwindigkeit u ₀ | 0,05 m/s |
| Wirbelbettmasse | 296 kg |
| Notwendige Wandtemperatur bzw. Gaseintrittstemperatur | 1074 °C |
| Leistung | 625 kg/h |

Tabelle 6-36: Betriebsparameter kontinuierliche Wirbelschichtanlage

Energiebilanz einer Großanlage

Zur Abschätzung des Energiebedarfes werden eine elektrische Beheizung der Wand und eine elektrische Aufheizung des Fluidisierungsgases angenommen. Daneben ist natürlich ein Druckverlust des Fluidisierungsgases auf dem Weg durch das Wirbelbett zu überwinden. Dieser errechnet sich nach Gleichung (6-6) zu 10634 Pa. Der Druckverlust für den Gasverteilungsboden sollte nach [78] zwischen 20 und 40 % des Bettverlustes betragen und wird mit 40 %, d.h. mit 4253 Pa in Rechnung gestellt. Berücksichtigt man ferner Druckverluste in Rohrleitungen und einer Filtereinheit mit einem angenommenen Wert von 5000 Pa so ist vom Gebläse der Fluidisierungsluft ein Gesamtdruckverlust von 19887 Pa zu überwinden. Die notwendige Gebläseleistung errechnet sich nach Gleichung (6-23) zu 58 W. Berücksichtigt man noch einen Gebläsewirkungsgrad von 50 % führt dies zu einer Leistung von 116 W.

$$P_{\text{Gebläse}} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot p_1 \dot{V}_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1 \right] \quad (6-23) \quad [78]$$

| | | |
|----------------------|------------------------------------|---------------------|
| $P_{\text{Gebläse}}$ | Gebläseleistung | [W] |
| p_1 | Eingangsdruck | [Pa] |
| p_2 | Ausgangsdruck | [Pa] |
| \dot{V}_1 | Volumsstrom bei p_1 | [m ³ /s] |
| κ | Isentropenkoeffizient=1,4 für Luft | [1] |

Nimmt man für die Wärmebilanz 15 % der Heizleistung als Verlustleistung durch Wärmeverluste aus den Heizelementen in die Umgebung an, lässt sich eine Abschätzung des notwendigen Bedarfes an elektrischer Energie treffen. Der spezifische Energiebedarf beträgt dann 0,25 kWh/kg Vorsinter für die Vorsintereinheit.

Da das Vorsintermaterial noch auskühlen muss, sind im Sinne einer kontinuierlichen Prozessführung zwei Varianten denkbar. Einerseits könnte die Abkühlung analog dem Drehrohrprozess in einer unbeheizten Trommel erfolgen, bzw. könnte der Kühlprozess wiederum in einer Wirbelschicht erfolgen. In [90] wurde gezeigt, dass der Ferritbildungsgrad bei einer Abkühlung auf 730 °C in der Wirbelschicht ohne eingeschalteter Fluidisierung binnen 5 min auf ein Niveau von <10 % analog zu den Produkten aus Drehrohröfen sinkt. Unter Beibehaltung der Fluidisierungsluft wird der Spinellzerfall weiter forciert.

Unter der Annahme dass eine Abkühlung auf 730 °C erfolgen soll, wird eine Wirbelschichtanlage analog zur bereits beschriebenen kontinuierlichen Anlage als Kühlanlage ausgelegt. 90 % der Teilchen sollten sich länger als 5 min im Wirbelbett aufhalten, durch diese Forderung wird die Festbettmasse gegenüber der Vorsinterwirbelschicht erhöht. Die für die Kühlwirbelschicht berechneten Parameter sind in **Tabelle 6-37** zusammengefasst.

| | |
|----------------------------------|----------|
| H/D | 1,5 |
| Wirbelschichtdurchmesser D | 0,70 m |
| Festbetthöhe H | 1,07 m |
| Wirbelbetthöhe H_f | 1,22 m |
| Leerrohrgeschwindigkeit u_0 | 0,06 m/s |
| Wirbelbettmasse | 494 kg |
| Notwendige Wandtemperatur | 709 °C |
| Gaseintrittstemperatur | 20 °C |
| Leistung | 625 kg/h |
| Abzuführende Wärme, Kühlleistung | 32,3 kW |

Tabelle 6-37: Betriebsparameter kontinuierliche Wirbelschichtanlage, Produktkühler

Die Kühlung findet einerseits durch die mit Raumtemperatur eintretende Luft und durch eine gegenüber dem Wirbelbett leicht unterkühlte Wand statt. Für die Einstellung einer Temperaturdifferenz von 21 °C genügt eine dünn ausgeführte Isolierung der Wirbelschicht, z.B. mit keramischer Wolle von knapp 9 mm. Die rechnerische Auslegung ist in **Anhang D, Abschnitt D-1** dargestellt. Auf diese Weise reicht die Wärmeabfuhr durch die natürliche Konvektion und die Wärmeabstrahlung aus, um die Kühlleistung von rund 32 kW zu erzielen. Auf eine Mantelkühlung mit Wasser etc. kann verzichtet werden.

Als zusätzlicher Aufwand wird eine Gebläseleistung von 271 W verbucht. Die Energiebilanz für einen Verbund zweier Wirbelschichtanlagen wird in nachstehender **Abbildung 6-53** illustriert. Als Bezugstemperatur für die Stoffströme wurde 0 °C gewählt. Da die Drücke unmittelbar über den Wirbelschichtböden höher sind als der Umgebungsdruck bzw. der Druck oberhalb der Vorsinterwirbelschicht, sind Rückströmungen z.B. durch gasdichte Zellradschleusen zu vermeiden.

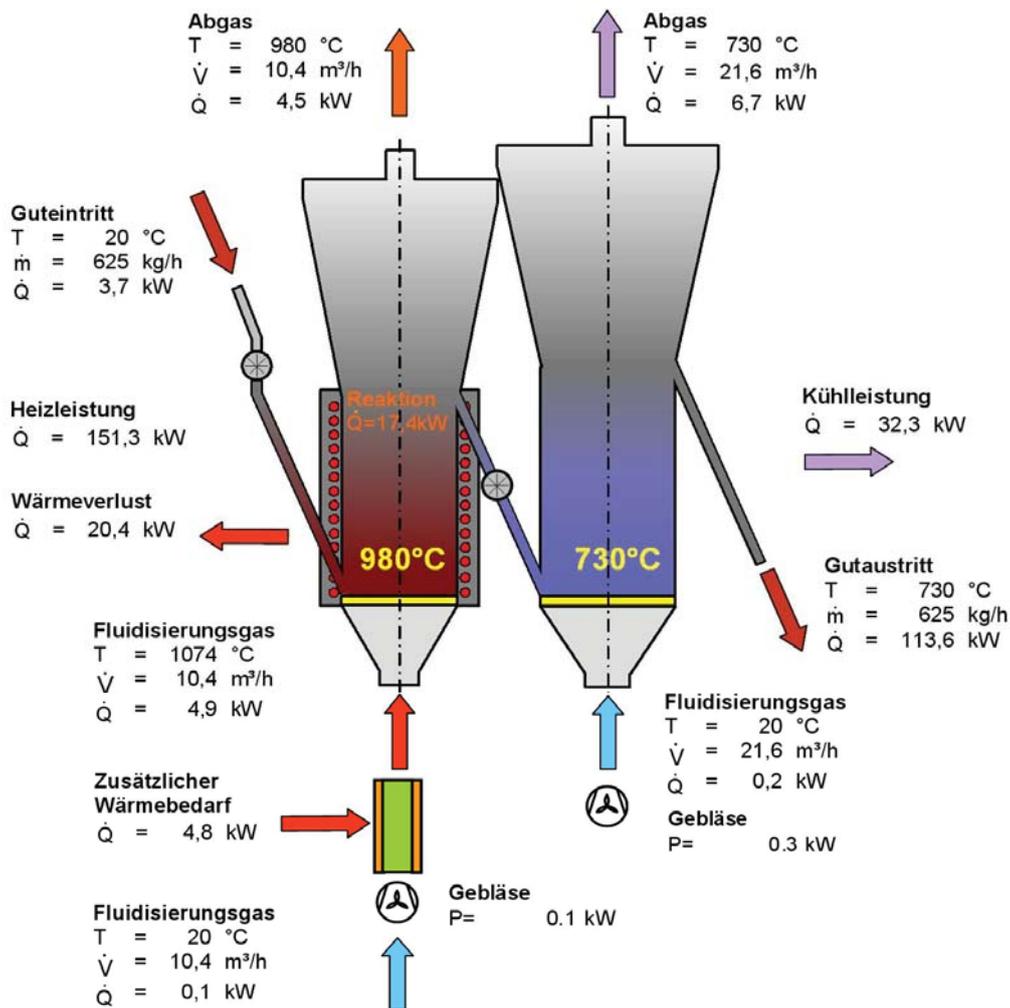


Abbildung 6-53: Darstellung der Wärmeströme einer Verbundwirbelschichtanlage für den Vorsinterprozess (980 °C) und einer Wirbelschichtkühlung (730 °C), die Gasvolumenströme sind auf eine Temperatur von 0 °C und einen Druck von 1 bar bezogen

Unter Berücksichtigung der Leistung für das Fördern der Fluidisierungsluft errechnet sich für das dargestellte Anlagenkonzept ein notwendige Leistung $156,5\text{ kW}$ bzw. ein spezifischer Energiebedarf von $0,250\text{ kWh/kg}$ eingesetztes Ferritgranulat.

In obiger Darstellung ist ein kleines Potenzial zur Optimierung des Energiebedarfes noch nicht ausgeschöpft. Ein Teilstrom des Abgases aus der Kühlwirbelschicht könnte als bereits vorgewärmte Fluidisierungsluft für das Vorsinteraggregat verwendet werden. Der elektrische Leistungsbedarf sinkt dann um $2,3\%$ auf $152,9\text{ kW}$ bzw. der spezifische Energiebedarf auf $0,245\text{ kWh/kg}$ Aufgabegranulat. Die zugehörige Energiebilanz eines derartigen Verbundsystems zeigt **Abbildung 6-54**.

Aus beiden Darstellungen wird noch einmal eindrucksvoll ersichtlich, dass der Energieinhalt und somit die übertragbare Wärme der Fluidisierungsluft im Vergleich zu den Wärmeströmen die über die Wirbelschichtwände transportiert werden, nur eine untergeordnete Rolle spielen. Ursache dafür sind die für Sprühgranulate aufgrund Ihrer Feinheit niedrigen Fluidisierungsgeschwindigkeiten, die dann zu einem bescheidenen Gasbedarf für die Ausbildung der Wirbelschicht führen.

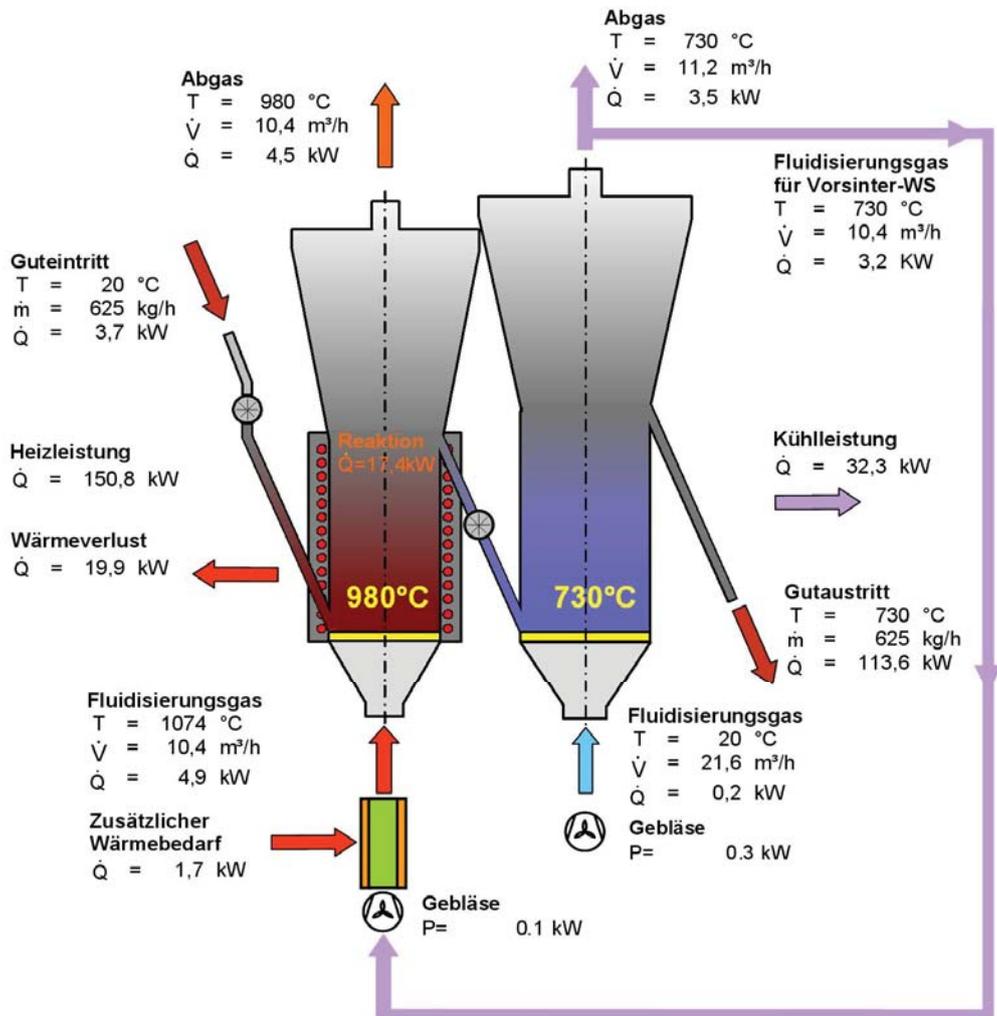


Abbildung 6-54: Darstellung der Wärmeströme einer Verbundwirbelschichtenanlage für den Vorsinterprozess und einer Wirbelschichtkühlung unter Nutzung des Abgasstroms des Kühlers, die Gasvolumenströme sind auf eine Temperatur von 0 °C und einen Druck von 1 bar bezogen

6.8 Vergleichende Untersuchungen zu den Vorsintermaterialien

In diesem Abschnitt werden die Produkte aus den unterschiedlichen Vorsinterrouten einander gegenüber gestellt. Der optischen Betrachtung folgt ein Vergleich der Produkte hinsichtlich ihrer Oberflächenstruktur mit Hilfe von Aufnahmen mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FEREM) die den spezifischen Oberflächen gegenübergestellt werden. Eine Bewertung der Homogenität der Vorsinterprodukte hinsichtlich ihrer Hauptbestandteile lässt sich mit energiedispersiven Konzentrationsmessungen gekoppelt am Elektronenmikroskop verwirklichen. Es folgt ein Vergleich der magnetischen Parameter, der Sättigungspolarisation J_s und dem daraus abgeleiteten Ferritbildungsgrad x . Das Gesamtbild wird durch Röntgendiffraktogramme und eine chemische Analyse abgerundet. Für den optischen Vergleich sind zunächst die Vorsinterprodukte aus den unterschiedlichen Vorsinterprozessen abgebildet (**Abbildung 6-55**).

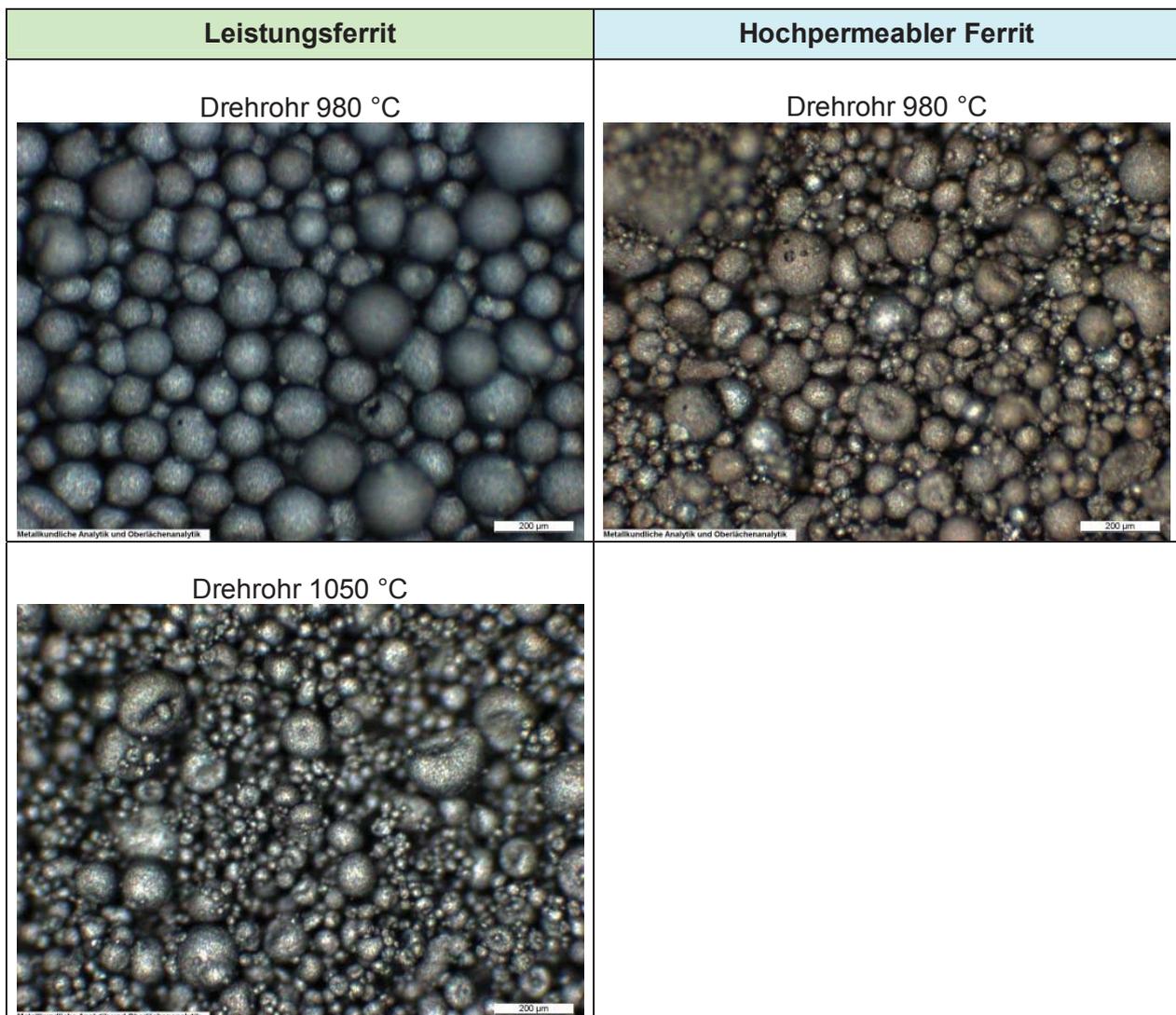


Abbildung 6-55, Teil 1: Vorsinterprodukte aus unterschiedlichen Vorsinterprozessen

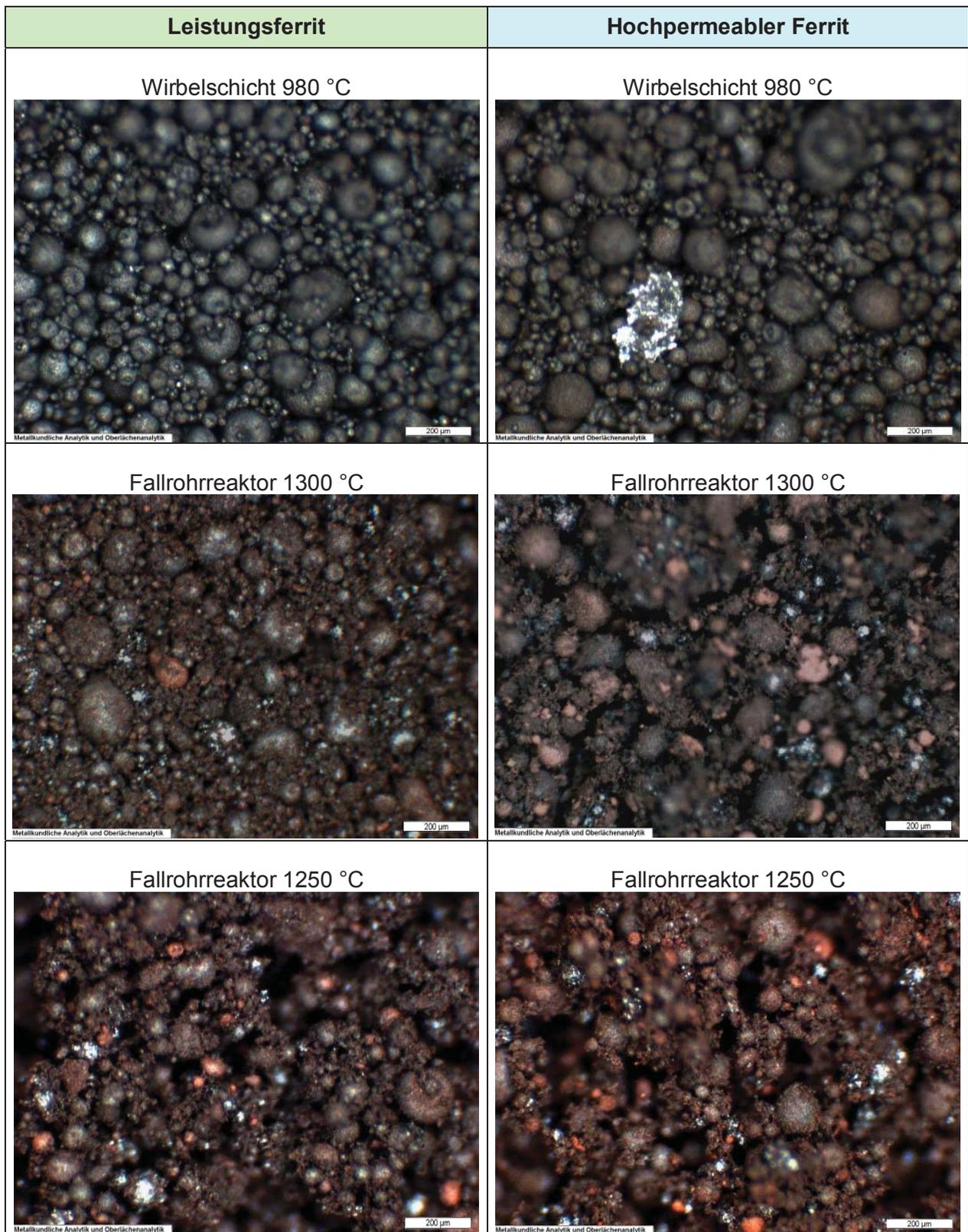


Abbildung 6-55, Teil 2: Vorsinterprodukte aus unterschiedlichen Vorsinterprozessen

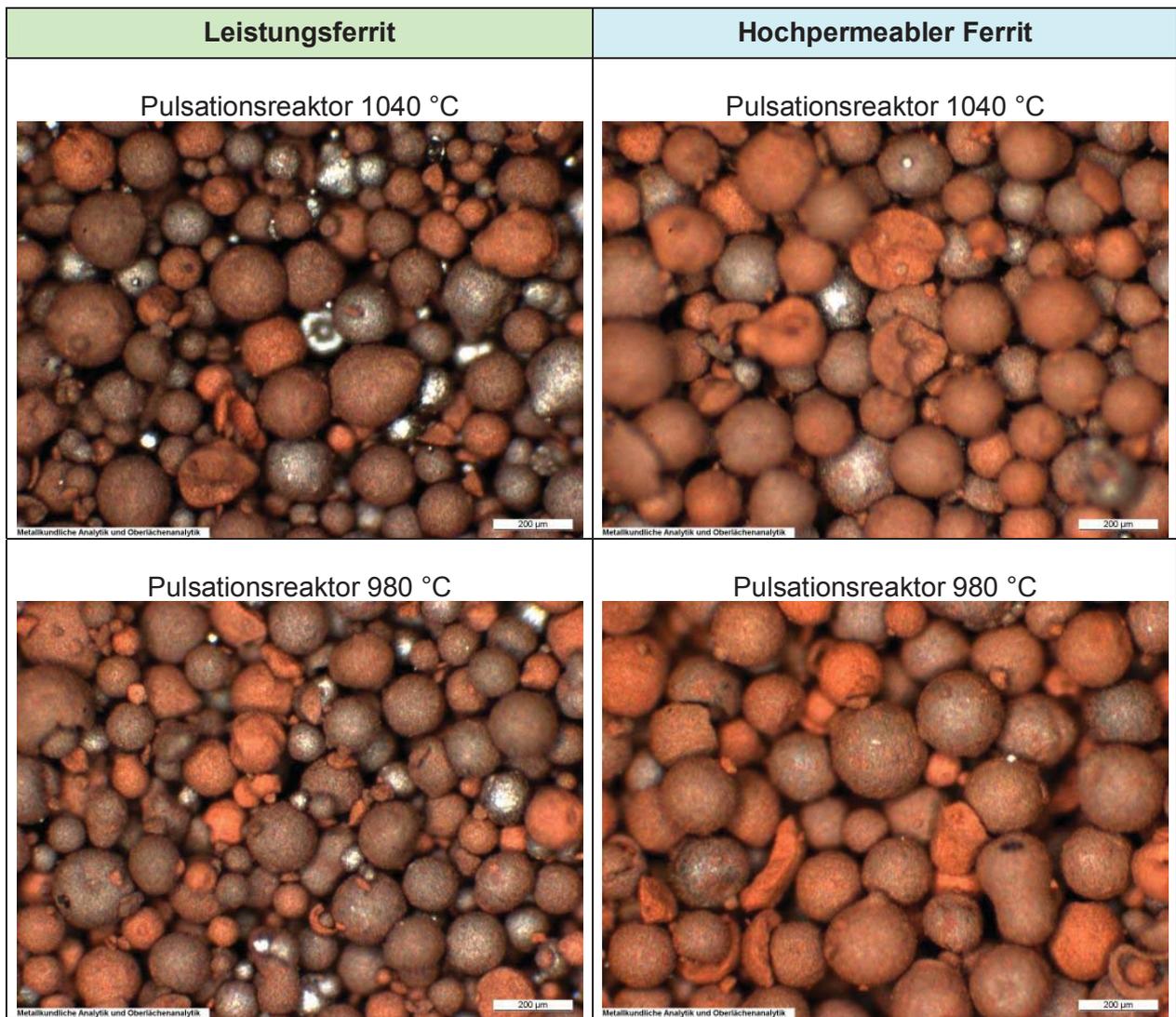


Abbildung 6-55, Teil 3: Vorsinterprodukte aus unterschiedlichen Vorsinterprozessen

Das Drehrohrmaterial vorgesintert bei 980 °C weist einen homogenen matten anthrazitfarbenen Farbton auf, wobei der hochpermeable Ferrit zusätzlich einen bräunlichen Farbeinschlag aufweist. Mit der Erhöhung der Vorsintertemperatur auf 1050 °C beim Leistungsferritmaterial geht auch eine Zunahme des Reflexionsvermögens einher.

Analog zu den Drehrohrmaterialien geben die Wirbelschichtmaterialien hinsichtlich ihrer Farbtonung ein ähnliches Bild ab. Bei der abgebildeten Probe des hochpermeablen Materials ist auch ein Zunderpartikel ersichtlich.

Die Fallrohrmaterialien weisen eine gewisse Inhomogenität auf, wobei diese bei der geringeren Temperaturstufe von 1250 °C ausgeprägter ist. Neben anthrazitfarbenen Partikeln liegen auch glitzernde Partikel vor, die auf eine längere thermische Einwirkung schließen lassen bzw. Partikel in Brauntönen, die auf eine unzureichende Umsetzung schließen lassen.

Zusätzlich kommt hier zum Tragen, dass diese Materialien, wie in der Folge bei den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen noch beschrieben wird, den geringsten Spinellanteil aufweisen und durch forcierten Spinellerfall entstandenes Eisenoxid zur Brauntönung beigetragen haben könnte. In diesem Zusammenhang steht auch die Vielzahl der zerfallenen Granulatpartikel in Einzelfragmente, die an den verbliebenen Strukturen an deren Oberfläche anhaften.

Die Produkte aus dem Pulsationsreaktor liegen infolge ihrer Inhomogenität als bunte Mischungen vor. Diese bestehen aus nicht reagiertem Sprühgranulat, partiell umgesetzten Partikeln in Brauntönen und in geringem Ausmaß aus Partikeln, die offensichtlich eine hohe thermische Beanspruchung widerfahren haben. Das Ausmaß der thermischen Beanspruchung korreliert mit der spezifischen Oberfläche der Vorsinterprodukte (**Abbildung 6-56**).

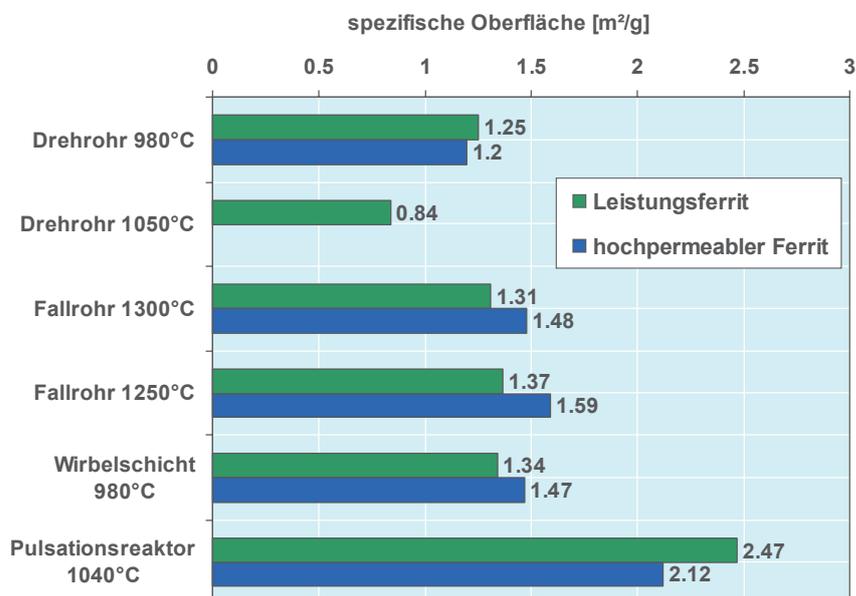


Abbildung 6-56: Spezifische Oberfläche der verschiedenen Vorsinterprodukte

Die spezifische Oberfläche weist je nach Herstellungsweg quantitative Unterschiede auf, die geringste Oberfläche ist bei den Drehrohrprodukten gegeben, ausgehend von etwa 5 m²/g sinkt durch den Vorsinterprozess diese auf ein Größenordnung von 1,2 m²/g bei einer Temperatur von 980 °C ab. Bei der für den Benchmark-Leistungsferrit erhöhten Temperatur von 1050 °C liegt die Oberfläche bei 0,8 m²/g. Das Drehrohr weist die längste Verweilzeit aller Prozessrouten auf. Bei den Fallrohrprodukten liegt die spezifische Oberfläche bei 1250 °C höher als bei 1300 °C. Die Wirbelschichtprodukte liegen auf ähnlichem Niveau wie die Fallrohrprodukte. Eine wesentlich größere Oberfläche mit über 2 m²/g weisen die Produkte des Pulsationsreaktors (Zieltemperatur 1040 °C) durch die offensichtlich geringste thermische Belastung auf.

Für eine nähere Betrachtung der Oberflächenstruktur wurde ein Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FEREM) Typ Zeiss Supra 35 der voestalpine Stahl GmbH herangezogen, die Untersuchungen wurden an Proben der Leistungsferritaufbereitung durchgeführt und in zwei Vergrößerungsstufen dargestellt (**Abbildung 6-57**).

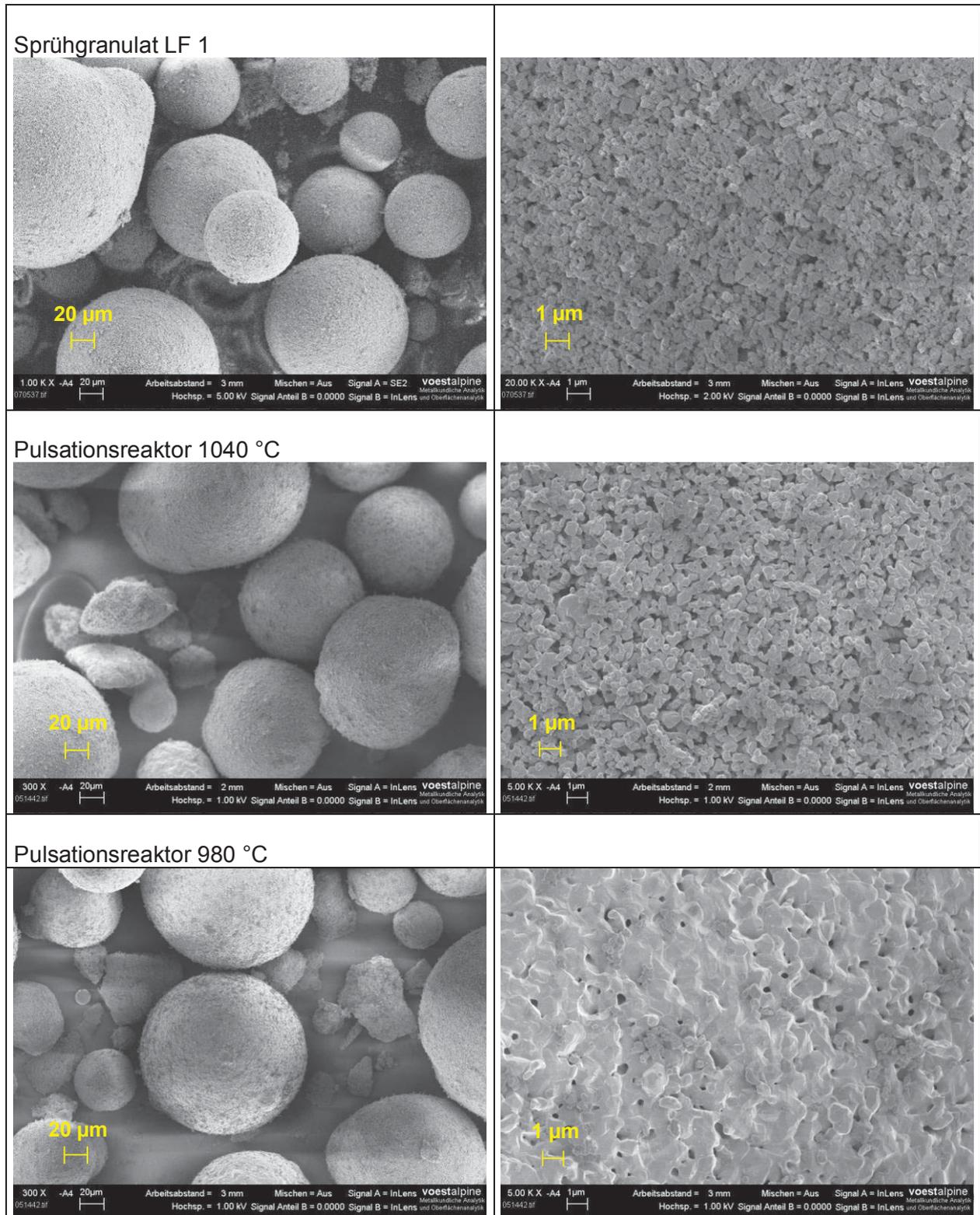


Abbildung 6-57: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 1 und Vorsinterprodukten aus dem Pulsationsreaktor

Abbildung 6-57 zeigt das Sprühgranulat LF 1 aus dem Sprühturm unter Verwendung des Druckdüsensystems der Fa. Dorst und Aufnahmen von am Pulsationsreaktor bei 980 bzw. 1040 °C Zieltemperatur hergestellten Produkten. Die Granulate weisen, wie die lichtmikroskopischen Aufnahmen (**Abbildung 6-55**) ebenfalls belegen, kompakte kugelförmige Formen auf. Die Oberfläche des Sprühgranulates zeigt sich dicht und gleichmäßig und nahezu unverändert für die Temperatur von 1040 °C. Bei den Aufnahmen an den Proben generiert bei 980 °C scheint bei den für die Betrachtungen ausgewählten Granulaten eine zusätzliche Belegung der Oberfläche zu existieren. Einen Hinweis auf die Konsistenz der Oberfläche gibt in der Folge noch die am Rasterelektronenmikroskop durchführbare energiedispersive Analytik von eingebetteten Granulaten.

Proben die aus der Charge LF 2 vom Sprühturm des HITK stammen, zeigen eine andere Grundstruktur (**Abbildung 6-58**). Die kugelförmigen Gebilde sind nach innen eingezogen und nehmen eine Struktur vergleichbar mit einem Apfel an. Die Vorsintermaterialien aus dem Drehrohr und der Wirbelschicht sehen einander ähnlich. Bei den Produkten des Fallrohrreaktors ist wie schon bei den lichtmikroskopischen Aufnahmen (**Abbildung 6-55**) ein teilweiser Zerfall der Granulatkörper zu attestieren. Neben erhaltenen Granulatkörpern existiert eine Vielzahl an Bruchstücken. Die höhere spezifische Oberfläche von Fallrohrprodukten gegenüber den Drehrohrprodukten erklärt sich durch eine etwas feinere Primärstruktur der Partikel, welche die Granulatoberflächen aufbauen. Die feinste Grundstruktur zeigt sich natürlich beim Sprühgranulat.

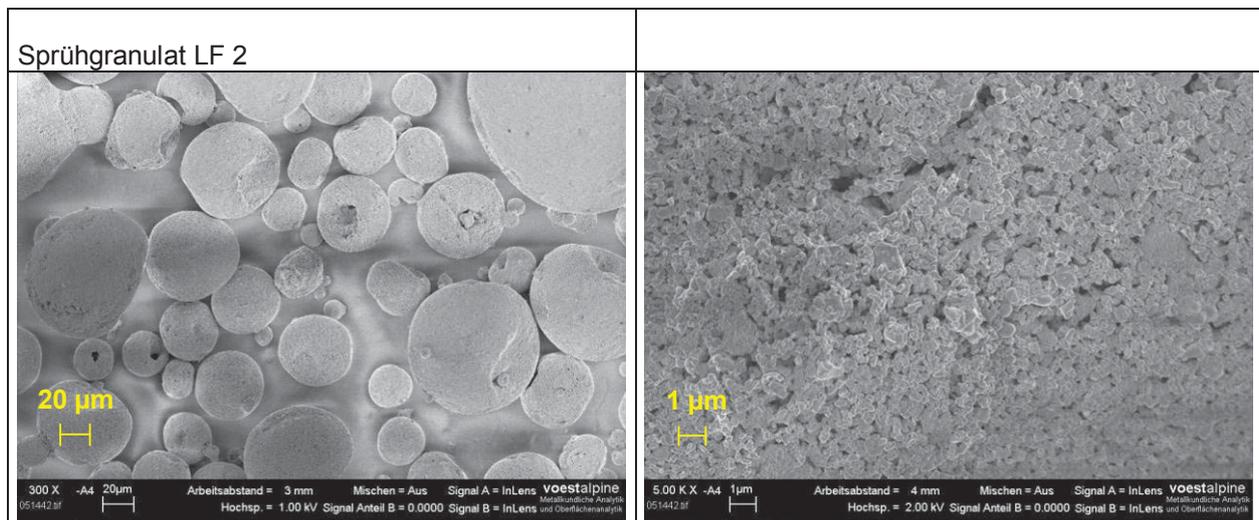


Abbildung 6-58, Teil 1: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 2 und Vorsinterprodukten

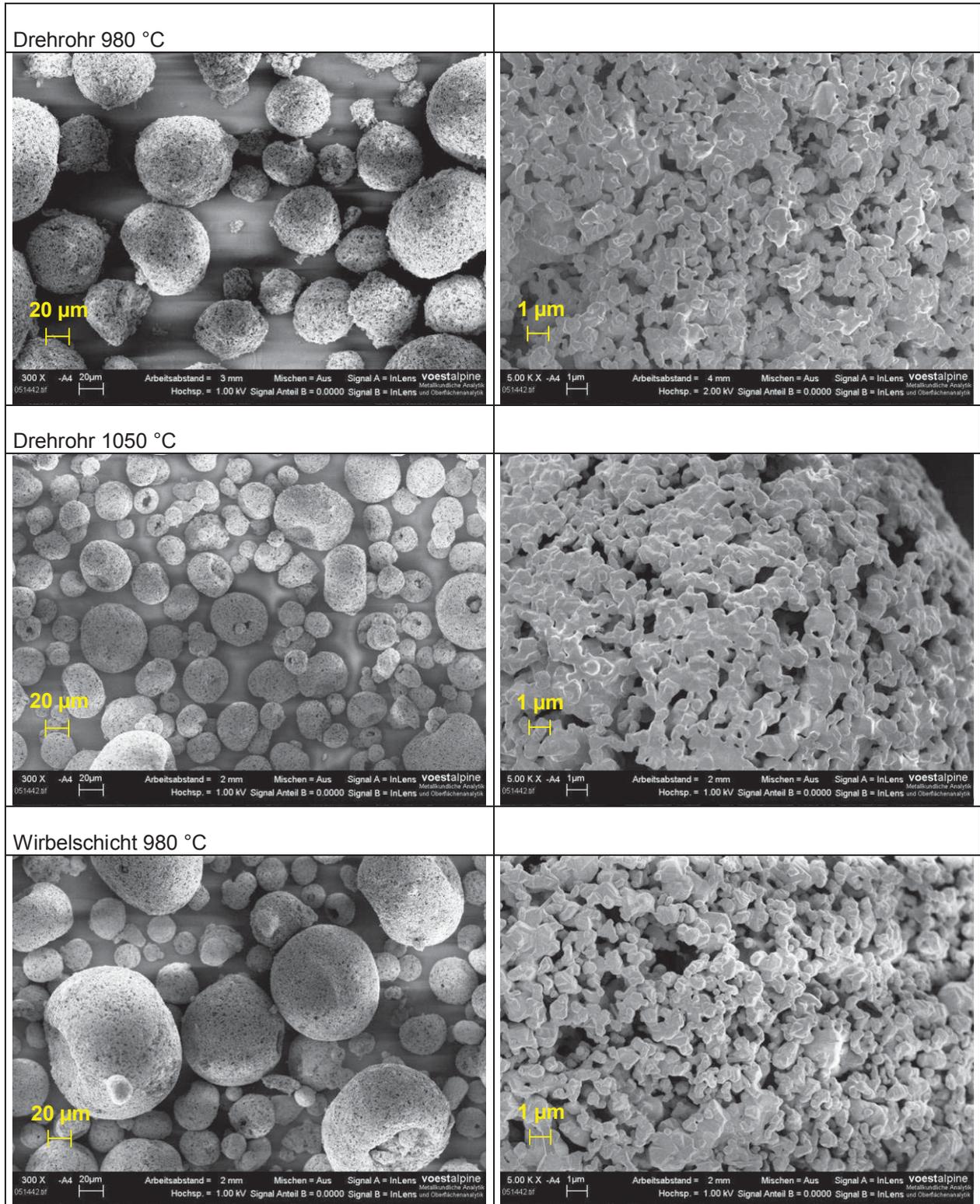


Abbildung 6-58, Teil 2: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 2 und Vorsinterprodukten

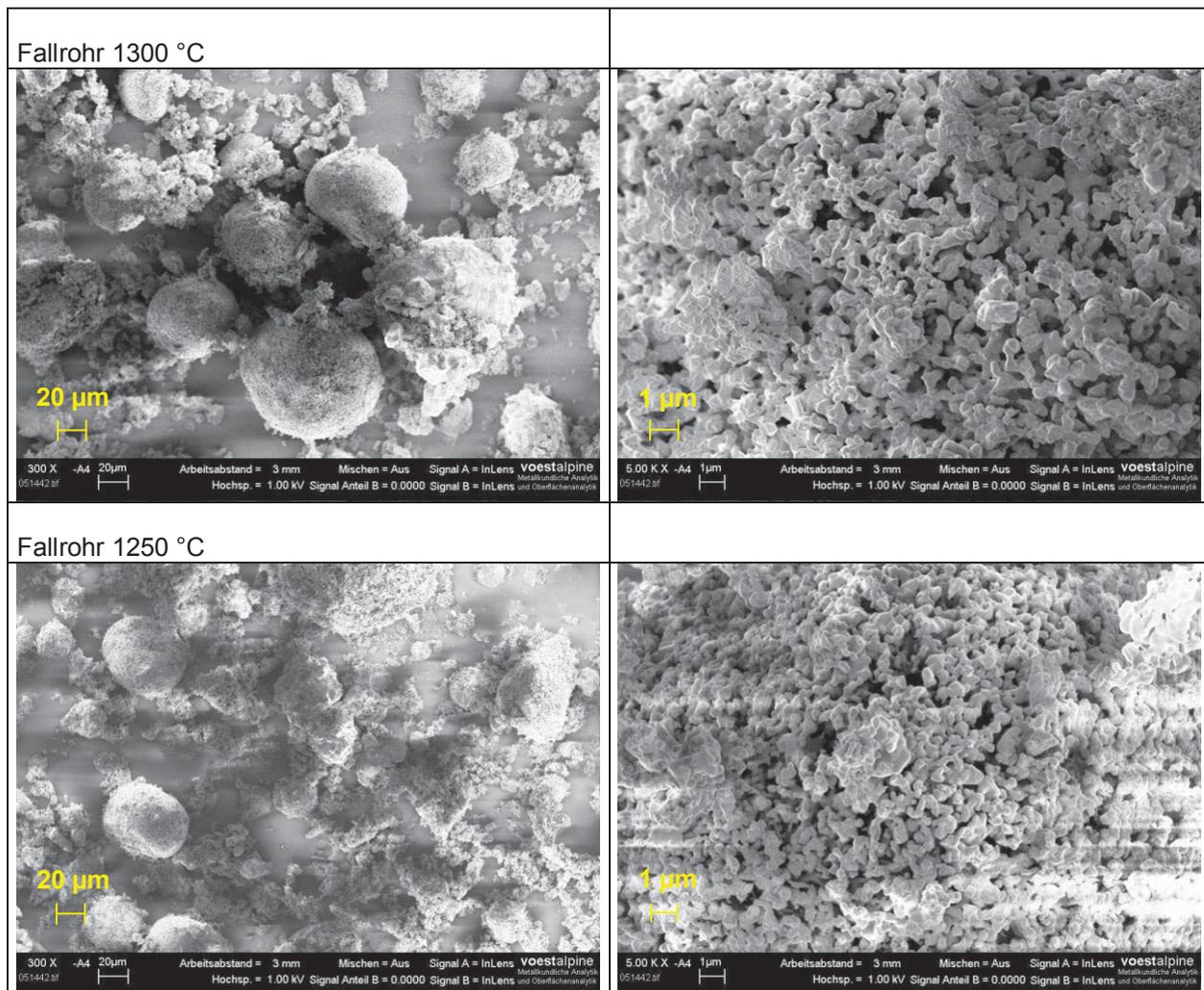


Abbildung 6-58, Teil 3: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 2 und Vorsinterprodukten

Für eine Einschätzung der Produkthomogenität wurden Proben in Kunststoff eingebettet und Schliffe angefertigt. Mit Hilfe der beim Feldemissionsrastermikroskop integrierten energiedispersiven Analyseneinheit lassen sich die Konzentrationsverteilungen für die Hauptelemente bestimmen. Im Vordergrund steht dabei nicht die quantitative Bestimmung der Konzentrationsniveaus sondern vielmehr eine vergleichende Darstellung und das Aufspüren von Inhomogenitäten.

Abbildung 6-59 zeigt zunächst für das Sprühgranulat LF 1 und daraus hergestellten Produkten die Schliffbildaufnahmen mit dem Rastermikroskop. Für eine Bewertung der Homogenität ist die Verteilung des Hauptelements Eisen innerhalb der Granulate illustriert, abrupte Farbübergänge weisen auf Inhomogenitäten hin. Bei der Probe aus dem Pulsationsreaktor (1040 °C) sind ergänzend die Konzentrationsverteilungen für Zink und Mangan angeführt. Wie schon anhand der Aufnahmen in **Abbildung 6-55** und **Abbildung 6-57** festgestellt, zeichnen sich manche Granulatkörper aus dem Pulsationsreaktor durch eine zusätzliche Belegung der Oberfläche auf. Ein derartiger Granulatkörper befindet sich offensichtlich innerhalb des betrachteten Abschnitts.

Die Betrachtung mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt bereits einen Saum um den betreffenden Granulatkörper. Die Verteilung der Zinkkonzentration zeigt eine erhöhte Zinkkonzentration an der Oberfläche des Granulatkörpers. Diese Beobachtung gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass das im Vergleich zu Mangan und Eisen leichter flüchtige Zink im Vorsinterprozess teilweise ausgetrieben wird. Der bei den Vorsinterversuchen mit dem Pulsationsreaktor abgeschiedene Staub (vgl. **Abschnitt 6.5.4**) weist gegenüber den Grundmischungen eine stark erhöhte Zinkkonzentration auf, zudem erfolgte mit steigender Versuchstemperatur eine Abnahme der Zinkkonzentration in den Produkten.

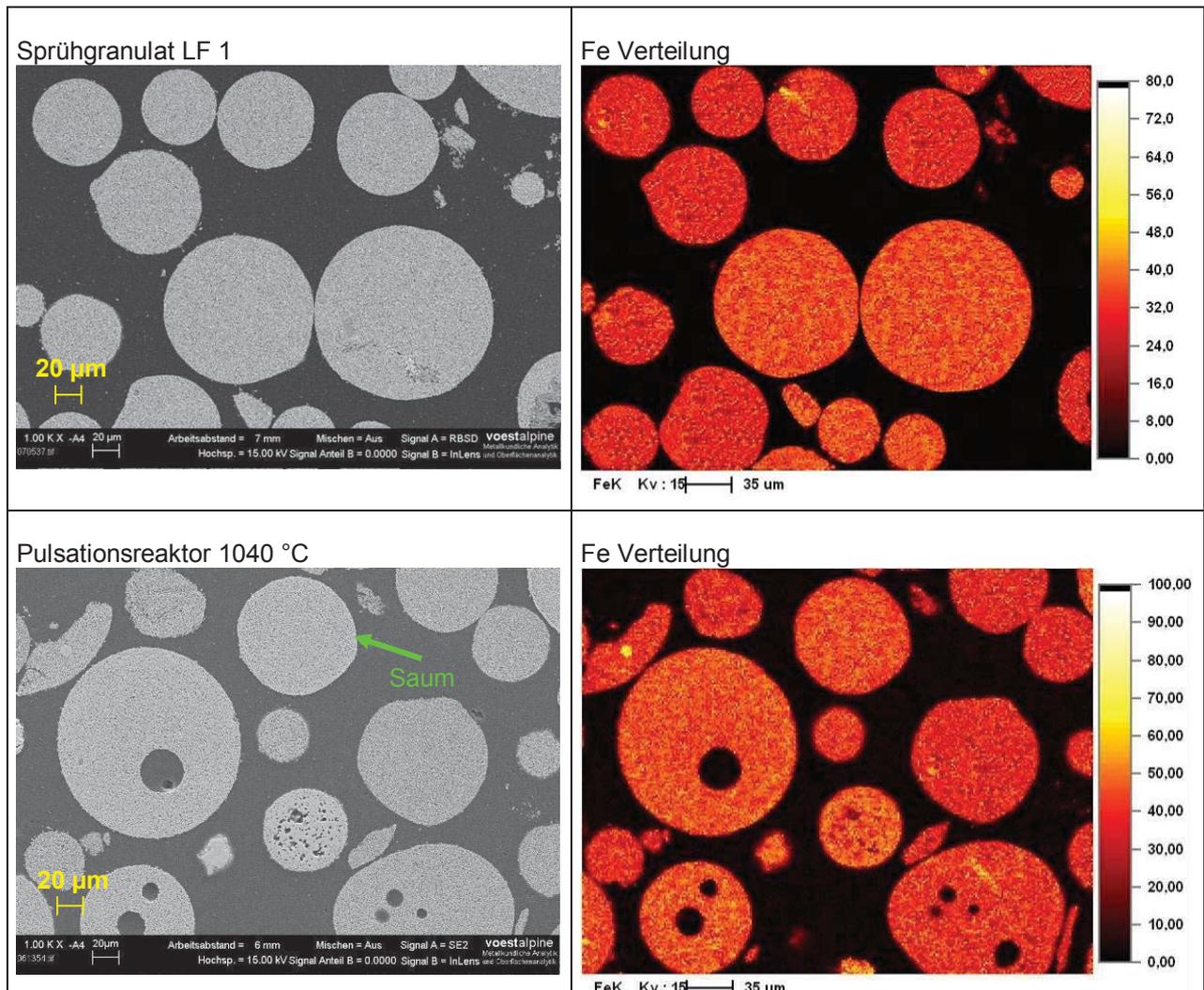


Abbildung 6-59, Teil 1: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 1, von Vorsinterprodukten aus dem Pulsationsreaktor und Konzentrationsverteilungen

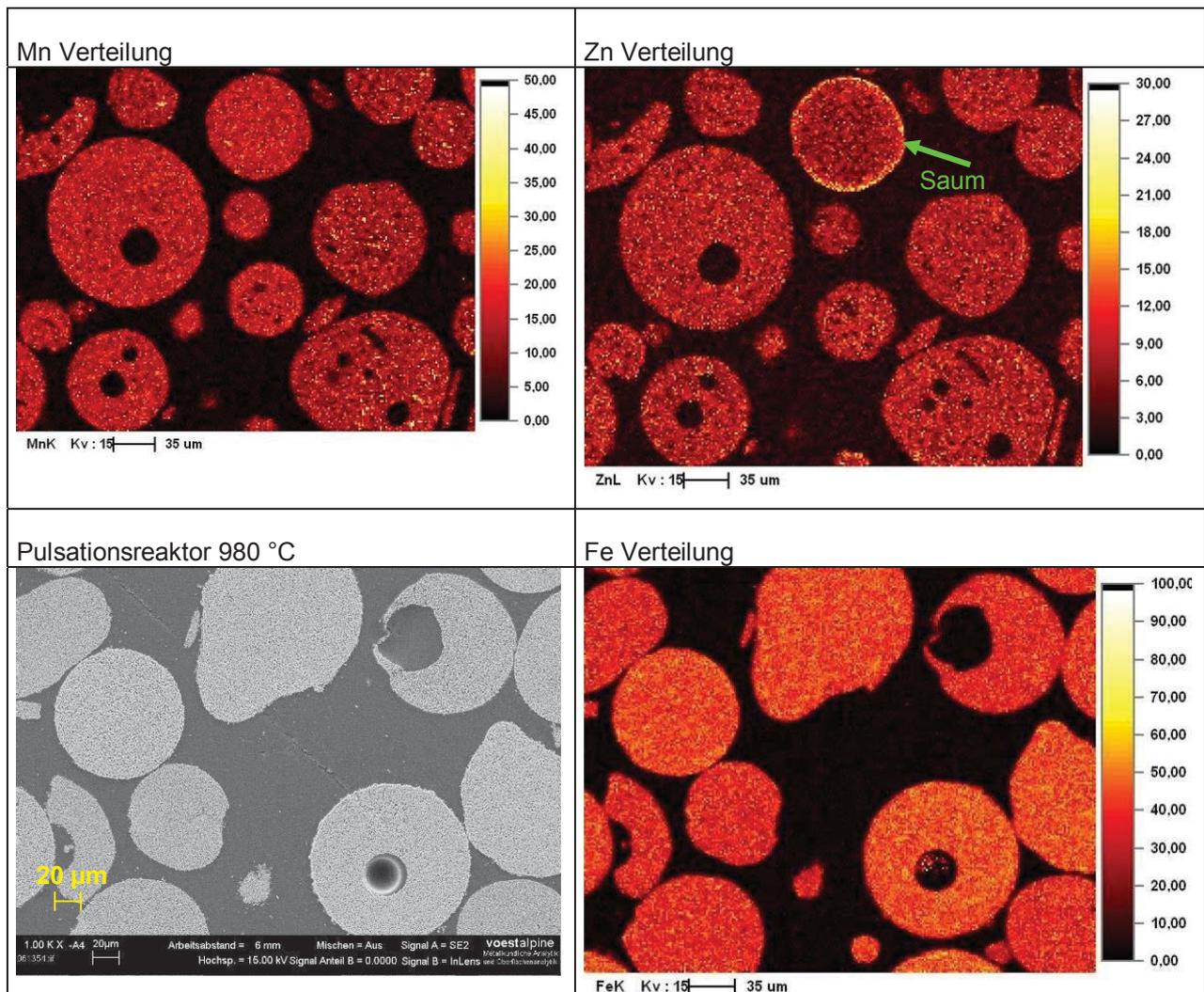


Abbildung 6-59, Teil 2: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 1, von Vorsinterprodukten aus dem Pulsationsreaktor und Konzentrationsverteilungen

Die Granulate produziert mit dem Sprühturm des HITK (LF 2) und daraus hergestellte Produkte unterscheiden sich wesentlich vom Sprühgranulat LF 1 und den Produkten aus dem Pulsationsreaktor (**Abbildung 6-60**). Sie verfügen über keine dichte und kompakte Struktur, die Granulate sind vielmehr durch Hohlräume in ihrem Inneren gekennzeichnet, wobei diese wiederum mit Kleinstgranulaten gefüllt sein können. Die Produkte des Fallrohrreaktors sind durch eine Vielzahl an Fragmenten und Bruchstücken gekennzeichnet. Betrachtet man die Konzentrationsverteilungen für Eisen, so stechen innerhalb des Sprühgranulats LF 2 als auch den Produkten besonders hell gefärbte Segmente hervor. Diese können Eisenoxidpartikeln, die im Zuge des Misch- und Mahlvorgangs in der Trommelmühle nicht aufgemahlen wurden, zugeordnet werden. Die geringere Mahlfeinheit gegenüber der Mahlung mit der Zirkulationsmühle verursacht ein inhomogeneres Ausgangsprodukt. Die Konzentrationsverteilungen für die Elemente Mn und Zn ergeben keinen zusätzlichen Informationsgewinn und sind daher nicht angeführt. Vergleicht man die Vorsinterprodukte untereinander, so kennzeichnet sie ein vergleichbares Erscheinungsbild. Gegenüber dem Sprühgranulat nimmt die Homogenität zu.

Der Nachteil eines inhomogenen Ausgangsprodukts kann aber nur teilweise kompensiert werden. Den optisch homogensten Eindruck erwecken die Produkte aus dem Drehrohr und aus der Wirbelschichtanlage. Bei den Fallrohrprodukten konnten durch die kurzzeitige Behandlung größere Eisenoxidpartikel nicht in eine gesamte Matrix eingebunden werden.

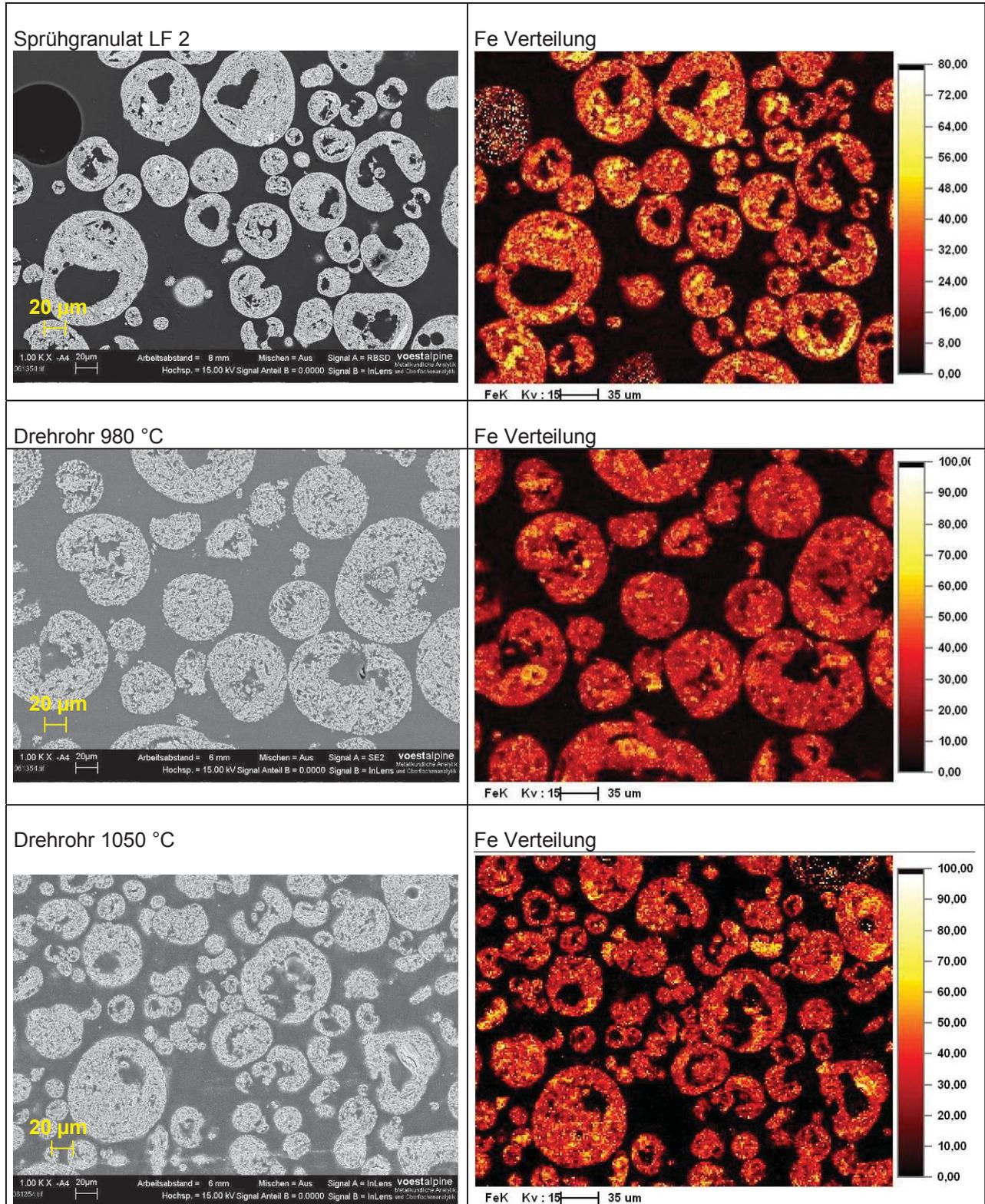


Abbildung 6-60, Teil 1: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 2, von daraus hergestellten Vorsinterprodukten und Konzentrationsverteilungen für Eisen

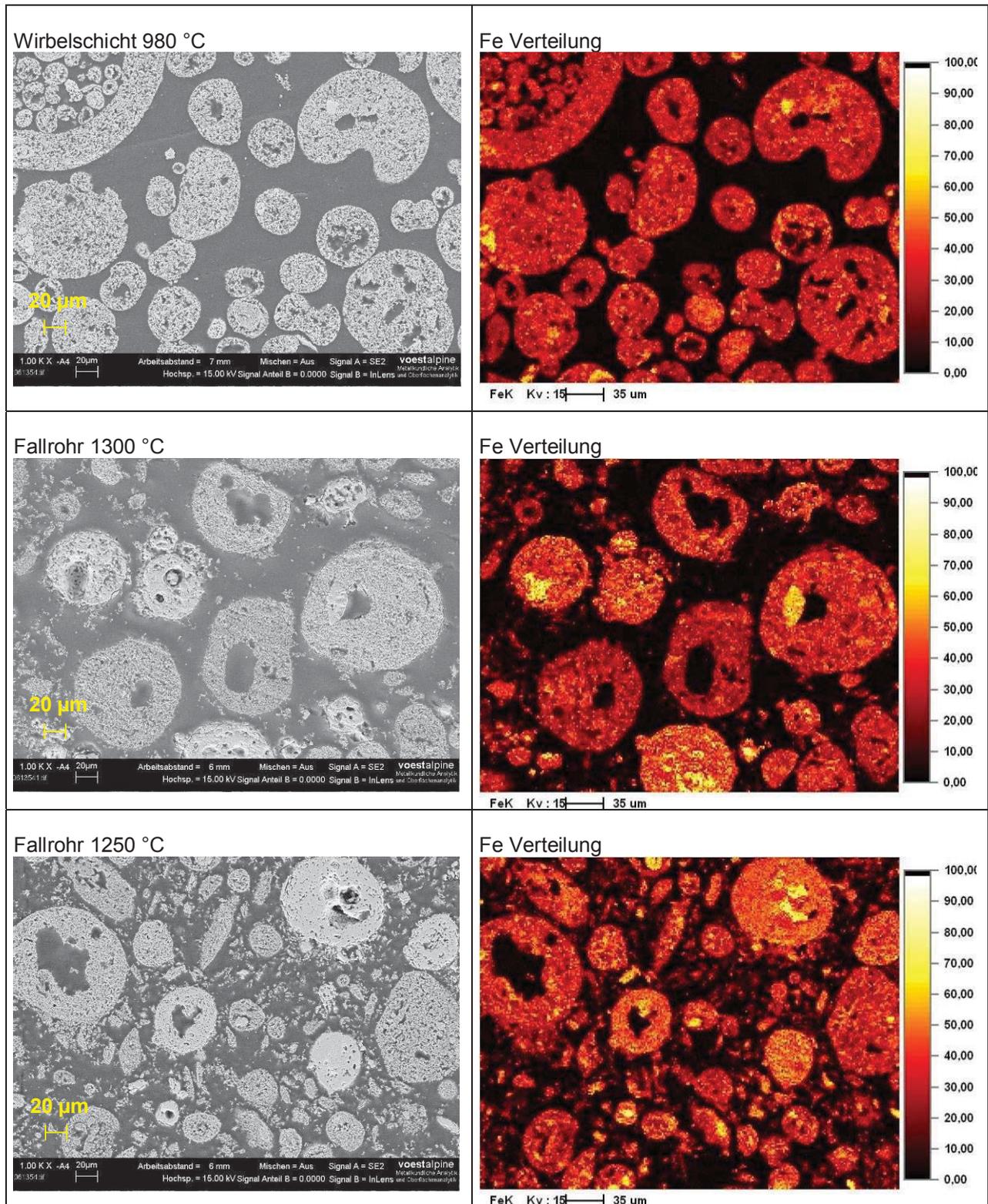


Abbildung 6-60, Teil 2: FEREM-Aufnahmen des Sprühgranulats LF 2, von daraus hergestellten Vorsinterprodukten und Konzentrationsverteilungen für Eisen

Die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop belegen den Vorteil der feineren Aufmahlung der Rohstoffe zur Erzielung eines hinsichtlich der Elementverteilung innerhalb der einzelnen Granulatpartikel homogenen Vorsinterproduktes. Unterschiedliche Reaktionsfortschritte einzelner Granulatpartikel lasen sich jedoch am besten durch lichtmikroskopische Aufnahmen (Vorsinter aus dem Pulsationsreaktor, **Abbildung 6-55**) zeigen.

Neben den optischen Vergleichen und der Analyse der Struktur und Homogenität der Vorsinterprodukte treten auch hinsichtlich der Sättigungspolarisation J_s bzw. den daraus abgeleiteten Anteil magnetischer Phase x Unterschiede zu Tage (**Abbildung 6-61**).

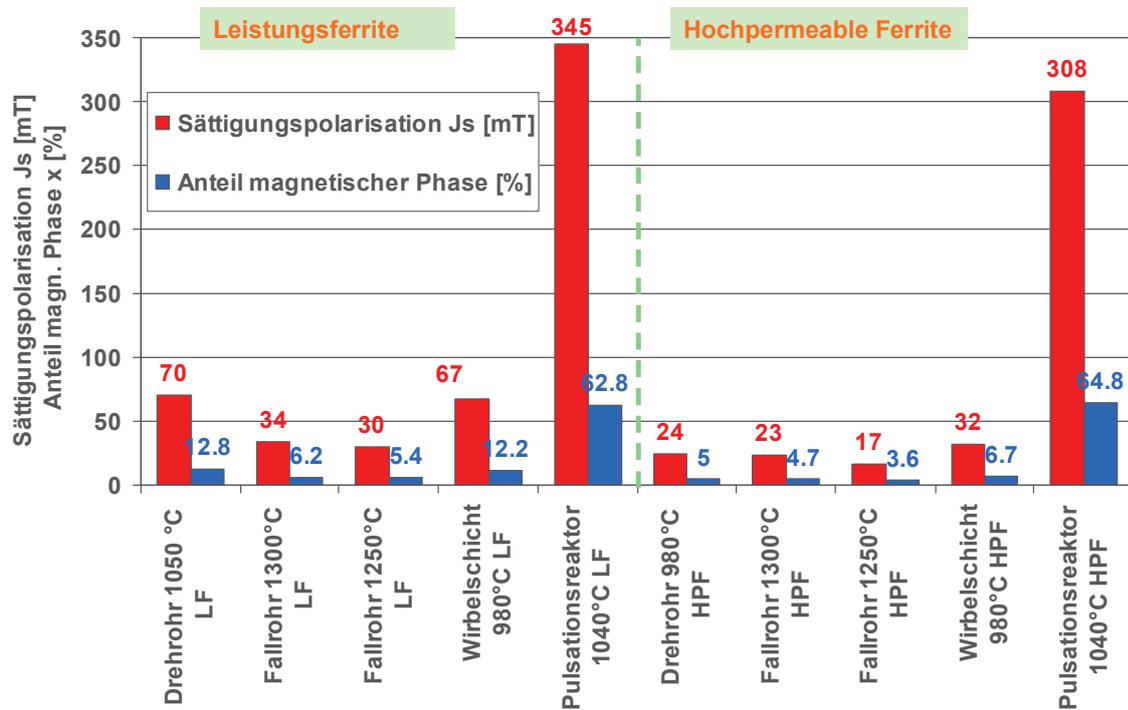


Abbildung 6-61: Vergleich der Vorsinterprodukte aus unterschiedlichen Vorsintererrouten

Betrachtet man die Sättigungspolarisation J_s bzw. den daraus abgeleiteten Anteil magnetischer Phase x , kann festgehalten werden, dass das Niveau abgesehen vom Material des Pulsationsreaktors in einer in der Branche durchaus üblichen Größenordnung von 5 bis 20 % liegt [2]. Die hohe Sättigungspolarisation der Materialien aus dem Pulsationsreaktor rührt daher, dass das Material am Ende des Resonanzrohres abrupt auf ein Temperaturniveau von 150 °C abgeschreckt wird, d.h. die Ferritbildungsreaktionen wurden bei ihrem Status Quo eingefroren. Eine Materialabkühlung, die wieder einen Spinellzerfall mit sich bringt, wird unterbunden.

Die beiden Wirbelschichtmaterialien hingegen sind hinsichtlich ihrer Sättigungspolarisation durchwegs zu den Drehrohrprodukten vergleichbar.

Die Fallrohrproben zeigen vergleichsweise niedrige Werte für J_s bzw. x . Wie bereits in **Abschnitt 6.6.4** angeführt, erfuhren die Fallrohrmaterialien eine stundenlange Nachtemperung, da sie nicht fortlaufend während des Versuchsbetriebes abtransportiert werden konnten, der Spinellzerfall wurde somit begünstigt. Der Temperaturverlauf, der an der Oberfläche des Sammelbehälters gemessen wurde, zeigt ein Temperaturniveau jenseits von 500 °C (vgl. **Abbildung 6-36**). Im Inneren des Sammelbehälters lag das Temperaturniveau sicher noch wesentlich höher.

Dass der Spinellzerfall im Zuge der Abkühlung bis zu einer Temperatur von 500 °C anhält, wurde im Rahmen der Diplomarbeit SCHNEEBERGER [90] gezeigt. Dabei wurde in der Wirbelschicht vorgesinterter Material zunächst unter Luft bis zu definierten Temperaturniveaus abgekühlt und dann die Wirbelschicht mit Stickstoff durchflutet, um die Zerfallsreaktion, d.h. die Aufoxidation des Spinells, einzufrieren. **Abbildung 6-62** beschreibt für den Leistungsferrit das Niveau den Anteil magnetischer Phase, welcher sich im Zuge des Abkühlungsvorganges in der Wirbelschicht einstellt. Die Vorsinterertemperatur an sich betrug jeweils 980 °C, ergänzend dargestellt sind die Niveaus, die sich nach Vorsinterung bei 940 °C bzw. 1000 °C ergeben, wenn unmittelbar vor der Abkühlung eine Stickstofflutung erfolgt. Klar ersichtlich wird, dass unterhalb von 500 °C kein weiterer Spinellzerfall mehr erfolgt. Diese Aussagen beziehen sich auf das Temperatur-Zeit-Regime aus der Abkühlung des Wirbelschichtreaktors, bei dem die anfängliche Abkühlung zunächst rascher als bei einem Drehrohr erfolgt, dann langsamer verläuft. Schlussendlich wird eine Temperatur von 200 °C nach etwa 45 min erreicht, während dies beim Drehrohr nach etwa 20 min der Fall ist (**Abbildung 6-63**).

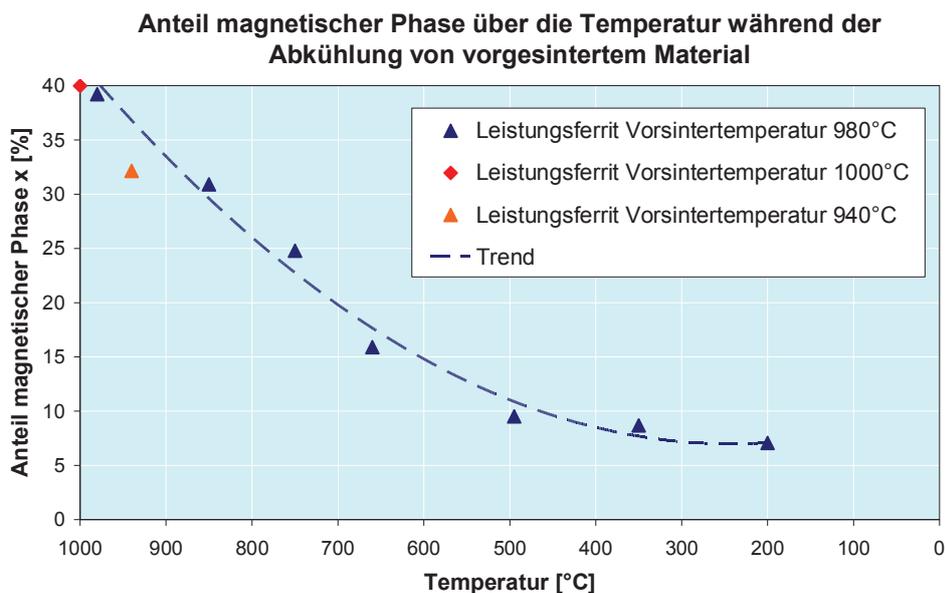


Abbildung 6-62: Vergleich des Anteils magnetischer Phase von abkühlendem Vorsintermaterial dargestellt mit Daten nach [90]

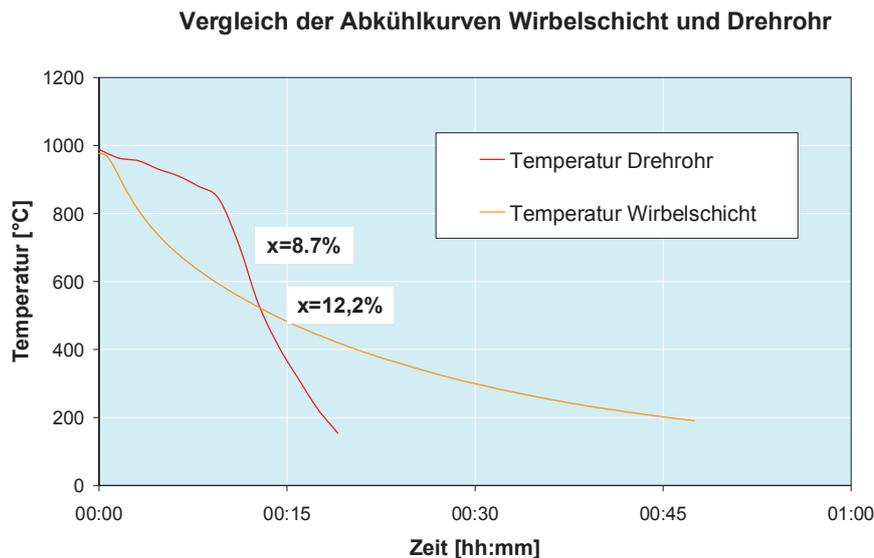


Abbildung 6-63: Vergleichende Darstellung des Temperatur-Zeit-Profiles aus der Abkühlung von Vorsintermaterial im Drehrohr bzw. in der Wirbelschicht

Der im Auffangbehälter des Fallrohrreaktors forcierte Spinellzerfall äußert sich auch in den Röntgendiffraktogrammen der Vorsinterprodukte, wenn sie miteinander verglichen werden (**Abbildung 6-64** und **Abbildung 6-65** stellen einen Ausschnitt von $38 - 44^\circ$ dar). Bei Betrachtung dieser lassen sich die folgende Aussagen treffen.

- Beide Materialien mit dem Ursprung aus dem Wirbelschichtreaktor weisen analoge Diffraktogramme im Vergleich zum Drehrohr auf.
- Das Material aus dem Pulsationsreaktor zeigt infolge der schockartigen Abkühlung des Materials auf unter 150°C besonders ausgeprägte Spinellreflexe, obwohl es nach außen hin noch einen klar ersichtlichen roten Farbton und makroskopisch wahrgenommene Inhomogenitäten aufweist. Insbesondere beim Diffraktogramm des Leistungsferritpulvers ist die besonders starke Ausprägung deutlich. Damit einhergehend ist der Fe_2O_3 -Peak bei $38,7^\circ$ für beide Produkte aus dem Pulsationsreaktor schwach ausgeprägt.
- Nahezu gegenteilig dazu verhält sich das Diffraktogramm des Vorsintermaterials aus dem Fallrohrreaktor, hier kommt der durch die Temperung forcierte Spinellzerfall in einer deutlichen Abschwächung des Spinellpeaks bzw. auch in einer stärkeren Ausprägung der Fe_2O_3 -Peaks zum Tragen. Die Röntgendiffraktogramme spiegeln somit auch die Messergebnisse der Sättigungspolarisation, bzw. dem errechneten Ferritbildungsgrad wieder.

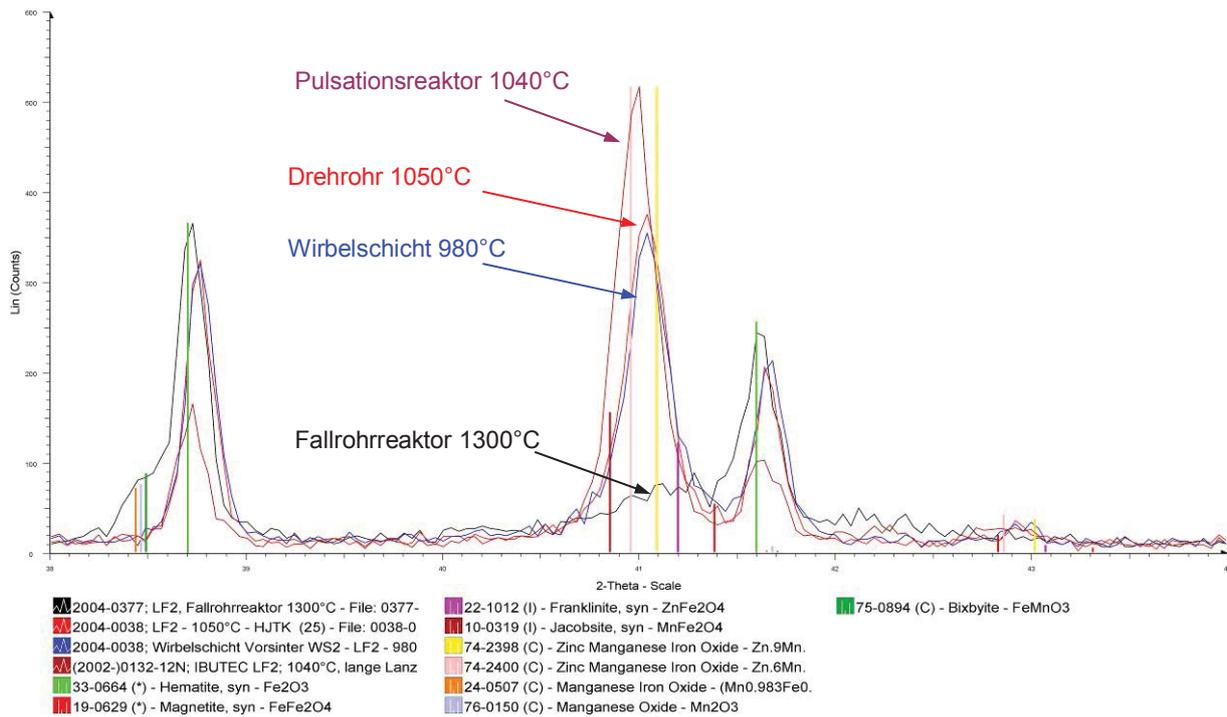


Abbildung 6-64: Röntgendiffraktogramme für Leistungsferrit aus unterschiedlichen Vorsinterprozessen

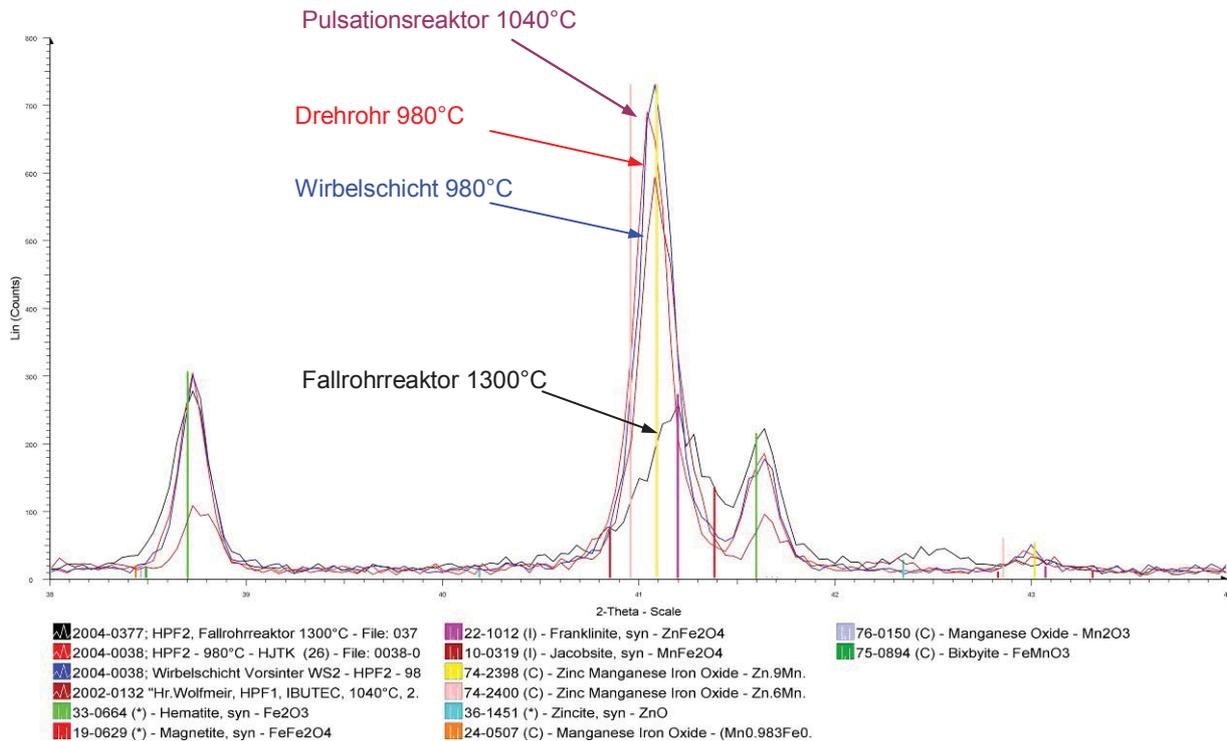


Abbildung 6-65: Röntgendiffraktogramme für hochpermeablen Ferrit aus unterschiedlichen Vorsinterprozessen

Einen weiter führenden Vergleich bietet die chemische Analyse, **Tabelle 6-38** listet für die verschiedenen Vorsinterprodukte und ihren Ausgangsgranulaten daraus hervorgegangene Parameter.

| | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | TiO ₂ | Cl | CaO | SiO ₂ | NiO | Cr ₂ O ₃ | Schüttdichte |
|------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|-------|---------|------------------|------|--------------------------------|----------------------|
| | [Masse-%] | | | | | [mg/kg] | | | | [g/cm ³] |
| Leistungsferrite | | | | | | | | | | |
| Sprühgranulat LF 1 | 69.30 | 19.42 | 8.45 | n.b. | 0.060 | 100 | 40 | n.b. | n.b. | 1.01 |
| Pulsationsreaktor 1040 °C | 70.31 | 19.44 | 8.41 | n.b. | 0.020 | 130 | 120 | n.b. | n.b. | 1.39 |
| Sprühgranulat LF 2 | 68.91 | 19.84 | 8.86 | n.b. | 0.060 | 30 | 70 | n.b. | n.b. | 1.07 |
| Drehrohr 1050 °C | 69.96 | 19.48 | 8.48 | n.b. | <0.01 | 40 | 90 | 100 | 310 | n.b. |
| Wirbelschicht 980 °C | 70.31 | 19.01 | 8.81 | n.b. | 0.030 | 40 | 80 | 650 | 490 | 1.08 |
| Fallrohr 1250 °C | 69.30 | 19.82 | 8.83 | n.b. | 0.020 | 90 | 120 | 100 | n.b. | 1.07 |
| Fallrohr 1300 °C | 69.70 | 19.32 | 8.80 | n.b. | 0.014 | 50 | 120 | 110 | 40 | 1.03 |
| Hochpermeable Ferrite | | | | | | | | | | |
| Sprühgranulat HPF 1 | 68.20 | 14.75 | 14.33 | 0.308 | 0.060 | 150 | 90 | n.b. | n.b. | 1.06 |
| Pulsationsreaktor 1040 °C | 69.60 | 14.91 | 14.38 | 0.313 | 0.030 | 130 | 250 | n.b. | n.b. | 1.38 |
| Sprühgranulat HPF 2 | 67.22 | 15.18 | 15.51 | 0.325 | 0.053 | 30 | 80 | n.b. | n.b. | 1.01 |
| Drehrohr 980 °C | 69.74 | 15.11 | 14.02 | 0.298 | <0.01 | 40 | 110 | 100 | 110 | 1.15 |
| Wirbelschicht 980 °C | 68.54 | 14.51 | 15.02 | 0.313 | 0.030 | 30 | 80 | 390 | 260 | 1.07 |
| Fallrohr 1300 °C | 69.10 | 15.12 | 14.13 | 0.308 | 0.015 | 70 | 150 | 100 | 20 | 1.10 |
| Sprühgranulat HPF 3 | 68.00 | 14.81 | 14.88 | 0.321 | 0.060 | 40 | 110 | n.b. | n.b. | 1.01 |
| Fallrohr 1250 °C | 68.90 | 14.91 | 14.45 | 0.312 | 0.020 | 70 | 160 | 110 | n.b. | 1.05 |

Tabelle 6-38: Parameter aus der chemischen Analyse der Vorsinterprodukte

An dieser Stelle kann eine vergleichende Bewertung hinsichtlich des Dechlorierungsverhaltens vorgenommen werden. Der Drehrohrföfen schneidet aufgrund seiner langen Verweilzeit am günstigsten ab, das Wirbelschichtaggregat am schlechtesten. Chlor an sich besitzt keinen relevanten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der am Ende der Prozesskette gefertigten Bauteile, jedoch können sich im Zuge des Sinterprozesses flüssige und auch flüchtige Chloride bilden, die zu einem Verzug der Bauteile hinsichtlich ihrer Abmessungen führen bzw. den Zinkverlust forcieren.

Hinsichtlich der Begleiter CaO und SiO₂ zeigen sich die Fallrohrmaterialien belastet, die Ursache dürfte Staubeintrag während der Materialmanipulation sein. Eine noch stärkere Kontamination ist den Produkten des Pulsationsreaktors widerfahren, diese wurden vermutlich aus den vorangegangenen Versuchen am Reaktor, die zur Kalzinierung von Tonen durchgeführt wurden, eingetragen. SiO₂ ist auch beim Drehrohrvorsinter (hochpermeabler Ferrit) etwas erhöht.

NiO und Cr₂O₃ treten besonders stark bei den Wirbelschichtmaterialien in Erscheinung, Cr₂O₃ zudem auch beim Drehrohrvorsinter des Leistungsferritversatzes. Beide sind auf den Eintrag von Zunder zurückzuführen. Beim Wirbelschichtvorsinter konnte dieser mit freiem Auge in Form von in der Matrix verteilten Partikeln wahrgenommen werden.

6.9 Mahlen der Vorsinterprodukte

Das Mahlen der Vorsinterprodukte für die Produkte aus dem Pulsationsreaktor erfolgte in Analogie zum Mischen und Mahlen der Rohstoffe bei der Fa. Netzsch Feinmahltechnik wiederum an einer Zirkulationsmühle (vgl. **Abschnitt 6.2.2**). Für die Mahlung der Vorsinterprodukte aus dem Drehrohr, der Wirbelschicht und dem Fallrohrreaktor wurde der Attritor aus der Produktentwicklung über die konventionelle Route übernommen (**Abschnitt 3.4**).

6.9.1 Mahlung der Vorsinterprodukte aus dem Pulsationsreaktor mit der Zirkulationsmühle

Unter Berücksichtigung der Chargengrößen von jeweils knapp 20 kg Feststoff wurde seitens der Fa. Netzsch Feinmahltechnik die Zirkulationsmühle Typ LMZ 2 vorgeschlagen. Dieser Mühlentyp besitzt ein Mahlraumvolumen von 2 l. Der Mahlbehälter der Technikermühle besteht aus Stahl, der Rotor wurde in polyurethanbeschichteter Form gewählt. Als Mahlperlen wurden yttriumstabilisierte Zirkondioxidkugeln mit einem Durchmesser von 0,7 bis 1,2 mm vorgeschlagen, das Volumen der Mahlperlen sollte ca. 90-Vol.-% des Mahlraums einnehmen. Die Schlitzbreite des Spaltrohres wurde mit 0,4 mm gewählt. Der Feststoffgehalt des Schlickers wurde in Analogie zur ersten Mahlung mit 60 Masse-% vorgesehen.

Der Ansatzschlicker wurde im Vorlagebehälter der Mühle unter ständigem Rühren hergestellt. Der Anteil des Dispergierhilfsmittels DISPEX A40 wurde analog zur ersten Mahlung mit 0,5 Masse-% bezogen auf den Feststoff festgelegt. Nach Vorlage von deionisiertem Wasser und Dispergierhilfsmittel erfolgte die Einmischung des Vorsintermaterials. Dem Schlicker wurden neben den errechneten Korrekturmengen an Zink- und Manganoxid noch die Additive zugegeben.

Für den Leistungsferrit wurden ein CaO-Gehalt von 260 ppm und ein SiO₂-Gehalt von 150 ppm vorgegeben. Als Kalziumträger diente Ca(OH)₂, für SiO₂ wurde amorphe Kieselsäure gesetzt. Für den hochpermeablen Ferrit wurde ein Bi₂O₃-Gehalt von 200 ppm, abweichend von den Erkenntnissen aus **Abschnitt 3.7.3** eingestellt. Die Ergebnisse aus der Entwicklungskampagne über die konventionelle Drehrohrlinie lagen zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor. Für die konventionelle Route erwies sich eine Konzentration von 100 ppm am günstigsten. Materialbilanzen aus der Mahlung in der Zirkulationsmühle zeigt **Tabelle D-7, Anhang D**.

Die verwendete Anordnung von Mühle und Vorlagebehälter zeigt **Abbildung 6-66**. Um Entmischungen zu vermeiden, wurde der Schlicker im Vorlagebehälter permanent gerührt. Für den Kreislaufbetrieb förderte die Schlauchpumpe den Schlicker in den Mahlraum, von dort gelangte die Suspension zurück in den Vorlagebehälter.



Abbildung 6-66: Zirkulationsmühle LMZ 2 im Kreislaufbetrieb

Die Förderleistung der Schlauchpumpe und die Rotordrehzahl wurden nach Erfahrungswerten der Fa. Netzsch eingestellt. Während des Betriebes wurden der Vorlagebehälter und der Mühlenmantel durch durchfließendes Leitungswasser gekühlt. Während des Betriebes der Mühle wurden in zeitlichen Intervallen Schlickerproben am Ende der Rückführleitung in den Vorlagebehälter entnommen und einer Korngrößenanalyse mittels Lasergranulometrie zugeführt. Der Betrieb der Mühle wurde solange aufrechterhalten, bis die gewünschten Kornfeinheiten von $d_{50}=0,7$ bis $0,8 \mu\text{m}$ für den hochpermeablen Ferrit bzw. $d_{50}= 0,9 \mu\text{m}$ für den Leistungsferrit erreicht und zudem keine großen Änderungen im oberen Bereich des Kornbandes mehr feststellbar waren. Nach Erreichen der Zielfeinheit wurde das aus der Mühle geförderte Material direkt in Fässer geleitet. Einen Überblick über die Betriebsparameter gibt **Tabelle 6-39**.

Bei der Mahlung des Leistungsferrit-Vorsinterproduktes zeigt sich, dass der Mahlaufwand größer verglichen zu den hochpermeablen Ferriten ist. Die Zahl der Materialdurchläufe durch die Mühle ist trotz gröberer Zielkorngröße in etwa doppelt so hoch.

| | Hochpermeabler Ferrit | Leistungsferrit |
|--|-----------------------|-----------------|
| Bezeichnung | PR HPF 1 | PR LF 1 |
| Vorsintertemperatur [°C] | 1040 | 1040 |
| Gesamtlaufzeit [min] | 90 | 180 |
| mittlere Rührwerksdrehzahl [U/min] | 1850 | 1850 |
| Durchsatz [kg/h] | 230 | 230 |
| Anzahl der Materialdurchläufe [1] | 10,9 | 21,3 |
| mittlerer Mahlraumdruck [bar] | 1 | 1,1-1,2 |
| mittlere Mahlguttemperatur (Mahlbehälteraustritt) [°C] | 38 | 40-41,5 |
| mittlere Stromaufnahme [A] | 8,3 | 8,8-9,2 |
| d ₁₀ /d ₅₀ /d ₉₀ [µm] | 0,38/0,80/1,49 | 0,38/0,86/1,77 |

Tabelle 6-39: Parameter der Mahlung der Vorsinterprodukte aus dem Pulsationsreaktor

6.9.2 Mahlung der Vorsinterprodukte im Attritor

Mahlbehälter und Rührwerk wurden wiederum mit Polyurethan beschichtet, als Mahlkörper wurden wiederum yttriumstabilisierte ZrO₂-Kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm verwendet. Als Zielfeinheit wurde entsprechend den Erkenntnissen aus der Produktentwicklung über die konventionelle Drehrohrroute (vgl. **Abschnitt 3.7.2**) für die Leistungsferrite ein d₅₀-Wert von 0,9 bis 1 µm und für die hochpermeablen Ferrite 0,7 bis 0,8 µm angesetzt. Ausgehend von den chemischen Analysen der Vorsinterprodukte (**Tabelle 6-38**) wurden die Korrekturmengen für Hauptkomponenten Eisen-, Mangan- und Zinkoxid bestimmt. **Tabelle D-8, Anhang D** zeigt die berechneten Zuwagen.

Neben den Hauptkomponenten wurde auch die Zugabemenge für die Additive festgelegt. Als Additivset für die Leistungsferrite wurde die als bislang am günstigsten erkannte Kombination für die Drehrohrlinie mit einer CaO-Zielkonzentration von 275 ppm und für SiO₂ mit 120 ppm aus **Abschnitt 3.7.2** übertragen. Für die Versätze der hochpermeablen Ferrite wurden 100 ppm Bi₂O₃ entsprechend den Erkenntnissen aus **Abschnitt 3.7.3** gewählt.

Die im Zuge der Produktentwicklung abgeleiteten Parameter zur Mahlung des Vorsintergutes (**Abschnitt 3.4**) wurden übernommen:

1. Aufgabe 9 kg Mahlkugeln d=5 mm
2. 0,5 kg deionisiertes Wasser
3. Inbetriebnahme bei 100 U/min
4. 1,5 kg Vorsintermaterial
5. Additive und Korrekturmaterial als Suspension
6. 0,5 kg Wasser, also insgesamt 1 kg Wasser
7. Einstellung einer Drehzahl von 230 U/min
8. Laufzeit bis zum Erreichen der Zielkorngröße

Die Mahldauer wurde in Abhängigkeit von der gewünschten Zielfeinheit durch fortlaufende Beprobung und Analyse der Korngrößenverteilung angepasst, exemplarisch ist die mittels Lasergranulometrie ermittelte Korngrößenverteilung des Schlickers nach der Mahlung des Wirbelschichtmaterials angeführt. Der d_{50} -Wert beträgt $0,97 \mu\text{m}$, der d_{90} -Wert $1,93 \mu\text{m}$. Die in **Abbildung 6-67** angeführte Verteilung darf als repräsentativ für sämtliche Aufmahlungen der Leistungsferritversätze angesehen werden. Die Mahldauer für die Leistungsferrite betrug jeweils 3 Stunden.

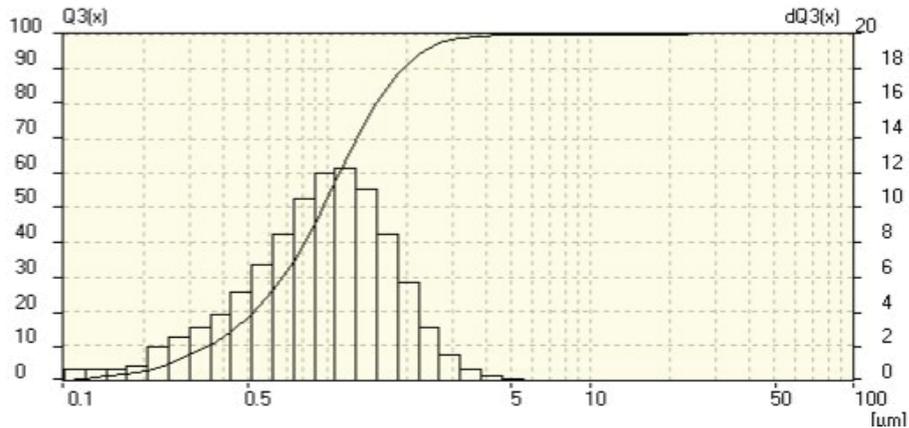


Abbildung 6-67: Korngrößenverteilung des Wirbelschicht-Schlickers nach 3h Mahlung (Leistungsferrit)

Für die hochpermeablen Ferrite wurden die gleichen Parameter für den Mahlbetrieb in Analogie zu den Leistungsferriten festgelegt. Der Unterschied liegt jedoch in einer erhöhten Mahldauer von 11 Stunden, die erforderlich ist, um eine Zielfeinheit im Bereich von $d_{50} \sim 0,7 \mu\text{m}$ einzustellen. Bei Verwendung des Attritors als Mahlaggregat ist im Gegensatz zur Mahlung mit der Zirkulationsmühle der zeitliche Aufwand für die hochpermeablen Ferrite größer. Die Korngrößenverteilungen bei den hochpermeablen Materialien konnten reproduzierbar dargestellt werden, der d_{50} -Wert liegt bei $0,60 \mu\text{m}$ der d_{90} -Wert zwischen $1,1$ und $1,2 \mu\text{m}$. Exemplarisch ist in **Abbildung 6-68** die Korngrößenverteilung für den Schlicker aus der Mahlung des Wirbelschichtmaterials dargestellt.

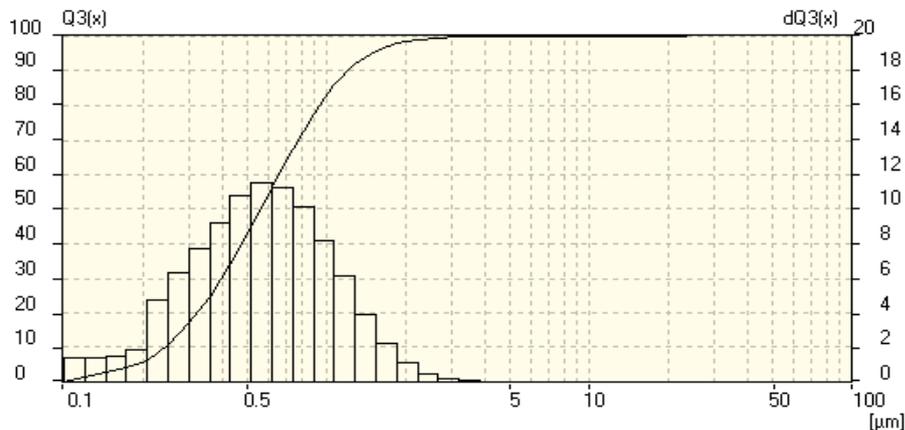


Abbildung 6-68: Korngrößenverteilung des Wirbelschicht-Schlickers (hochpermeabler Ferrit)

Im Hermsdorfer Institut für technische Keramik wurden im gleichen Zeitraum weiße Keramiken in der gleichen Halle verarbeitet. Aus diesem Grund erfolgte ein Staubeintrag in den Schlicker während der Mahlung und der nachgeschalteten Sprühgranulation, der zu unzulässig hohen Verunreinigungen an SiO_2 führte, welche das Material für die Sinterung von Kernen unbrauchbar machten. Auf diese Weise wurden SiO_2 -Konzentrationen im Sprühgranulat von bis zu 460 ppm festgestellt. Die verbliebenen Restmengen an Vorsintermaterial wurden daher erneut einer Mahlung zugeführt. Die verbliebene Feststoffmenge unterschritt jeweils die für die Sprühgranulation erforderliche Mindestmenge von 3 kg. Daher mussten schlussendlich so genannte Reibgranulate gefertigt werden.

6.9.3 Analyse des Schlickers mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop

Schlickerproben aus den Mahlprozessen wurden getrocknet und in Kunstharz eingebettet, verwendet wurden Proben aus der Gruppe der Leistungsferrite. Die Struktur der gemahlene Partikel wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop dargestellt. Für eine Homogenitätsbewertung wurde mit der gekoppelten energiedispersiven Messeinheit die Konzentration von Eisen und dessen Verteilung bestimmt (**Abbildung 6-69**).

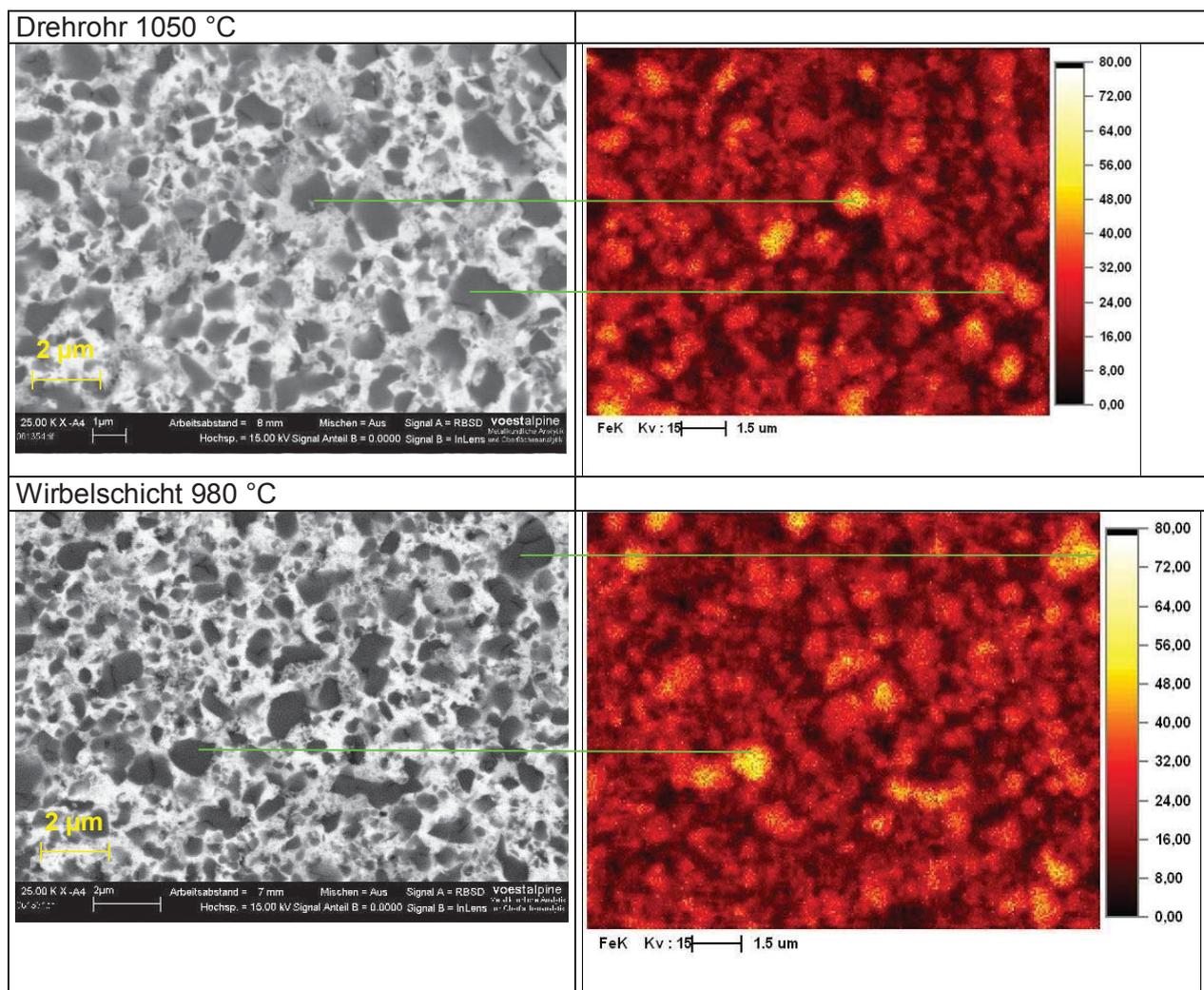


Abbildung 6-69, Teil 1: Aufnahmen der Mahlschlicker der unterschiedlichen Vorsinterprodukte mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop

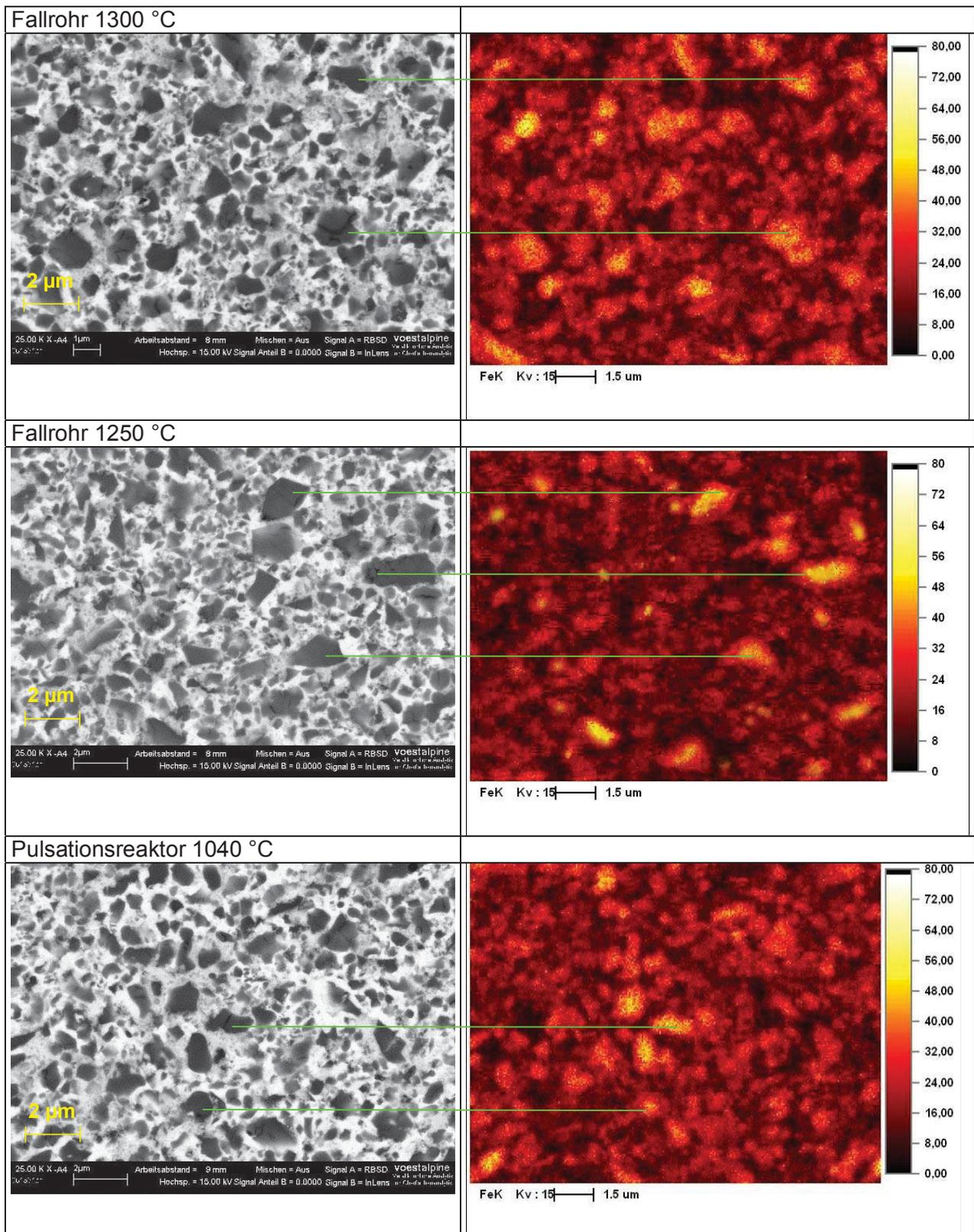


Abbildung 6-69, Teil 2: Aufnahmen der Mahlschlicker der unterschiedlichen Vorsinterprodukte mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop

Die in **Abbildung 6-69** gezeigten Darstellungen der Mahlschlicker unterscheiden sich hinsichtlich der Kornform kaum voneinander. Miteinander versinterte Agglomerate, die im Zuge der Mahlung nicht auseinander gelöst werden konnten, treten selten auf.

Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Mahlung von Hartferritgranulaten aus dem Fallschachtofen bei EKO Stahl, wo diese Agglomerate großteils nicht aufgebrochen werden konnten (vgl. **Abschnitt 2.4.2**). Die Mangan-Zink-Ferrite zeigen also ein differenziertes Mahl- und Bruchverhalten gegenüber den Strontiumferriten.

Ähnliche Bilder bieten die Konzentrationsverteilungen hinsichtlich der Eisenkonzentration, die Verteilungen unterscheiden sich kaum voneinander. Die Konzentrationen für Mn und Zn wurden ebenfalls bestimmt, bringen aber keinen zusätzlichen Informationsgewinn. Die Verteilung der Elemente bringt jedoch keine Aussagen über deren Bindungsart, d.h. ob eine Einbindung in eine Spinellstruktur oder als Oxid vorliegt. Für das Element Silizium, dessen Verteilung von besonderem Interesse wäre, reicht das Konzentrationsniveau nicht aus, um es mit der energiedispersiven Analytik zu detektieren. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 2 Vol.-% des betreffenden Elements.

Ganz offensichtlich führt der Mahlprozess mit seiner entsprechenden Zielfeinheit von $d_{50} \leq 1 \mu\text{m}$ in Bezug auf die Hauptkomponenten Fe, Mn und Zn unter Homogenitätsgesichtspunkten zu gleichwertigen Produkten. An dieser Stelle sei angemerkt, dass bei der energiedispersiven Analytik ein Analysenvolumen mit etwa $1 \mu\text{m}$ Durchmesser für die auftretende Röntgenstrahlung relevant ist. Dementsprechend stellen die gemessenen Konzentrationsniveaus Konzentrationsmittelwerte in diesen Volumeneinheiten dar. Die Schrittweite beim Abrastern der Oberfläche beträgt rund $0,1 \mu\text{m}$. So die Elemente heterogen verteilt sein sollten, passiert dies in kleineren Volumeneinheiten, die auf diese Weise nicht sichtbar gemacht werden können.

6.10 Herstellen von „ready-to-press“ Granulaten

Zur Herstellung eines pressfähigen Granulates wurden für die vorliegenden Schlicker zwei Verarbeitungswege gewählt. Entsprechend der Chargengröße der Schlicker aus der Route generiert mit dem Pulsationsreaktor erfolgte die Sprühgranulation zu Testzwecken an einem Sprühtrockner, welcher nach dem Druckdüsensystem arbeitet.

Für die anderen Produkte reichte die gefertigte Schlickermenge aus der Mahlung nicht aus, um eine Sprühgranulation durchzuführen. Daher musste ein alternativer für Versuchschargen üblicher Weg zur Herstellung von sog. „Reibgranulaten“, die zu Kernen verpresst werden können, eingeschlagen werden.

6.10.1 Sprühgranulation mit einem Sprühtrockner

Im Technikum der Fa. Niro A/S steht ein Sprühtrockner des Typs SD-6.3-N für Versuchszwecke zur Verfügung (**Abbildung 6-70**). Die Verdampfungsleistung liegt je nach Gaseintrittstemperatur zwischen 17 (200 °C) und 32 kg/h (300 °C). Das Aufheizen der Luft erfolgt auf elektrischem Wege, die Heißluft tritt am oberen Ende des Sprühturms ein und tritt am im konischen Bereich des Turms wieder aus. Über einen Zyklonabscheider gelangt die Abluft zu einem Nasswäscher. Der Schlicker wird über eine Lanze, die am konischen Teil in den Turm eingeführt wird, eingebracht.

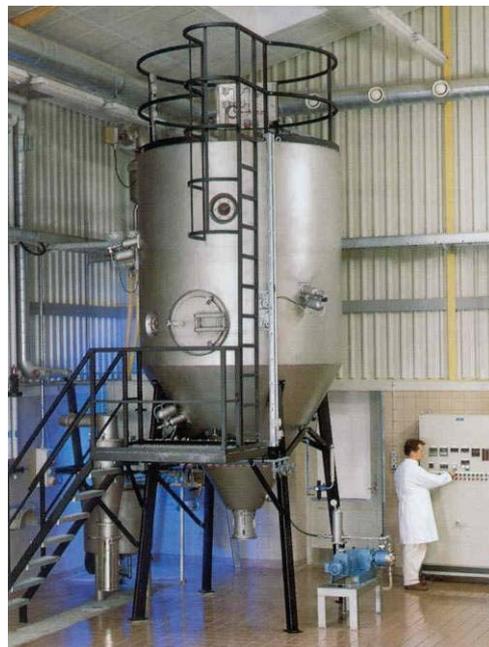


Abbildung 6-70: Sprühtrockner Typ. 6.3 der Fa. Niro [112]

Für das Auffinden geeigneter Betriebsparameter hinsichtlich Korngrößenverteilung, Restfeuchte und der Vermeidung von Anbackungen im Turm lassen sich am Druckdüsenkopf der Lanze unterschiedliche Düsendurchmesser realisieren und verschiedene Spiralscheiben einsetzen. Über den Düsendurchmesser und den Förderdruck werden der Durchsatz und die Höhe des Sprühkegels beeinflusst. Die im Düsenkopf eingesetzten Spiralkörper steuern je nach ihrer geometrischen Ausgestaltung die Steilheit des Sprühkegels. Für die Restfeuchte sind die eingestellte Eintrittstemperatur der Heißluft und die Förderleistung ausschlaggebend. Die Gestaltung des Düsenkopfes erfolgte nach Erfahrungswerten der Fa. Niro.

Vor der Granulation muss der Schlicker aufgerührt und mit Bindemittel versetzt werden, dies ist Voraussetzung für das Entstehen von haltbaren Granulaten. Gewählt wurde das Bindemittel Mowiol 4-88 der Fa. Clariant. Bei diesem Produkt handelt es sich um eine Polyvinylalkoholmischung, die bei Raumtemperatur in festem Zustand vorliegt [113]. Mowiol muss zunächst als 10-%ige Lösung in Wasser unter ständigem Rühren angesetzt werden. Das Produkt löst sich nur langsam auf, die Rührdauer betrug etwa 3 h. Mowiol wurde entsprechend den Erfahrungen der Fa. Niro mit 1 Masse-% bezogen auf den Feststoff zugesetzt. Die Betriebsparameter der Sprühgranulation und eine Charakterisierung der Sprühgranulate gibt **Tabelle 6-40** wieder.

Der Sprühvorgang für den Leistungsferritschlicker wurde aufgrund zu hoher Granulatfeuchte von knapp 6 Masse-% unterbrochen. Zur Minderung der Durchsatzleistung und damit korrelierender Absenkung der Granulatfeuchte wurde der Düsendurchmesser herabgesetzt.

Das Ausbringen des Feststoffs wurde für den Versatz des hochpermeablen Ferrits mit 48,7 Masse-% berechnet. Die Verluste sind

- einerseits Anbackungen im Sprühturm,
- Rückständen in den Zuführungsleitungen zum Turm und
- der nicht restlosen Entleerung des Vorlagebehälters zuzuschreiben.

Bei größeren Chargen würde das Ausbringen sicherlich höher ausfallen.

| Charge | | Leistungsferrit Pulsationsreaktor 1040 °C | | Hochpermeabler Ferrit Pulsationsreaktor 1040 °C |
|-----------------------|-----------------------|--|--------|--|
| | | Teil 1 | Teil 2 | |
| Sprühdauer | [min] | n.b. | n.b. | 16 |
| Aufgabe | | | | |
| Masse | [kg] | 12.3 | 16.3 | 29.5 |
| Feststoffgehalt | [Masse-%] | n.b. | n.b. | 56.0 |
| Dichte (20 °C) | [kg/dm ³] | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| Binder | | | | |
| Bindermenge | [Masse-%] | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Durchfluss | [kg/h] | 110 | 90 | 90 |
| Düse | | | | |
| Düsendurchmesser | [mm] | 1 | 0.9 | 0.9 |
| Spiralkörper Typ | | SG | SF | SF |
| Förderdruck | [bar] | 8 | 8 | 9 |
| Trocknungsluft | | | | |
| Durchfluss | [kg/h] | 450 | 420 | 425 |
| Eintrittstemperatur | [°C] | 340 | 340 | 370 |
| Austrittstemperatur | [°C] | 100 | 130 | 130 |
| Druck im Turm | [mmWS] | -6 | -6 | -6 |
| Produkt | | | | |
| Menge | [kg] | - | - | 10.8 |
| Restfeuchte | [Masse-%] | 5.9 | 1.1 | 1.3 |
| Ausbringen | [Masse-%] | - | - | 65.4 |
| | | | | |
| Verdampfungsleistung | [kg/h] | - | - | 48.7 |

mmWS...steht für mm Wassersäule

Tabelle 6-40: Betriebsparameter der Sprühgranulation für die Schlicker der Produkte aus dem Pulsationsreaktor

Bei den Versuchen wurde die gewünscht breite Verteilung des Kornbandes erzielt, die im Wesentlichen im Bereich von 50 bis 300 µm liegt (**Abbildung 6-71**). Die d_{50} -Werte liegen im Bereich von 125 bis 155 µm.

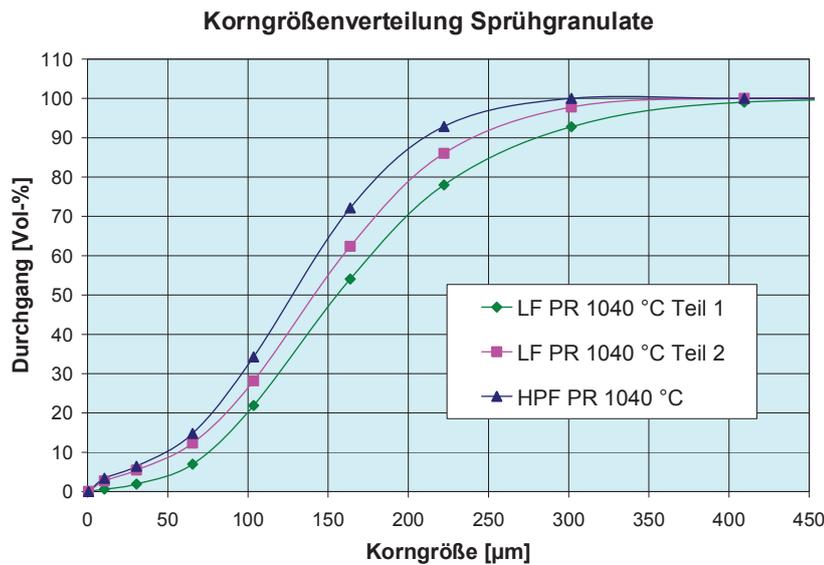


Abbildung 6-71: Korngrößenverteilungen der Sprühgranulate für die Produkte mit Vorsinterroute Pulsationsreaktor

6.10.2 Herstellen von Reibgranulaten

Für die Herstellung von Reibgranulaten wurde folgende Vorgangsweise gewählt:

Der Schlicker aus der Mahlung wird zunächst getrocknet und mit einer Binderlösung mit 5 Masse-% Mowiol 4-88 über einen Zeitraum von einer Stunde vermischt. Das Vermischen erfolgt in einer Plastiktrommel aufgelegt auf einem Rollenbock. Der Anteil der Binderlösung bezogen auf den Feststoff beträgt 5 Masse-%, d.h. der zugesetzte Binderanteil liegt bei 0,25 Masse-%. Die Trommel ist mit 3 kg Kugeln aus ZrO_2 mit Durchmesser 12,7 mm besetzt.

Die im Zuge der Vermischung entstehenden Agglomerate werden durch eine Absiebung des Materials bei einer Maschenweite von 1 mm ausgeschleust. Im nächsten Arbeitsschritt erfolgt das Verpressen zu Tabletten, welche dann durch ein 1 mm Sieb mit der Hand gerieben werden. Der Binderanteil wird für die Herstellung von Handgranulaten geringer als bei den Sprühgranulaten angesetzt, ein zu hoher Anteil würde zu einer zu starken Verfestigung der hergestellten Tabletten führen.

Das auf diese Weise generierte Granulat, in der Ferritbranche oftmals als „Hand- oder auch Reibgranulat“ bezeichnet, wird durch eine Absiebung bei 250 µm von zu großen Partikeln befreit, weiters wird durch eine Siebung bei 45 µm der Staubanteil reduziert. **Abbildung 6-72** zeigt den Vergleich zwischen einem Sprühgranulat und einem Reibgranulat. Das Reibgranulat verfügt über eine ungleichmäßigere Struktur mit rauer Oberfläche, während das Sprühgranulat über eine dichte Kugelstruktur mit glatter Oberfläche verfügt.

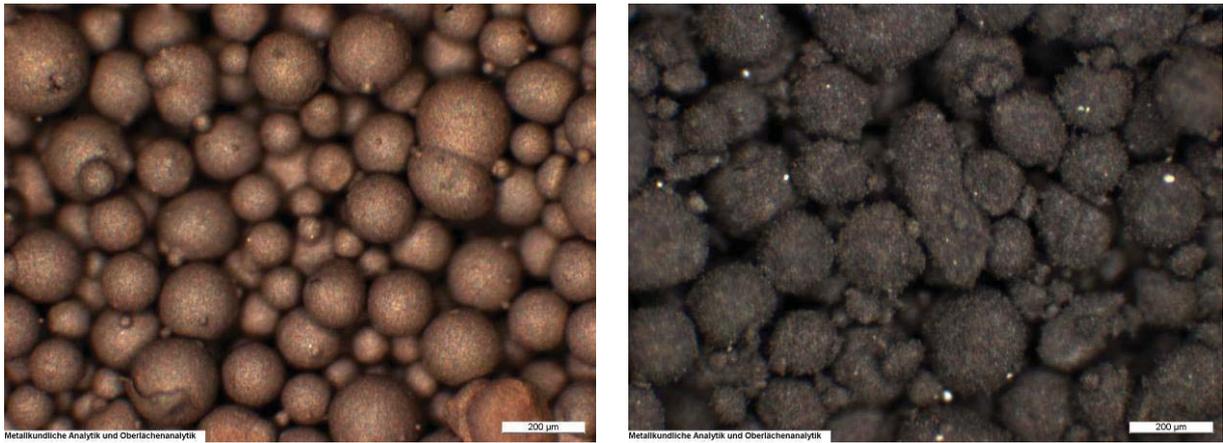


Abbildung 6-72: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Granulaten
 links: Granulat (Leistungsferrit Pulsationsreaktor 1040 °C) aus dem Sprühturm
 rechts: Reibgranulat (Leistungsferrit Drehrohr 1050 °C)

Eine chemische Analyse der gefertigten Granulate, welche nun zu Ringkernen verpresst wurden zeigt **Tabelle 6-41**. Die Diskussion erhöhter Konzentrationen an Begleitelementen erfolgt bei der Interpretation der Sinterergebnisse (**Abschnitt 6.12**) und der Bewertung der Vorsinterrouten in **Kapitel 7**.

| Granulat | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | TiO ₂ | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | NiO | Cr ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZrO ₂ |
|---|--------------------------------|-------|-------|------------------|-------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| | [Masse-%] | | | | [ppm] | | | | | | |
| Leistungsferrit Drehrohr 1050 °C | 69.00 | 19.95 | 9.27 | | 300 | 140 | 30 | 90 | 240 | | 430 |
| Leistungsferrit Wirbelschicht 980 °C | 67.40 | 19.49 | 8.57 | | 270 | 170 | 35 | 740 | 1075 | | 490 |
| Leistungsferrit Fallrohr 1300 °C | 69.51 | 19.86 | 8.86 | | 320 | 180 | 50 | 100 | 40 | | 320 |
| Leistungsferrit Fallrohr 1250 °C | 70.03 | 19.32 | 9.29 | | 270 | 150 | 40 | 100 | 30 | | 370 |
| Leistungsferrit Pulsationsreaktor 1040 °C | 69.50 | 19,94 | 8,99 | | 260 | 150 | 20 | 190 | 230 | | 1430 |
| hochp. Ferrit Drehrohr 980 °C | 67.70 | 16.22 | 14.93 | 0.317 | 60 | 110 | 30 | 90 | 100 | 90 | 960 |
| hochp. Ferrit Wirbelschicht 980 °C | 67.00 | 15.20 | 15.28 | 0.283 | 50 | 160 | 30 | 450 | 400 | 90 | 910 |
| hochp. Ferrit Fallrohr 1300 °C | 68.09 | 14.71 | 15.11 | 0.313 | 130 | 310 | 70 | 90 | 20 | 80 | 760 |
| hochp. Ferrit Fallrohr 1250 °C | 67.32 | 14.18 | 14.49 | 0.311 | 70 | 220 | 50 | 110 | 30 | 77 | 1040 |
| hochp. Ferrit Pulsationsreaktor 1040 °C | 68.20 | 14.84 | 15.30 | 0,315 | 140 | 270 | 40 | 180 | 130 | 200 | 900 |

Tabelle 6-41: Übersicht über die chemischen Parameter der hergestellten Fertiggranulate

Zur Verminderung der Gleitreibung im Pulver und zwischen den Partikeln und der Pressform bzw. Stempel wurde Zink-Stearat den Sprühgranulaten als auch den Reibgranulaten untergemischt. Das Einmischen erfolgte in einer Plastiktrommel auf einem Rollenbock, die Menge betrug 0,2 Masse-% bezogen auf das Sprühgranulat.

Mit diesem abschließenden Arbeitsschritt steht ein „ready-to-press“-Pulver zur Verfügung.

6.11 Pressen von Ringkernen

Das im Zuge der Aufbereitung hergestellte Pulver wurde nunmehr in Analogie zu **Abschnitt 3.6** zu Ringkernen verarbeitet. Für das Herstellen der Kerne wurde wiederum die mechanische Presse des HITK verwendet, die Zielstellung von einer Gründichte von $\geq 3\text{g/cm}^3$, wurde belassen. Bei der gewählten Geometrie betrug der Pressdruck $212,9\text{ N/mm}^2$.

| Ringkern aus | D_a [mm] | D_i [mm] | Höhe [mm] | Volumen [cm ³] | Masse [g] | Dichte [g/cm ³] |
|-----------------------------|---------------|---------------|--------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------|
| LF Drehrohr 1050 °C | 31,05 | 15,5 | 7,93 | 4,51 | 13,86 | 3,07 |
| LF Wirbelschicht 980 °C | 31,05 | 15,5 | 7,93 | 4,51 | 13,60 | 3,02 |
| LF Fallrohrreaktor 1300 °C | 31,05 | 15,5 | 7,91 | 4,50 | 13,44 | 2,99 |
| LF Fallrohrreaktor 1250 °C | 31,05 | 15,5 | 7,91 | 4,50 | 13,48 | 3,00 |
| HPF Drehrohr 980 °C | 31,05 | 15,5 | 7,91 | 4,50 | 14,23 | 3,16 |
| HPF Wirbelschicht 980 °C | 31,05 | 15,5 | 7,82 | 4,45 | 13,98 | 3,14 |
| HPF Fallrohrreaktor 1300 °C | 31,05 | 15,5 | 8,07 | 4,59 | 13,80 | 3,01 |
| HPF Fallrohrreaktor 1250 °C | 31,05 | 15,5 | 8,05 | 4,58 | 14,22 | 3,11 |

D_a Außendurchmesser [mm]

D_i Innendurchmesser [mm]

Tabelle 6-42: Charakteristische Daten der beim HITK gepressten Ringkerne

Das Granulat hergestellt über die Route des Pulsationsreaktors wurde direkt von einem Ferrithersteller verarbeitet. Dabei wurden großformatige Ringkerne mit den Außendurchmesser $D_a=36,6\text{ mm}$ und Innendurchmesser $D_i=22\text{ mm}$ gepresst. Neben den großen Ringkernen wurden aus allen gefertigten Pulvern beim Ferrithersteller zusätzliche, kleinere Ringkerne verpresst. Diese weisen als Grünkern einen Außendurchmesser von 22 mm auf.

Die gepressten Ringkerne wurden vermessen, um die Schwindung während des Sinterprozesses bestimmen zu können.

6.12 Sinterung und Auswertung

Die Sinterung der Ferritkerne erfolgte wie bei den Ringkernen aus der Produktentwicklung über die konventionelle Drehrohrroute (**Kapitel 3**) bei einem Ferrithersteller in Haubenöfen. Die Grünkerne wurden in Sinterprogramme der laufenden Produktion mit eingeschleust und in Öfen im industriellen Maßstab gesintert.

6.12.1 Sinterung von Leistungsferriten und Auswertung

Für die qualitative Bewertung der Leistungsferrite dienen wieder die Leistungsverluste in Abhängigkeit von der Frequenz und der Induktionshub B_{250} , d.h. die Flussdichte bei einer Feldstärke von $H=250$ A/m (16 kHz).

Aus den Messungen zur Induktivität L über die Frequenz f berechnet sich der Realanteil der Permeabilität μ' . Aus geometrischen Abmessungen der gesinterten Ringkerne und über deren Masse leitet sich die Sinterdichte ab und unter Einbezug der Abmessungen der Grünkerne lässt sich die Schwindung ermitteln (vgl. **Abschnitt 3.7.1**).

Für die Sinterung der Kerne aus den unterschiedlichen Vorsinterrouten stand zunächst für das Sprühgranulat ein Sinterprogramm mit einer Haltetemperatur von 1200 °C und für die Reibgranulate eines mit einer Temperatur von 1280 °C zur Verfügung. In weiterer Folge wurde eine Sinterung bei 1260 °C, welche sich als günstigste bei den Drehrohrprodukten erwiesen hat (vgl. **Abschnitt 3.7.2.2**), herangezogen.

Die detaillierten Ergebnisse für die Leistungsferrite sind in den Tabellen in **Anhang D, Abschnitt D.5** dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse aus den Sinterprogrammen diskutiert und zu industriellen Referenzwerkstoffen der Fa. Kaschke (Qualität K2006) und EPCOS (Qualitäten N67 und N87) verglichen.

6.12.1.1 Sinterprogramm 1200 °C für den Leistungsferrit aus dem Pulsationsreaktor

Für den Versatz aus dem Pulsationsreaktor stand zunächst ein Sinterprogramm mit einer Sinterisothermen bei 1200 °C über 8 h zur Verfügung. Der Aufheizprozess wird für eine Haltephase bei einer Temperatur von 750 °C für 1,5 h unterbrochen und ist nach 8,5 h abgeschlossen. Die Rücknahme des Sauerstoffpartialdrucks bei der Abkühlung binnen 5 h erfolgt nach der Blank'schen Gleichung (**2-74**).

Presslinge mit den Außendurchmessern 36,6 mm bzw. 22 mm wurden mit in die Produktion eingeschleust. Die detaillierten Ergebnisse zur Charakterisierung der gesinterten Kerne sind in **Anhang D, Tabelle D-10** zusammengestellt.

- Das optische Bild der gesinterten Ringe weist auf forciertes Kristallwachstum hin. Kornstrukturen können makroskopisch wahrgenommen werden.
- Die Sättigungsflussdichte liegt mit Werten größer 380 mT im Kennwertzielbereich, damit stimmt die chemische Zusammensetzung der Hauptkomponenten.
- Die Schwindung der geprüften Ringe liegt in einem branchenüblichen Bereich von 19-21 %.
- Die Anfangspermeabilitäten liegen lediglich im Bereich von $\mu_i \approx 1100$. Daraus resultieren im Vergleich zu den typischen Niveaus von $\mu_i \approx 2000$ erhöhte Hystereseverluste.
- Die Gesamtverlustleistung liegt in Bezug auf die Mindestanforderungen des Referenzwerkstoffs K2006 um den Faktor 2,5 bis 3 zu hoch. Die Verlustleistung über die Frequenz der ausgewerteten Ringkerne ist in **Abbildung 6-73** illustriert.

Verlustleistung über die Frequenz, Leistungsferrite Pulsationsreaktor gesintert bei 1200 °C

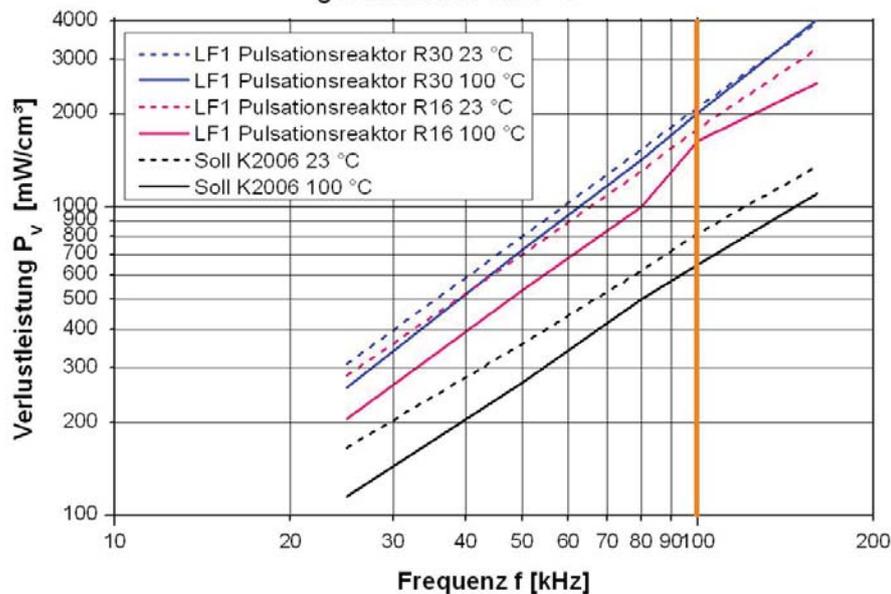


Abbildung 6-73: Verlustleistung über die Frequenz, $B=200$ mT, Ringkerne R30 bzw. R16 gesintert bei 1200 °C

6.12.1.2 Sinterprogramm 1280 °C

Die isotherme Haltephase dieses Sinterprogramms bei 1280 °C beträgt 3 h, das Aufheizen der Kerne erfolgt bis 600 °C binnen 6 h, diese Temperaturniveau wird im Sinne der Keimbildung über 2 h gehalten. Der Aufheizvorgang bis zur Haltephase ist binnen 10 h abgeschlossen. Die Rücknahme des Sauerstoffpartialdrucks bei der Abkühlung binnen 6 h erfolgt nach der Blank'schen Gleichung (2-74).

Von jeder Charge wurden jeweils zwei Presslinge mit Außendurchmesser 31,05 mm mit in die Produktion eingeschleust. Die detaillierten Ergebnisse zur Charakterisierung der gesinterten Kerne sind in **Anhang D, Tabelle D-11** zusammengestellt.

Die Ergebnisse für die zwei Kerne aus einer Einzelcharge liegen durchwegs auf gleichem Niveau. Die Anfangspermeabilität μ_i liegt im Bereich von 2000 bzw. darüber, die Voraussetzungen für geringe Hystereseverluste werden hierdurch geschaffen.

Die Flussdichte bei 250 A/m überschreitet für alle Vorsintervarianten gesichert das Mindestanforderungsniveau des Referenzwerkstoffs K2006 und spricht für die richtige Grundzusammensetzung des Werkstoffs (**Abbildung 6-74**).

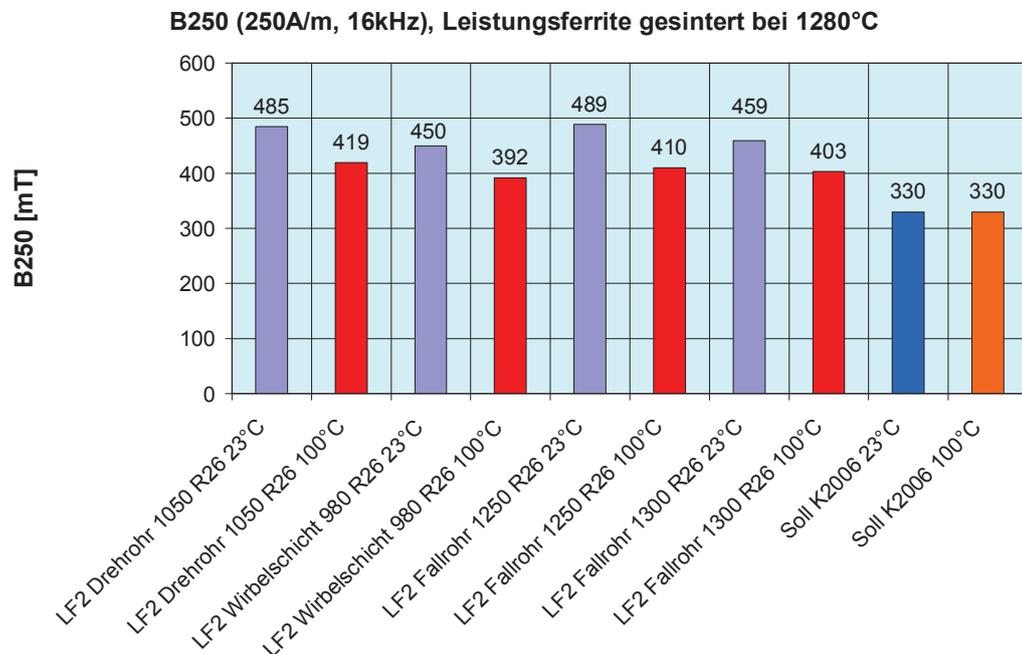


Abbildung 6-74: Induktionshub B_{250} bei $H=250$ A/m und $f=16$ kHz, Ringkerne R26, Vergleich der verschiedenen Routen zu den Anforderungen des Referenzwerkstoffs K2006 [19]

Eine Auswertung der Verlustleistung über die Frequenz bei Raumtemperatur und bei 100 °C zeigt für die unterschiedlichen Verarbeitungsrouten **Abbildung 6-75**. Zusätzlich im Diagramm eingetragen sind die Anforderungsgrenzen an den Werkstoff K2006 der Fa. Kaschke [19].

Verlustleistung über die Frequenz, Leistungsferrite Handgranulate gesintert bei 1280 °C

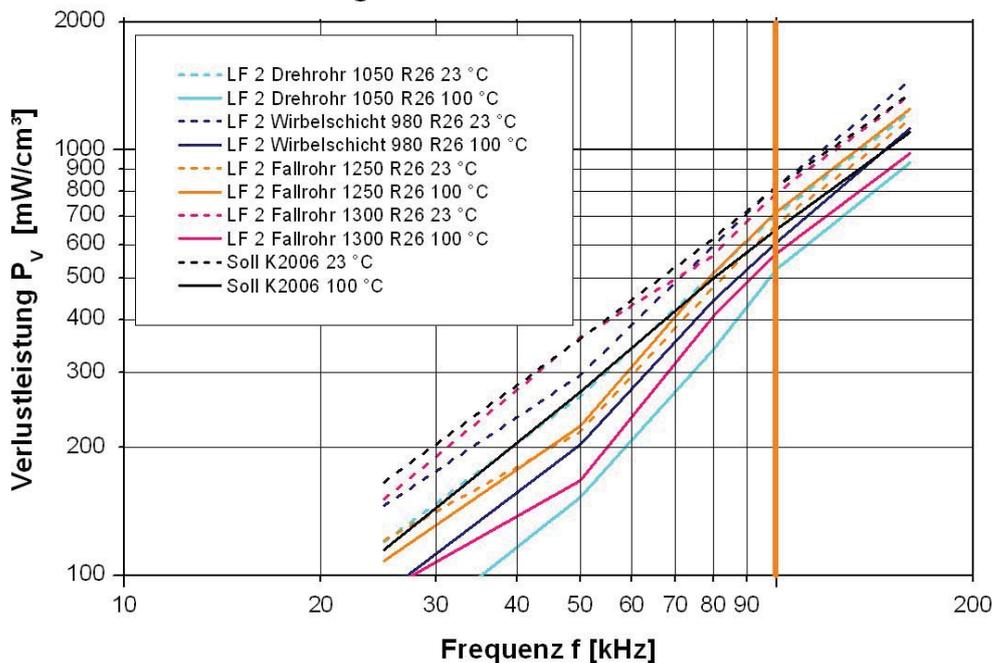


Abbildung 6-75: Verlustleistung über die Frequenz, $B=200$ mT, Ringkerne R26 gesintert bei 1280 °C

Unter den gegebenen Bedingungen liefert das Drehrohrmaterial die besten Ergebnisse. Die Verlustleistung bei 100 kHz und 100 °C liegt bei einem Niveau von knapp über 500 mW/cm³. Das bedeutet, dass mit gegebener Aufbereitung, der Erfolg aus der Vorsinterung im Drehrohr bei 980 °C (**Abschnitt 3.7.2.2**) noch nicht dargestellt wird.

An zweiter Stelle reiht sich das bei 1300 °C vorgesinterte Fallrohrmaterial mit Heißverlusten von 538 mW/cm³ (200 mT, 100 kHz) ein. Das Wirbelschichtmaterial überschreitet für den analogen Heißkennwert die Marke von 600 mW/cm³. Beiden gemeinsam ist jedoch, dass das Anforderungsprofil des Referenzwerkstoffs erreicht wird.

Das Fallrohrmaterial mit der Vorsintertemperatur von 1250 °C erfüllt das Anforderungsprofil an den Referenzwerkstoff K2006 ab einer Frequenz von 80 kHz nicht mehr.

Die Schwindung im Zuge des Sintervorgangs liegt trotz der unterschiedlichen Vorgeschichte der Materialien in einem engen Bereich von 18 bis 19,3 %.

Da insbesondere das Drehrohrmaterial mit dieser Sinterung nicht die Erwartungshaltung aus den bislang gemachten Erfahrungen erfüllte, wurde eine weitere Sinterung bei einer Sintertemperatur von 1260 °C vorgenommen. Bei dieser Sinterung wurden die besten Ergebnisse bei den Drehrohraufbereitungen (**Abschnitt 3.7.2.2**) erzielt.

6.12.1.3 Sinterprogramm 1260 °C

Bei diesem Sinterprogramm beträgt die isotherme Haltephase 3 h, die zehnstündige Aufheizphase ist durch eine zweistündige Haltephase bei 600 °C unterbrochen. Die Abkühlung auf Raumtemperatur unter Rücknahme des Sauerstoffpartialdrucks nach der Blank'schen Gleichung (2-74) erfolgt binnen 6 h.

Die detaillierten Ergebnisse zur Charakterisierung der gesinterten Kerne sind in **Anhang D, Tabelle D-12** zusammengestellt.

Die Flussdichte bei 250 A/m und einer Frequenz von 16 kHz überschreitet wiederum gesichert das Anforderungsniveau für alle Vorsintervarianten (**Abbildung 6-76**).

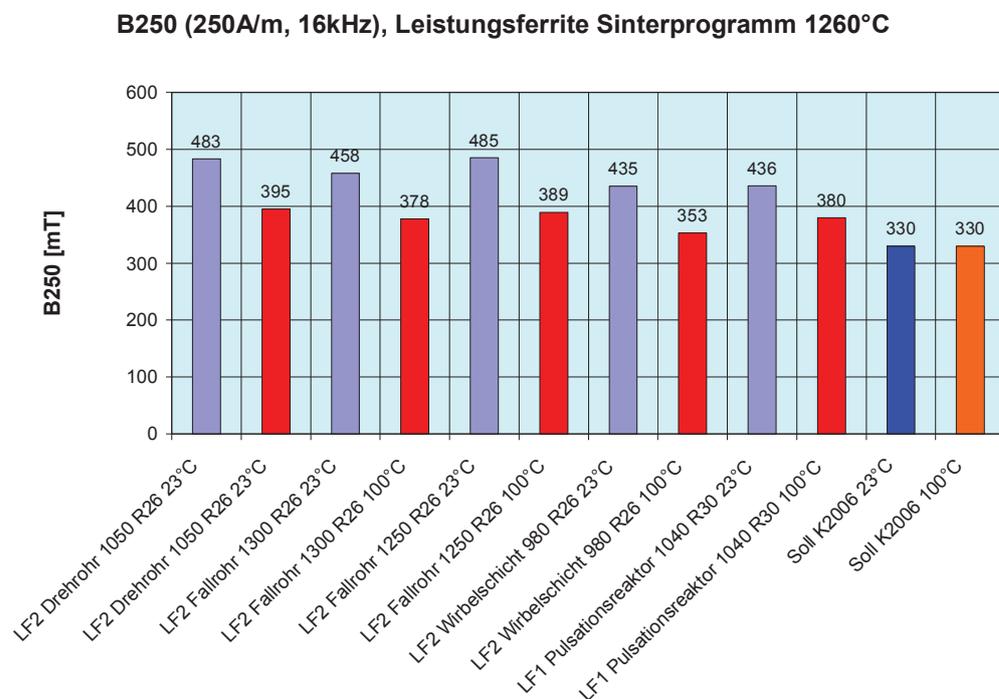


Abbildung 6-76: Induktionshub B_{250} bei $H=250$ A/m und $f=16$ kHz, Ringkerne R26 bzw. R30, Vergleich der verschiedenen Routen zu den Anforderungen des Referenzwerkstoffs K2006 [19]

Eine Auswertung der Verlustleistung über die Frequenz bei Raumtemperatur bzw. 100 °C zeigt für die unterschiedlichen Verarbeitungsrouten **Abbildung 6-77**. Unter den gegebenen Bedingungen liefert das Drehrohrmaterial die besten Ergebnisse mit Erreichen der Qualität N87 [16, 34] und schneidet am besten ab. Die Verlustleistung bei 100 kHz und 100 °C unterschreitet das Niveau von 400 mW/cm³, d.h. auch mit dieser Aufbereitung wurde wieder das Spitzenniveau aus **Abschnitt 3.7.2.2** erzielt.

Auch die Fallrohrprodukte führen zu marktfähigen Produkten. Mit Verlustleistungen für das bei 1300 °C vorgesinterte Material von 460 mW/cm³ schneidet dieses günstiger ab als jenes, welches bei 1250 °C vorgesintert wurde mit 523 mW/cm³. Letzteres weist zudem ab einer Frequenz von etwa 30 kHz einen negativen Temperaturkoeffizienten der Verlustleistung auf, d.h. die Verluste liegen bei Raumtemperatur auf niedrigerem Niveau als bei 100 °C.

Anhand des Permeabilitätsniveaus des Fallrohrmaterials vorgesintert bei 1250 °C von etwa 2900 besteht ein weiteres Optimierungspotenzial zur Absenkung der Verluste. Dies könnte sich durch eine weitere Verdichtung des Gefüges durch Verringerung der Porosität erzielen lassen, als gangbarer Weg erscheint hier eine etwas abgesenkte Sintertemperatur von etwa 20 °C angebracht. Diese Sintertemperaturabsenkung könnte zu einer Gefügevergleichmäßigung und somit zu einer Verbesserung hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten der Verlustleistung führen.

Das Material aus dem Pulsationsreaktor führt zu Verlustleistungen die beinahe das Fünffache mit 1900 mW/cm³ (100 kHz, 100 °C, 200 mT) des Drehrohrmaterials ausmachen. Das optische Bild der gesinterten Ringe weist wie bei der Sinterung bei 1200 °C durch seine Reflexionen von der Kernoberfläche auf forciertes Kristallwachstum hin, Kornstrukturen können makroskopisch wahrgenommen werden. Die Anfangspermeabilität μ_i liegt lediglich im Bereich von 1000, also in etwa der halben Zielgröße. Enorme Hystereseverluste sind die Folge. Auch die Sinterdichte ist um 0,1 g/cm³ gegenüber den andern Produkten herabgesetzt. Der zweite aus dieser Charge vorgesinterte Kern mit Außendurchmesser 16 mm weist mit einer Verlustleistung von knapp 1500 mW/cm³ (100 kHz, 100 °C, 200 mT) eine ähnlich schlechte Charakteristik auf.

Das Wirbelschichtmaterial führt trotz seines hohen Verunreinigungs-niveaus an Nickel und Chrom zu einem marktfähigen Produkt mit Verlustleistungen in der Höhe von 520 mW/cm³ (100 kHz, 100 °C). Da hier das Permeabilitätsniveau im Vergleich zum Drehrohrmaterial mit etwa 1850 niedrig liegt, bedürfte es einer Anhebung des Permeabilitätsniveaus um die Hystereseverluste weiter abzusenken. Als gangbarer Weg erscheint hier eine Verkürzung des ersten Temperaturplateaus (bei 600 °C) in zeitlicher Hinsicht, um die Primärzahl an Kristallen einzuschränken.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Optimierung von Sinterprogrammen nicht an vorderster Stelle steht, sondern die Sinterversuche die grundsätzliche Eignung von alternativen Vorsinterrouten prüft. Diese Tauglichkeit wird für die Gruppe der Leistungsferrite für die Produkte aus dem Fallrohrreaktor und der Wirbelschicht eindrucksvoll nachgewiesen.

Verlustleistung über die Frequenz, unterschiedliche Vorsintererrouten, R26 bzw. R30 gesintert bei 1260 °C

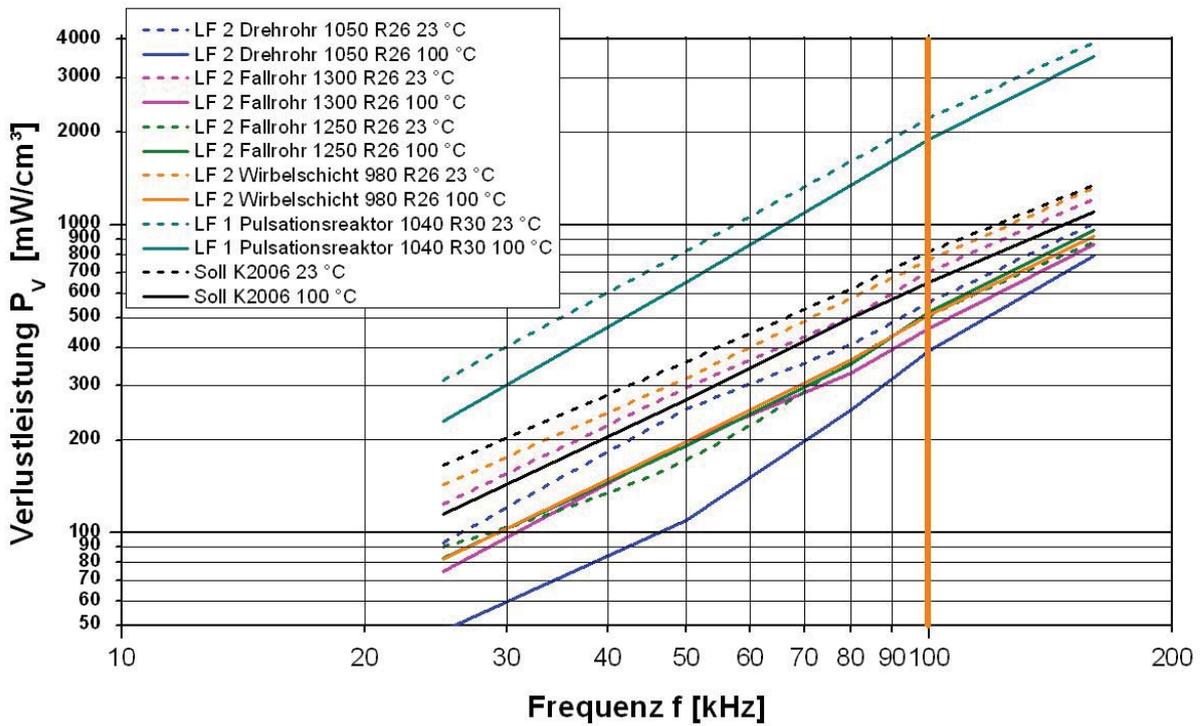


Abbildung 6-77: Verlustleistung über die Frequenz, B=200 mT, Ringkerne R26 aus unterschiedlichen Vorsintererrouten gesintert 1260 °C

Die an den Ringkernen durchgeführten Anschliffpräparationen ergeben weitere Ansatzpunkte (Abbildung 6-78) zur Interpretation.

| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil in % der Bildfläche |
|------------------|-------------------|--------|---------------------------------|
| | | | Mittlerer Korndurchmesser |
| Drehrohr 1050 °C | | | 3,96 9,15 µm |

Abbildung 6-78, Teil 1: Anschliffpräparationen Ringkerne aus den unterschiedlichen Vorsintererrouten, Sinterprogramm 1260 °C

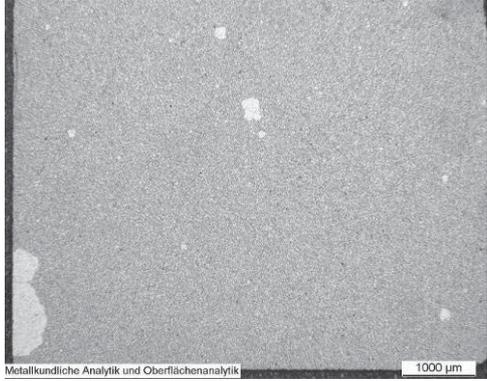
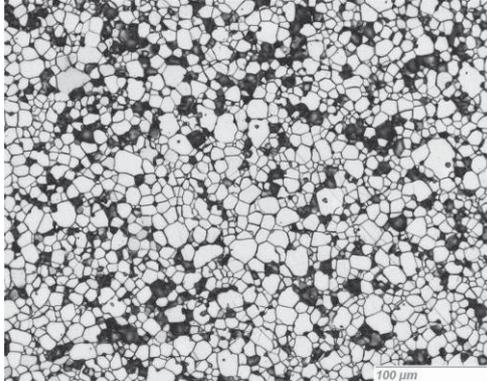
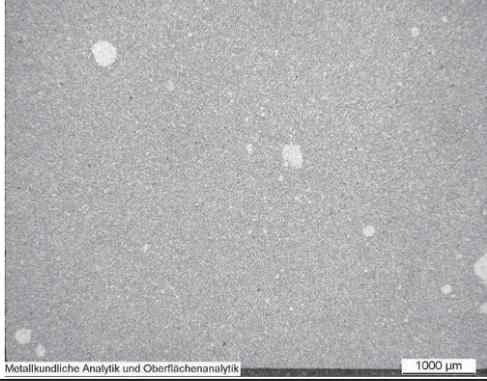
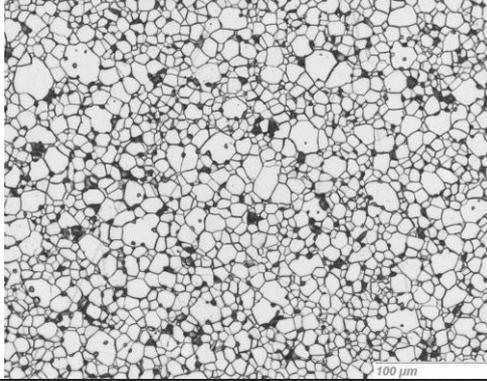
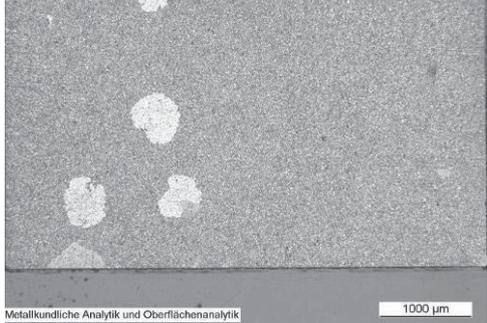
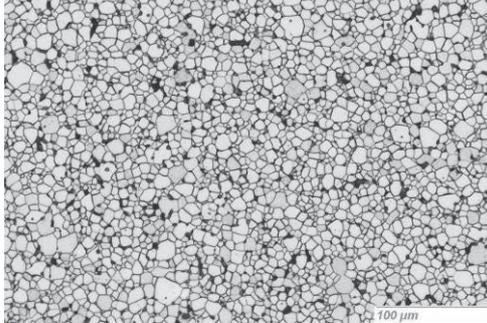
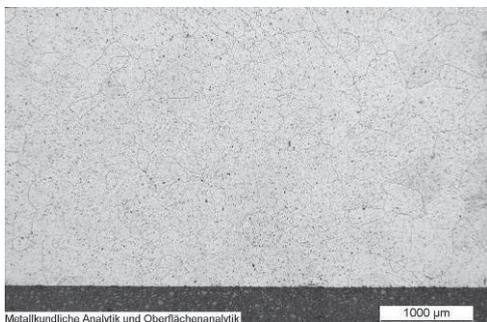
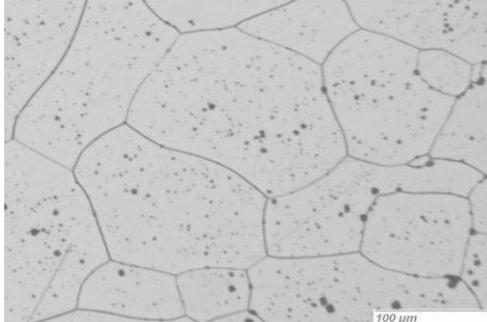
| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil in % der Bildfläche |
|-----------------------------------|---|--|---------------------------------------|
| | | | Mittlerer Korndurch- messer |
| Fallrohr 1300 °C |  |  | 17,94 9,2 µm |
| Fallrohr 1250 °C |  |  | 9,89 8,7 µm |
| Wirbel- schicht 980 °C |  |  | 6,89 7,3 µm |
| Pulsations- reaktor 1040 °C |  |  | 2,51 127,2 µm |

Abbildung 6-78, Teil 2: Anschliffpräparationen Ringkerne aus den unterschiedlichen Vorsinterwegen, Sinterprogramm 1260 °C

Das über die Drehrohrroute hergestellte und am geringsten mit Verunreinigungen belastete Material zeigt ein kompaktes und homogenes Gefüge.

Das Fallrohrmaterial (vorgesintert bei 1300 °C) zeigt eine hohe Porosität. Die Ursache könnte auch einer mangelnden Grünverdichtung zugeordnet werden, da die Grünkerne hinsichtlich ihrer Dichte mit $<3 \text{ g/cm}^3$ etwas unter den anderen Materialien liegen.

Die Poren nehmen für das zweite Fallrohrmaterial (vorgesintert bei 1250 °C) nur etwa den halben Flächenanteil in Anspruch. Werden aus den vermessenen Kornflächen die Durchmesser flächengleicher Kreise als Korngröße definiert, so lassen sich daraus Korngrößenverteilungen ableiten (**Abbildung 6-79** und **Abbildung 6-80**). Beide Fallrohrprodukte weisen gegenüber dem Drehrohrprodukt eine breitere Verteilung auf. Als mögliche Ursache ist hier die im Vorsintermaterial beobachtete Heterogenität ins Treffen zu führen.

Das Wirbelschichtmaterial weist den kleinsten durchschnittlichen Korndurchmesser auf, die Korngrößenverteilung ist zu kleineren Werten hin verschoben. Dies äußert sich auch in dem geringeren Permeabilitätsniveau von etwa 1850 und entsprechend in erhöhten Hystereseverlusten. Zur Optimierung des Wirbelschichtmaterials erscheint wie erwähnt eine Modifizierung der Sinterkurve als gangbarer Weg, um größere Korngrößen zu erzielen.

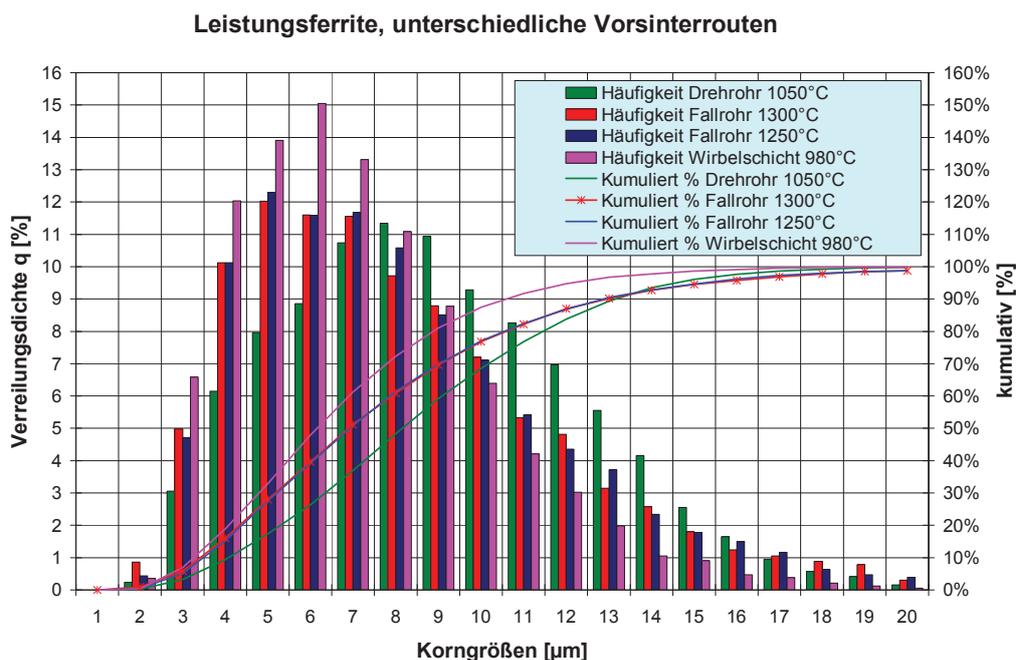


Abbildung 6-79: Vergleich der Korngrößenverteilungen im Gefüge für die Chargen aus der Drehrohr-, Wirbelschicht- und Fallrohrroute

Wie bereits angemerkt zeigen die Kerne hergestellt aus der Charge des Pulsationsreaktors bei makroskopischer Betrachtung Reflexe die auf großes Kornwachstum schließen lassen. Die Anschliffpräparation des Querschnitts bestätigt dies. Die ausgewertete mittlere Korngröße liegt mit $127 \mu\text{m}$ weit über jenen der anderen Materialien. Die Korngrößenverteilung besitzt eine enorme Breite von 0 bis $300 \mu\text{m}$ und ist den Verteilungen der anderen Produkte in **Abbildung 6-80** gegenüber gestellt.

Obwohl die Gesamtporosität gegenüber den anderen Kernen mit 2,5 % Flächenanteil deutlich herabgesetzt ist, wirkt sich die Art Ihrer Verteilung negativ aus. Die Poren liegen fein verteilt intragranular vor, während bei den anderen Produkten die Porosität intergranular auf die Korngrenzen fokussiert ist (**Abbildung 6-78**). Die fein verteilte Porosität führt zu einer inneren Scherung der Hysteresekurve und somit zu einem Einbruch der Permeabilität, obwohl die überdurchschnittliche Korngröße ansonsten genau das Gegenteil bewirken müsste. Neben den Hystereseverlusten durch die herabgesetzte Permeabilität werden durch das grobkörnige Gefüge mit einer verringerten Anzahl an Korngrenzen die Wirbelstromverluste begünstigt. Die Korngröße geht mit ihrem Quadrat in die Berechnung der Wirbelstromverluste (Gleichung **2-66**) ein.

Die erreichten Kennwerte der einzelnen Produkte unter dem Blickfeld auf ihre Kornstruktur bestätigen eindrucksvoll die Forderung nach einem dichten kompakten Gefüge mit enger Kornverteilung <15 μm als Voraussetzung für Leistungsferrite (vgl. **Abschnitt 2.2.6.1**)

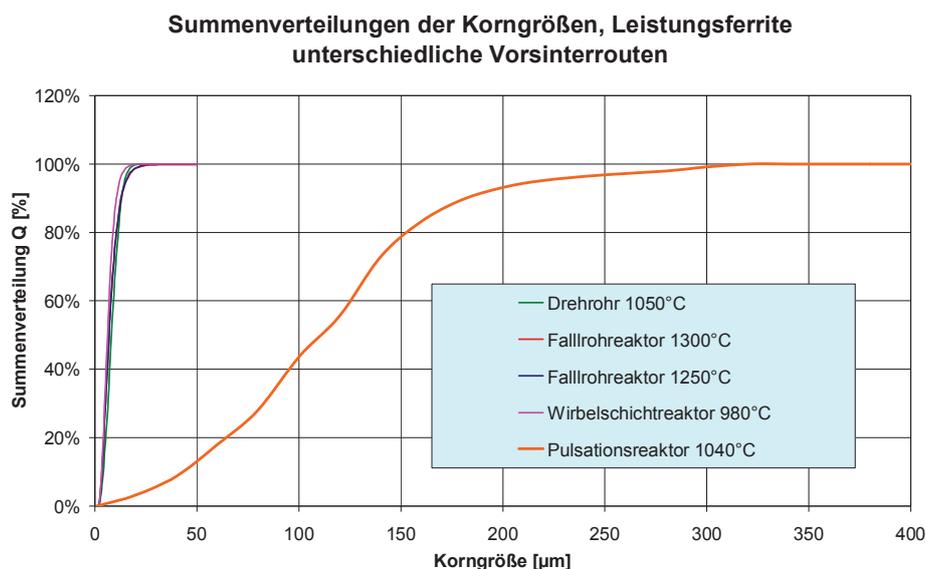


Abbildung 6-80: Gegenüberstellung der Korngrößenverteilung des Ferritkerns aus der Charge des Pulsationsreaktors zu den Kernen der anderen Routen

An dieser Stelle muss noch auf die Modifikation der Vorsinterbedingungen im Drehrohr eingegangen werden. Im Zuge der Produktentwicklung (**Kapitel 3**) wurde die Vorsintertemperatur mit 980 °C festgesetzt, bei der Produktion des Benchmark-Materials wurde diese auf 1050 °C angehoben. Die Verlustleistung liegt in beiden Fällen auf gleichwertigem Niveau mit Werten von $\leq 400 \text{ mW/cm}^3$ (100 kHz, 100 °C, 200 mT). Hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung Gefüge gibt es nur geringfügige Unterschiede (**Abbildung 6-81**). Das Gefüge des Ringkerns vorgesintert bei 1050 °C erscheint kompakter und weist einen um die Hälfte reduzierten Porenanteil auf.

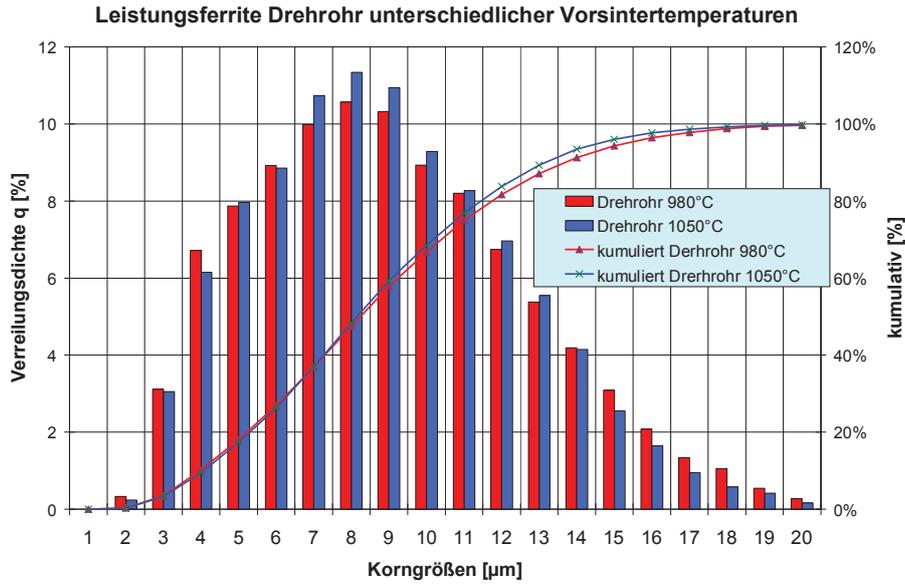


Abbildung 6-81: Gegenüberstellung der Korngrößenverteilungen aus Ferritkernen aus der Drehrohrroute vorgesintert bei 980 °C (LF D, Abschnitt 3.7.2.2) und bei 1050 °C

Neben den Aufbereitungs- und Sinterbedingungen sind auch Verunreinigungen, die längs der Prozesskette eingeschleppt werden, zu berücksichtigen. Insbesondere bei der temporären Verwendung von Anlagen, welche normalerweise nicht für die Verarbeitung von Ferritwerkstoffen eingesetzt werden, besteht die Gefahr, dass Verunreinigungen in die Werkstoffaufbereitung gelangen können. Daneben besteht im Zuge der Materialmanipulation die permanente Gefahr des Einbringens von Staub. **Abbildung 6-82** und **Abbildung 6-83** stellen den Verlauf der Spurenelemente bzw. Materialbegleiter CaO, SiO₂, NiO, Cr₂O₃ und Cl längs der Prozesskette dar.

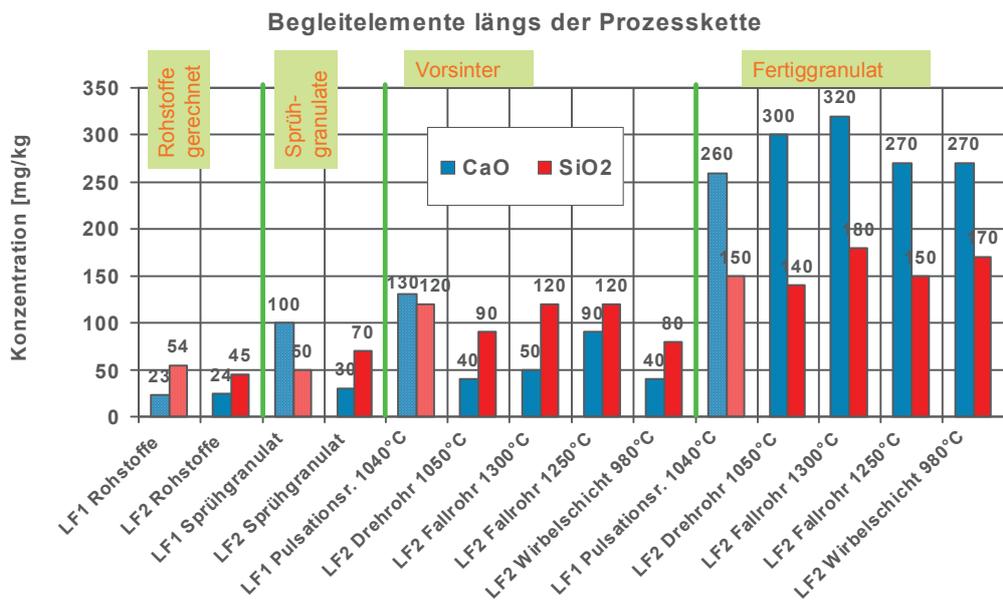


Abbildung 6-82: Verlauf von CaO und SiO₂ längs der Prozesskette der Leistungsferrite

Für CaO und SiO₂ ergeben sich längs der Verarbeitungskette anwachsende Einträge ausgehend von den Konzentrationen, die sich aus den Rohstoffanalysen errechnen lassen, über die Mischung der Rohstoffe, deren Granulation und den Prozessschritt des Vorsinterns (**Abbildung 6-82**). Der größte Eintrag an SiO₂ ist dabei den Vorsinterprodukten des Fallrohrreaktors widerfahren. Einträge an CaO als auch SiO₂ erfolgten auch massiv während des Vorsinterprozesses im Pulsationsreaktor. Das Resonanzrohr ist bei der Reinigung nur schwer zugänglich, ebenso die Stege im Filtergehäuse, so dass eine Verschleppung von Materialien aus vorangegangenen Betriebsperioden unumgänglich ist. In vorgelagerten Versuchen wurden Silikate und Tonminerale verarbeitet.

Bei den Fertiggranulaten wurde eine Zielzusammensetzung von etwa 275 ppm CaO und 120 ppm SiO₂ angepeilt. Dass diese Konzentrationsziele insbesondere für SiO₂ überschritten werden, ist auf eine staubbedingte Verunreinigung im Zuge der Mahlung und Granulation zurückzuführen.

Die Zielzusammensetzung hinsichtlich CaO und SiO₂ wurde am besten für das Drehrohrmaterial erfüllt und begründet auf diese Weise auch das günstige Abschneiden hinsichtlich der Verlustleistung, bzw. sind im Gefüge keinerlei Zonen mit überproportionalem Kornwachstum sichtbar.

Für die Verunreinigung mit Chrom und Nickel spielt das eingesetzte Vorsinterverfahren eine entscheidende Rolle (**Abbildung 6-83**). Die Einträge sind auf Zunder zurückzuführen, so steigt die Belastung an Chrom in der Drehrohrroute bedingt durch einen Eintrag aus dem Drehrohrwerkstoff. Auch der Versatz vorgesintert im Pulsationsreaktor weist einen Zugang an Chrom als auch Nickel auf, auch hier liegt der Verdacht auf der Hand, dass Zunder aus dem Pulsationsreaktor für die Kontamination verantwortlich zeichnet.

Große Dimensionen nimmt der Zunderanteil beim Wirbelschichtmaterial an. Im Vorsintergut ist dieser offensichtlich inhomogen verteilt, da im Fertiggranulat noch höhere Konzentrationen an Nickel und Chrom auftreten. Durch die hohen Konzentrationen werden vermutlich die intrinsischen Eigenschaften des Werkstoffes etwa durch Nickelferritbildung beeinflusst. So schneidet das Wirbelschichtmaterial trotz eines dichten Gefüges bezogen auf die Verlustleistung schlechter als das Drehrohrmaterial ab.

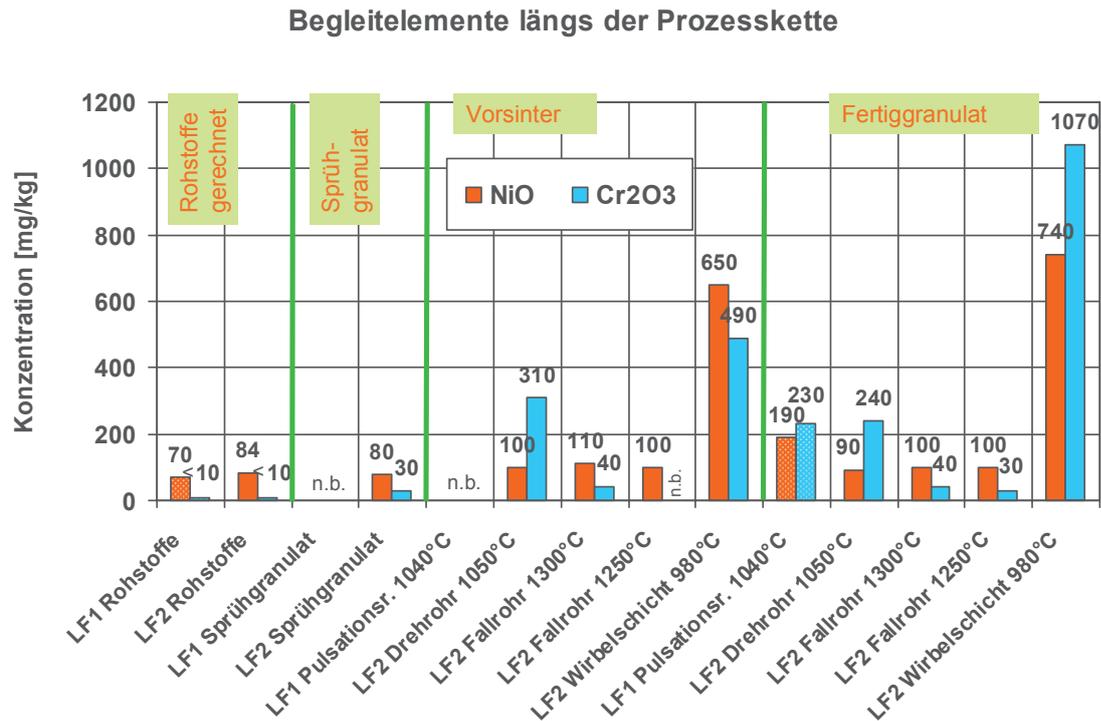


Abbildung 6-83: Verlauf von NiO und Cr₂O₃ längs der Prozesskette der Leistungsferrite

Bei den Fallrohrmaterialien bleibt das Konzentrationsniveau für Nickel als auch Chrom aufgrund der Beschaffenheit des Fallrohrs aus Tonerde auf konstantem Niveau über die Prozesskette.

6.12.2 Sinterung von hochpermeablen Ferriten und Auswertung

Für das Sintern der Grünkerne der hochpermeablen Ferrite stand ein Sinterprogramm mit einer isothermen Temperatur von 1380 °C zur Verfügung. Mit diesem Sinterprogramm wurden bei den Versuchen über die konventionelle Route die besten Ergebnisse mit Anfangspermeabilitäten von knapp 10000 für die Aufbereitung HPF A erzielt (**Abschnitt 3.7.3.3**). Bei Sinterprogramm 1380 °C erfolgt der Aufheizvorgang binnen 6 h, daran schließt sich die isotherme Haltephase über 13 h an, die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt binnen 5,5 h.

Wichtigstes Beurteilungskriterium ist wiederum neben der Anfangspermeabilität der Verlauf des Realanteils der Permeabilität über die Frequenz. Die Ergebnisse aus dem Sinterversuch bei dem die Versuchskerne wieder in den laufenden Produktionsprozess mit aufgegeben wurden, sind in **Tabelle 6-43** zusammengestellt. **Abbildung 6-84** illustriert zur besseren Übersicht die Permeabilitätsverläufe aus den unterschiedlichen Routen.

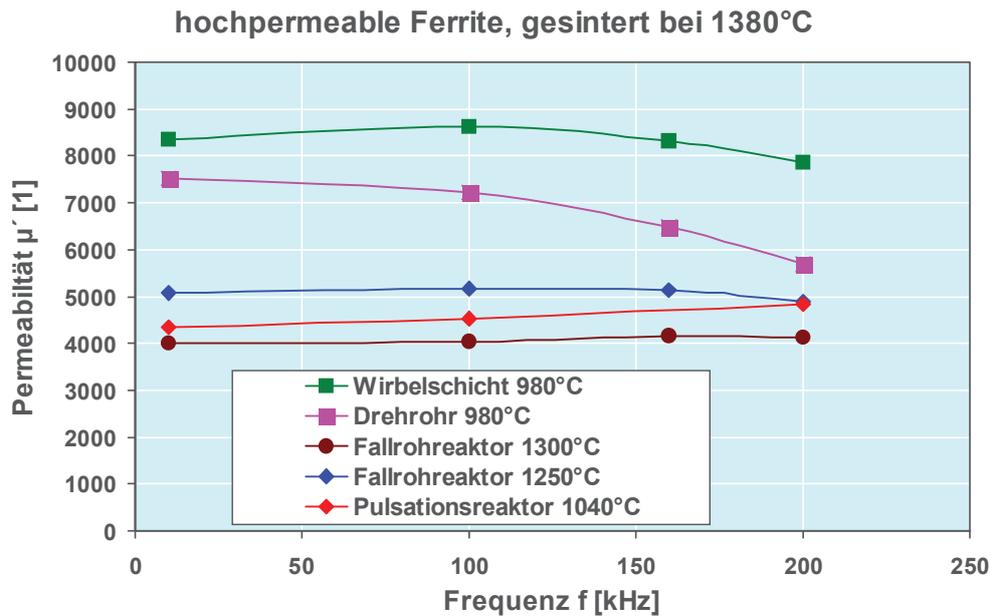


Abbildung 6-84: Realanteil der Permeabilität μ' über die Frequenz, unterschiedliche Vorsinterrouten, Ringkerne mit Außendurchmesser 26 mm bzw. 30 mm für die Charge aus dem Pulsationsreaktor, Sinterprogramm 1380 °C

Das Wirbelschichtmaterial tritt mit einem hohen Permeabilitätsniveau von bis zu 8600 mit einer Frequenzstabilität bis 150 kHz in Erscheinung. Der Benchmark-Kern aus der Drehrohrroute wird dabei hinsichtlich Permeabilitätsniveau und Frequenzstabilität überboten. Das Material aus der Vorsinterroute Drehrohr erzielt eine Anfangspermeabilität von 7500 und fällt bei Steigerung der Frequenz bis 200 kHz auf 5700 ab. Das Niveau einer Anfangspermeabilität von 10000 wie im Rahmen der Materialentwicklung über die Drehrohrschiene (**Abschnitt 3.7.3.3**) dargestellt, konnte im Zuge dieser Aufbereitung nicht wiederholt werden.

Die vergleichsweise geringe Schwindung mit knapp 17 % kann der hohen Grünverdichtung während des Pressens (**Tabelle 6-43**) zugeordnet werden. Die Gründichte sollte 3,0 g/cm³ nicht überschreiten, da dies zu Spannungen und letztendlich feinen Rissen im Kern führen kann, die dann permeabilitätsmindernd wirksam werden.

| Material | Grün- dichte | D _a | Sinter- dichte | S | μ _i | Permeabilität μ' | | | |
|---------------------------------|----------------------|----------------|-------------------|------|----------------|------------------|----------------------|------|-----------|
| | [g/cm ³] | | | | | [mm] | [g/cm ³] | [%] | 10 kHz |
| Obergrenze K6000 [19] | | | | | | 7200 | 7200 | 7200 | 7200 |
| Untergrenze K6000 [19] | | | | | | 4800 | 4800 | 4800 | 4800 |
| HPF 1 Pulsationsreaktor 1040 °C | n.b. | n.b. | 4,98 | 17,2 | 4350 | 4350 | 4540 | n.b. | 4820 |
| HPF 2 Drehrohr 980 °C | 3,13 | 26,24 | 4,83 | 16,8 | 7084 | 7518 | 7211 | 6476 | 5696 |
| HPF 2 Drehrohr 980 °C | 3,16 | 26,68 | 4,84 | 16,9 | 6282 | 6541 | 6006 | 6006 | 5438 |
| HPF 2 Fallrohr 1300 °C | 2,98 | 26,11 | 4,89 | 19,1 | 3847 | 4006 | 4050 | 4148 | 4115 |
| HPF 3 Fallrohr 1250 °C | 3,08 | 26,45 | 4,84 | 17,8 | 4789 | 4978 | 5054 | 5022 | 4750 |
| HPF 3 Fallrohr 1250 °C | 3,08 | 26,46 | 4,84 | 17,7 | 4838 | 5089 | 5165 | 5143 | 4882 |
| HPF 2 Wirbelschicht 980 °C | 3,10 | 26,38 | 4,91 | 18,1 | 8034 | 8361 | 8631 | 8328 | 7867 |
| HPF 2 Wirbelschicht 980 °C | 3,13 | 26,40 | 4,90 | 17,9 | 7922 | 8244 | 8524 | 8244 | 7829 |

Tabelle 6-43: Charakterisierung der Ringkerne unterschiedlicher Vorsintermethoden nach der Sinterung bei 1380 °C

Bei den Fallrohrmaterialien ergeben sich frequenzstabile mittelpermeable Qualitäten, wobei das Fallrohrmaterial vorgesintert bei 1250 °C mit einem Permeabilitätsniveau von 5000 günstiger abschneidet. Das Fallrohrmaterial vorgesintert bei 1300 °C erfüllt beispielsweise die Zielanforderung des Kaschke-Werkstoffs K6000 von einer Mindestpermeabilität von 4800 [19] nicht.

Das Material generiert über die Route des Pulsationsreaktors reiht sich hinsichtlich des Permeabilitätsverlaufs zwischen die Produkte des Fallrohrreaktors ein. Analog zu den Leistungsferriten aus dem Pulsationsreaktor zeigt auch der hochpermeable Ferrit kristallorientierte Reflexionen, was wiederum auf überproportionales Kornwachstum schließen lässt. Ein zweiter ebenfalls mitgesinterter Kern aus der Charge des Pulsationsreaktors ist während des Sinterprozesses gerissen. Als mögliche Ursache kann der hohe Ferritbildungsgrad des eingesetzten Granulates von knapp 65 % angesehen werden. Im Zuge des Aufheizvorgangs im Haubenofen erfolgte eine Oxidation des Spinells. Die daran gekoppelte Schrumpfung des Materials ruft Spannungen und folglich Risse hervor (vgl. **Abschnitt 2.3.7**).

Zusammenfassend für die mittelpermeablen Produkte aus Fallrohr und Pulsationsreaktor gesehen, werden die Qualitätsanforderungen an einen Werkstoff mit der Anfangspermeabilität $\mu_i=4000$ (Kaschke K 4000 [19], Epcos N30 [34], Tridelta Manifer 193 [114]) auch hinsichtlich der Frequenzstabilität erfüllt.

Von den Ringkernen wurden Schliffpräparationen der Querschnitte angefertigt und einer Bildanalyse unterzogen (**Abbildung 6-85**).

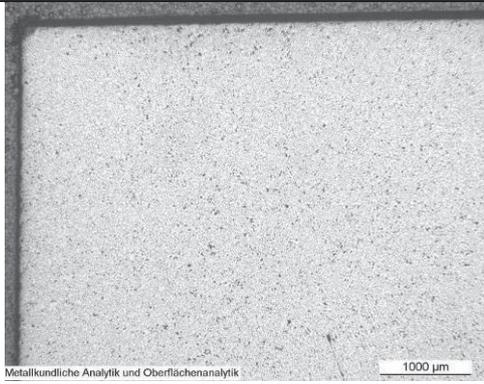
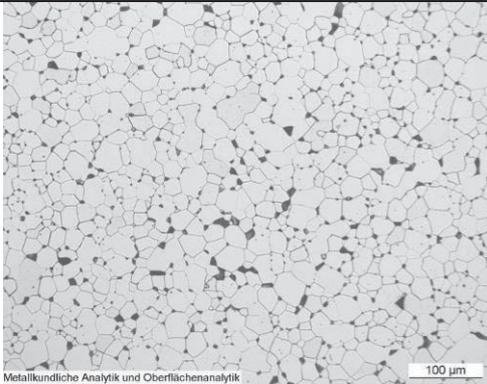
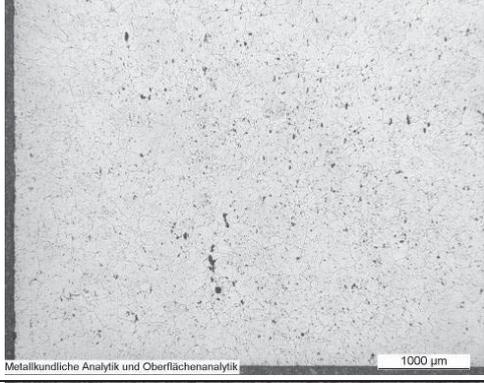
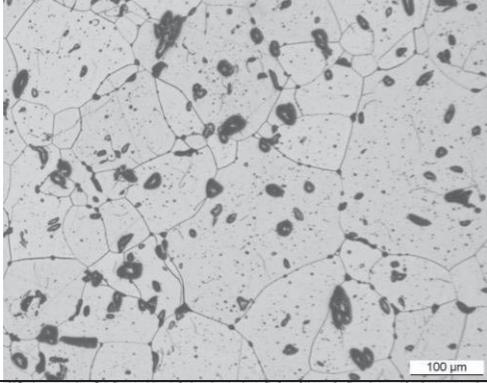
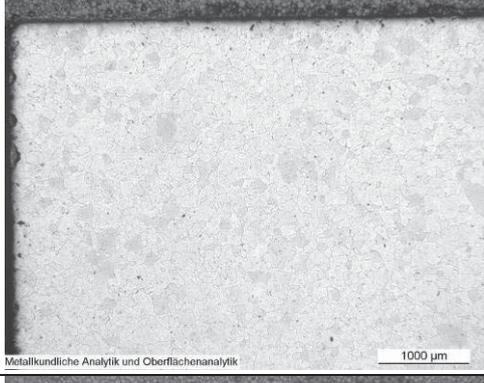
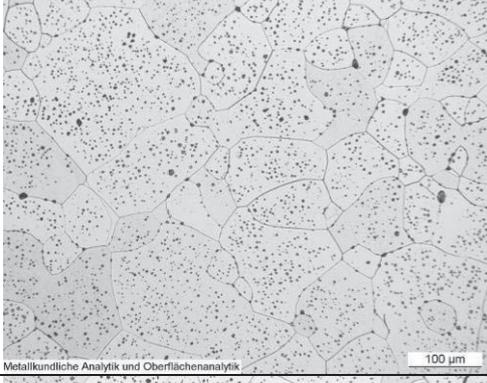
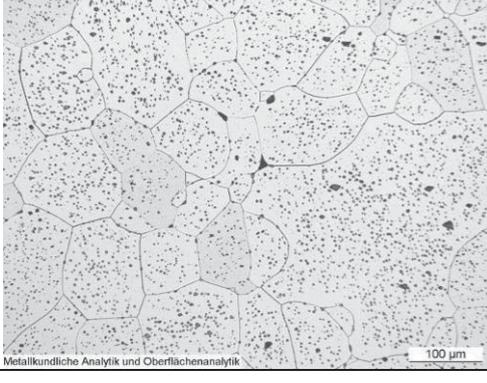
| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil in % der Bildfläche |
|-----------------------------------|---|--|---------------------------------------|
| | | | Mittlerer Korndurch- messer |
| Drehrohr 980 °C |  |  | 2,79 % 19,7 µm |
| Pulsations- reaktor 1040 °C |  |  | 8,22 % n.b. |
| Fallrohr 1300 °C |  |  | 1,33 % n.b. |
| Fallrohr 1250 °C |  |  | 1,49 % n.b. |

Abbildung 6-85, Teil 1: Anschliffpräparationen Ringkerne, unterschiedliche Vorsinterrouten, Sinterprogramm 1380 °C

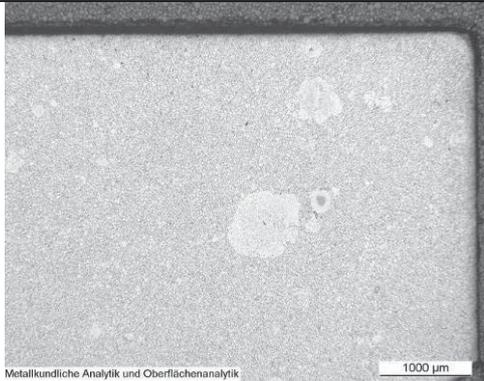
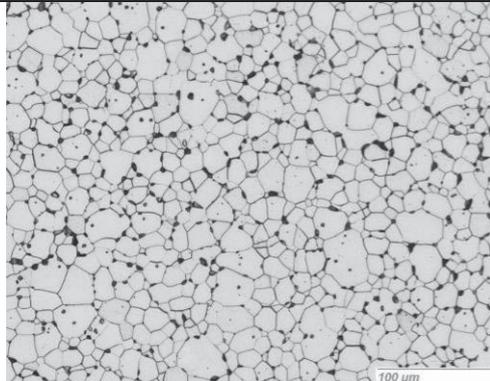
| Ringkern | Gesamtquerschnitt | Detail | Porenanteil in % der Bildfläche |
|--------------------|---|--|---------------------------------------|
| | | | Mittlerer Korndurch- messer |
| Wirbel- schicht |  |  | 4,08 % 14,3 µm |

Abbildung 6-85, Teil 2: Anschliffpräparationen Ringkerne, unterschiedliche Vorsintermethoden, Sinterprogramm 1380 °C

Die Gefüge des Drehrohr- und Wirbelschichtwerkstoffs unterscheiden sich massiv von den Fallrohr- und Pulsationsreaktormaterialien. Bei den Fallrohrmaterialien liegen die Korngrößen in einem Bereich größer 100 µm, wobei die Körner mit fein verteilten intragranularen Poren durchsetzt sind, die zu einer inneren Scherung und somit zu einer Herabsetzung der Permeabilitäten führen. Der Flächenanteil der Poren liegt auf etwa halbem Niveau der vorwiegend intergranularen Poren des Drehrohr- und Wirbelschichtmaterials. Das Gefüge des Kerns aus der Pulsationsreaktorroute zeigt zusätzlich zu fein verteilten intragranularen Poren ausgeprägte intergranulare Poren. Der Flächenanteil der Poren mit über 8 % übertrifft alle anderen Werkstoffe.

Die durchschnittlichen Korngrößen (errechnet aus flächengleichen Kreisen nach Vermessung der einzelnen Körner) liegen bei 14,3 µm für das Wirbelschichtmaterial und 19,7 µm für das Drehrohrmaterial. Der Kern aus der Wirbelschichtvorsinterung zeigt wie bei den Leistungsferriten eine durchschnittlich kleinere Korngröße gegenüber dem Drehrohrprodukt, dies wird in den Korngrößenverteilungen (**Abbildung 6-86**) verdeutlicht. Die Kornstrukturen der anderen Kerne ließen keine softwaregestützte Auswertung der Korngrößenverteilung zu.

Aus den Gefügedarstellungen leitet sich ab, dass bei den Fallrohr- und Pulsationsreaktormaterialien zur Anhebung des Permeabilitätsniveaus der Korndurchmesser reduziert werden müsste. Einen Ansatz dafür würde ein Sinterprogramm mit langsamerer Aufheizung und niedrigerem isothermen Temperaturniveau bieten. Von wesentlich größerer Bedeutung zur Verbesserung des Qualitätsniveaus der Fallrohrprodukte erscheint jedoch die Absenkung des SiO₂-Niveaus, welches, wie noch diskutiert wird, signifikant über den anderen Materialien liegt.

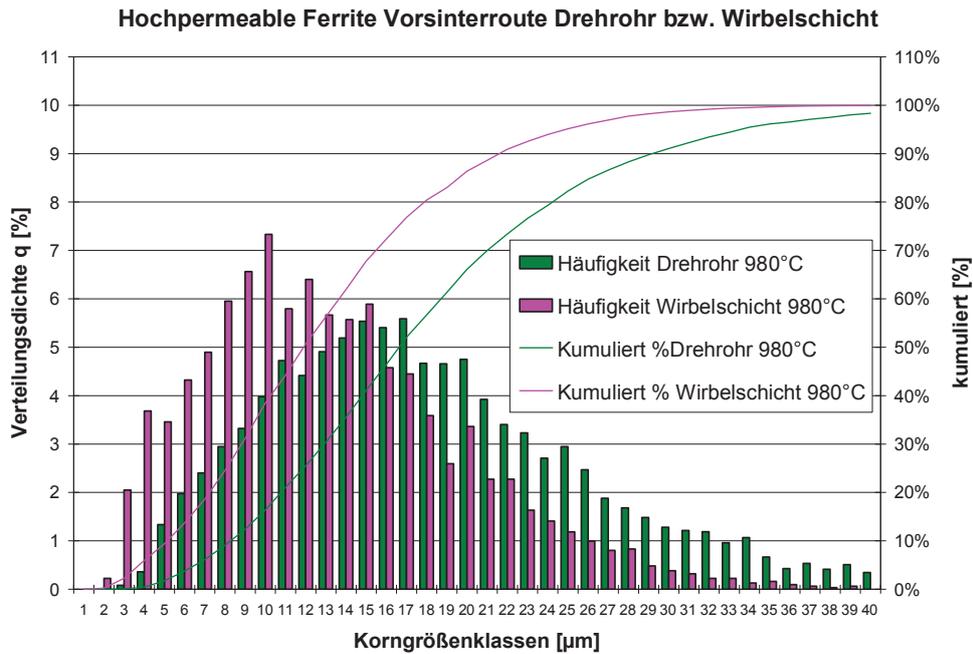


Abbildung 6-86: Vergleich der Korngrößenverteilungen im Gefüge, hochpermeable Ferrite

In Analogie zu den Leistungsferriten werden auch für die hochpermeablen Ferrite die Verläufe der Spurenelemente bzw. Materialbegleiter CaO , SiO_2 , NiO und Cr_2O_3 längs der Prozesskette dargestellt.

Für CaO und SiO_2 ergibt sich längs der Verarbeitungskette ein anwachsender Eintrag für die Fallrohrprodukte. Diese werden während des Vorsinterns analog zu den Leistungsferriten und während der Mahlung bzw. Fertiggranulatherstellung stark belastet. Zeitgleich zur Mahlung wurden beim HITK parallel weiße Keramiken in der gleichen Halle verarbeitet, die dem Ferritmaterial nicht zuträglich waren. Die hohen SiO_2 Konzentrationen wirkten im Zuge der Sinterung kernwachstumsfördernd (vgl. **Abschnitt 2.2.6.3**), wie auch den Anschliffpräparationen zu entnehmen ist. Bei der Route über den Pulsationsreaktor erfolgte ein besonders starker SiO_2 -Eintrag im Zuge des Vorsinterprozesses. Ganz offensichtlich wurden wie bereits diskutiert Rückstände vorhergehender Versuche in das Material mit aufgenommen.

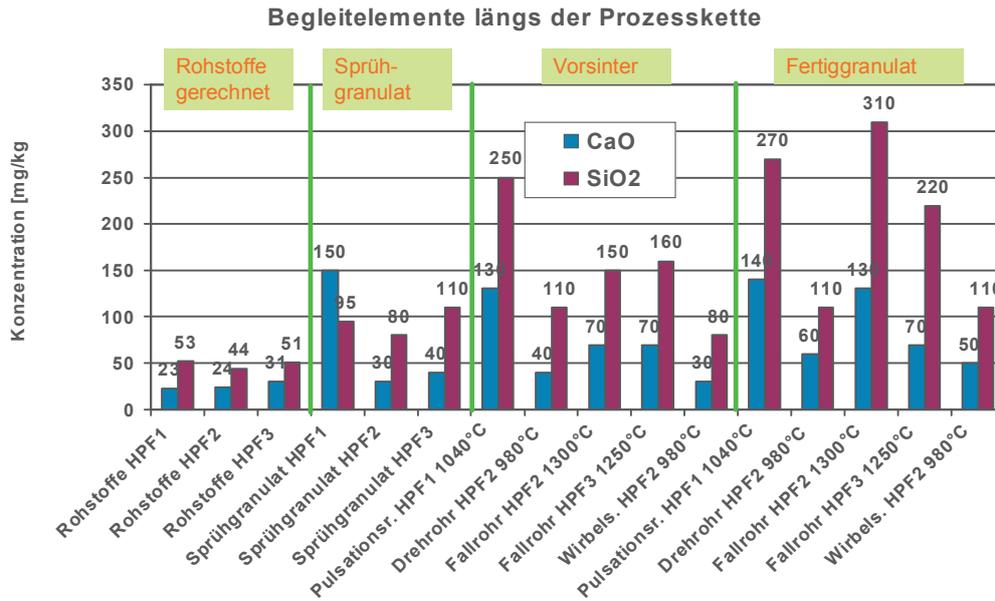


Abbildung 6-87: Verlauf von CaO und SiO₂ längs der Prozesskette der hochpermeablen Ferrite

Für die Verunreinigung mit Chrom und Nickel präsentiert sich ein analoges Bild wie bei den Leistungsferriten. Infolge des Zundereintrages aus dem Wirbelschichtrohr und dem Gasverteilungsboden erfolgt eine massive Zunahme der beiden Elemente, dargestellt als Oxide in **Abbildung 6-88**.

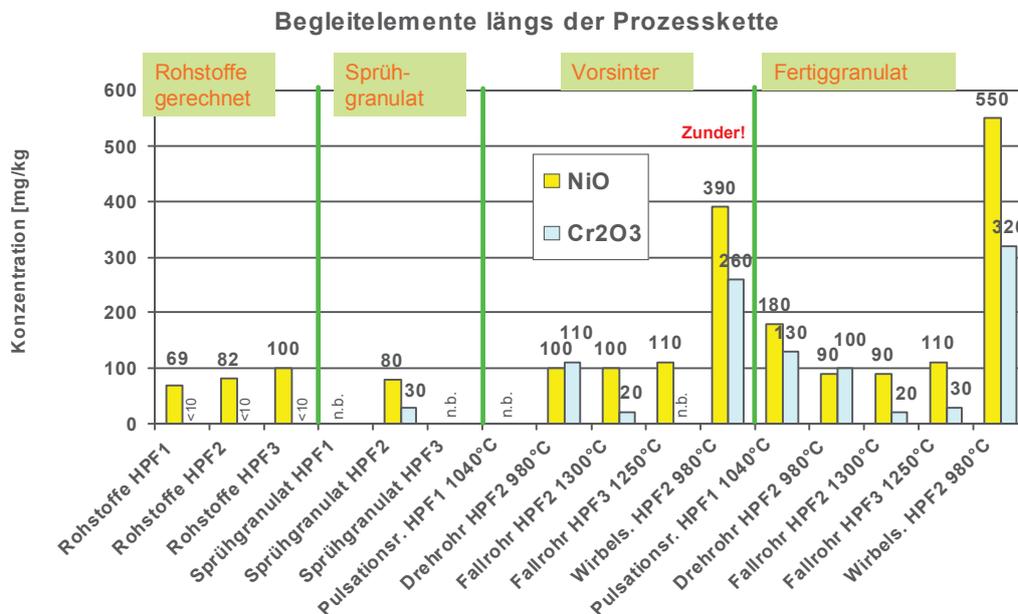


Abbildung 6-88: Verlauf von NiO und Cr₂O₃ längs der Prozesskette der hochpermeablen Ferrite

7 Interpretation und vergleichende Bewertung der unterschiedlichen Vorsinterrouten

In diesem letzten Abschnitt werden die unterschiedlichen Verfahrensrouten zum Vorsintern von Mangan-Zink-Ferriten kritisch miteinander verglichen und abschließend bewertet. Zudem werden Verbesserungspotenziale erörtert.

7.1 Zusammenfassung der Aktivitäten

Grundlage dieser Arbeit war zunächst die Entwicklung von qualitativ hochwertigen Ferritwerkstoffen über die konventionelle Prozesskette mit dem indirekt beheizten Drehrohr als Vorsinterprozess auf der Basis voestalpine Eisenoxid (**Kapitel 3**). Diese Produktentwicklung lieferte entscheidende Prozessparameter hinsichtlich der Mahlfeinheit für den Prozessschritt der Mahlung und Hinweise auf das geeignete Set an Additiven. Die ermittelten Parameter stellen natürlich ein Optimum für die konventionelle Prozesskette dar.

Indirekt beheizte Drehrohre sind gegenwärtig Stand der Technik für die Vorsinterung von Mangan-Zink-Ferriten in der Ferritindustrie. Die Verweilzeit der im Drehrohr aufgegebenen Granulate liegt im Bereich von 60 min, die Verweildauer in der beheizten Zone im Regelfall bei 30 – 45 min. Die Vorsintertemperaturen liegen üblicherweise in einem Bereich von 950 bis 1050 °C, die Durchsatzleistungen liegen im Bereich von 250 bis 350 kg/h.

Der Einsatz alternativer Reaktoren zielt auf stark verkürzte Prozesszeiten ab. Durch verkürzte Verweilzeiten lassen sich Vorteile hinsichtlich der Durchsatzleistung erwarten, d.h. mit weniger Aggregaten lassen sich mehrere Drehrohröfen kompensieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher als alternative Verfahrensrouten

- der Pulsationsreaktor
- das Wirbelschichtverfahren und
- der Fallrohrreaktor oder Vertikalschachtofen

untersucht.

Dabei wurde jeweils die gesamte Prozesskette der Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten durchlaufen. Beginnend mit der Rohstoffmischung und -mahlung sowie der Herstellung von so genannten Grüngranulaten wurde den unterschiedlichen Prozessrouten das gleiche Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt.

Der Vorsinterprozess wurde in den angeführten Alternativprozessen ausgeführt, als Benchmark dient der Drehrohrprozess. Die produzierten Vorsinterprodukte wurden bewertet und unter den gleichen Zielvorgaben betreffend die Mahlung und das Setzen von Additiven zur Steuerung intrinsischer magnetischer Eigenschaften zu pressfertigem Granulat verarbeitet.

Erst durch die Sinterung der Ferrite zu fertigen Bauteilen, in diesem Fall Ringkernen, lassen sich anhand der magnetischen Eigenschaften der Finalprodukte Aussagen zur Bewertung der unterschiedlichen Verfahrensrouten machen.

Als Prämisse für den Einsatz von Kurzzeitvorsinterverfahren sind jedoch grundlegende Kenntnisse des Wärmeüberganges und vor allem der Reaktionskinetik bei der Bildung von Mangan-Zink-Ferriten unumgänglich.

Wie in den wärmetechnischen Berechnungen (**Kapitel 5**) aufgezeigt, weisen die angeführten alternativen Verfahrensrouten wesentlich höhere Wärmeübergänge gegenüber dem Drehrohr auf. Dies führt dazu, dass das aufgegebene Grüngranulat je nach Verfahren in Sekundenbruchteilen bzw. binnen weniger Minuten auf Zieltemperatur gebracht wird. Somit ist die erste Grundvoraussetzung für eine Verkürzung der Verweilzeit gegeben.

Als zweite Voraussetzung gilt es, das Temperaturniveau entsprechend der Verweilzeit anzupassen. Die dafür notwendigen reaktionskinetischen Voraussetzungen wurden in Versuchsreihen zur Bildung von Mangan-Zinkferriten bei unterschiedlichen Temperaturniveaus in Abhängigkeit von der Verweilzeit untersucht und der Ferritbildungsgrad x modelliert (**Kapitel 4**). So wurde gezeigt, dass für eine Absenkung der Verweilzeit in den Sekundenbereich eine Temperaturerhöhung in den Bereich größer 1200 °C notwendig ist, um einen analogen Ferritbildungsgrad zum Drehrohr zu erzielen. Als Anspruch an alternative Verfahren gilt zudem auch eine vergleichbare Materialhomogenität.

Drehrohr

Grüngranulate der verwendeten Aufbereitungen von Ansätzen für Leistungsferrit bzw. hochpermeablen Ferrit wurden zu Vergleichszwecken über den Drehrohrprozess verarbeitet. Aus den Erfahrungswerten der werkstofflichen Entwicklung über die Drehrohrroute (**Kapitel 3**) konnten wiederum homogene Produkte mit geringsten eingeschleppten Verunreinigungen hergestellt werden. Im Sinne der Materialentwicklung wurde für die Leistungsferrite die Vorsintertemperatur auf 1050 °C angehoben, mit der Absicht die Reaktivität des Materials bei der eigentlichen Sinterung zurückzunehmen. Die Vorsinterprodukte wurden wie die Produkte aus den alternativen Routen bis zu gesinterten Ringkernen verarbeitet.

Pulsationsreaktor oder Schwingfeuerreaktor

Der Pulsationsreaktor lenkte im Rahmen der Arbeiten einerseits das Interesse durch seinen hohen Wärmeübergangskoeffizienten auf sich, andererseits stellte er zu Beginn der Arbeiten den einzigen zur Verfügung stehenden Reaktor dar. Verwendet wurde ein Aggregat der Firma Ibu-TEC in Weimar, welches normalerweise für verschiedenste Kalzinierungsprozesse eingesetzt wird.

Pulsationsreaktoren sind direkt beheizte Reaktoren, das Aufgabematerial wird in den Abgasstrom aufgegeben und mit diesem mittransportiert und im konkreten Fall nach einer schockartigen Abkühlung auf $<150\text{ °C}$ durch Einbringen kalter Luft in einem Filtersystem abgeschieden. Längs des Transportweges erfolgt zudem eine Abkühlung des Gasstroms infolge Wärmeverluste. Problematisch an sich ist die Beaufschlagung der Granulate direkt mit Verbrennungsgasen, dabei ist zu befürchten, dass die Temperaturverteilung in der Brennkammer und dem Abgasstrom nicht homogen ist. Um eine reduzierende Atmosphäre zu vermeiden, ist zudem ein Luftüberschuss einzustellen.

Die an der Anlage realisierten Partikelverweilzeiten von etwa 2,1 s bei dem maximal verfügbaren Temperaturniveau erscheinen daher besonders problematisch und würden den reaktionskinetischen Erkenntnissen folgend besonders hohe Temperaturen von $>1200\text{ °C}$ bedingen. Mit der höchstmöglich gewählten Temperatur von 1040 °C ist man der thermischen Limitierung der Anlage bereits nahe gekommen. Die aus dem Reaktor generierten Produkte zeigen sich in ihrer optischen Erscheinung als äußerst heterogen. D.h. neben anthrazitfarbenen Partikeln liegen auch vollkommen unreaktierte Partikel im roten Farbton des Ursprungsmaterials vor. Zudem konnte eine Strähnenbildung von dunkleren und helleren Partikeln im Gut ausgemacht werden. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die eingebrachten Partikel unterschiedliche Verweilzeiten im System (vor allem in der Brennkammer) aufweisen, wo sie mitunter auch direkt mit der Flamme und durchaus höheren Temperaturen beaufschlagt wurden. Dies erklärt auch den hohen Ferritbildungsgrad der Produkte aus dem Pulsationsreaktor. Weiters ist festzuhalten, dass das Material einen Eintrag an SiO_2 aus vorangegangenen Versuchen an diesem Reaktor erfuhr. Grund dafür ist die schlechte Reinigungsmöglichkeit des Reaktors, insbesondere des Resonanzrohres und der Stege des Filtergehäuses. Ein Verschleppung von Produkten aus vorangegangenen Betriebseinsätzen ist daher unvermeidbar und kann nur über die Selbstreinigung mit hohen Durchsätzen an Rohstoffgemischen der Ferritversätze abgemindert werden.

Fallrohrreaktor

Der im Rahmen des EGKS-Projektes „Nachbehandlung von Eisenoxiden aus der HCl-Regeneration mittels thermischer Kurzzeitbehandlung im Vertikalschachtofen“ [72] bei der EKO Stahl GmbH errichtete Ofen zur Herstellung von Strontiumferriten stand für Versuchszwecke nicht zur Verfügung. Daher wurde der Fallrohrreaktor der Universität Bochum, der normalerweise für verbrennungstechnische Untersuchungen herangezogen wird, zweckentfremdet als Vorsinteraggregat eingesetzt. Durch die beheizte Länge von lediglich 2 m ergeben sich baubedingt besonders kurze Verweilzeiten im Vergleich zur großtechnischen Ausführung bei EKO-Stahl mit 12 m beheizter Länge. Aus den reaktionskinetischen Untersuchungen (**Kapitel 4**) ist bekannt, dass für angepeilte Verweilzeiten im Bereich weniger Sekunden das Temperaturniveau von 1200 °C überschritten werden sollte. Dieser Anforderung konnte durch die limitierte Bauhöhe nicht zur Gänze entsprochen werden. Das auf <200 µm abgeseibte und eingesetzte Grüngranulat erfährt eine rechnerische Verweilzeit in einem Spektrum von 4,9 s (reine Gasverweilzeit) bis etwa 1,1 s bei einer Korngröße von 200 µm. Für einen oberflächen- / volumenbezogenen Durchmesser \bar{d}_{sv} von 130 µm ergibt sich eine Verweilzeit von etwa 1,9 s. D.h. bei diesen Versuchen bewegte man sich mangels Alternativen bewusst am unteren Ende der notwendigen Verweilzeit.

An der Anlage der Ruhruniversität Bochum wurden Vorsintermaterialien bei Heizraumtemperaturen von 1250 °C und 1300 °C hergestellt, höhere Temperaturniveaus zur Verweilzeitkompensation waren anlagentechnisch nicht zugänglich. Die Materialien weisen eine gewisse Inhomogenität auf. Die in der Literatur [71] publizierten Kenngrößen für die Anwendung eines Fallrohrreaktors mit einer gegenüber dem Drehrohrprozess herabgesetzten Vorsintertemperatur von 970 °C bei einer Verweilzeit von ca. 2 s sollten zu homogenen Vorsinterprodukten führen. Dieser Ansatz konnte im Zuge dieser Arbeit nicht nachvollzogen werden. Zur Erzielung gleichwertiger Ferritbildungsgrade sind bei verkürzter Verweilzeit im Sekundenbereich stark erhöhte Temperaturen von > 1200 °C notwendig (**Kapitel 4**).

Anlagenbedingt konnte das vorgesinterte Material nach dem Durchfallen des Ofens nicht unmittelbar abtransportiert werden, sondern wurde in einem Auffangbehälter gesammelt. Das vorherrschende Temperaturniveau von >500 °C sorgte für einen weitestgehenden Spinellzerfall der auch mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie darstellbar wurde. Die weitgehende Spinelloxidation stellt aber keinen Nachteil dar, die Zielstellung einer Homogenisierung der Elemente Fe, Mn und Zn wird dadurch nicht gefährdet. Schließlich liegen diese Elemente auch nach dem Spinellzerfall in unmittelbarer Nachbarschaft vor.

Im Gegenzug erscheint ein hoher Ferritbildungsgrad im Vorsinterprodukt problematisch. Der Spinell wird dann im Zuge des Aufheizvorgangs während des Sinterns oxidiert, eine Schrumpfung ist die Folge. Die durch diese hervorgerufenen Spannungen können zu Rissen führen (vgl. **Abschnitt 2.3.7**). Ein regelrechter Kernbruch trat beispielsweise beim Sintern eines Ringkerns aus der Route des Pulsationsreaktors auf. Der Ferritbildungsgrad der Aufbereitung für den hochpermeablen Ferrit aus dem Pulsationsreaktor liegt bei fast 65 %. Als Ausweg würde sich ein Sinterprofil anbieten, bei dem die Aufheizphase unter Schutzgasatmosphäre vorgenommen wird.

Für die Weiterverarbeitung in der Prozesskette soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass im Zuge der Manipulation und Verarbeitung am Fallrohrreaktor CaO und insbesondere SiO₂ bedingt durch Staubeintrag im Werkstoff angereichert wurden.

Wirbelschicht

Zur Bewertung des Wirbelschichtverfahrens wurde die Versuchsretorte am Institut für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben herangezogen. Im Rahmen einer Diplomarbeit [90] wurden die geeigneten Parameter im Hinblick auf die Fluidisierung und des Temperatur – Verweilzeitregimes erarbeitet.

Wegen der zu geringen Heizleistung des zur Verfügung stehenden Heizmantels konnten nur Maximaltemperaturen von 1000 °C im Gut erzielt werden. Aufgrund des hohen Wärmeüberganges konnte das Potenzial einer raschen Aufheizung genutzt werden, die isotherme Vorsintertemperatur wurde auf ein Maß von 3 min reduziert. Das generierte Vorsintermaterial zeichnet sich durch eine optisch vergleichbare Homogenität im Farbton zu Drehrohrprodukten aus. Als Nachteil kann das eingeschränkte Dechlorierungspotenzial gesehen werden, die Cl –Werte im Vorsintermaterial liegen bei 300 ppm.

An dieser Stelle ist zudem festgehalten, dass der Ferritwerkstoff durch den Eintrag von Zunder aus der Retorte und dem Gasverteilungsboden beeinträchtigt wurde. Auf diese Weise wurden die beiden Schadoxide NiO und Cr₂O₃ in einer Größenordnung in Summe von 870 ppm bei den hochpermeablen Ferriten und bis zu 1800 ppm bei den Leistungsferriten eingeschleppt.

Anmerkungen zur Homogenität von Vorsintergranulaten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Sprühgranulate und Vorsinterprodukte in Kunstharz eingebettet und einer Untersuchung mit dem (vgl. **Abschnitt 6.8**) Feldemissions-Rastermikroskop unterzogen. Mit Hilfe der energiedispersiven Analyseneinheit konnte die Konzentrationsverteilung der Elemente Fe, Mn, Zn und O in den Granulaten veranschaulicht werden. Die Homogenität hinsichtlich der Elementkonzentrationen wird wesentlich durch den Misch- und Mahlprozess beeinflusst. Von den eingesetzten Rohstoffen stellt das Eisenoxid die größte Fraktion dar. Unzureichend aufgemahlene Eisenoxidpartikel werden während des Vorsinterns nicht vollständig in die Matrix eingebunden. Je kürzer die Verweilzeit eines Vorsinterprozesses ist, desto unvollständiger erfolgt diese Einbindung. Für eine möglichst homogene Verteilung innerhalb der Granulate ist daher auf eine entsprechende Mahlfineinheit in der Rohstoffaufbereitung zu achten. Eine gewisse Kompensation von Heterogenitäten darf im Zuge der Mahlung des Vorsinters für die Hauptelemente Fe, Mn und Zn erwartet werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit produzierten Mahlschlicker ist dies in **Abschnitt 6.9.3** gezeigt.

7.2 Vergleich der Energiebedarfe

Im Zuge der einzelnen Versuchsreihen wurden, soweit wie möglich, Aufzeichnungen zur Ermittlung der Energiebedarfe geführt. Für den Fallrohrreaktor an der Universität Bochum konnte keine Bestimmung durchgeführt werden. Unter Einbezug der Durchsatzleistungen für das aufzugebene Granulat lässt sich eine erste Abschätzung des spezifischen Energiebedarfes treffen. Selbstverständlich handelt es sich bei Technikumseinrichtungen nicht um energetisch optimierte Aggregate und diese sind ferner für kleine Chargen ausgerichtet. So ist beispielsweise der Wirbelschichtreaktor an der Montanuniversität Leoben außerhalb des Heizmantels nicht isoliert und operiert im Chargenbetrieb. Die Durchsatzleistungen und die ermittelten spezifischen Energiebedarfe sind in **Abbildung 7-1** illustriert.

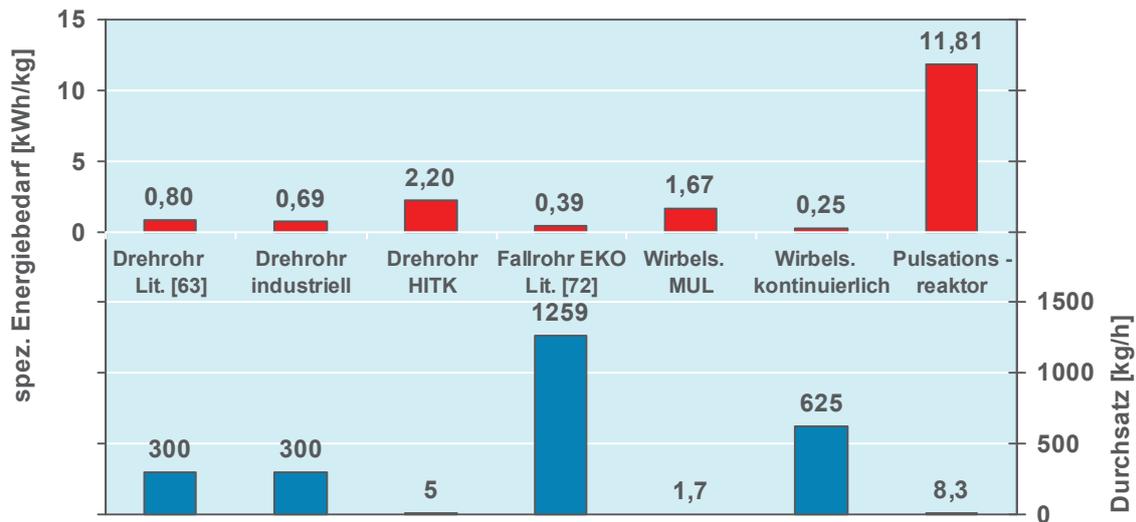


Abbildung 7-1: spezifischer Energiebedarf und Durchsatzleistungen unterschiedlicher Vorsinteraggregate

Der spezifische Energiebedarf beim Drehrohr des HITK beträgt in etwa das dreifache gegenüber einem industriell angewendeten Drehrohr (die Daten wurden von einem Eisenoxidkunden der voestalpine Stahl GmbH zur Verfügung gestellt), auch die Literatur [63] weist auf ein generelles Niveau von 0,8 kWh/kg beim Vorsintern von Weichferriten als auch Hartferriten hin. Der gleichwertige Energiebedarf für Hart- als auch Weichferrite verwundert nicht, da beide Produktgruppen von Eisenoxid als Hauptrohstoff dominiert werden, eine analoge spezifische Wärmekapazität ist die Folge. Für das Fallrohr bei EKO Stahl sind errechnete Werte nach [72] für Strontium-Ferrit bei einem Temperaturniveau von 1200 °C im Reaktor angeführt. Nachdem diese Temperatur auch für das Vorsintern von Mangan-Zink-Ferritgranulaten am Fallrohrreaktor von EKO Stahl mit 12 m beheizter Länge als sinnvoll erscheint, kann im ersten Ansatz für die Applikation eines Fallrohrreaktors mit einem um 40 bis 50 % geringeren Energiebedarf gerechnet werden.

Noch günstiger erscheint das Wirbelschichtverfahren mit einem in **Abschnitt 6.7.4.2** abgeschätzten Wert von 0,25 kWh/kg für eine kontinuierlich betriebene Anlage mit einer Jahreskapazität von 5000 t/a, welche zwei Drehrohrlinien ersetzen würde.

Da im Gegensatz zu den anderen Reaktortypen der Pulsationsreaktor Erdgas als Energieträger verwendet, muss eine Relativierung unter Berücksichtigung eines Wirkungsgrades für die Herstellung von elektrischem Strom aus Erdgas vorgenommen werden, um eine Vergleichbarkeit der eingesetzten Energieträger herzustellen. Nimmt man den Wirkungsgrad bei der Verstromung von Erdgas mit 35 % an, ergibt sich immer noch ein spezifischer Energiebedarf von 4,1 kWh/kg. Aus energetischer Sicht erscheint der Pulsationsreaktor äußerst unvorteilhaft gegenüber allen anderen Verfahrensrouten. Bei einem Upscaling kann jedoch mit einer Minderung der Wärmeverluste gerechnet werden.

7.3 Verarbeitung der Vorsintermaterialien zu gesinterten Bauteilen

Die im Rahmen der Versuche mit den unterschiedlichen Verfahren hergestellten Materialien wurden wieder in den Ablauf der Prozesskette zur Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten integriert. Es folgten die Mahlung entsprechend den bei der Verarbeitung über die konventionelle Route entwickelten Parametern, die Granulation, das Verpressen zu Ringkernen und schließlich die Sinterung. Im Hinblick auf die Sinterung ist anzumerken, dass nur eine begrenzte Auswahl an Sinterprogrammen und damit verknüpften Temperaturen zur Verfügung stand.

Für die **Leistungsferrite** ergibt sich somit folgendes Bild:

Sämtliche Materialien erzielen relative hohe Werte für den Kennwert B_{250} (d.h. die sich einstellende Flussdichte bei einer Feldstärke von 250 A/m und einer Frequenz von 16 kHz). Eine vergleichende Darstellung ergänzt um die Kennwerte von typischen Leistungsferritwerkstoffen einiger Hersteller zeigt nachstehende Grafik.

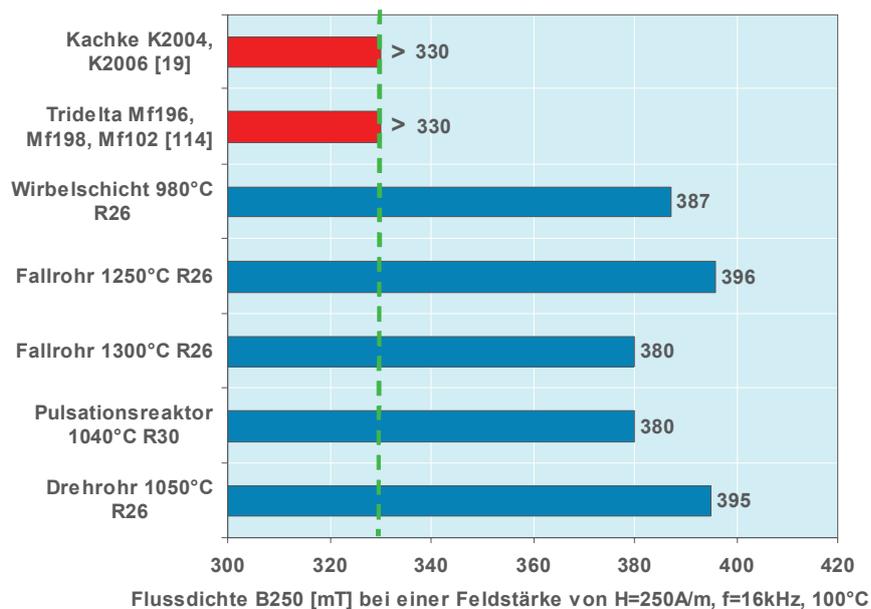


Abbildung 7-2: Flussdichte B_{250} bei einer Feldstärke von $H=250\text{ A/m}$, 16 kHz und 100°C von Ringkernen generiert über unterschiedliche Vorsinterrouten im Vergleich zu Referenzwerkstoffen von Kaschke [19] und Tridelta [114]

Hinsichtlich der Verlustleistung erreicht das im Zuge der konventionellen Linie über das Drehrohr aufbereitete Material ein absolutes Spitzenniveau mit knapp unter 400 mW/cm³ (B=200 mT, f=100 kHz bei 100 °C). Der Werkstoff ist den Spitzenwerkstoffen zuzuordnen und erzielt auch die Anforderung des Werkstoffes N87 von Epcos (**Abbildung 7-3**), die Werkstoffe K2008 von der Fa. Kaschke KG und Mf102 von Tridelta werden zudem unterboten. Der Werkstoff gehört zur Gruppe der Leistungsübertrager mit einem Einsatzgebiet bis zu einer Frequenz von 500 kHz. Die Erhöhung der Vorsintertemperatur von 980 °C (**Abschnitt 3.3**) auf 1050 °C (**Abschnitt 6.4**) machte sich insofern bezahlt, als dass das Gefüge kompakter erscheint und der Porenanteil reduziert wurde.

Das Wirbelschichtmaterial weist ebenfalls eine feine Struktur auf. Die magnetischen Kennwerte deuten auf eine Qualität vergleichbar mit dem Werkstoff N67 von Epcos (Leistungsübertrager bis 300 kHz), d.h. auf ein ebenfalls marktfähiges Produkt guter Qualität hin. An dieser Stelle sei betont, dass das Vorsintermaterial unter der massiven Beeinträchtigung durch Zunder eingetragen aus dem Wirbelschichtrohr bzw. Boden stand. Dies äußert sich im Finalprodukt in unüblich hohen Konzentrationen an NiO und Cr₂O₃.

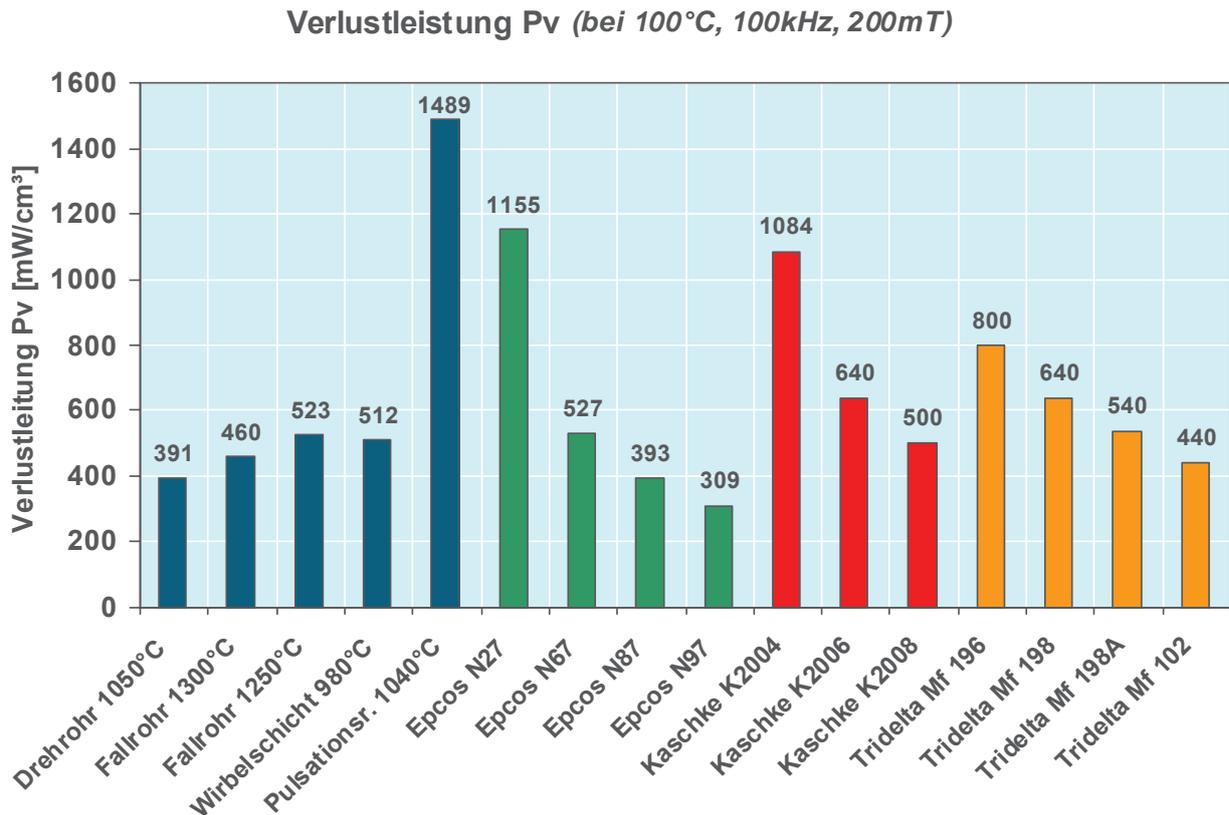


Abbildung 7-3. : Verlustleistung der über die unterschiedlichen Vorsinterprozesse hergestellter Materialien im Vergleich zu handelsüblichen Produkten von Epcos [16, 34], Kaschke [19] und Tridelta [114]

Für die Fallrohrprodukte wird festgehalten, dass beide Produkte hinsichtlich ihrer Verlustleistungen zu marktfähigen Qualitäten führen. Das Produkt vorgesintert bei einem Temperaturniveau von 1300 °C, welches infolge der höheren Temperaturniveaus einen homogeneren Eindruck von sich gibt, schneidet erwartungsgemäß etwas besser ab und unterbietet hinsichtlich seiner Verlustleistung den spezifizierten Zielwert des Werkstoffes K2008. Durch die etwas überhöhten SiO₂-Gehalte könnte das im Vergleich zum Drehrohrmaterial etwas ungleichmäßigere Kornwachstum hervorgerufen worden sein. Eine Modifikation der Sintertemperaturen könnte zusätzliche Verbesserungen für das Material erbringen. Für das Fallrohrmaterial hergestellt bei 1300 °C empfiehlt sich eine Erhöhung der Sintertemperatur, unter dem Aspekt, die Porengröße der intergranularen Poren zu minimieren. Für das zweite Fallrohrprodukt empfiehlt sich hingegen eine Absenkung der Sintertemperatur, den Hinweis dafür gibt der negative Temperaturkoeffizient der Verlustleistung, d.h. die Verluste nehmen mit sinkender Temperatur ab. Erfahrungsgemäß ist dies auf eine zu hohe Sintertemperatur zurückzuführen.

Die aus den Vorsinterprodukten des Pulsationsreaktors hergestellten Ringkerne zeigen Verlustleistungen im Bereich von >1900 mW/cm³ (200 mT, 100 kHz, 100 °C) und sind daher als nicht marktfähige Produkte zu bewerten. Der Abstand in Bezug auf die Verlustleistung zu den einfachen Qualitäten N27 von Epcos und K2004 von Kaschke ist zu groß. Infolge mangelnder Homogenität des Vorsintermaterials bedingt durch eine unzureichende Vorsinterung wurde der Grundstein für inhomogenes und überproportionales Kornwachstum gelegt, welches schlussendlich zu den hohen Verlustleistungen führte. Daneben wurde dieser Versatz durch eingeschlepptes SiO₂ im Zuge des Vorsinterprozesses beeinträchtigt.

Hochpermeable Ferrite

Abbildung 7-4 zeigt den Permeabilitätsverlauf über der Frequenz der Produkte aus den unterschiedlichen Vorsinterprozessen vergleichend zu typischen Daten der am Markt befindlichen Ferritwerkstoffe der Fa. Kaschke KG in einem Permeabilitätsspektrum von 4000 bis 15000. An der Ordinate sind am jeweiligen Startpunkt der Graphen die Anfangspermeabilitäten μ_i eingetragen.

Im Hinblick auf das über die konventionelle Linie hergestellte Material konnte der Erfolg einer Anfangspermeabilität von $\mu_i \sim 10000$ nicht wiederholt werden. Das Produkt weist ein Niveau von $\mu_i \sim 7500$ bei hoher Frequenzstabilität auf. Die Frequenzstabilität scheint aber günstiger zu sein als beim Kaschke Werkstoff K8000 (**Abbildung 7-4**). Während des Pressens der Ringkerne wurde der Zielwert einer Gründichte von maximal 3,0 g/cm³ überschritten. Aufgebaute Spannungen im Kern könnten Rissbildungen verursacht haben, die zu einer Scherung der Hysteresekurve mit einhergehender Permeabilitätsminderung führen.

Das Wirbelschichtmaterial schneidet bei der Gruppe der hochpermeablen Ferrite am besten ab. Generiert wurde eine Qualität mit einer Anfangspermeabilität von $\mu_i \sim 8000$ vergleichbar mit dem Produkt K8000 der Firma Kaschke KG bei hoher Frequenzstabilität, obgleich das Material im Zuge des Vorsinterns wiederum durch Zunder beeinträchtigt wurde.

Realanteil der Permeabilität über die Frequenz

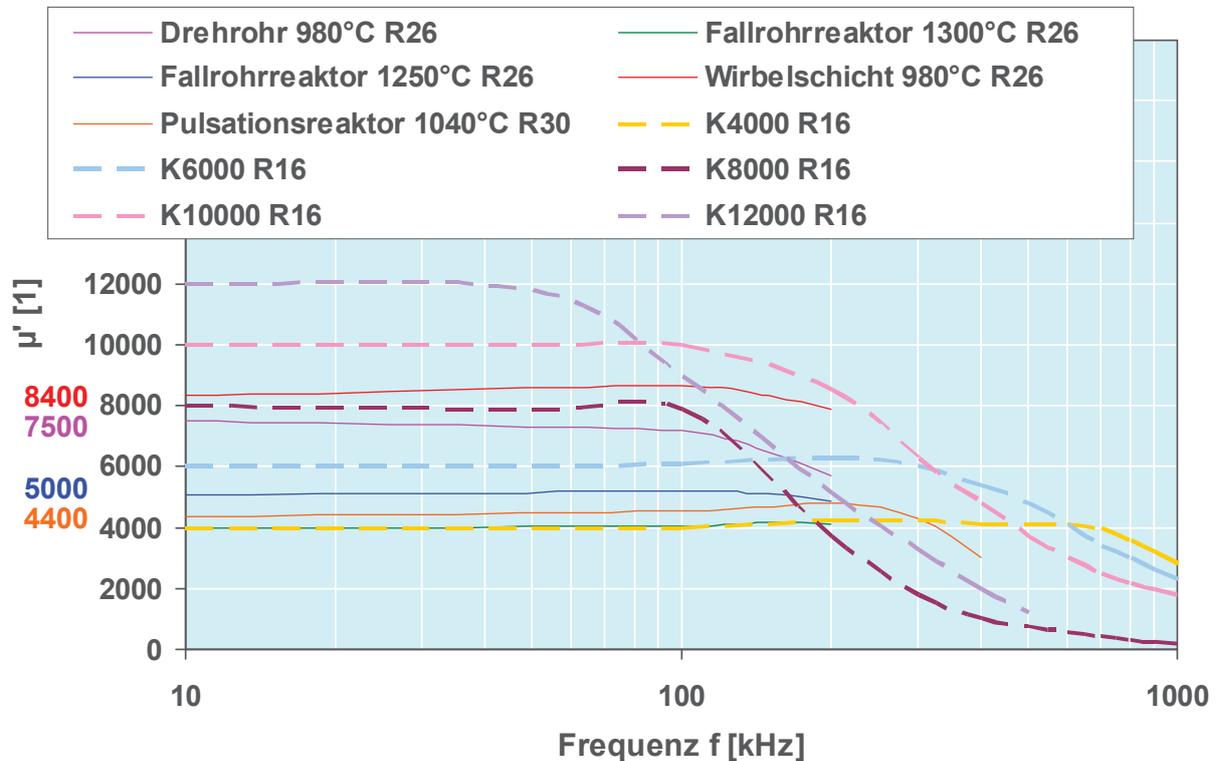


Abbildung 7-4: Verlauf des Realanteils der Permeabilität μ' über die Frequenz von Produkten aus unterschiedlichen Vorsinterrouten im Vergleich zu typischen Kenndaten hochpermeabler Ferrite der Fa. Kaschke KG [20]

Bei den Fallrohrprodukten und dem Produkt aus dem Pulsationsreaktor wurden mittelpermeable Qualitäten von $\mu_i \sim 4000$ bis $\mu_i \sim 5000$ bei hoher Frequenzstabilität generiert. In **Abbildung 7-4** wird der dem Fallrohrmaterial (1300 °C) zugehörige Graph vom Permeabilitätsverlauf des Kaschke-Werkstoffs K4000 überdeckt. Als Ursache für das geringere Permeabilitätsniveau gelten in diesem Fall intragranulare Poren, die für eine innere Scherung des Materials sorgen. Die Korngrößen liegen in einem Bereich $>100 \mu\text{m}$. Das massive Kornwachstum wurde sicherlich durch die überhöhten SiO_2 -Konzentrationen, die im Zuge der Mahlung bzw. während des Vorsinterns eingebracht wurden, forciert.

Als Verbesserungspotenzial gilt hier zunächst die Limitierung des SiO_2 -Gehaltes. Die Absenkung der Sintertemperatur bzw. eine verlangsamte Aufheizung bieten ebenfalls Ansatzmöglichkeiten, das Kornwachstum einzudämmen.

7.4 Bewertung, Ausblick und Potenziale der unterschiedlichen Vorsinterrouten

Pulsationsreaktor

Aus den praktischen Versuchen mit dem Pulsationsreaktor wird ersichtlich, dass das mit der Anlage realisierte Temperatur-Verweilzeit-Regime unpassend im Hinblick auf die Herstellung eines homogenen Vorsinterproduktes ist. Der Aufheizvorgang der Partikel findet in der Aufgabelanze statt, der Transport durch die Lanze nimmt rund zwei Drittel der gesamten Partikelverweilzeit in Anspruch. Nur etwa 20 % ihrer Verweilzeit verbringen die Partikel im Resonanzrohr, d.h. in der Zone mit dem höchsten Wärmeübergang im System. Begünstigt durch den hohen Wärmeübergangskoeffizienten werden die Partikel rasch an die Temperatur des sich längs des Weges infolge Wärmeverluste abkühlenden Gasstroms herangeführt. Die Vorstellung von Partikelverweilzeiten von einigen Sekunden bei Temperaturen ≥ 1200 °C kann mit dem für die Versuche ausgewählten Pulsationsreaktor thermisch als auch zeitlich nicht dargestellt werden.

Der punktuelle Wärmeeintrag über die Erdgasflamme in die Brennkammer erweist sich im Hinblick auf reproduzierbare Prozessbedingungen und konstante Temperaturniveaus als ungünstig. Eine verbesserte Isolierung des Resonanzrohres kann hier nur teilweise Abhilfe schaffen, das Temperaturniveau längs der Wegstrecke wird sich immer absenken.

Die Anhebung des Temperaturniveaus durch eine erhöhte Erdgasmenge würde zu einer Erhöhung der Gasgeschwindigkeit und einer weiteren Verweilzeitverkürzung führen. Das praktische Temperaturlimit der genutzten Anlage in Weimar liegt bei 1100 °C. Mit 1073 °C in der Brennkammer bei den Versuchen mit einer Zieltemperatur von 1040 °C am Ende der Brennkammer wurde dieses Potenzial nahezu ausgeschöpft. Unter der Annahme, dass bei entsprechender baulicher Ausführung die Temperatur keine Limitierung darstellt, könnte das Problem zu geringer Temperaturniveaus durch den Ersatz von Erdgas durch Brennstoffe höherer Flammentemperatur z.B. Acetylen oder durch den Einsatz von Sauerstoff anstelle von Luft kompensiert werden. Jegliche Anpassung des Temperaturniveaus in einem praktischen Betrieb würde jedoch zu Verweilzeitänderungen führen. Daher ergibt sich für den Pulsationsreaktor ein insgesamt recht problematisches Regelverhalten. Mit den gegenwärtig vorstellbaren Kapazitäten von maximal 250 kg/h stellt dieses Verfahren zudem keine echte Alternative zu Drehrohröfen dar.

Fallrohrreaktor

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit einzig zugänglichen Reaktor wurde bewusst in Kauf genommen, dass bedingt durch die bauliche Ausführung mit einer beheizten Länge von 2 m nur kurze Verweilzeiten realisierbar sind. Um die Verweilzeit bei Temperaturniveaus von 1200 °C nicht zu kurz geraten zu lassen wurde der Gasstrom im Reaktor bewusst auf ein Minimum reduziert. Eine minimale Gasgeschwindigkeit führt zu einer starken Aufweitung des Verweilzeitspektrums in Abhängigkeit von der Korngröße zwischen 1,1 s (200 µm) und 4,9 s (reine Gasverweilzeit) bei 1250 °C. Hinsichtlich der einstellbaren Temperaturniveaus wurde das Maximum der Anlage an der Ruhruniversität Bochum ausgeschöpft.

Die generierten Vorsinterprodukte führten trotz Beeinträchtigungen in ihrer Homogenität zu marktfähigen Produkten. Dies ist insbesondere für die Leistungsferrite, die in ihrem Marktvolumen zurzeit die hochpermeablen Ferrite bei weitem überflügeln, gelungen. Bei den hochpermeablen Ferriten wurde ein mittleres Permeabilitätsniveau mit hoher Frequenzstabilität erreicht. Die Gefügebeeinträchtigung in Form von Korngrößen >100 µm und damit einhergehenden intragranularen Poren ist im Rahmen der Versuche auf den unbeabsichtigten Eintrag von SiO₂ zurückzuführen.

Im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung besitzt dieses Verfahren durchwegs Potenzial. Eine großtechnische Anlage verfügt über weitaus größere beheizte Längen, d.h. die Verweilzeit kann durchwegs in den Bereich einiger Sekunden geführt werden. Durch Einstellung von erhöhten Gasgeschwindigkeiten im Fallrohr lässt sich eine Vergleichmäßigung des korngößenabhängigen Verweilzeitspektrums realisieren (vgl. **Abschnitt 6.6.5**).

Neben energetischen Vorteilen sind für den Fallrohrreaktor mangels bewegter Teile, Vorteile in der Instandhaltung zu erwarten.

Der Fallrohrreaktor empfiehlt sich mit seiner Durchsatzleistung von bis zu 2000 kg/h für große Durchsatzmengen konstanter Qualitäten, dies wäre insbesondere für die volumenmäßig bedeutsamen Leistungsferrite relevant. Eine Aufspaltung in unterschiedliche Qualitätsniveaus kann einerseits im Zuge des Mahlbetriebes durch die Wahl der Additivdosierung und der Korngrößenverteilung und andererseits durch die Sinterbedingungen erfolgen.

Wirbelschicht

Die Vorzüge des Wirbelschichtverfahrens liegen in der raschen Aufheizung der eingesetzten Granulate auf das gewünschte Temperaturniveau binnen weniger Minuten. Die in der Weichferritbranche üblichen Sprühgranulate als Einsatzprodukte für die Wirbelschicht lassen sich zudem leicht fluidisieren. Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch gezeigt werden, dass homogene Vorsinterprodukte erzielt werden, auch ist die Verweilzeit für alle Partikel unabhängig von der Korngrößenverteilung bei diskontinuierlich arbeitenden Prozessen gleich groß.

Die verarbeiteten Vorsinterprodukte führen im ersten Anlauf zu marktfähigen Produkten. Nachteilig erscheint bei dem gewählten Temperaturniveau von 980 °C das schlechtere Dechlorierungsverhalten gegenüber dem Drehrohr und dem Fallrohrreaktor. Die maximal erzielbare Temperatur an der Wirbelschichtanlage des Institutes für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben lag bei etwa 1000 °C. Das Temperaturniveau von 980 °C, also vergleichbar mit der Temperatur in Drehrohröfen konnte reproduzierbar dargestellt werden.

Mit diesem Temperaturniveau hat das Wirbelschichtverfahren einen potenziellen Trumpf noch nicht ausgespielt. Im Rahmen der Laborversuche wurde das Temperaturniveau von 980 °C über 3 min konstant gehalten. Durch eine Anhebung des Temperaturniveaus besitzt das Verfahren das Potenzial, die Verweilzeit weiter abzusenken, zudem ist auch ein verbessertes Dechlorierungspotenzial zu erwarten.

Bei einer Anlage im technischen Maßstab bietet sich die Chance bei hoher Temperatur im Chargenbetrieb eine Kurzzeitsinterung umzusetzen und dann das Material außerhalb der Anlage langsam abkühlen zu lassen.

Alternativ stünden kontinuierlich arbeitende Anlagen zur Diskussion, wobei sich hier eine zweistufige Anordnung anbietet. In den ersten Stufen erfolgt die Kurzzeitsinterung und in der folgenden Stufe auf niedrigerem Temperaturniveau die Abkühlung und der damit einhergehende Spinellzerfall. In **Abschnitt 6.7.4.2** ist eine Energiebilanz einer derartigen kontinuierlich arbeitenden Anlage für eine Produktionskapazität von 5000 t/a dargestellt. Der errechnete spezifische Energiebedarf von 0,25 kWh/kg Ferritgranulat deutet auf ein enormes Energiesparpotenzial gegenüber dem Drehrohrprozess mit 0,7 bis 0,8 kWh/kg hin. Im Rahmen des Betriebes einer Anlage im halbtechnischen Format könnte die Dimensionierung einer großtechnischen Anlage erfolgen und das Einsparpotenzial an Betriebs- und Investitionskosten evaluiert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Petzold J.: Grundlagen magnetischer Werkstoffe, Unterlagen zur Fachveranstaltung Magnetwerkstoffe für technische Anwendungen im Haus der Technik, Essen, 19. 02. 2002
- [2] Dreyer R.: Weichmagnetische Ferritwerkstoffe, Unterlagen zur Fachveranstaltung Magnetwerkstoffe für technische Anwendungen im Haus der Technik, Essen, 19. 02. 2002
- [3] Fasching G.: Werkstoffe für die Elektrotechnik, Dritte verb. und erw. Aufl., Springer Verlag, Wien-New York, 1994
- [4] Kneller E.: Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962
- [5] Meschede D. (Hrsg.): Gerthsen Physik, 21. neubearb. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2002
- [6] Valenzuela R.: Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [7] Michalowsky L.: Magnettechnik, Grundlagen und Anwendungen, Fachbuchverlag, Leipzig-Köln, 1993
- [8] Merkel M. und K. H. Thomas: Taschenbuch der Werkstoffe, 5. Aufl., Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München-Wien, 2000
- [9] Goldman A.: Handbook of modern ferromagnetic materials, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999
- [10] Michalowsky L.: Theoretische Grundlagen zur Magnetisierung, freien Energie, der Domänenstruktur, zu den Magnetisierungsprozessen und den Eigenschaften der Ferrite. Unterlagen zur Veranstaltung Weichmagnetische Ferrite an der Technischen Akademie Esslingen, 8. und 9. 4. 2002
- [11] Michalowsky L.: Neue keramische Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1994
- [12] Siebert S.: Messtechnik zur Kennwertbestimmung weichmagnetischer Werkstoffe. Unterlagen zur Veranstaltung Weichmagnetische Ferrite an der Technischen Akademie Esslingen, 8. und 9. 4. 2002
- [13] Michalowsky L.: Kennwertverbesserungen von Mangan-Zink- und Nickel-Zink-Ferriten durch optimierte Prozessbedingungen, Keramische Zeitschrift, 52. Jahrgang, Nr. 11 (2000), 1074-1082
- [14] Lucke R.: Weichmagnetische Ferritwerkstoffe für die Leistungsübertragung. Unterlagen zur Veranstaltung Weichmagnetische Ferrite an der Technischen Akademie Esslingen, 8. und 9. 4. 2002
- [15] Rossel J.: Mikrostrukturelles Konstruieren zur Gefügeoptimierung von MnZn – Ferriten auf der Grundlage nanokristalliner Ausgangsprodukte und Precursor, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1999
- [16] Epcos AG (Hrsg.) : Ferrite und Zubehör - Datenbuch 2002, München, 2002

- [17] Dreyer R.: Nickel-Zink-Cobalt-Ferrite für Anwendungen in der Entstör- und Transpondertechnik sowie HF-Absorbern, Unterlagen zur Veranstaltung Weichmagnetische Ferrite an der Technischen Akademie Esslingen, 8. und 9. 4. 2002
- [18] Dreikorn J.: Klassifizierung weichmagnetischer Ferritwerkstoffe, Unterlagen zur Veranstaltung Weichmagnetische Ferrite an der Technischen Akademie Esslingen, 8. und 9. 4. 2002
- [19] Fa. Kaschke KG & Co.: www.kaschke.de/ferrite, Zugriffsdatum 09.08.2002
- [20] Mortimer C. E.: Chemie, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1987
- [21] Znidarsic A. und M. Drofenik: High – resistivity grain boundaries in CaO – doped MnZn – Ferrites for high – frequency power applications, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, No. 2, (1999), 359 – 365
- [22] Toolenaar F. J. C. M., Philips Research Laboratories: Silica – induced exaggerated grain growth in MnZn ferrite. Journal of Materials Science (23), 1988, 3144-3150
- [23] Nomura T. and T Mori: Precise control of microstructure in high performance MnZn ferrites for high frequency power supplies, Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. Vol. 11 (Materials Research Society), (1989), 233 - 246
- [24] Drofenik M., A. Znidarsic and D. Makovec: Influence of the Addition of Bi₂O₃ on the Grain Growth and Magnetic Permeability of MnZn Ferrites, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 81, No. 11, (1998), 2841 – 2848
- [25] Bongers P. F., F. J. A Den Broeder, J.P.M. Damen, P.E.C. Franken and W. T. Stacy: Defects, Grain Boundary Segregation and Secondary Phases of Ferrites in Relation to the Magnetic Properties, Philips Research Laboratories, Proc. of the International Conference on Ferrites, Japan, September – October 1980.
- [26] Askeland D. R.: Materialwissenschaften, aus dem Amerikanischen von W. Fahland und W. Holzhäuser, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford, 1996
- [27] Nomura T. and T. Ochiai: Current Topics in the Field of Materials Technology of Soft Ferrites, Ceramic Transactions, Vol. 47, (1995), 211 - 226
- [28] Broese van Groenou A., P. F. Bongers and A. L. Stuyts: Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites, Material Science Eng., 3, (1968/1969), 317-392
- [29] Hon Y. S. and Y. C. Ko: The Two – Step Sintering of Mn – Zn Ferrites. Proc. of the Sixth International Conference on Ferrites (ICF 6) by the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Tokyo/Kyoto, 1992
- [30] Petzold J.: Hartmagnetische Werkstoffe, Unterlagen zur Fachveranstaltung Magnetwerkstoffe für technische Anwendungen im Haus der Technik, Essen, 19. 02. 2002
- [31] Stijntjes Th.G.W., J.J. Roelofsma, L.H. Boonstra and W.M. Dawson: Processing and crack formation of Manganese Zinc Ferrous Ferrites and MgZn – Ferrite, Proc. of the Sixth International Conference on Ferrites (ICF 6) by the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Tokyo/Kyoto 1992

- [32] Fergen I.: Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung weichmagnetischer Dünnschichten für Hochfrequenzanwendungen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2003
- [33] Snelling E. C.: Soft Ferrites – Properties and Applications, 2nd edition, Butterworths, London, 1988
- [34] Esguerra M., H. Meuche und T. Werner: EPCOS - Ferrite Magnetic Design Tool, Software Version 4.0, EPCOS AG, München, März 2003
- [35] Hagmann G.: Grundlagen der Elektrotechnik, 9. korr. Aufl., Aula-Verlag, 2002
- [36] Znidarsic A., M. Drofenik and D. Makovec: The Effect of Additions on the Power Loss Characteristics of MnZn-Ferrites for High-Frequency Applications, Proceedings of the 9th International Conference on Ferrites (ICF-9), San Francisco, 2004
- [37] Ries H. B.: Process Technology for the Preparation of Raw Material Mixes for Ferrites, Interceram Vol. 49, No. 5, (2000), 326-339
- [38] Stieß M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997
- [39] Sachweh J.: Rührwerkskugelmühlen für die Trocken- und Nassmahlung, Keramische Zeitschrift, 50. Jahrgang, Nr. 5, (1998), 325-331
- [40] Dürr M.: Herstellung von Ferritgranulaten nach dem Vakuum – Heißdampfverfahren (EVACTHERM). Informationsbroschüre der Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, Hardheim, 2000
- [41] Schöps W., H. Beer und J. Häuser: Erfahrungen zur Wirbelschichtgranulierung von Bariumferrit. Keramische Zeitschrift, 45. Jahrgang, Nr. 1, (1993), 7-10
- [42] Ruthner M. J.: More uniform ferrite powders through precise ceramic processing, Proc. of the 7th International Conference on Ferrites (ICF-7), Bordeaux, 1996
- [43] Wagner U.: Spray firing for preparation of presintered powder for soft ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 19 (1980), 99-104
- [44] Patent AT 382142, Verfahren und Vorrichtung zu Herstellung von keramischen Pulvern auf der Basis von ein- und/oder mehrkomponentigen Metalloxiden, sowie von deren Gemischen, Anmeldetag 17. 12. 1984
- [45] Begand S.: Herstellung nanoskaliger Oxidpulver durch thermisch gesteuerte Synthese in einem Pulsationsreaktor, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2001
- [46] Sale F., G. Alabedi, and A. Qureshi: Effect of Additiv-Impurity Interaction on the magnetic properties of Soft Ferrites, Proceedings of the 9th International Conference on Ferrites (ICF-9), San Francisco, 2004
- [47] Falbe, J. und M. Regitz (Hrsg.). Römpp Chemie Lexikon, 9. verb. Aufl. auf CD-ROM Version 1.0., Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [48] Caltun O., M. Feder and V. Vilceanu: Microstructure, electrical and magnetic properties if permeability MnZn Ferrite with Bi₂O₃ additions. Proceedings of the 9th International Conference on Ferrites (ICF-9), San Francisco, 2004

- [49] Neamtu J., M. I. Toacsen and D. Barb: Influence of Small Addition of Ti^{4+} Ions on the Properties of High Permeability Ferrites. Proceedings of the 7th International Conference on Ferrites (ICF-7), Bordeaux, 1996
- [50] Ahne S. et al.: Raw Materials for EPCOS Ferrites, Summary of the presentation at the CMMDA-conference, Shanghai, 2002
- [51] Maschinenfabrik ANDRITZ-RUTHNER: Technische Spezifikation einer Anlage zur Rückgewinnung der Salzsäure nach dem RUTHNER-Sprühröstverfahren mit integrierter Beizsäurevorreinigung nach dem chemischen Fällungsverfahren WAPUR (Nr. 07-28923/6), Wien, 1996
- [52] Karner W.: High-Purity Ferric Oxide Powder as Raw Materials for Soft Ferrite Production. Proc. of Gorham/Intertech's 6th Iron Oxide Business Development Conference, Pittsburgh, 1996
- [53] NETZSCH Feinmahltechnik GmbH: Informationsprospekt System Zeta II, Selb, 2000
- [54] Kolb G. und G. Scherer: Zerkleinern bis in den Nanometerbereich, Nassmahltechnik mit Rührwerkskugelmöhlen. Chemie-Ingenieur-Technik CITplus Nr. 9, (2002), 38-40
- [55] Dorst Technologies GmbH & Co. KG: <http://www.dorst.de>, Zugriff vom 10.10.2004
- [56] Salmang H. und H. Scholze: Keramik – Teil 2: keramische Werkstoffe, 6. verb. und erw. Aufl., Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokio, 1983
- [57] <http://www.webmineral.com//data/Hetaerolite.shtml> , Zugriffsdatum: 06.02.04
- [58] Chiba A. and O. Kimura: Study on Formation of Manganese-Zinc Ferrites, J. Jap. Soc. Powder and Powder Mat. 31 (1984), 75-79
- [59] Okamura, T and J. Simoizaka: On the Reaction Kinetics of Spinel-type Ferrite. Nickel Ferrite. Sci. Rep. Res. Inst. Japan 2, (1950), 673-689
- [60] Vogler, G.: Über den Einfluss des Mischprozesses auf die Nickelferritbildung. Hermsdorfer technische Mitteilungen, 12. Jahrgang, Heft 33, (1972), 1027-1030
- [61] Blum S.L. and P.C. Li: Kinetics of Nickel Ferrite Formation. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 44, No. 12, (1961), 611-617
- [62] Riedhammer GmbH: Indirekt beheizter Drehrohrofen mit Gleitringdichtung, www.riedhammer.de, Zugriff vom 17. 04. 2003
- [63] Starck A., A. Mühlbauer und C. Kramer (Hrsg.): Praxishandbuch Thermoprozesstechnik, Band II: Prozesse – Komponenten – Sicherheit. Vulkan-Verlag, Essen, 2003
- [64] Lucke R., M. Esguerra and J. Wrba: Processing Requirements for High End Mn-Zn Ferrites. Proceedings of the 9th International Conference on Ferrites (ICF-9), San Francisco, 2004
- [65] R. Lee, L. Wilson, and C. E. Carter: Electronic Transformers and Circuits, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 1988. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-ROM, Wiley-VCH, 1997

- [66] Töpfer J., S. Gablenz and P. Nauber: Effect of Oxygen Partial Pressure Control during Sintering on the Power Loss in Mn-Zn Ferrites. Proceedings of the 9th International Conference on Ferrites (ICF-9), San Francisco, 2004
- [67] Morineau R. and M. Paulus: Chart of PO₂ versus temperature and oxidation degree for MnZn-Ferrites in the composition range: 50<Fe₂O₃<54; 20<MnO<35; 11< ZnO<30 (mol-%), IEEE Transactions on Magnetics, Mag-11 (5), (1975), p1312
- [68] Riedhammer GmbH, Haubenofen in gasdichter Ausführung zum Sintern von Weichferriten. Prospekt, www.riedhammer.de, Zugriff vom 17. 04. 2003
- [69] Riedhammer GmbH, Plattenschubofen in gasdichter Ausführung zum Sintern von Weichferriten. Prospekt, www.riedhammer.de, Zugriff vom 17. 04. 2003
- [70] Ruthner M. J.; Fast Reaction Sintering Process for the Production of Ferrites. Journal de Physique, Colloque C1, Tome 38, (1977), page C1, 311-315
- [71] Ruthner M. J.; Microstructure development of presintered ferrite powders using a short thermal treatment within a vertical furnace. Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites (ICF-6), Tokyo and Kyoto, 1992
- [72] Böhling M., W. de la Haye, und T. Bürgler: Nachbehandlung von Eisenoxiden aus der HCl-Regeneration mittels thermischer Kurzzeitbehandlung im Vertikalschachtofen, EGKS-Abschlussbericht, Eisenhüttenstadt, 2000
- [73] Zhuber-Okrog G.: Über die Vorgänge an Strahlrohren mit pulsierender Verbrennung, Fortschrittsberichte der VDI Zeitschriften, Reihe 6, Nr. 47, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1976
- [74] Putnam A., F. E. Bellest, J. A. C. Kentfield: Pulse Combustion, Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 12, (1986), 43-79
- [75] Rolf L.: Simulationsmodell für die Erzeugung von heißen und reduzierenden Gasen im Schwingrohr, Glückauf-Forschungshefte 39, Heft 5, (1978), 198-206
- [76] Fa. Ibu-TEC GmbH & Co. KG: <http://www.ibu-tec.de>, Zugriff vom 18. 04. 2003
- [77] Rudolph R., B. Dahm und D. Petrak: Strömungsfeld und Wärmeübergang auf Teilchen im Schwingfeuergerät, Silikatechnik 29, Heft 3, (1978), 70-72
- [78] Kunii D. u. O. Levenspiel: Fluidization Engineering, 2nd ed., Butterworth - Heinemann Series in Chemical Engineering, Boston, 1991
- [79] Kepplinger W.: Verfahrenstechnik I – Skriptum, Montanuniversität Leoben, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, 1997
- [80] Hofbauer H.: Wirbelschichttechnik – Skriptum, Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, 1993
- [81] Reh L.: Das Wirbeln von körnigem Gut in schlanken Diffusoren als Grenzzustand zwischen Wirbelschicht und pneumatischer Förderung, Dissertation, TH Karlsruhe 1961. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-ROM. Wiley-VCH, 1997

- [82] Schwister K.: Taschenbuch der Verfahrenstechnik, Fachbuchverlag, Leipzig, 2001
- [83] Schubert H.: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe – Band I., 2. erw. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1989
- [84] Pell M.: Gas Fluidization - Handbook of Powder Technology. Elsevier, Amsterdam Oxford New York Tokio, 1990
- [85] Geldart D.: Types of Gas Fluidization. Powder Technology, 7, (1973), 285-292
- [86] Friedl G.: Aufbau und Betrieb einer Wirbelschicht zur Vorwärmung und Teilreduktion von LD-Stäuben, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 1997
- [87] Metaleurop GmbH; Standardspezifikation von Zinkweiss Harzsiegel CF, Goslar 2000
- [88] Kerr-McGee Pigments GmbH & Co KG: Anwendungstechnische Information von Titandioxid Tronox T-R-HP-1 und T-R-HP-2, Krefeld, 2002
- [89] Allied Colloids: Dispex Pigment - Dispergierhilfsmittel für wässrige Systeme – Technische Information TPD 6022, Hamburg, 1998
- [90] Schneeberger D.: Anwendung des Wirbelschichtverfahrens für die Raffination und Weiterverarbeitung von Eisenoxid, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2003
- [91] Wolfmeir H.: Herstellung von Mangan-Zink Ferritpulvern im Labormaßstab, interner Bericht voestalpine Stahl GmbH, SF_F_02_2003_B_Wolfmeir, Linz 2003
- [92] Verein Deutscher Ingenieure - VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.): VDI Wärmeatlas, 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1997
- [93] Outokumpu: HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database on CD-ROM, Version 4.1, 2000
- [94] Dahm B.: Schriftliche Mitteilung zum Wärmeübergang im Pulsationsreaktor, Institut für Bau- und Umwelttechnik GmbH (IBUTECH), Weimar, 2001
- [95] God C.: Wärmetechnik, Vorlesungsskriptum Montanuniversität Leoben, 2. überarbeitete Auflage, Leoben, 1991
- [96] Stieß M.: Mechanische Verfahrenstechnik 1, 2. neu bearbeitete Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995
- [97] Meyer G. u. E. Schiffner: Technische Thermodynamik, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986
- [98] Spang B.. Correlations for Convective Heat Transfer, presented at The Chemical Engineers' Resource Page, www.cheresources.com, Zugriff vom 23.02.2005
- [99] Fachgebiet technische Thermodynamik: Formelsammlung zum Stoff- und Wärmeübergang, Technische Universität Darmstadt, www.tu-darmstadt.de/fb/mb/ttd, Zugriff vom 23.02.2005
- [100] Kramer C. und A. Mühlbauer (Hrsg.): Praxishandbuch Thermoprozesstechnik, Band I: Grundlagen - Verfahren. Vulkan-Verlag, Essen, 2002
- [102] Bartsch H.: Mathematische Formeln, 16. Aufl., Fachbuchverlag, Leipzig, 1992

- [103] Queck A.: Untersuchung des gas- und wandseitigen Wärmetransportes in die Schüttung von Drehrohröfen, Der Andere Verlag, Osnabrück 2002
- [104] Tropag Oscar H. Ritter Nachf. GmbH: Certificate of Analysis Mn_3O_4 „LH“, Order Nr. S090/E/013/00057.1, Hamburg 07.06.2001
- [105] Tropag Oscar H. Ritter Nachf. GmbH: Certificate of Analysis Mn_3O_4 „LH“, Order Nr. S090/E/033/00048.1, Hamburg 04.07.2003
- [106] Norzinco GmbH Harzer Zinkoxide: Analysenzertifikat von Zinkweiß Harzsiegel CF, Charge 10653, Goslar 05.08.2003
- [107] Kerr-McGee Pigments GmbH & Co KG: Anwendungstechnische Information von Titandioxid Tronox T-R, Krefeld 2001
- [108] Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG: Produktinformation zu OPTAPIX PAF 2, Temporäres Bindemittel für keramische Massen, Lahnstein 2001
- [109] voestalpine Stahl GmbH: EDV-Tool zur Verbrennungsrechnung gasförmiger Brennstoffe, Linz 2000
- [110] Barczus C., S. Löhr S. und V. Scherer: Abschlussbericht keramisches Sprühgranulat Projektabschnitt I für die voestalpine Stahl GmbH, Bochum, Oktober 2003
- [111] Böhler Edelstahl GmbH&Co KG; Böhler Edelstahl Handbuch in elektronischer Form, Version 2.1, Kapfenberg
- [112] Niro A/S: The Versatile Spray Dryer – Size 6.3 – Prospekt, Søborg 1999
- [113] Clariant GmbH: Broschüre zu Mowiol Polyvinylalkohol, Sulzbach 1999
- [114] Tridelta GmbH: <http://www.tridelta.de>, Maniferwerkstoffe für Leistungsübertrager, Zugriffsdatum: 10.11.2005
- [115] vatron GmbH: www.vatron.com , Zugriffsdatum: 27.06.2005

voestalpine

EINEN SCHRITT VORAUS.



LEHRSTUHL FÜR METALLURGIE
MONTANUNIVERSITÄT

**Metallurgische Untersuchungen zur
Ermittlung alternativer Wege zur Herstellung
eines Vorsinterproduktes für Weichferrite**

An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Montanistischen Wissenschaften

eingereicht von



Dipl.-Ing. Hermann WOLFMEIR

Anhang

Linz, im August 2008

Inhaltsverzeichnis - Anhang

| | |
|---|-----------|
| A. ENTWICKLUNG UND HERSTELLUNG VON MANGAN-ZINK-FERRITEN ÜBER DIE KONVENTIONELLE DREHROHRROUTE..... | 1 |
| A.1. Bestimmung der Sättigungspolarisation | 1 |
| A.2. Analysenkorrektur und Zuwaagen an Additiven | 3 |
| A.3. Betriebsparameter zweite Sprühgranulation | 4 |
| A.4. Tabellarische Darstellungen der Ergebnisse aus den Sinterversuchen für Leistungsferrite | 5 |
| B. AUSWERTUNG DER KINETIKVERSUCHE FÜR DEN HOCHPERMEABLEN FERRIT | 13 |
| C. BERECHNUNGEN ZUM WÄRMEÜBERGANG FÜR DIE UNTERSCHIEDLICHEN VORSINTERPROZESSE..... | 21 |
| C.1. Drehrohrofen | 21 |
| C.1.1. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ der Schüttung..... | 21 |
| C.1.2. Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten der durchmischten, trockenen Schüttung..... | 23 |
| C.2. Pulsationsreaktor | 26 |
| C.3. Fallrohrreaktor (Fallschachtofen) | 30 |
| C.3.1. Bestimmung der Fallgeschwindigkeit..... | 30 |
| C.3.2. Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α | 33 |
| C.3.3. Überlegungen zu einem Fallrohr-Betrieb ohne Gasstrom..... | 35 |
| C.4. Wirbelschicht..... | 39 |
| C.4.1. Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Wirbelschicht | 39 |
| C.4.2. Wärmeübergangskoeffizient zwischen Fluidisierungsgas und Wirbelgut | 42 |
| D. VERSUCHE MIT UNTERSCHIEDLICHEN APPARATIVEN KONZEPTEN | 43 |
| D.1. Vorsintern mit dem Wirbelschichtreaktor | 43 |
| D.2. Auslegung einer kontinuierlich arbeitenden Kühlwirbelschicht..... | 55 |
| D.3. Ergänzungen zur Mahlung der Vorsinterprodukte | 58 |
| D.4. Analysenkorrektur und Zuwaagen an Additiven | 59 |
| D.5. Tabellarische Darstellungen der Ergebnisse aus den Sinterversuchen für Leistungsferrite | 60 |

A. Entwicklung und Herstellung von Mangan-Zink-Ferriten über die konventionelle Drehrohrroute

A.1. Bestimmung der Sättigungspolarisation

Zur Messung der Sättigungspolarisation J_s wurde ein bei der Firma vatron GmbH bestehendes Messgerät zur Restaustenitbestimmung nach der Joch-Isthmus-Methode in ferritischen Stählen adaptiert (**Abbildung A-1**). Zur Restaustenitbestimmung wird die Probe in einem homogenen Magnetfeld bis zur Sättigung magnetisiert. Mit den beiden in **Abbildung A-1** (linkes Bild) schematisch dargestellten Primärspulen wird ein homogenes Magnetfeld mit einer Flussdichte von $B = 1,6 \text{ T}$ erzeugt.

Der Probenkörper durchwandert eine Sekundärspule, die Messspule, und induziert in diese eine Spannung. Der Spannungsverlauf wird aufgezeichnet und auf die Sättigungspolarisation J_s kann zurückgerechnet werden.

Die mit der genannten Flussdichte von $B = 1,6 \text{ T}$ zusammenhängende Feldstärke von $H = 1\,273 \text{ kA/m}$ ist ausreichend, um MnZn-Ferrite bis zur Sättigung zu magnetisieren.

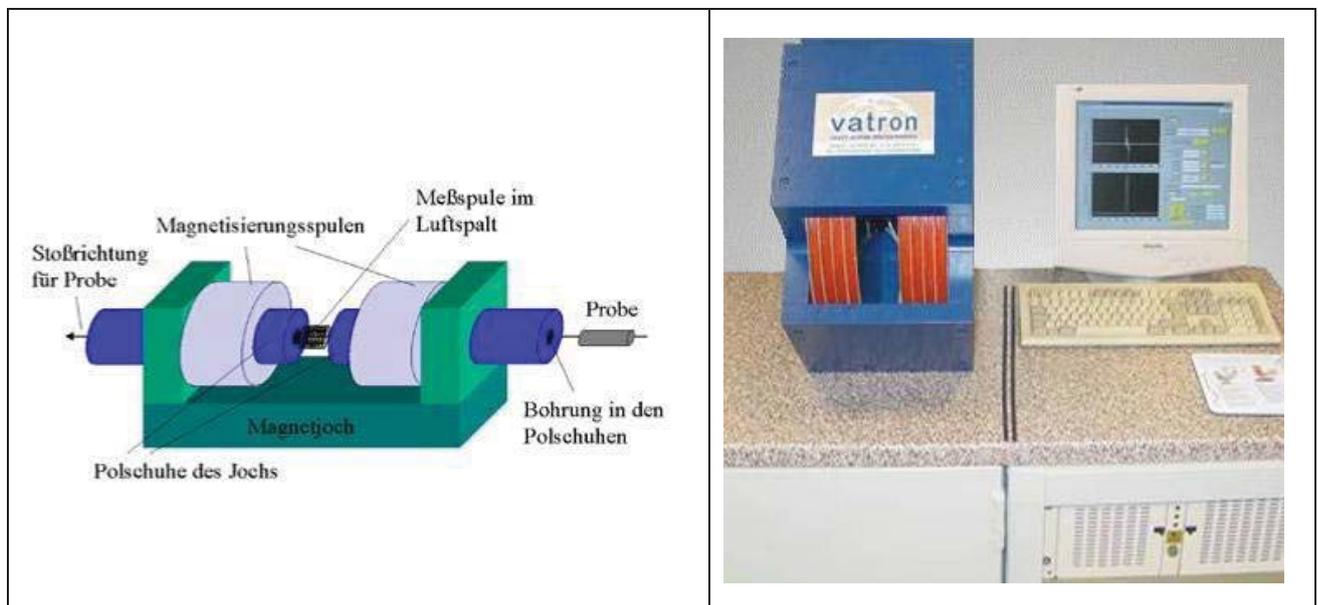


Abbildung A-1: Messgerät der Firma vatron GmbH [115]

Anpassung des Messgerätes für Messungen an Ferritpulvern

Die Anpassung des Messgerätes für Messungen an vorgesinterten Ferritpulvern vollzog sich in mehreren Schritten.

Erste Versuche zur Bestimmung der Sättigungspolarisation erfolgten unter Anwendung der Scotch-Tape Technik an einem Kleingerät. Die Vorgabe dazu lautet, 0,5 g Probe auf 13 cm Scotch-Tape aufzubringen. Das Band wurde anschließend zusammengeklebt und auf einen Kunststoffstab aufgewickelt. Dieser Stab wurde dann durch das Joch hindurch gezogen. Der Durchmesser des Messkanals betrug 5 mm.

Bei der Durchführung der Messungen stellten sich nachfolgende Probleme ein:

- Die aufbringbare Probenmenge lag im Bereich von 0,05 bis 0,08 g.
- Bei schwach magnetischen Proben konnten keine Messwerte erhalten werden.

Anschließend wurden am Kleingerät Versuche mit einem Keramikröhrchen ($d_a = 3$ mm, $l = 13$ mm) als Probenbehälter durchgeführt. Nach dem Einfüllen des Pulvers wurde das Röhrchen mittels Klebeband verschlossen und durch den 5 mm Kanal befördert. Es stellten sich die gleichen Probleme wie bei den vorangegangenen Versuchen ein:

- Geringe Probenmenge von 0,04 bis 0,07 g.
- Bei schwach magnetisierten Proben konnten keine Messwerte erhalten werden.
- Hoher Aufwand beim Füllen und verschließen der Keramikröhrchen.

Letztlich erwies sich für Messungen an vorgesinterten Ferritpulvern das Großgerät als geeignet. Das Pulver wird in ein Glasrohr eingefüllt und mit einem Gummistöpsel verschlossen. Die Probenmenge beträgt nun ca. 3,5 g für Ferritpulver. Das verschlossene Glasrohr ($d_a = 16$ mm) wird in ein Kunststoffrohr eingesetzt, welches dann durch die Messstrecke durchgezogen wird. Der Durchmesser des Messkanals wurde auf 25 mm erweitert. Die Sekundärspule wurde auf 2600 Windungen erweitert, wodurch die Empfindlichkeit gegenüber kleinen Spannungen gestiegen ist. Für die Restaustenitbestimmung werden Messspulen mit 200 bzw. 1600 Windungen verwendet.

Der magnetisierbare Anteil in der Probe induziert in der Mess-Spule eine Spannung, die sich folgendermaßen beschreiben lässt:

$$U_{\text{ind}} = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{N \cdot A \cdot dJ}{dt} = \frac{N \cdot A \cdot l \cdot dJ}{l \cdot dt} = \frac{N}{l} \cdot V \cdot \frac{dJ}{dt} \quad (\text{A-1})$$

| | | | |
|------------------|-------|-----------------------------------|-------------------|
| U_{ind} | | induzierte Spannung | [V] |
| t | | Zeit | [s] |
| Φ | | magnetischer Fluss | [Vs] |
| N | | Windungszahl der Mess-Spule | [1] |
| A | | Querschnittsfläche der Mess-Spule | [m ²] |
| J | | Polarisation | [Vs/m] |
| l | | Länge der Mess-Spule | [m] |
| V | | Probenvolumen | [m ³] |

Durch Umformen der Gleichung (A-1) nach J erhält man:

$$J = \frac{\int U_{\text{ind}} dt}{\frac{N}{l} \cdot V} = \frac{\int U_{\text{ind}} dt}{\frac{N}{l} \cdot \frac{m}{\rho}} \quad (\text{A-2})$$

| | | | |
|------------------|-------|-----------------------------|----------------------|
| J | | Polarisation | [Vs/m] |
| U_{ind} | | induzierte Spannung | [V] |
| t | | Zeit | [s] |
| N | | Windungszahl der Mess-Spule | [1] |
| l | | Länge der Mess-Spule | [m] |
| V | | Probenvolumen | [m ³] |
| m | | Probenmasse | [kg] |
| ρ | | Reindichte der Probe | [kg/m ³] |

Das Integral wird während der Messung erfasst und über die geometrischen Abmessungen, die Probenmenge und die Reindichte der Probe wird die Polarisation nach (A-2) errechnet.

A.2. Analysenkorrektur und Zuwaagen an Additiven

| Produkt | Vorsinter | Eisenoxid | Manganoxid | Zinkoxid | Titanoxid | Prod. Neu |
|-----------------------|-----------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|
| | [g] | [g] | [g] | [g] | [g] | [g] |
| Leistungsferrit | 1000 | 0.843 | 4.863 | 0 | - | 1005.706 |
| hochpermeabler Ferrit | 1000 | 0 | 3.481 | 0.353 | 0.136 | 1003.969 |

Tabelle A-1: Berechnete Zuwaagen zur Analysenkorrektur im Zuge der zweiten Mahlung für die Hauptkomponenten bezogen auf 1000 g Vorsinter

Neben den Hauptkomponenten wurde auch die Zugabemenge für die Additive festgelegt. Für SiO₂ wurde ein diffuser Eintrag von 10 ppm angenommen. Aus vorangegangenen Mahlversuchen war bekannt, dass CaO meist unterhalb des Erwartungswertes lag. Daher wurde für CaO eine Überdosierung um 15 Masse-% gewählt. Die Kalziumzugabe erfolgte in Form von Ca(OH)₂.

| Produkt | Zugabe SiO ₂ | Zugabe Ca(OH) ₂ |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| bezogen auf 1000g Vorsinter | [g] | [g] |
| Leistungsferrit LF A | 0.03063 | 0.336 |
| Leistungsferrit LF B | 0.03063 | 0.374 |
| Leistungsferrit LF C | 0.03063 | 0.412 |

Tabelle A-2: Berechnete Zuwaagen für die Additive der Leistungsferrite im Zuge der zweiten Mahlung bezogen auf 1000 g Vorsinter

| Produkt | Bi ₂ O ₃ soll | Zugabe Bi ₂ O ₃ |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | [ppm] | [g] |
| hochpermeabler Ferrit HPF A | 100 | 0.100 |
| hochpermeabler Ferrit HPF B | 200 | 0.201 |
| hochpermeabler Ferrit HPF C | 300 | 0.301 |

Tabelle A-3: Berechnete Zuwaagen für Bi₂O₃ für hochpermeable Ferrite im Zuge der zweiten Mahlung bezogen auf 1000 g Vorsinter

A.3. Betriebsparameter zweite Sprühgranulation

| Versatz | Eintrittstemperatur | Abgastemperatur | Förderüberdruck | Erdgasverbrauch | Granulat |
|---------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------|
| | [°C] | [°C] | [bar] | [m ³] | [g] |
| LF A | 330 | 160 | 1.7 | 1.57 | 982 |
| LF B | 330 | 160 | 1.7 | 1.94 | 972 |
| LF C | 330 | 160 | 1.7 | 1.69 | 1038 |
| HPF A | 300 | 150 | 1.7 | 2.53 | 1270 |
| HPF B | 300 | 150 | 1.7 | 2.07 | 1146 |
| HPF C | 300 | 150 | 1.7 | 1.39 | n.b. |

Tabelle A-4: Betriebsparameter zweite Sprühgranulation

A.4. Tabellarische Darstellungen der Ergebnisse aus den Sinterversuchen für Leistungsferrite

Legende für die nachfolgenden Tabellen:

| | | | |
|------------------|------|---|-----------------------|
| m | | Masse | [g] |
| H | | Höhe eines Kerns | [mm] |
| D _a | | Außendurchmesser | [mm] |
| d _i | | Innendurchmesser | [mm] |
| A _e | | Querschnittsfläche effektiv | [mm ²] |
| V _e | | Volumen effektiv | [mm ³] |
| ρ | | Dichte | [g/cm ³] |
| S | | lineare Schwindung | [%] |
| L | | Induktivität | [μH] |
| μ' | | Realanteil der Permeabilität | [1] |
| μ _i | | Anfangspermeabilität bei 10 kHz | [1] |
| P _v | | Verlustleistung jeweils bei einer Aussteuerung von B=200 mT | [mW/cm ³] |
| B ₂₅₀ | ... | Flussdichte bei einer Feldstärke von 250 A/m und 16 kHz | [mT] |
| θ | ... | Temperatur | [°C] |

Bei der Auswertung kamen folgende Messmittel zum Einsatz:

- Geometrie: Messschieber
- Gewicht : Waage Satorius A120S
- Anfangspermeabilität: LCZ Meter HP / Agilent 4277A
- Induktivität, Verlustleistung, B₂₅₀: B-H Analyser IWATSU SY 8216
- Bewicklung: N=10 Windungen, Querschnitt 0,25 mm²

Aus der Induktivität L errechnet sich aus Gleichung (2-58) der Realanteil μ' der Permeabilität.

$$\mu' = L \frac{1}{\mu_0} \frac{l_{\text{Kern}}}{A_{\text{Kern}} \cdot N^2}$$

| | | | |
|-------------------|-------|--|-------------------|
| μ' | | Realanteil der Permeabilität | [1] |
| L | | Induktivität | [Vs/A=H] |
| A _{Kern} | | Querschnittsfläche des Ringkerns | [m ²] |
| l _{Kern} | | mittlerer Ringumfang | [m] |
| μ ₀ | | Permeabilität des Vakuums=4.π.10 ⁻⁷ | [Vs/Am] |
| N | | Windungszahl | [1] |

| Charge | Pressling | | Sinterkörper | | | m | S | μ_i | Induktivität L bzw. μ' | | | Verlustleistung P_v | | | | | B250 | θ | |
|-------------------|-----------|-----------------------------|--------------|---------|-----------------------------|-------|------|---------|----------------------------|--------|---------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|----------|--------|
| | H [mm] | ρ [g/cm ³] | Da [mm] | le [mm] | Ae [mm ²] | | | | Ve [mm ³] | 10 KHz | 100 KHz | 200 KHz | 200 mT | 200 mT | 200 mT | 200 mT | | | 200 mT |
| | | | di [mm] | | ρ [g/cm ³] | | | | μ' [1] | | | | | | | | | | |
| | | | H [mm] | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF A | 7.9 | | 26.25 | 57.14 | 13.12 | 18.21 | 1567 | | 146 | 147 | 149 | 154 | 192 | 461 | 860 | 1160 | 2002 | 452 | 23 |
| | 13.62 | | 13.12 | 42.39 | 4.81 | | | | | | | | 120 | 311 | 616 | 843 | 1515 | 383 | 100 |
| | 3.01 | | 6.72 | 2422 | | | | | 1566 | 1577 | 1598 | 1652 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6.18 | | 16.20 | 40.00 | 3.2 | 19.90 | 1203 | | 58 | 58 | 58 | 59 | 229 | 562 | 1034 | 1319 | 2303 | 453 | 23 |
| | 3.24 | | 10.19 | 15.29 | 4.92 | | | | | | | | 147 | 374 | 718 | 991 | 1730 | 400 | 100 |
| | 2.95 | | 5.18 | 612 | | | | | 1207 | 1207 | 1207 | 1228 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF B | 7.91 | | 26.21 | 57.13 | 13.14 | 18.24 | 1585 | | 148 | 148 | 151 | 157 | 192 | 464 | 841 | 1168 | 2040 | 454 | 23 |
| | 13.67 | | 13.134 | 42.36 | 4.82 | | | | | | | | 123 | 317 | 618 | 847 | 1506 | 390 | 100 |
| | 3.02 | | 6.74 | 2420 | | | | | 1588 | 1588 | 1621 | 1685 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 5.96 | | 16.18 | 39.98 | 3.01 | 19.80 | 1368 | | 63 | 63 | 64 | 64 | 210 | 503 | 889 | 1209 | 2079 | 457 | 23 |
| | 3.13 | | 10.19 | 14.74 | 4.84 | | | | | | | | 133 | 331 | 620 | 804 | 1506 | 403 | 100 |
| | 2.95 | | 5.01 | 589 | | | | | 1360 | 1360 | 1381 | 1381 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF C | 8.17 | | 26.21 | 57.06 | 13.54 | 18.39 | 1399 | | 135 | 136 | 139 | 144 | 214 | 521 | 982 | 1337 | 2365 | 451 | 23 |
| | 14.01 | | 13.1 | 43.8 | 4.8 | | | | | | | | 144 | 371 | 737 | 999 | 1808 | 390 | 100 |
| | 3.01 | | 6.96 | 2501 | | | | | 1400 | 1410 | 1441 | 1493 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6.07 | | 16.21 | 40.01 | 3.08 | 19.70 | 1060 | | 50 | 50 | 51 | 51 | 254 | 621 | 1134 | 1443 | 2498 | 454 | 23 |
| | 3.21 | | 10.19 | 15.13 | 4.82 | | | | | | | | 168 | 418 | 775 | 1002 | 1767 | 401 | 100 |
| | 2.97 | | 5.12 | 605 | | | | | 1052 | 1052 | 1073 | 1073 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sollwerte | | | | | | | | | | | | | <166 | <360 | <620 | <820 | <1350 | >330 | 23 |
| K2006 [19] | | | | | | | | | | | | | <115 | <270 | <500 | <650 | <1100 | >330 | 100 |

Tabelle A-5: Ergebnisse Leistungsferrite, gesintert bei 1320 °C

| Charge | Pressling | | Sinterkörper | | | m | S | μ_i | Induktivität L bzw. μ' | | | Verlustleistung P_v | | | | | B250 | ϑ |
|-------------------|-----------|--------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------------|------|------|---------|----------------------------|---------|---------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|------|-------------|
| | H [mm] | m [g] | Da [mm] | le [mm] | ρ [g/cm ³] | | | | 10 kHz | 100 kHz | 200 kHz | 300 kHz | 200 mT | 200 mT | 200 mT | 200 mT | | |
| | | | di [mm] | Ae [mm ²] | Ve [mm ³] | | | | | | | | | | | | | |
| | | ρ [g/cm ³] | H [mm] | | | | | | μ' [1] | | | | | | | | | |
| LF A | 7.81 | 13.37 | 26.05 | 56.91 | 12.87 | 19.3 | 1923 | 175 | 175 | 179 | 184 | 190 | 444 | 843 | 1140 | 2010 | 472 | 23 |
| | | | 13.1 | 41.22 | 4.88 | | | | | | | 142 | 370 | 730 | 1035 | 1951 | 400 | 100 |
| | | | 6.62 | 2346 | | | | 1923 | 1923 | 1967 | 2022 | | | | | | | |
| | 6.2 | | 16.18 | 40.02 | 3.12 | 19.7 | 1609 | 77 | 77 | 78 | 80 | 212 | 513 | 957 | 1289 | 2267 | 460 | 23 |
| | 3.24 | | 10.21 | 15.28 | 4.84 | | | | | | | 160 | 409 | 789 | 1082 | 1971 | 409 | 100 |
| | 2.94 | | 5.21 | 612 | | | | 1605 | 1605 | 1626 | 1667 | | | | | | | |
| LF B | 7.99 | 13.86 | 26.18 | 57.08 | 13.34 | 18.9 | 2092 | 196 | 196 | 230 | 207 | 173 | 407 | 767 | 1024 | 1794 | 473 | 23 |
| | | | 13.12 | 42.49 | 4.98 | | | | | | | 125 | 325 | 636 | 899 | 1688 | 408 | 100 |
| | | | 6.77 | 2425 | | | | 2095 | 2095 | 2138 | 2213 | | | | | | | |
| | 6.08 | | 16.02 | 39.61 | 2.96 | 21.0 | 2000 | 93 | 93 | 94 | 96 | 172 | 409 | 757 | 1027 | 1802 | 461 | 23 |
| | 3.08 | | 10.1 | 14.63 | 4.85 | | | | | | | 131 | 332 | 645 | 877 | 1589 | 409 | 100 |
| | 2.85 | | 5.03 | 579 | | | | 2004 | 2004 | 2325 | 2068 | | | | | | | |
| LF C | 8.02 | 13.84 | 26.09 | 56.95 | 13.3 | 19.1 | 2029 | 189 | 190 | 194 | 201 | 191 | 446 | 848 | 1131 | 1976 | 481 | 23 |
| | | | 13.1 | 42.27 | 4.91 | | | | | | | 130 | 334 | 654 | 922 | 1724 | 418 | 100 |
| | | | 6.77 | 2407 | | | | 2026 | 2037 | 2380 | 2155 | | | | | | | |
| | 6.13 | | 16.11 | 39.86 | 3.05 | 20.2 | 2055 | 97 | 97 | 98 | 101 | 160 | 385 | 702 | 955 | 1681 | 464 | 23 |
| | 3.17 | | 10.17 | 15 | 4.84 | | | | | | | 111 | 283 | 546 | 758 | 1393 | 416 | 100 |
| | 2.91 | | 5.14 | 578 | | | | 2051 | 2051 | 2372 | 2136 | | | | | | | |
| Sollwerte | | | | | | | | | | | | <166 | <360 | <620 | <820 | <1350 | >330 | 23 |
| K2006 [19] | | | | | | | | | | | | <115 | <270 | <500 | <650 | <1100 | >330 | 100 |

Tabelle A-6: Ergebnisse Leistungsferrite gesintert bei 1325 °C

| Charge | Pressling | | Sinterkörper | | | m | S | μ_i | Induktivität L bzw. μ' | | | Verlustleistung P_v | | | | | | B250 | ϑ |
|------------|-----------|-------|--------------|---------|-----------------------------|-------|------|---------|----------------------------|---------|---------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|-------------|
| | H [mm] | m [g] | Da [mm] | le [mm] | ρ [g/cm ³] | | | | 10 kHz | 100 kHz | 200 kHz | 300 kHz | 200 mT | | |
| LF A | 7.89 | | 26.27 | 57.24 | 13.09 | 17.94 | 1682 | 157 | 158 | 161 | 166 | 206 | 492 | 914 | 1221 | 2092 | 466 | 23 | |
| | 13.59 | | 13.15 | 42.87 | 4.82 | | | 1668 | 1679 | 1711 | 1764 | 126 | 330 | 627 | 887 | 1639 | 393 | 100 | |
| | 3.01 | | 6.69 | 2414 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6.14 | | 16.19 | 39.92 | 3.06 | 19.92 | 1911 | 91.2 | 91.1 | 91.9 | 93.2 | 170 | 401 | 716 | 949 | 1607 | 459 | 23 | |
| 3.18 | | 10.16 | 15.16 | 4.78 | | | | 1911 | 1909 | 1926 | 1953 | 104 | 258 | 488 | 626 | 1154 | 404 | 100 | |
| 2.91 | | 5.12 | 605 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF B | 7.97 | | 26.32 | 57.39 | 13.29 | 17.73 | 1609 | 151 | 152 | 155 | 160 | 222 | 523 | 939 | 1263 | 2171 | 465 | 23 | |
| | 13.81 | | 13.17 | 42.77 | 4.81 | | | 1612 | 1623 | 1655 | 1708 | 95 | 336 | 641 | 895 | 1623 | 390 | 100 | |
| | 3.03 | | 6.77 | 2433 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6.04 | | 16.16 | 39.87 | 2.98 | 19.60 | 2099 | 97 | 99 | 100 | 101 | 151 | 355 | 648 | 831 | 1430 | 455 | 23 | |
| 3.1 | | 10.15 | 14.9 | 4.75 | | | | 2065 | 2108 | 2129 | 2151 | 95 | 236 | 452 | 590 | 1082 | 399 | 100 | |
| 2.87 | | 5.05 | 594 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF C | 8.07 | | 26.15 | 56.97 | 13.29 | 18.33 | 2018 | 190 | 191 | 194 | 189 | 169 | 388 | 690 | 921 | 1558 | 471 | 23 | |
| | 13.83 | | 13.09 | 42.76 | 4.85 | | | 2014 | 2025 | 2057 | 2004 | 108 | 264 | 487 | 681 | 1234 | 391 | 100 | |
| | 2.99 | | 6.82 | 2437 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 5.97 | | 16.18 | 40.00 | 3.00 | 18.92 | 1789 | 83 | 83 | 83 | 84 | 181 | 424 | 755 | 962 | 1654 | 467 | 23 | |
| 3.13 | | 10.2 | 14.74 | 4.81 | | | | 1792 | 1792 | 1792 | 1814 | 116 | 282 | 524 | 671 | 1209 | 408 | 100 | |
| 2.95 | | 5.02 | 590 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sollwerte | | | | | | | | | | | | <166 | <360 | <620 | <820 | <1350 | >330 | 23 | |
| K2006 [19] | | | | | | | | | | | | <115 | <270 | <500 | <650 | <1100 | >330 | 100 | |

Tabelle A-8: Ergebnisse Leistungsferrite gesintert bei 1260 °C

| Charge | Pressling | | Sinterkörper | | | m | S | μ_i | Induktivität L bzw. μ' | | | Verlustleistung P_v | | | | | | B250 | ϑ |
|-------------------|-----------|-------|--------------|---------|-----------------------------|-------|-------|---------|----------------------------|---------|---------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|-------------|
| | H [mm] | m [g] | Da [mm] | le [mm] | ρ [g/cm ³] | | | | 10 kHz | 100 kHz | 200 kHz | 300 kHz | 200 mT | | |
| LFA | 7.93 | | 26.19 | 57.31 | 13.22 | 18.40 | 1750 | 161.7 | 161.7 | 162.9 | 165.1 | 214 | 480 | 842 | 1116 | 1853 | 470 | 23 | |
| | 13.72 | | 13.21 | 42.14 | 4.88 | | | | | | | 128 | 310 | 578 | 810 | 1452 | 390 | 100 | |
| | 3.05 | | 6.75 | 2415 | | | | 1750 | 1750 | 1763 | 1787 | | | | | | | | |
| | 6.14 | | 16.18 | 40.23 | 3.1 | 19.20 | 1563 | 72.4 | 72.3 | 72.7 | 73.5 | 214 | 490 | 882 | 1171 | 1971 | 476 | 23 | |
| | 3.22 | | 10.31 | 14.83 | 4.93 | | | 1563 | 1561 | 1569 | 1587 | 133 | 323 | 608 | 819 | 1440 | 410 | 100 | |
| 2.95 | | 5.14 | 597 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LFB | 7.94 | | 26.17 | 57.45 | 13.26 | 18.20 | 1899 | 174.9 | 174.9 | 176.2 | 178.7 | 194 | 429 | 769 | 1022 | 1706 | 473 | 23 | |
| | 13.77 | | 13.26 | 42.12 | 4.89 | | | 1898 | 1898 | 1912 | 1940 | 117 | 285 | 543 | 742 | 1338 | 400 | 100 | |
| | 3.06 | | 6.76 | 4220 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6.18 | | 16.15 | 40.1 | 3.08 | 19.60 | 1896 | 89.1 | 88.9 | 89.4 | 90.2 | 202 | 459 | 804 | 1067 | 1778 | 468 | 23 | |
| | 3.19 | | 10.26 | 15 | 4.86 | | | 1895 | 1891 | 1902 | 1919 | 125 | 295 | 545 | 738 | 1236 | 404 | 100 | |
| 2.91 | | 5.18 | 601 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LFC | 7.97 | | 26.17 | 57.24 | 13.22 | 18.60 | 1883 | 174.2 | 174 | 175.2 | 177.2 | 200 | 445 | 789 | 1039 | 2000 | 475 | 23 | |
| | 13.74 | | 13.19 | 42.13 | 4.88 | | | 1883 | 1881 | 1894 | 1916 | 119 | 285 | 535 | 744 | 1350 | 402 | 100 | |
| | 3.04 | | 6.75 | 2412 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6.13 | | 16.21 | 40.23 | 3.1 | 19.20 | 1863 | 87.7 | 87.5 | 87.9 | 88.6 | 256 | 556 | 974 | 1288 | 2133 | 469 | 23 | |
| | 3.23 | | 10.29 | 15.07 | 4.86 | | | 1863 | 1859 | 1867 | 1882 | 151 | 352 | 647 | 874 | 1535 | 407 | 100 | |
| 2.96 | | 5.18 | 606 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sollwerte | | | | | | | | | | | | <166 | <360 | <620 | <820 | <1350 | >330 | 23 | |
| K2006 [19] | | | | | | | >1680 | | | | | <115 | <270 | <500 | <650 | <1100 | >330 | 100 | |

Tabelle A-9: Ergebnisse Leistungsferrite gesintert bei 1200 °C

B. Auswertung der Kinetikversuche für den hochpermeablen Ferrit

In Analogie zum Leistungsferrit lassen sich die gleichen Betrachtungen für den hochpermeablen Ferrit zur Auswertung der Versuchsergebnisse durchführen (vgl. **Abschnitt 4.4.1**).

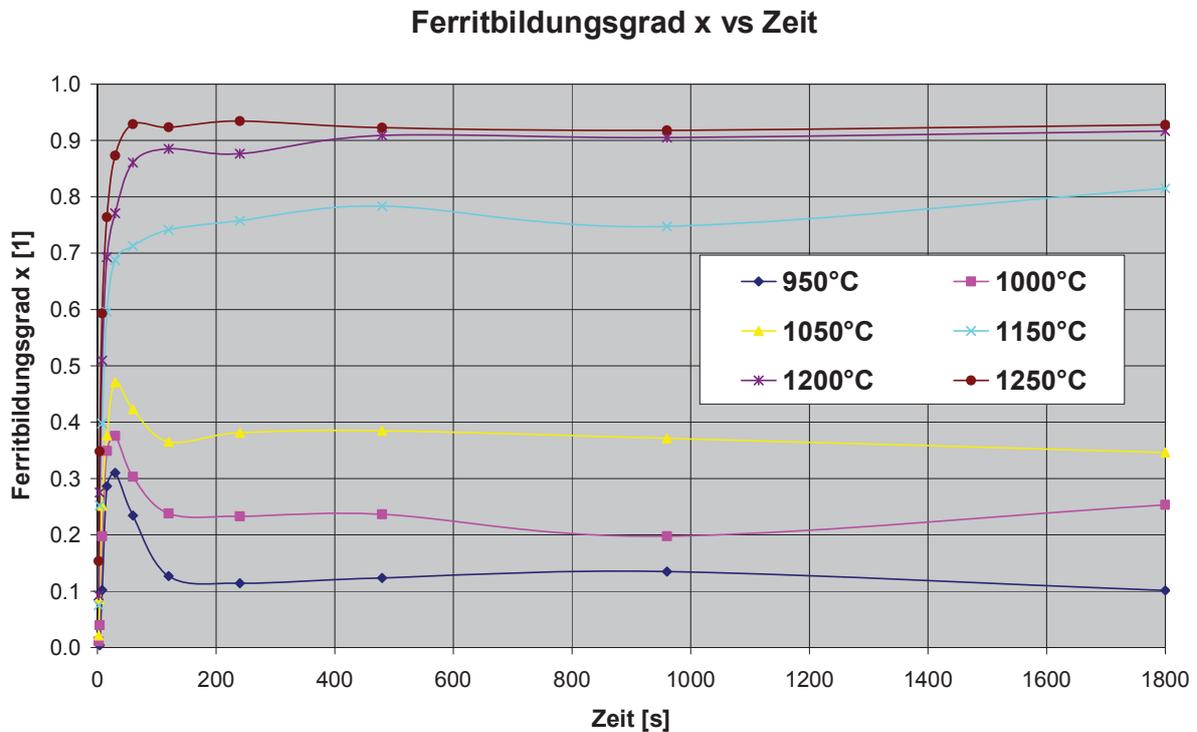


Abbildung B-1: Ferritbildungsgrad x über die Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen für den hochpermeablen Ferriten

Bei den hohen Temperaturniveaus von 1150 °C aufwärts zeigt sich ein analoges Verhalten zu den Leistungsferriten, d.h. nach einem steilen Anstieg des Ferritbildungsgrades geht dieser unabhängig von der Temperatur auf ein konstantes Niveau über (**Abbildung B-1**).

Bei den Temperaturen unter 1050 °C zeigt sich zunächst ein sehr starker Anstieg des Ferritbildungsgrades und anschließend wiederum ein Abfall auf ein nahezu konstantes Niveau. Beim Leistungsferrit kann dieses Verhalten nur Ansatzweise bei den Temperaturen von 1000 °C und 950 °C beobachtet werden. Ganz offensichtlich wird hier im Zuge des Ferritbildungsprozesses ein bislang noch unbekannter Effekt wirksam. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung (**Abschnitt 4.4.3**) bringt darüber Aufschluss. Eine Darstellung bis zu einer Verweilzeit von 120 s spiegelt diese Situation nochmals wieder (**Abbildung B-2**).

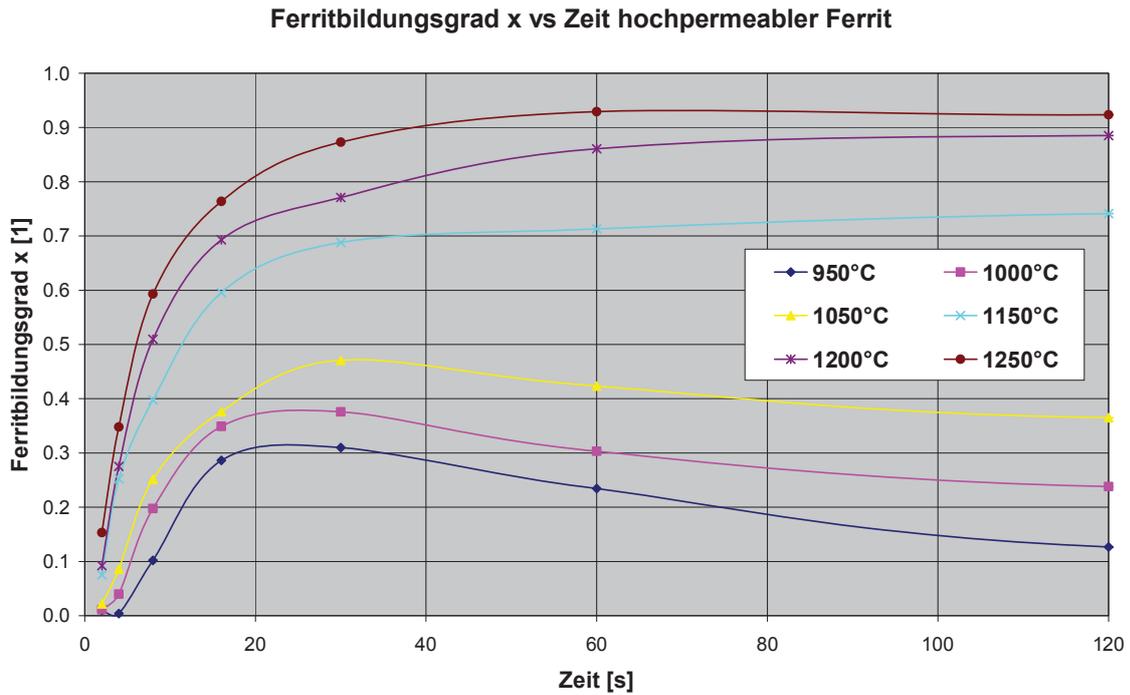


Abbildung B-2: Ferritbildungsgrad über die Verweilzeit von 2 bis 120 s bei verschiedenen Temperaturen bei einem hochpermeablen Ferriten

Im Hinblick auf eine mathematische Modellierung wird eine gleichartige Vorgangsweise wie beim Leistungsferrit vorgenommen. Trägt man nun wiederum das Produkt $x \cdot t$ über die Verweilzeit t auf, ergibt sich für die unterschiedlichen Temperaturniveaus eine Geradenschar.

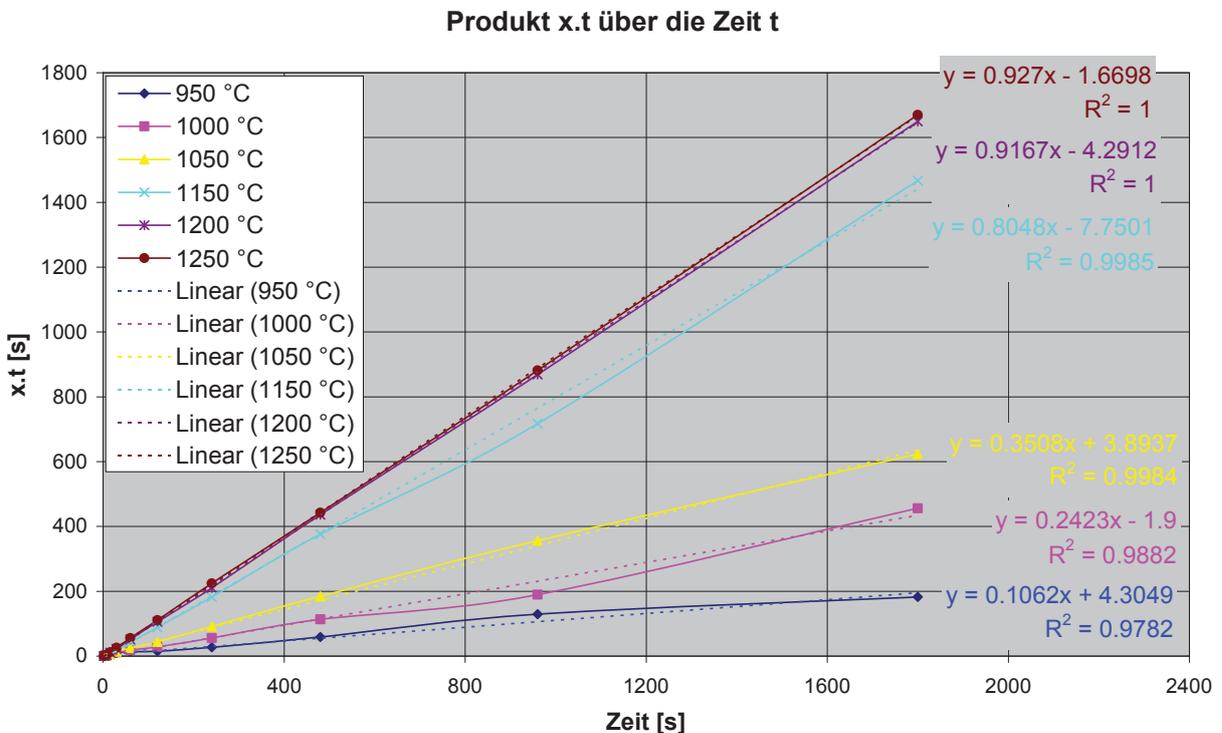


Abbildung B-3: Produkt $x \cdot t$ über die Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen für hochpermeablen Ferrit

Man erkennt an den Regressionskoeffizienten der einzelnen Geradengleichungen, dass diese Linearität entsprechend Gleichung (4-1) bestens erfüllt ist.

$$\frac{d(x \cdot t)}{dt} = K(T) \quad (4-1)$$

Die Steigung $K(T)$ stellt wiederum eine Reaktionskonstante dar. Unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung lässt sich wieder die Temperaturabhängigkeit beschreiben.

$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4-2)$$

| | | | |
|-------|-------|------------------------------------|-------------|
| x | | Ferritbildungsgrad | [1] |
| t | | Reaktionszeit | [s] |
| K(T) | | Reaktionskonstante | [1] |
| T | | Temperatur | [K] |
| A | | präexponentieller Faktor | [1] |
| E_a | | Aktivierungsenergie | [J/mol] |
| R | | allgemeine Gaskonstante $R=8,3145$ | [J/(mol.K)] |

Durch Logarithmieren erhält man wieder

$$\ln K(T) = A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Wenn $1/T$ auf der Abszisse aufgetragen wird, erhält man bei Erfüllung der Arrhenius-Gleichung eine Gerade mit dem Ordinatenabstand A und der Steigung E_a/R .

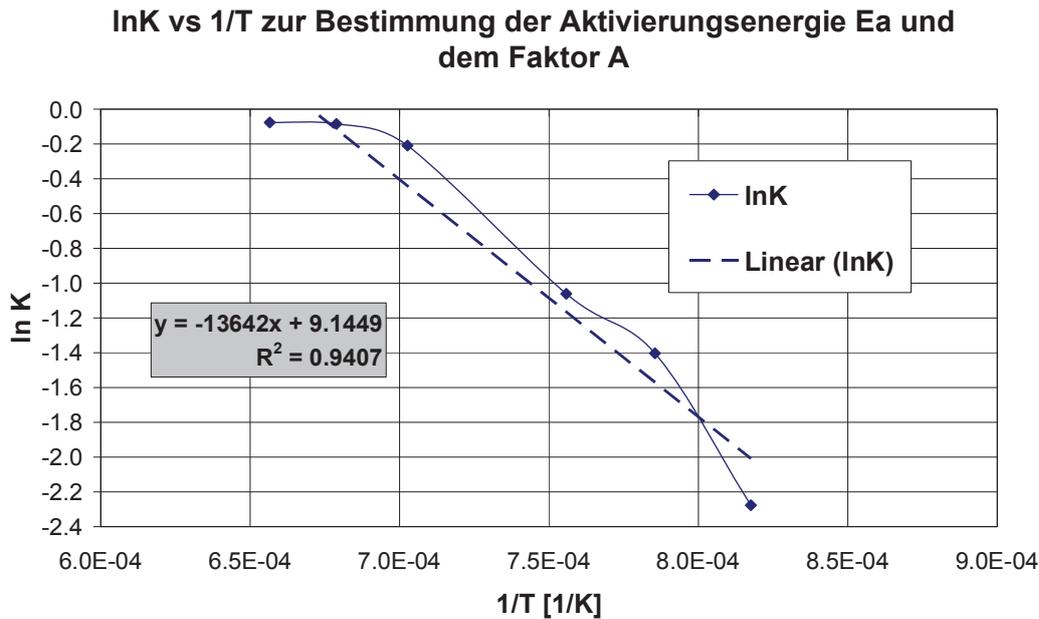


Abbildung B-4: InK über 1/T für hochpermeablen Ferrit

Die Geradengleichung wird annähernd erfüllt, somit lässt sich aus der Geradensteigung eine Abschätzung für die mittlere Aktivierungsenergie vornehmen. Die Aktivierungsenergie ergibt sich für den hochpermeablen Ferriten zu $E_a=113,4$ kJ/mol bzw. 1,18 eV und liegt somit über dem Niveau des Leistungsferriten mit 0,79 eV.

Für hochpermeable Mangan-Zink-Ferrite nach nasser Aufbereitung mit der in dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzung in einem Temperaturintervall von 950 bis 1250 °C bei Verweilzeiten von größer 1min kann der Ferritbildungsgrad x nun nach folgender Beziehung abgeschätzt werden.

$$x = 9367 \cdot e^{-\frac{13642}{T}} \quad (\text{B-1})$$

| | | | |
|-----|-------|--------------------|-----|
| x | | Ferritbildungsgrad | [1] |
| T | | Temperatur | [K] |

Abbildung B-5 zeigt die berechneten Werte aus Gleichung (B-1) im Vergleich zu den aus den Messungen ermittelten. Bei einer Temperatur oberhalb von 1200 °C ist der rechnerische Ansatz schlecht erfüllt. Offensichtlich ergibt sich eine Verflachung der Kurve hin zum Maximalwert des Ferritbildungsgrades von 1, während natürlich Gleichung (B-1) Werte größer als 1 zulässt.

Ferritbildungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur für
Verweilzeiten größer 1min

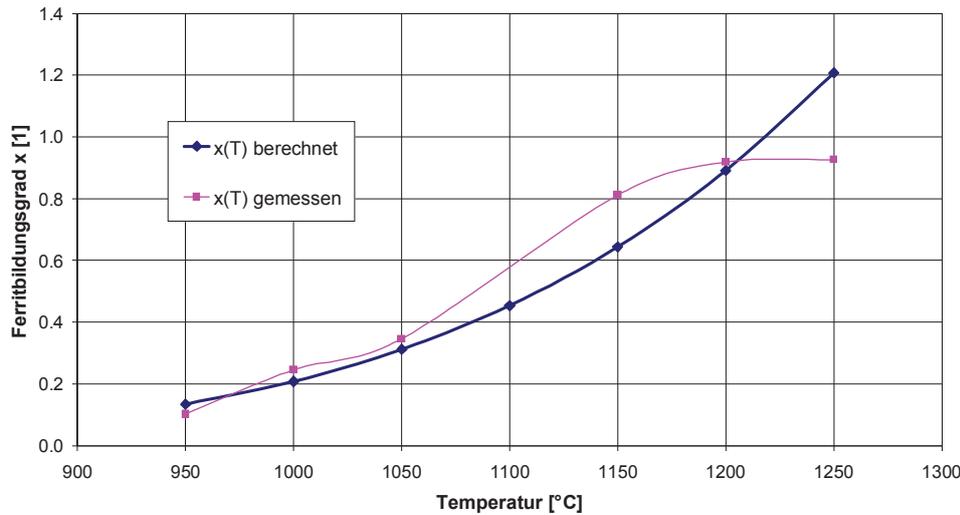


Abbildung B-5: Ferritbildungsgrad x in Abhängigkeit von der Temperatur für hochpermeablen Ferrit

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

Der sich einstellende Ferritbildungsgrad beim hochpermeablen Ferrit ist analog zum Leistungsferrit bei genügend langer Reaktionszeit konstant und hängt nur von der Temperatur ab. Für Verweilzeiten geringer als einer Minute ist eine gesonderte Betrachtung insbesondere für Temperaturen unter 1050 °C notwendig. Dennoch wird an dieser Stelle versucht in Analogie zu den Leistungsferriten eine annähernde Modellierung vorzunehmen.

Ferritbildungsgrad x vs Zeit

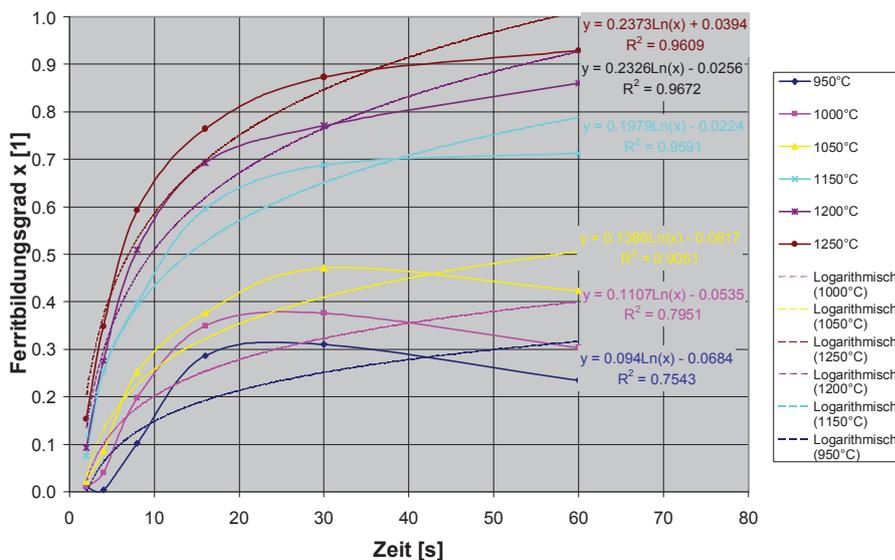


Abbildung B-6: Ferritbildungsgrad über die Verweilzeit von 2 bis 60 s bei verschiedenen Temperaturen bei einem hochpermeablen Ferriten und errechneten Darstellungsfunktionen

Die Kurven lassen sich nur in sehr eingeschränktem Ausmaß mit einer logarithmischen Gleichung darstellen (**Abbildung B-6**). Insbesondere bei niedrigeren Temperaturen zeigen die Kurvenverläufe zunächst einen stärkeren Anstieg auf ein höheres Magnetisierungsniveau, um dann wieder etwas abzufallen. Diese Beobachtung wird wie bereits erwähnt in **Abschnitt 4.4.3** durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen erörtert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit unter Einführung einer Geschwindigkeitskonstante k^* für Verweilzeiten <60 s ergibt sich dann zu

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{d(k^* \cdot \ln t + b)}{dt} = k^* \cdot \frac{1}{t}$$

| | | | |
|----------|-------|---------------------------|-------|
| x | | Ferritbildungsgrad | [1] |
| v | | Reaktionsgeschwindigkeit | [1/s] |
| t | | Reaktionszeit | [s] |
| b | | Konstante | [1] |
| $k^*(T)$ | | Geschwindigkeitskonstante | [1/s] |
| T | | Temperatur | [K] |

Für die Geschwindigkeitskonstante wird die Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe einer Arrhenius-Gleichung dargestellt.

$$k^*(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \text{ und logarithmiert erneut } \ln k^*(T) = A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Wenn $1/T$ auf der Abszisse aufgetragen wird, erhält man bei Erfüllung der Arrhenius-Gleichung eine Gerade mit dem Ordinatenabstand A und der Steigung E_a/R (**Abbildung B-7**).

Ink* vs 1/T für 0 bis 60 s für hochpermeablen Ferrit

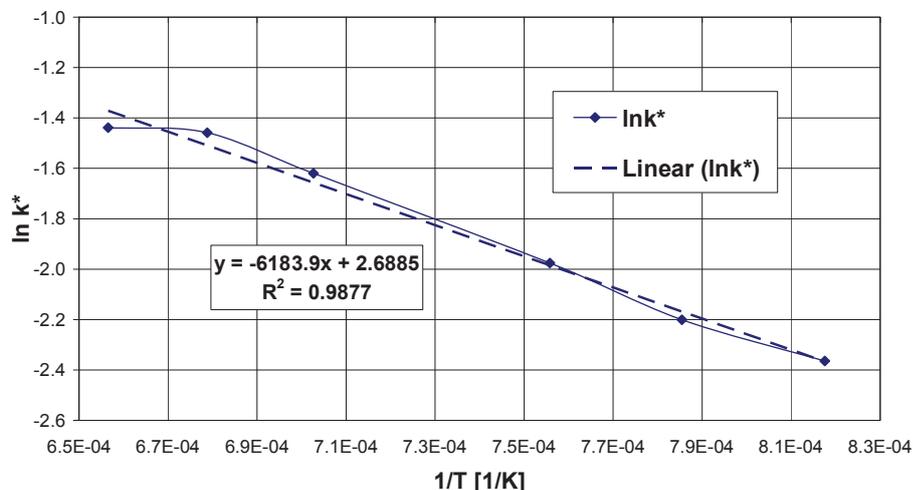


Abbildung B-7: Ink* über 1/T für hochpermeablen Ferrit

Die Geradengleichung wird gut erfüllt, somit lässt sich aus der Geradensteigung eine Abschätzung für die mittlere Aktivierungsenergie vornehmen. Die Aktivierungsenergie ergibt sich für den hochpermeablen Ferriten zu $E_a=51,4$ kJ/mol bzw. 0,53 eV ist nur geringfügig niedriger als beim Leistungsferriten mit $E_a=53,1$ kJ/mol. Für das Anlaufen der Ferritbildungsreaktionen liegt sie jedoch unter der Hälfte als für längere Reaktionszeiträume berechnet ($E_a=113$ kJ/mol) . Damit wird erneut ersichtlich, dass die zu Beginn ablaufenden Reaktionen eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweisen.

Die Geschwindigkeitskonstante folgt nunmehr folgender Gleichung

$$k^* = 14,7 \cdot e^{-\frac{6184}{T}} \quad (\text{B-2})$$

Aus der Integration der Geschwindigkeitsgleichung erhält man

$$x = \int k^*(T) \cdot \frac{1}{t} dt = k^*(T) \cdot \ln t + b \quad (\text{B-3})$$

Die Konstante b ergibt sich aus den Randbedingungen des Integrals. Zur Darstellung geschlossener Kurvenzüge bei der jeweiligen Temperatur werden daher die Gleichungen **(B-1)** und **(B-3)** gleichgesetzt. Dazu wird wiederum der Zeitpunkt von 60 s herangezogen. Somit ergibt sich für eine bestimmte Temperatur T

$$x = k^*(T) \cdot \ln t + b = K(T)$$

Daraus errechnet sich die Konstante b mit

$$b = K(T) - k^*(T) \cdot \ln t \text{ mit } t=60 \text{ s.}$$

d.h. der bei einer bestimmten Temperatur zu erwartende Ferritbildungsgrad errechnet sich zu

$$x = 14,7 \cdot e^{-\frac{6184}{T}} \cdot \ln t + 9367 \cdot e^{-\frac{13642}{T}} - 14,7 \cdot e^{-\frac{6184}{T}} \cdot \ln 60 \quad \text{für } 0 < t < 60 \text{ s} \quad (\text{B-4})$$

und

$$x = 9367 \cdot e^{-\frac{13642}{T}} \quad \text{für } t > 60 \text{ s} \quad (\text{B-1})$$

Eine vergleichende Darstellung der mit den Gleichungen (B-1) und (B-4) modellierten Verläufe mit aus den Messwerten ermittelten Ferritbildungsgraden zeigt **Abbildung B-8**.

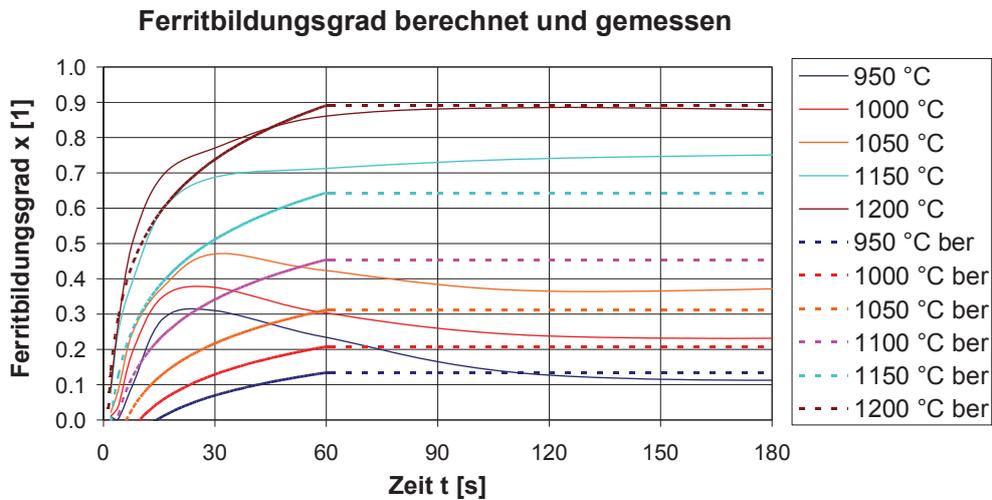


Abbildung B-8: Modellierter Ferritbildungsgrad im Vergleich zu den gemessenen Werten hochpermeabler Ferrit

Eine rechnerische Abschätzung über den zu erwartenden Ferritbildungsgrad kann eigentlich nur für genügend lange Verweilzeiten getroffen werden. Der angesetzte Modellierungsvorgang versagt beim hochpermeablen Ferrit für Verweilzeiten kleiner 60 s, abgesehen von der hohen Temperatur von 1200 °C.

C. Berechnungen zum Wärmeübergang für die unterschiedlichen Vorsinterprozesse

In diesem Abschnitt werden die Berechnungen der Wärmeübergangszahlen für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Vorsinterprozesse erörtert.

C.1. Drehrohrofen

Die Berechnung wurde mit Hilfe der Abschnitte Mg und Dee des VDI-WÄRMEATLASES [92] durchgeführt. Die Berechnungen wurden für den Drehrohrofen im halbtechnischen Maßstab (HITK) und im technischen Maßstab vollzogen.

C.1.1. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ der Schüttung

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung ist als Vorarbeit zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten im Drehrohr anzusehen. Zuerst erfolgt die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit einer monodispersen Schüttung.

$$k_{\text{bed}} = (1 - \sqrt{1 - \psi}) \psi \left[(\psi - 1 + k_G^{-1})^{-1} + k_{\text{rad}} \right] + \sqrt{1 - \psi} [\varphi k_p + (1 - \varphi) k_c] \quad (\text{C-1}) [92]$$

$$k_c = \frac{2}{N} \left\{ \frac{B(k_p + k_{\text{rad}} - 1)}{N^2 k_G k_p} \ln \frac{k_p + k_{\text{rad}}}{B[(k_G + (1 - k_G)(k_p + k_{\text{rad}}))]} + \frac{B + 1}{2B} \left[\frac{k_{\text{rad}}}{k_G} - B \left(1 + \frac{1 - k_G}{k_G} k_{\text{rad}} \right) \right] - \frac{B - 1}{N k_G} \right\} \quad (\text{C-2}) [92]$$

$$N = \frac{1}{k_G} \left(1 + \frac{k_{\text{rad}} - B k_G}{k_p} \right) - B \left(\frac{1}{k_G} - 1 \right) \left(1 + \frac{k_{\text{rad}}}{k_p} \right) \quad (\text{C-3}) [92]$$

$$k_{\text{rad}} = \frac{\lambda_{\text{rad}}}{\lambda_f} = \frac{4 \sigma}{(2/\varepsilon) - 1} T^3 \frac{d}{\lambda_f} \quad (\text{C-4}) [92]$$

λ_{bed} ergibt sich dann mit

$$k_{\text{bed}} = \frac{\lambda_{\text{bed}}}{\lambda_f} \quad (\text{C-5}) [92]$$

| | | |
|-----------------------|--|---------------------------------------|
| λ_{bed} | Wärmeleitfähigkeit der Schüttung | [W/(m.K)] |
| λ_f | Wärmeleitfähigkeit des Fluides | [W/(m.K)] |
| λ_G | Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit | [W/(m.K)] |
| k_G | bezogene Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit | [1] |
| k_P | bezogene Wärmeleitfähigkeit der Partikel | [1] |
| k_{bed} | bezogene Wärmeleitfähigkeit der Schüttung | [1] |
| d | Partikeldurchmesser | [m] |
| ε | Emissionskoeffizient der Partikel | [1] |
| σ | Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma=5,67 \cdot 10^{-8}$ | [W/(m ² .K ⁴)] |
| B | Verformungsparameter | [1] |
| T | Temperatur | [K] |
| ψ | Porosität der Schüttung | [1] |
| φ | Abflachungskoeffizient | [1] |
| C_f | Formfaktor | [1] |

Die Emissionszahl der Schüttung wurde mit 0,9 eingeschätzt, k_P stellt die bezogene Wärmeleitfähigkeit dar. Mit k_G wird die Druckabhängigkeit berücksichtigt (in diesem Fall mit 1 angenommen, da $\lambda_G = \lambda_f$).

$$k_G = \lambda_G / \lambda_f = [1 + (1/d)]^{-1} \quad \text{(C-6) [92]}$$

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| k_G | bezogene Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit | [1] |
| λ_G | Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit | [W/(m.K)] |
| λ_f | Wärmeleitfähigkeit des Fluides | [W/(m.K)] |
| d | Partikeldurchmesser | [m] |

C_f ist der Formfaktor für Keramikugeln und berücksichtigt die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Partikelform. Für die Annahme, dass alle Kugeln gleich groß sind, ist dieser 1,25. C_f und der Abflachungskoeffizient für Keramikugeln φ sind aus der Tabelle 1 des Abschnitts Dee [92] entnommen.

B ist der Verformungsfaktor und wird wie folgt berechnet:

$$B = C_f \cdot \left(\frac{(1-\psi)}{\psi} \right)^{\frac{10}{9}} \cdot f(\zeta) \quad \text{(C-7) [92]}$$

ψ stellt dabei die Porosität der Schüttung dar, die sich aus Schütt- und Partikeldichte errechnet.

$$\psi = 1 - \frac{\rho_{Sch}}{\rho_P} \quad \text{(C-8) [80]}$$

| | | |
|--------------------|-------------------------|----------------------|
| ψ | Porosität der Schüttung | [1] |
| ρ_{Sch} | Schüttdichte | [kg/m ³] |
| ρ_P | Partikeldichte | [kg/m ³] |

Die Verteilungsfunktion $f(\zeta)$, die den Einfluss der Korngrößendispersität auf die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung berücksichtigt, kann nach [92] gleich 1 gesetzt werden, was bedeutet, dass polydisperse Schüttungen wie monodisperse Schüttungen behandelt werden dürfen.

Die in den angeführten Gleichungen zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung eingesetzten Parameter sind in **Tabelle C-1** zusammengefasst.

| Parameter | Wert | Einheit | Beschreibung |
|-----------------|--------|---------|---|
| ε_S | 0,9 | [1] | Emissionszahl der Schüttung (geschätzt) |
| C_A | 2,8 | [1] | Berechnungskonstante für Luft |
| k_P | 77,85 | [1] | Bezogene Wärmeleitfähigkeit |
| k_G | 1 | [1] | vereinfachte Annahme. $k_G = \lambda_G/\lambda_f$ |
| C_f | 1,25 | [1] | Formfaktor für Keramikugeln, Einfluss der Partikelform auf Wärmeleitfähigkeit |
| φ | 0,0077 | [1] | Abflachungskoeffizient Keramikugeln |
| $f(\zeta)$ | 1 | [1] | Verteilungsfunktion |

Tabelle C-1: Parameter für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung nach [92]

C.1.2. Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten der durchmischten, trockenen Schüttung

Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten der durchmischten, trockenen Schüttung erfolgte nach Abschnitt Mg des VDI-Wärmeatlas [92]

c_{bed} entspricht der Wärmekapazität der eingesetzten Granulate. Wie in **Abschnitt 5.3** definiert, werden diese durch die c_P -Werte des Zn-Ferrits nach [93] bei der entsprechenden Temperatur angenähert. Die Masse des Gases in den Hohlräumen der Schüttung ist vernachlässigbar. Die Froude – Zahl errechnet sich mit

$$Fr = \frac{(2 \cdot \pi \cdot n)^2 \cdot D}{2 \cdot g} \quad \text{(C-9) [92]}$$

wobei n die Drehzahl des Rohres ist und mit 0,167 U/s (das entspricht 10 U/min) in Analogie zu einer großtechnischen Ausführung eines Ferritherstellers steht. D ist der Durchmesser des Rohres und wurde für ein industrielles Drehrohr mit 0,5 m angenommen. Der Drehrohrföfen des HITK weist einen Durchmesser von 0,2 m auf, die Drehzahl beträgt 1 U/min.

Mit Fr und den Konstanten C und x , welche von der Bauart des Apparates abhängen, kann man nun die Mischgütekennzahl errechnen mit

$$N_{\text{mix}} = C \cdot Fr^x \quad (\text{C-10}) [92]$$

Die Zeitkonstante des Rührorgans t_{mix} ergibt sich aus dem Reziprokwert der Rohrdrehzahl, und die Ruhezeit t_R aus dem Produkt von N_{mix} und t_{mix} .

Nun kann der Wärmeeindringkoeffizient des Bettes errechnet werden:

$$\alpha_{\text{bed}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{(\rho \cdot \lambda \cdot C)_{\text{bed}}}}{\sqrt{t_R}} \quad (\text{C-11}) [92]$$

| | | |
|------------------------------|--|-------------------------|
| α_{bed} | Wärmeeindringkoeffizient der Schüttung | [W/(m ² .K)] |
| λ_{bed} | Wärmeleitfähigkeit der Schüttung | [W/(m.K)] |
| ρ_{bed} | Schüttdichte | [kg/m ³] |
| C_{bed} | spezifische Wärmekapazität der Schüttung | [J/(kg.K)] |
| t_R | Ruhezeit | [s] |

Nun muss der Wärmeübergang zwischen Wand und Schüttung α_{WS} berechnet werden.

Mit den Gleichungen **C-12** bis **C-17** werden der Akkomodationskoeffizient γ (=Maß für die Unvollkommenheit der Energieübertragung beim Wandstoß eines Gasmoleküls), die modifizierte freie Weglänge l , der Strahlungskoeffizient der Schüttung $C_{\text{W,bed}}$, die Wärmeübergangszahl aufgrund Strahlung α_{rad} , die Wärmeübergangszahl zwischen Wand und Partikel α_{WP} und schlussendlich die Wärmeübergangszahl zwischen Wand und Schüttung α_{WS} berechnet.

$$\alpha_{\text{WS}} = \varphi \alpha_{\text{WP}} + \alpha_{\text{rad}} \quad (\text{C-12}) [92]$$

$$\alpha_{\text{WP}} = \frac{4 \lambda_g}{d} \left[\left(1 + \frac{2(l + \delta)}{d} \right) \ln \left(1 + \frac{d}{2(l + \delta)} \right) - 1 \right] \quad (\text{C-13}) [92]$$

$$\alpha_{\text{rad}} = 4 C_{\text{w,bed}} T^3 \quad (\text{C-14}) [92]$$

$$C_{\text{w,bed}} = \sigma / (1/\varepsilon_W + 1/\varepsilon_{\text{bed}} - 1) \quad (\text{C-15}) [92]$$

$$l = 2 \frac{2 - \gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2 \pi \tilde{R} T}{\tilde{M}}} \frac{\lambda_g}{p(2c_{p,g} - \tilde{R}/\tilde{M})} \quad (\text{C-16}) [92]$$

$$\lg \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0,6 - \frac{(1000\text{K}/T) + 1}{C} \quad (\text{C-17}) [92]$$

| | | |
|---------------------------|--|---------------------------------------|
| α_{WS} | Wärmeübergangskoeffizient Wand-Schüttung | [W/(m ² .K)] |
| α_{WP} | Wärmeübergangskoeffizient Wand-Partikel | [W/(m ² .K)] |
| φ | Flächenbedeckungsgrad (φ mit 0,8 abgeschätzt) | [1] |
| α_{rad} | Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung | [W/(m ² .K)] |
| σ | Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma=5,67 \cdot 10^{-8}$ | [W/(m ² .K ⁴)] |
| ε_{bed} | Emissionskoeffizient der Schüttung (mit 0,9 abgeschätzt) | [1] |
| ε_W | Emissionskoeffizient der Wand (mit 0,6 abgeschätzt) | [1] |
| λ_G | Wärmeleitfähigkeit des Gases | [W/(m.K)] |
| d | Partikeldurchmesser | [m] |
| δ | Oberflächenrauigkeit der Partikel (mit $2,5 \cdot 10^{-6}$ m angen.) | [m] |
| l | modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle | [m] |
| $c_{p,g}$ | spez. Wärmekapazität des Gases | [J/(kg.K)] |
| \tilde{M} | Molmasse des Gases | [g/mol] |
| \tilde{R} | universelle Gaskonstante, $\tilde{R}=8,314$ | [J/(mol.K)] |
| γ | Akkomodationskoeffizient | [1] |

Die Größe C hängt von der Molmasse des Gases ab und wird für die Berechnung des Akkomodationskoeffizienten benötigt, für Luft beträgt sie 2,8 [92].

Der Gesamtwärmeübergangskoeffizient ergibt sich dann aus

$$\alpha = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{bed}} + \frac{1}{\alpha_{WS}}} \quad (\text{C-18}) [92]$$

Der Vergleich zwischen Technikumsmaßstab und industriellem Maßstab wird in **Abbildung C-1** wiedergegeben. Der Wärmeübergangskoeffizienten α liegt bei der industriellen Ausführung höher, dies ist auf den größeren Rohrdurchmesser und die höhere Drehzahl zurückzuführen.

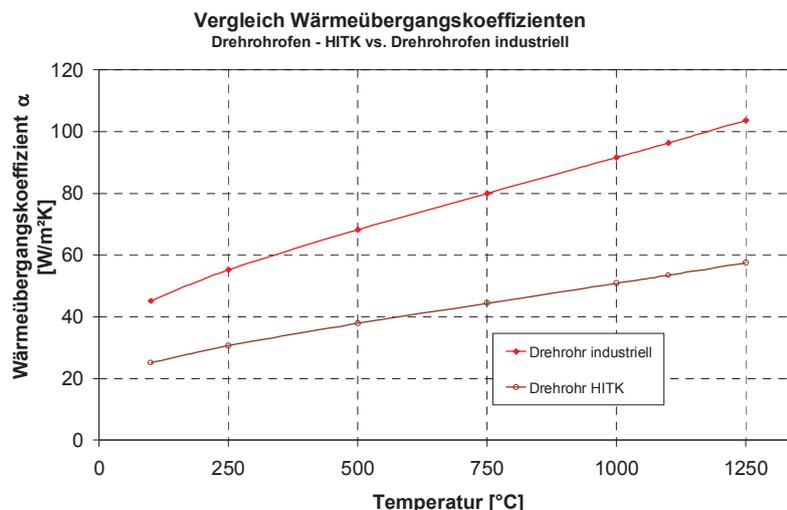


Abbildung C-1: Wärmeübergangskoeffizienten Drehrohre in Abhängigkeit von der Temperatur

C.2. Pulsationsreaktor

Der Wärmeübergang im Pulsationsreaktor ist aufgrund der instationären Pulsationsströmung mit einer speziellen Wärmeübergangsgleichung [45] zu berechnen. Der Wärmeübergang in einer pulsierenden Strömung kann sich unter günstigen Bedingungen gegenüber einer „normal“ turbulenten Strömung verdoppeln.

$$\text{Nu} = 2 + 0,364 \cdot \left(\sqrt{\text{Re}} + 3,54 \cdot \frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_{\text{turb}}} \cdot \text{Tu}^2 \cdot \text{Re} \right) \quad (\text{C-19}) [45]$$

| | | | |
|--------------------|-------|---|-----|
| Nu | | Nusselt – Zahl | [1] |
| Re | | Reynolds – Zahl | [1] |
| Pr | | Prandtl – Zahl | [1] |
| Pr _{turb} | | Prandtl – Zahl für turbulente Strömung, Pr _{turb} =0,5 | [1] |
| Tu | | Turbulenzgrad | [1] |

Im Pulsationsreaktor wird ein Brennstoff (in dieser Rechnung Erdgas) in der Brennkammer mit Luftüberschuss verbrannt und das Rauchgas über das Pulsationsrohr (deutlich geringerer Querschnitt) abgeführt. Die Verbrennung läuft in den Schritten Verbrennen, Ausströmen, Ansaugen, Verdichten in immer wiederkehrender Reihenfolge ab.

Der Turbulenzgrad berechnet sich aus

$$\text{Tu} = \frac{\sqrt{\frac{1}{3} \cdot (c_x'^2 + c_y'^2 + c_z'^2)}}{\bar{c}} \quad (\text{C-20}) [45]$$

| | | | |
|---------------------|-------|---|-------|
| Tu | | Turbulenzgrad | [1] |
| c' _{x,y,z} | | Schwankungsbreite der Geschwindigkeit in x, y, z-Richtung | [m/s] |
| \bar{c} | | Mittlere Strömungsgeschwindigkeit | [m] |

und wird aus Emissionsschwankungen der Flamme und über die Häufigkeitsverteilung der Frequenzen im Resonanzrohr bestimmt [94]. Anhand von Versuchen unter ähnlichen Betriebsbedingungen wie den eigenen Versuchen zur Herstellung eines Vorsintermaterials (**Abschnitt 6.5.2**) am Institut für Bau- und Umwelttechnik GmbH (IBU-tec) wurde ein Turbulenzgrad von Tu=0,224 [94] ermittelt und als Näherung in die Berechnung übertragen.

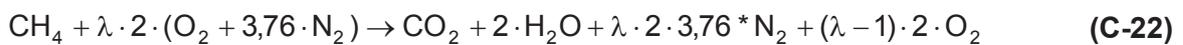
Die Stoffwerte der Abgasbestandteile CO₂, H₂O, N₂ und O₂ sind aus dem VDI-WÄRMEATLAS [92], Abschnitt Db, entnommen. Das spezifische Gasvolumen v [m³/kmol] wurde für alle Abgaskomponenten mit 22,414 Nm³/kmol gleich angenommen und für die entsprechenden Temperaturen die Volumina abgeleitet aus der idealen Gasgleichung mit

$$V_1 = V_0 \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad (\text{C-21})$$

berechnet.

| | | | |
|-------|-------|---|----------------|
| V_0 | | Volumen bei der Temperatur $T_0=273,15\text{K}$ | $[\text{m}^3]$ |
| V_1 | | Volumen bei der Temperatur T_1 | $[\text{m}^3]$ |
| T_0 | | Temperatur $T_0=273,15\text{K}$ | $[\text{K}]$ |
| T_1 | | Temperatur | $[\text{K}]$ |

Der Ansatz für die Verbrennungsrechnung und der damit errechenbaren Abgasmenge lautet wie folgt, dabei wird eingesetztes Erdgas vereinfacht als Methan angenommen:



Je nach verbrannter Menge Erdgas und je nach Luftzahl λ entsteht dann die entsprechende Menge Abgas:

$$\dot{V}_{\text{Rauchgas}} [\text{m}^3/\text{h}] = \dot{n}_{\text{CH}_4} \cdot (v_{\text{CO}_2}(T) + 2 \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}(T) + \lambda \cdot 2 \cdot 3,76 \cdot v_{\text{N}_2}(T) + (\lambda - 1) \cdot 2 \cdot v_{\text{O}_2}(T)) \quad (\text{C-23})$$

Daraus kann wiederum der Abgasvolumenstrom in der Sekunde und über den Rohrquerschnitt die daraus resultierende mittlere Geschwindigkeit w im Pulsationsrohr berechnet werden. Für die eingesetzte Stoffmenge wurde in Anlehnung an die Versuchsbedingungen (**Abschnitt 6.5.2**) $\dot{n}_{\text{CH}_4} = 0,4 \text{ kmol/h}$ festgesetzt, die Luftzahl mit $\lambda=2$.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich folgende Abgaszusammensetzung (**Tabelle C-2**) aus Gleichung (**C-22**), die für die weiteren Berechnungen zugrunde gelegt wird.

| Gaskomponente | CO ₂ | H ₂ O | N ₂ | O ₂ |
|------------------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| Volumenanteil [Vol.-%] | 4,99 | 9,98 | 75,05 | 9,98 |

Tabelle C-2: berechnete Abgaszusammensetzung im Pulsationsreaktor

Das Abgas stellt ein Gasgemisch dar, für dieses müssen die Stoffwerte bestimmt werden. Die kinematische Viskosität errechnet sich wie folgt:

$$\frac{1}{v_m} = \sum_i \frac{V_i}{v_i} \quad \text{mit } i=\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2 \text{ und } \text{O}_2 \quad (\text{C-24}) [95]$$

| | | | |
|-------|-------|---|-------------------------|
| v_m | | kinematische Viskosität des Abgases | $[\text{m}^2/\text{s}]$ |
| v_i | | kinematische Viskosität der Gaskomponente | $[\text{m}^2/\text{s}]$ |
| V_i | | Volumenanteil der einzelnen Komponenten | [1] |

Die spezifische Wärmekapazität errechnet sich nach

$$C_{Pm} = \sum_i C_{Pi} \cdot V_i \quad \text{mit } i=\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2 \text{ und } \text{O}_2 \quad (\text{C-25}) [95]$$

| | | |
|----------------|---|------------|
| C_{Pm} | spez. Wärmekapazität des Abgases | [J/(kg.K)] |
| C_{Pi} | spez. Wärmekapazität der Gaskomponente | [J/(kg.K)] |
| V_i | Volumenanteil der einzelnen Komponenten | [1] |

Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient wird wie folgt bestimmt:

$$\lg \lambda_m = \sum_i p_i \lg \lambda_i \quad \text{mit } i=\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2 \text{ und } \text{O}_2 \quad (\text{C-26}) [95]$$

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| λ_m | Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Abgases | [W/(m.K)] |
| λ_i | Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Gaskomponente | [W/(m.K)] |
| p_i | Partialdruck der einzelnen Komponenten | [1] |

Die Prandtl-Zahl für den Abgasstrom errechnet sich nach:

$$Pr = \frac{C_{Pm} \cdot \rho \cdot \nu_m}{\lambda_m} \quad (\text{C-27}) [95]$$

| | | |
|-------------------|--|---------------------|
| C_{Pm} | spez. Wärmekapazität des Abgases | [J/(kg.K)] |
| ρ | Dichte des Abgases | [W/(m.K)] |
| ν_m | kinematische Viskosität des Abgases | [m ² /s] |
| λ_m | Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Abgases | [W/(m.K)] |

Die Reynolds – Zahl berechnet sich aus:

$$Re = \frac{w \cdot D}{\nu_m} \quad (\text{C-28})$$

| | | |
|---------------|-------------------------------------|---------------------|
| Re | Reynoldszahl | [1] |
| W | Gasgeschwindigkeit | [m/s] |
| D | Rohrinnendurchmesser | [m] |
| ν_m | kinematische Viskosität des Abgases | [m ² /s] |

Die Nusselt-Zahl Nu wird dann nach Gleichung (C-19) berechnet, und die daraus resultierende Wärmeübergangszahl aus:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_m}{D} \quad (\text{C-29}) [45]$$

Der Wärmübergangskoeffizient α im Pulsationsreaktor, einerseits in der Brennkammer und andererseits im Resonanzrohr als Funktion der Temperatur stellt sich wie folgt dar.

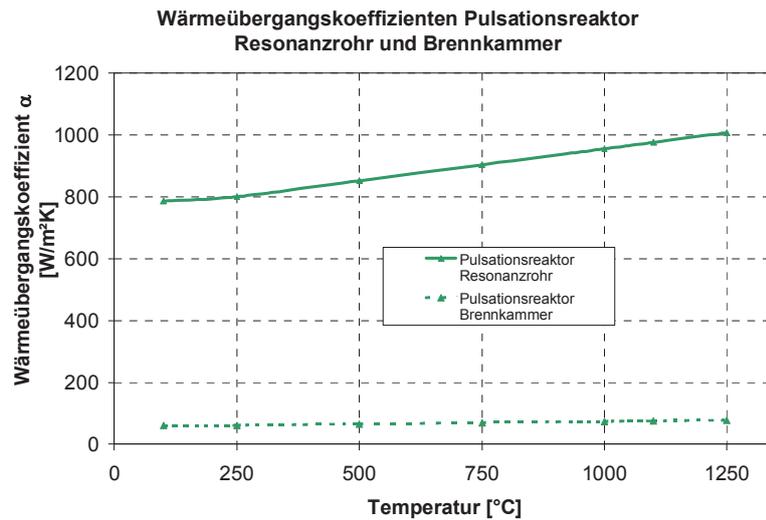


Abbildung C-2: Wärmeübergangskoeffizient α im Pulsationsreaktor

Der enorme Unterschied zwischen Resonanzrohr (955 W/(m².K) bei 1000 °C) und Brennkammer (74 W/(m².K) bei 1000 °C) leitet sich aus den geometrischen Abmessungen des Pulsationsreaktors ab. Der Brennkammerdurchmesser von 450 mm führt zu vergleichsweise geringen Strömungsgeschwindigkeiten im Gegensatz zum Resonanzrohr mit 123 mm Durchmesser. Die Strömungsgeschwindigkeit fließt über die Reynoldszahl in die Berechnung der Nusseltzahl, Gleichung (C-19) ein.

C.3. Fallrohrreaktor (Fallschachtofen)

Für die Abschätzung des Wärmeübergangs im Fallrohrreaktor auf die fallenden Partikel erfolgt die Berechnung für einzeln überströmte Kugeln. Die relevante Anströmgeschwindigkeit ist die Fallgeschwindigkeit des Korns.

Für die Berechnungen wurde vorausgesetzt, dass die in den Fallschacht mit dem Granulat eingebrachte Luft bereits auf Reaktortemperatur vorgeheizt ist, d.h. ein isothermer Reaktor realisiert ist. Eine Vorheizstrecke für die Luft ist beispielsweise beim Fallschachtreaktor an der Universität Bochum installiert. Die für die Berechnungen bereits in **Abschnitt 5.2.3** zugrunde gelegten Parameter für die großtechnische Ausführung eines Fallrohrreaktors bei EKO-Stahl und die Ausführung im Technikumsmaßstab der Ruhruniversität Bochum sind in **Tabelle C-3** nochmals zusammengefasst.

| Fallrohrreaktor | EKO-Stahl [72] | Bochum |
|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Fallrohrinnendurchmesser | 1440 mm | 150 mm |
| Länge beheizte Zone | 12 m | 2 m |
| Gasvolumenstrom | 248 m ³ /h (0 °C, 1 bar) | 5 m ³ /h (20 °C, 1 bar) |
| Materialaufgabe | 1200 kg/h | 2 kg/h |
| Fallrohrausführung | Metall | Tonerde |

Tabelle C-3: Kenndaten für die wärmetechnische Betrachtung von Fallrohren

C.3.1. Bestimmung der Fallgeschwindigkeit

Es wird die Geschwindigkeit eines fallenden Partikels im Fluid aus dem Kräftegleichgewicht Schwerkraft, Widerstandskraft und Auftriebskraft hergeleitet:

$$w = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_P - \rho_f}{\rho_f} \cdot \frac{g \cdot d_P}{c_W}} \quad (\text{C-30}) [96]$$

| | | | |
|----------|-------|---|----------------------|
| w | | Geschwindigkeit des fallenden Partikels | [m/s] |
| ρ_P | | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| ρ_f | | Fluiddichte | [kg/m ³] |
| d_P | | Partikeldurchmesser | [m] |
| g | | Erdbeschleunigung, g=9,81 | [m/s ²] |
| c_W | | Widerstandsbeiwert | [1] |

Nun muss der c_W – Wert bestimmt werden, für den Stokes-Bereich (laminare Strömung) gilt:

$$c_W = \frac{24}{Re} \quad \text{für } Re < 0,25 \quad \text{(C-31) [96]}$$

Mit zunehmender Korngröße und abnehmender Temperatur bewegt man sich auf den Strömungsübergangsbereich zu. Für diesen Bereich werden Näherungsgleichungen verwendet, für die Berechnungen wurde nachstehende Gleichung von KÜRTEEN/RAASCH/RUMPF [96] verwendet.

$$c_W = \frac{21}{Re} + \frac{6}{\sqrt{Re}} + 0,28 \quad \text{für } 0,1 < Re < 4 \cdot 10^5 \quad \text{(C-32) [96]}$$

| | | | |
|-------|-------|--------------------|-----|
| c_W | | Widerstandsbeiwert | [1] |
| Re | | Reynoldszahl | [1] |

Die Reynoldszahl ergibt sich aus:

$$Re = \frac{w \cdot d_p}{\nu} \quad \text{(C-33)}$$

| | | | |
|-------|-------|---|---------------------|
| Re | | Reynoldszahl | [1] |
| w | | Geschwindigkeit des fallenden Partikels | [m/s] |
| D | | Partikeldurchmesser | [m] |
| ν | | kinematische Viskosität des Gases | [m ² /s] |

Da man aber auch Re nicht kennt, muss eine iterative Vorgangsweise gewählt werden:

Man nimmt eine bestimmte Reynoldszahl an, berechnet den Widerstandsbeiwert c_W , die Geschwindigkeit w und erhält dann eine neue Re – Zahl. Je nachdem ob die errechnete Re – Zahl größer oder kleiner wie die angenommene ist, wählt man im nächsten Iterationsschritt eine größere oder kleinere Re – Zahl, solange bis diese übereinstimmen. Somit ist auch die Partikelfallgeschwindigkeit w festgelegt. Diese Iteration kann im Tabellenkalkulationsprogramm Excel mit einer Zielwertsuche durchgeführt werden.

Mit der Partikelfallgeschwindigkeit und der durch den Gastrom im Fallrohr vorherrschenden Geschwindigkeit wird die Verweilzeit im Reaktor festgelegt.

$$v_{ges} = w_s + u \quad \text{(C-34)}$$

| | | | |
|-----------|------|------------------------------------|-------|
| v_{ges} | | Gesamtgeschwindigkeit | [m/s] |
| w_s | | Schwarmgeschwindigkeit | [m/s] |
| u | | Strömungsgeschwindigkeit des Gases | [m/s] |

Für den Fall, dass kein Saugzug am Fallrohr installiert ist, muss für u eine entgegen gesetzt gerichtete Auftriebsgeschwindigkeit (vgl. **Abschnitt C.3.3**) berücksichtigt werden. Aus der Gesamtgeschwindigkeit und der Reaktorlänge wird die Verweilzeit im Reaktor bestimmt.

$$t_V = \frac{L}{v_{\text{ges}}} \quad (\text{C-35})$$

| | | |
|------------------|----------------------------|-------|
| v_{ges} | Gesamtgeschwindigkeit | [m/s] |
| t_V | Verweilzeit | [s] |
| L | Reaktorlänge | [m] |

Bei erhöhten Feststoffvolumenkonzentrationen c_V des Feststoffs kann eine gegenseitige Beeinflussung der Partikel durch Ausgleichsströmungen erfolgen. Für Feststoffvolumenkonzentrationen c_V im Bereich von 0,01 bis 0,3 berechnet sich die Schwarmgeschwindigkeit w_S zu

$$w_S = w \cdot (1 - c_V)^{a(\text{Re})} \quad (\text{C-36}) [96]$$

Für die Berechnung der Größe $a(\text{Re})$ gilt:

$$\begin{aligned} a(\text{Re}) &= 4,65 && \text{für } \text{Re} < 0,2 \\ a(\text{Re}) &= 4,35 \cdot \text{Re}^{-0,03} && \text{für } 0,2 < \text{Re} < 1 \\ a(\text{Re}) &= 4,45 \cdot \text{Re}^{-0,10} && \text{für } 1 < \text{Re} < 500 \\ a(\text{Re}) &= 2,39 && \text{für } \text{Re} > 500 \end{aligned}$$

Die Feststoffvolumenkonzentration c_V des Feststoffs für einen Fallrohreaktor bestimmt sich aus

$$c_V = \frac{V_P}{V_{\text{ges}}} = \frac{\dot{m} \cdot t_V}{\rho_P \cdot V_{\text{ges}}} \quad (\text{C-37})$$

| | | |
|------------------|--|----------------------|
| c_V | Volumenkonzentration des Feststoffs | [1] |
| V_{ges} | Gesamtvolumen aus Feststoff und Fluid | [m ³] |
| V_P | momentanes Partikelvolumen im Reaktor | [m ³] |
| t_V | Verweilzeit | [s] |
| ρ_P | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| \dot{m} | Durchsatz | [kg/s] |

Unter den in **Tabelle C-3** angeführten Betriebsbedingungen für den Fallrohreaktor in Bochum ergibt sich unter der optimistischen Annahme, dass das gesamte Reaktorvolumen zur Verfügung steht, eine Feststoffvolumenkonzentration c_V von $7,4 \cdot 10^{-6}$ bei 1200 °C, für den Fallrohreaktor bei EKO Stahl $9,7 \cdot 10^{-5}$. Durch die geringe Feststoffvolumenkonzentration c_V erscheint eine gegenseitige Beeinflussung der Partikel unwahrscheinlich.

Die Verweilzeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und Partikeldurchmesser in den beiden Fallrohren unter Berücksichtigung der Gasströmung zeigt **Abbildung C-3**. Während die Temperaturabhängigkeit der Verweilzeit im interessierenden Temperaturfenster gering ist, nimmt die Korngröße einen entscheidenden Einfluss.

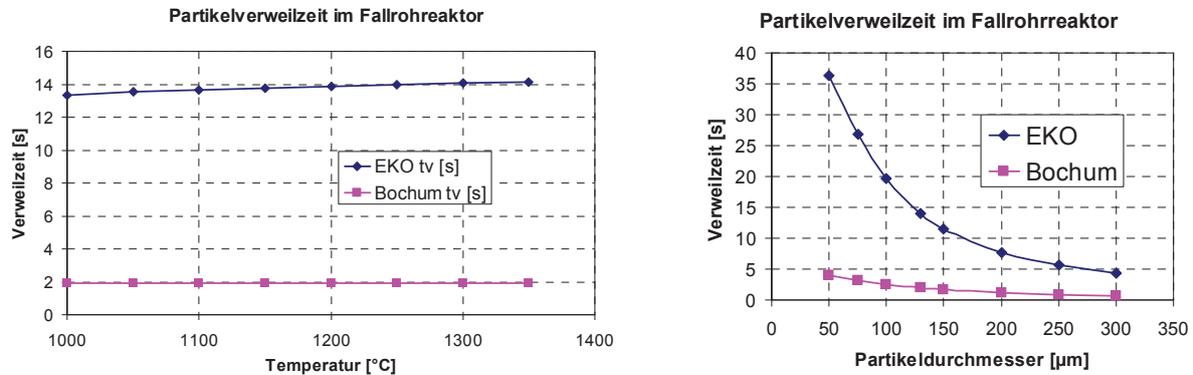


Abbildung C-3: linker Bildteil: Partikelverweilzeit (130 µm) im Fallrohrreaktor in Abhängigkeit von der Temperatur

Rechter Bildteil: Partikelverweilzeit im Fallrohrreaktor in Abhängigkeit von der Korngröße bei 1250 °C

C.3.2. Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α

Die für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten bestimmende Geschwindigkeit (Relativgeschwindigkeit, die auf das Teilchen wirkt) ist die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen nach Gleichung (C-30). Die berechneten Reynoldszahlen, die im interessanten Temperaturbereich von größer 1000 °C unter 0,5 liegen (**Abbildung C-4**), lassen eine strikt laminare Umströmung der Partikel erwarten. Der Übergangsbereich zu turbulenter Umströmung beginnt bei $Re=1$ bis $2 \cdot 10^5$ [98, 99].

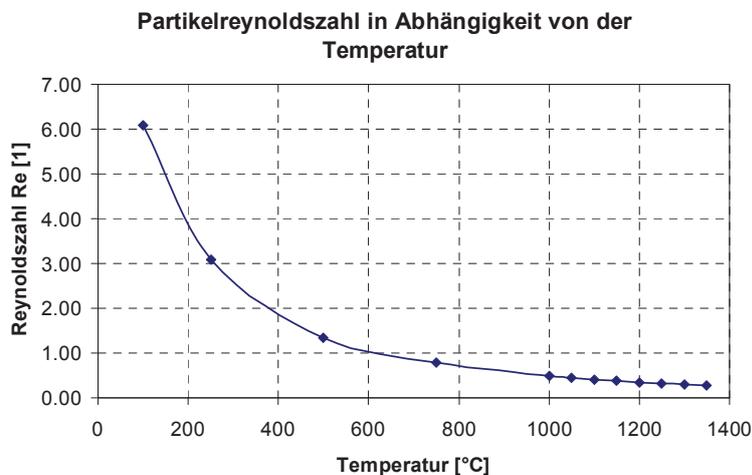


Abbildung C-4: Reynoldszahl fallender kugelförmiger Partikel mit Durchmesser 130 µm in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Nusseltzahl laminar umströmter Kugeln gilt:

$$\text{Nu}_{\text{lam}} = 0,664 \cdot \sqrt{\text{Re}} \cdot \sqrt[3]{\text{Pr}} \quad \text{mit } 0,6 < \text{Pr} < 10 \text{ und } \text{Re} < 10^5 \quad (\text{C-38}) [92, 98, 99]$$

Der Wärmeübergangskoeffizient errechnet sich aus

$$\alpha = \frac{\text{Nu}_{\text{lam}} \cdot \lambda}{d_p} \quad (\text{C-39}) [92, 98, 99]$$

| | | | |
|-----------|-------|--|-----|
| Nu | | Nusseltzahl | [1] |
| Pr | | Prandtl-Zahl | [1] |
| Re | | Reynoldszahl | [1] |
| λ | | Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Gases [W/(m.K)] | |
| d_p | | Partikeldurchmesser | [m] |

Der Wärmeübergangskoeffizient fallender Partikel in einem Fallrohrreaktor zeigt eine stetige Abnahme mit steigender Temperatur, die letztendlich auf die Viskositätszunahme der Luft mit steigender Temperatur zurückzuführen ist. (**Abbildung C-5**). Der Wärmeübergangskoeffizient liegt nach dieser Abschätzung für Fallrohrreaktoren im relevanten Temperaturfenster von 1000 bis 1350 °C in einem Bereich von 260 bis 230 W/(m².K).

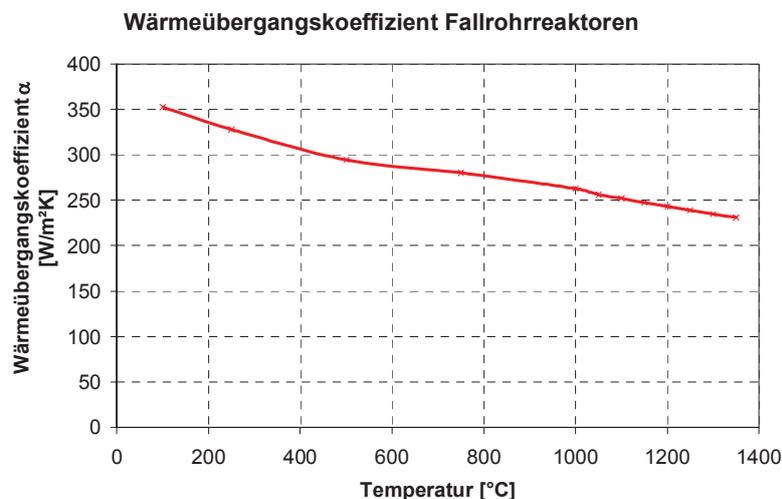


Abbildung C-5: Wärmeübergangskoeffizient in Fallrohrreaktoren für eine Partikelgröße von 130 μm

Das Ergebnis einer Sensitivitätsanalyse, die die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von der Korngröße untersucht, zeigt **Abbildung C-6**. Mit steigender Partikelgröße nimmt der Wärmeübergangskoeffizient zu.

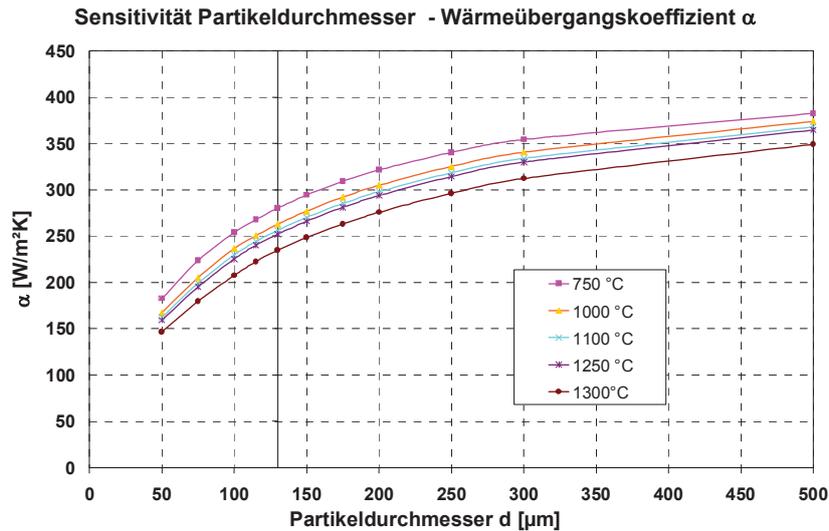


Abbildung C-6: Wärmeübergangskoeffizient in Fallrohrreaktoren in Abhängigkeit von der Korngröße und Temperatur

C.3.3. Überlegungen zu einem Fallrohr-Betrieb ohne Gasstrom

Wird ein Fallrohr ohne durchgesaugten Gasstrom betrieben, wirkt den absinkenden Partikeln eine Aufwärtsströmung durch die Kaminwirkung entgegen. In diesem Abschnitt erfolgt eine Einschätzung, ob der Betrieb eines Fallrohres ohne Saugzug sichergestellt werden könnte.

Die Berechnung der Auftriebsgeschwindigkeit lässt sich mit dem VDI – WÄRMEATLAS, Abschnitt Fd [92] vornehmen. Die Temperatur außerhalb des Fallrohres wird mit 25 °C angenommen. Die Stoffwerte sind für gemittelte Temperaturen aus Wand- und Lufteintrittstemperatur einzusetzen [92]. Mit den bekannten Abmessungen des Fallschachtes kann nun die beheizte Fläche A und die für die Berechnung der Grashof-Zahl und der Nu – Zahl erforderliche charakteristische Länge s (bei Röhren der Radius) bestimmt werden. Für die Berechnungen wurden die Abmessungen des Fallrohres bei EKO-Stahl zugrunde gelegt (**Tabelle C-3**).

Zuerst wird die Grashofzahl Gr wie folgt berechnet:

$$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot (\vartheta_W - \vartheta_E) \cdot s^3}{\nu^2} \cdot \frac{s}{L} \quad (\text{C-40}) [92]$$

| | | | |
|---------------|-------|---------------------------------|---------------------|
| Gr | | Grashofzahl | [1] |
| g | | Erdbeschleunigung | [m/s ²] |
| β | | isobarer Ausdehnungskoeffizient | [K ⁻¹] |
| ϑ_W | | Temperatur der Schachtwand | [K] |
| ϑ_E | | Eintrittstemperatur des Fluides | [K] |
| s | | charakteristische Länge | [m] |
| ν | | kinematische Viskosität | [m ² /s] |

L Länge des Rohres [m]

Über Pr wird dann die Rayleigh – Zahl bestimmt:

$$Ra = Gr \cdot Pr \quad (\text{C-41}) [92]$$

Nachdem $Gr \gg 1$, wird die Nusseltzahl, $Nu = f(Gr.Pr)$ zu

$$Nu = C_2 \cdot (Gr \cdot Pr)^{1/4} \quad (\text{C-42}) [92]$$

wobei C_2 für einen zylindrischen Kanal 0,52 beträgt [92].

Aus der Nusseltzahl kann nun der Wärmeübergangskoeffizient berechnet werden:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_m}{s} \quad (\text{C-43}) [92]$$

α Wärmeübergangskoeffizient [W/(m².K)]
 Nu Nusseltzahl [1]
 s charakteristische Länge, für Rohre ist s der Radius [m]
 λ_m Wärmeleitfähigkeit des Fluids [W/(m.K)]

Mit dem Wärmeübergangskoeffizienten kann man nun die übertragene Wärmemenge bestimmen:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (\vartheta_W - \vartheta_E) \quad (\text{C-44}) [92]$$

Aus diesem Wärmestrom lässt sich dann unter der Annahme, dass sich die durch das Rohr strömende Luft auf Wandtemperatur erhöht, die Geschwindigkeit des Fluids in Richtung oberes Kanallende aus der Enthalpieerhöhung der Luft abschätzen.

Aus $\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_{p,F} \cdot \Delta\vartheta$ mit $\dot{m} = \rho_F \cdot u \cdot A_{qu}$ folgt

$$u = \frac{\dot{Q}}{A_{qu} \cdot (\vartheta_W - \vartheta_E) \cdot \rho_F \cdot c_{p,F}} \quad (\text{C-45})$$

u Geschwindigkeit des Fluid im Rohr [m/s]
 \dot{Q} Wärmestrom [W]
 A Rohrrinnenfläche [m²]
 A_{qu} Rohrquerschnittsfläche [m²]
 ϑ_W Wandtemperatur [°C]
 ϑ_E Fluideintrittstemperatur [°C]
 ρ_F Fluiddichte [kg/m³]
 $c_{p,F}$ Wärmekapazität des Fluides [J/(kg.K)]

Unter der Bedingung, dass das Fallrohr ohne Saugzug betrieben wird, wird der Fall der Partikel durch den Auftrieb im Rohr (Kaminwirkung), der mit steigender Temperatur zunimmt, beeinflusst (**Abbildung C-7**). Zudem nimmt die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen infolge der Viskositätsänderungen der Luft mit steigender Temperatur ab. Die Situation für ein $130\ \mu\text{m}$ Partikel lässt sich wie folgt darstellen.

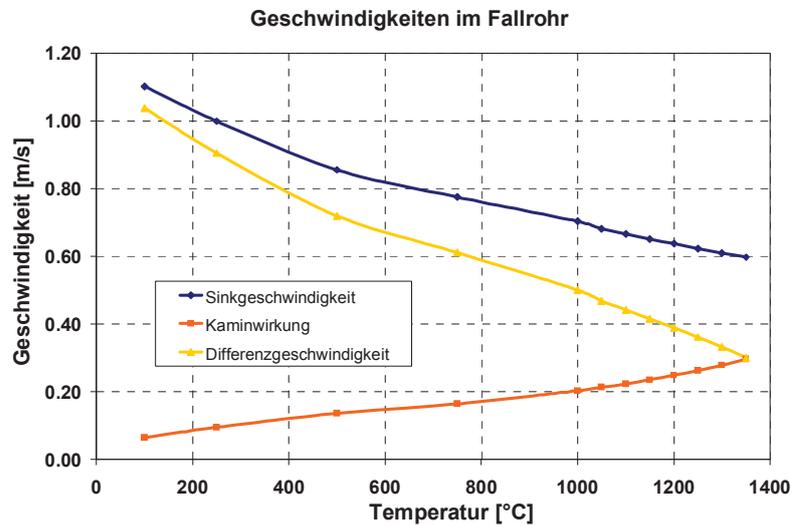


Abbildung C-7: Sinkgeschwindigkeit, Kamineffekt und daraus resultierende Differenzgeschwindigkeit für ein $130\ \mu\text{m}$ -Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur für den Fallrohrreaktor EKO-Stahl ohne Saugzug

Die Abnahme der Sinkgeschwindigkeit übt entsprechenden Einfluss auf die Verweilzeit im Reaktor aus. Ein besonders starker Einfluss auf die Verweilzeit wird durch den Partikeldurchmesser ausgeübt (**Abbildung C-8**).

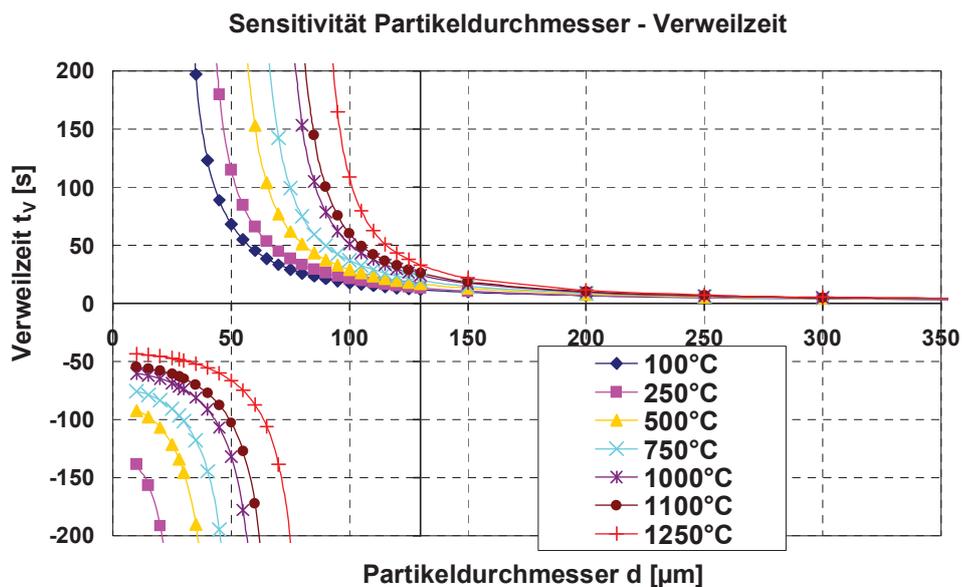


Abbildung C-8: Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Verweilzeit im Fallschachtreaktor EKO-Stahl unter der Voraussetzung, dass keine Strömung extern eingestellt wird

Bei Korngrößen größer 200 μm spielt das Temperaturniveau in Bezug auf die Verweilzeit im Fallrohrreaktor eine untergeordnete Rolle.

Mit sinkender Partikelgröße steigt die Verweilzeit an, bis zu jenem theoretischen Punkt bei dem das Partikel schwebend im Reaktor verweilt (hier wäre die Verweilzeit unendlich). Bei Unterschreiten dieser kritischen Partikelgröße wird der Reaktor nicht durchfallen, sondern mit der aufströmenden Luft oben ausgetragen (negative Verweilzeiten im Diagramm) Je kleiner die Partikel sind, desto kürzer ist dann in diesem Fall die negative Verweilzeit. Der Lage dieser hyperbelartigen Funktionen auf der Abszisse wird durch das jeweils zugeordnete Temperaturniveau gesteuert.

Bei einer Temperatur von 1250 °C passieren nur Partikel größer 150 μm in passabler Zeit das Fallrohr, Partikel kleiner als 70 μm werden wiederum durch den Kamineffekt oben ausgetragen. Das Temperaturniveau beeinflusst unter anderem die Viskosität der Luft und somit den Strömungszustand im Rohr.

Aus **Abbildung C-8** wird ersichtlich, dass beim Betreiben eines Fallrohrreaktors mit dem für Sprühgranulate üblichen Kornspektrum (50 bis 300 μm) ein konstanter Volumenstrom und somit eine Geschwindigkeit in Fallrichtung eingestellt werden muss, um den Effekt der Kaminwirkung auszuschalten und kleinere Teilchen an das untere Ende des Reaktors zu führen. Die Verweilzeit der Granulate wird dann durch die partikelgrößenabhängige Sinkgeschwindigkeit und die im Fallrohr eingestellte Gasgeschwindigkeit bestimmt.

C.4. Wirbelschicht

Der Wärmeübergang in der Wirbelschicht wurde mit Hilfe des VDI-WÄRMEATLAS [92], Abschnitt Mf, berechnet. Die Wirbelschicht wird von außen beheizt, folglich wurde das Berechnungsschema aus Kapitel 3, Mf, Wärmeübertragung zwischen Einbauten und Gas – Feststoff – Wirbelschichten gewählt. Für die Wärmeübertragung zwischen Fluidisierungsgas und Wirbelgut erfolgt eine Darstellung am Ende dieses Abschnitts.

C.4.1. Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Wirbelschicht

Die Lockerungsporosität ψ_L und die Porosität in der Wirbelschicht ψ wurden aus der Höhe der Wirbelschicht im Lockerungspunkt und der Höhe der ausgebildeten Wirbelschicht (beide Höhen gemessen) bestimmt. Fluidisierungsversuche mit Ferritgranulaten sind in der Diplomarbeit SCHNEEBERGER [90] beschrieben, aus denen sich die Porosität im Lockerungspunkt bzw. in der ausgebildeten Wirbelschicht ableiten. Über die in den Versuchen eingesetzte Masse und das Volumen bzw. die Höhe im jeweiligen Wirbelschichtzustand ermittelt man die Dichte der Schüttung im Lockerungspunkt und im Betriebspunkt. Die Porositäten im Lockerungspunkt ε_L und in der ausgebildeten Wirbelschicht ε_{WS} ergeben sich dann zu

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{WS} = 1 - \frac{\rho_{WS}}{\rho_P}, \quad (\text{C-46}) [80]$$

wobei ρ_P die Partikeldichte darstellt.

Der Wärmetransport in der Wirbelschicht setzt sich aus Partikelkonvektion, Gaskonvektion und Strahlung zusammen:

$$\alpha = \alpha_P + \alpha_G + \alpha_R \quad (\text{C-47}) [92]$$

Strahlung:

Die im VDI-WÄRMEATLAS [92] vorgeschlagene Berücksichtigung des Strahlungsanteils erfolgt über die Näherungsformel

$$\alpha_R \approx 4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_m^3 \quad (\text{C-48}) [92]$$

Unter Verwendung dieser wird eine mittlere Temperatur von Wirbelgut und Wand T_m angesetzt. Im Hinblick auf die Berechnung von Aufheizzeiten (instationärer Zustand) und somit stark veränderlichen Granulattemperaturen führt die Gleichung zu Verfälschungen der Ergebnisse.

Die Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung wird daher separat bei der Berechnung der Temperaturverläufe in **Abschnitt 5.5** berücksichtigt. Der Wärmeübergangskoeffizient wird daher nur als $\alpha = \alpha_P + \alpha_G$ berechnet.

Gaskonvektion:

Für die Beschreibung der Gaskonvektion gilt folgender Ansatz.

$$\text{Nu}_G = 0,009 \cdot \sqrt[3]{\text{Pr}} \cdot \sqrt{\text{Ar}} \quad (\text{C-49}) [92]$$

mit

$$\text{Ar} = \frac{g \cdot d^3 \cdot \rho_f \cdot (\rho_P - \rho_f)}{\eta_f^2} \quad (\text{C-50}) [92] \qquad \alpha_G = \frac{\text{Nu}_G \cdot \lambda_g}{d} \quad (\text{C-51}) [92]$$

| | | | |
|-------------|-------|---|-------------------------|
| Ar | | Archimedeszahl | [1] |
| Pr | | Prandtlzahl | [1] |
| Nu | | Nusseltzahl | [1] |
| d | | Partikeldurchmesser | [m] |
| α_G | | Wärmeübergangskoeffizient Gaskonvektion | [W/(m ² ·K)] |
| λ_G | | Wärmeleitfähigkeit des Gases | [W/(m·K)] |
| ρ_P | | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| ρ_f | | Fluiddichte | [kg/m ³] |
| η_f | | dynamische Viskosität des Fluids | [Ns/m ²] |

Partikelkonvektion:

Der Wärmeübergangskoeffizient durch Partikelkonvektion errechnet sich nach

$$\alpha_P = \frac{\text{Nu}_P \cdot \lambda_g}{d} \quad \text{mit} \quad \text{Nu}_P = (1 - \psi) \cdot Z \cdot (1 - e^{-N}) \quad (\text{C-52}) [92]$$

wobei

$$Z = \frac{1}{6} \cdot \frac{(\rho \cdot c)_P}{\lambda_g} \cdot \sqrt{\frac{g \cdot d^3 \cdot (\psi - \psi_L)}{5 \cdot (1 - \psi_L) \cdot (1 - \psi)}} \quad (\text{C-53}) [92]$$

$$N = \frac{\text{Nu}_{\text{WP(max)}}}{C_K \cdot Z} \quad (\text{C-54}) [92]$$

$$\text{Nu}_{\text{WP(max)}} = 4 \cdot \left[\left(1 + \frac{2 \cdot l}{d} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{d}{2 \cdot l} \right) - 1 \right] \quad (\text{C-55}) [92]$$

$$l = 2 \cdot \Lambda \cdot \left(\frac{2}{\gamma} - 1 \right) \quad (\text{C-56}) [92]$$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot \tilde{R} \cdot T}{M}} \cdot \frac{\lambda_g}{p \cdot \left(2 \cdot c_{pg} - \frac{\tilde{R}}{M} \right)} \quad (\text{C-57}) [92]$$

$$\lg\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = 0,6 - \frac{\left(\frac{1000}{T} + 1\right)}{C_A} \quad (\text{C-58}) [92]$$

| | | | |
|----------------|------|---|-------------------------|
| α_P | | Wärmeübergangskoeffizient Partikelkonvektion | [W/(m ² .K)] |
| Nu_P | | Nusseltzahl Partikelkonvektion | [1] |
| d | | Partikeldurchmesser | [m] |
| λ_G | | Wärmeleitfähigkeit des Gases | [W/(m.K)] |
| ψ | | Porosität der Wirbelschicht (entspricht ε_{WS}) | [1] |
| ψ_L | | Lockerungsporosität der Wirbelschicht (entspricht ε_L) | [1] |
| ρ_P | | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| c_P | | spez. Wärmekapazität der Partikel | [J/(kg.K)] |
| g | | Erdbeschleunigung, $g=9,81$ | [m/s ²] |
| $Nu_{WP(max)}$ | | Nusseltzahl gebildet mit dem maximalen Wärmeübergangskoeffizienten zw. Wand und Partikel | [1] |
| C_K | | Konstante aus experimentellen Daten, $C_K=2,6$ | [1] |
| l | | modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle | [m] |
| Λ | | effektive freie Weglänge | [m] |
| γ | | Akkommodationskoeffizient (Maß für die Unvollkommenheit der Energieübertragung beim Wandstoß eines Gasmoleküls) | [1] |
| \tilde{R} | | universelle Gaskonstante, $\tilde{R}=8,314$ | [J/(mol.K)] |
| T | | Temperatur | [K] |
| M | | Molmasse des Gases | [g/mol] |
| p | | Gasdruck | [Pa] |
| $c_{p,g}$ | | spez. Wärmekapazität des Gases | [J/(kg.K)] |
| C_A | | Berechnungskonstante für Luft, $C_A=2,8$ | [1] |

Der Wärmübergangskoeffizient α , zusammengesetzt aus dem Wärmübergangskoeffizienten für die Partikel- und Gaskonvektion im Wirbelschichtreaktor stellt sich wie folgt dar (**Abbildung C-9**). Bei einer Temperatur von 980 °C liegt der Wärmeübergangskoeffizient bei 456 W/(m².K).

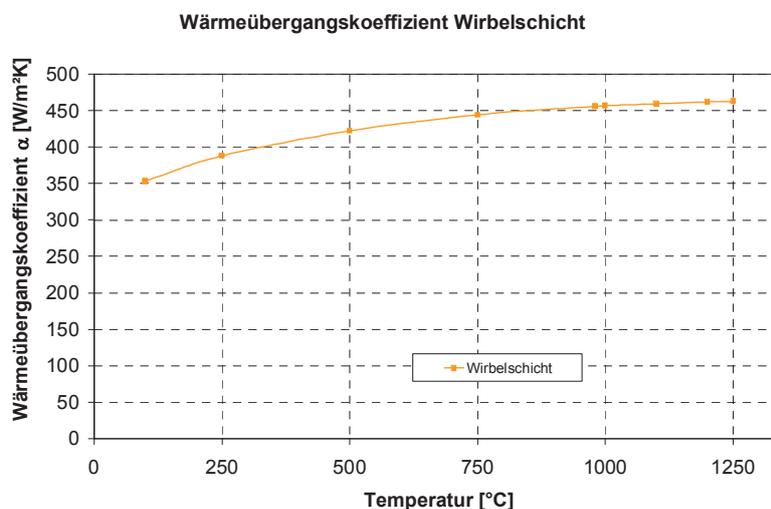


Abbildung C-9: Wärmeübergangskoeffizient im Wirbelschichtreaktor

C.4.2. Wärmeübergangskoeffizient zwischen Fluidisierungsgas und Wirbelgut

Für die Wärmeübertragung zwischen Fluidisierungsgas und Wirbelgut errechnet sich der Wärmeübergangskoeffizient aus folgender Nusseltzahl für Re 0,1 bis 100.

$$Nu = 0,03 \cdot Re^{1,3} = \frac{\alpha_{GP} \cdot d_P}{\lambda_G} \quad (\text{C-59}) [80]$$

| | | |
|---------------------|---|--------------------------------------|
| α_{GP} | Wärmeübergangskoeffizient zwischen Fluidisierungsgas und Wirbelbett | [W/(m ² K ⁴)] |
| d_P | Partikeldurchmesser | [m] |
| λ_G | Wärmeleitfähigkeit des Gases | [W(m.K)] |

Aufgrund der geringen Leerrohrgeschwindigkeit von 0,05 m/s, welche zur Fluidisierung der Sprühgranulate im Wirbelbett gewählt wurde, liegt α_{GP} bei 980 °C bei lediglich 0,23 W/(m².K) (**Abbildung C-10**) und trägt trotz der hohen Austauschfläche (gesamte Granulatoberfläche im Wirbelbett) nur unwesentlich zum Wärmetransfer bei.

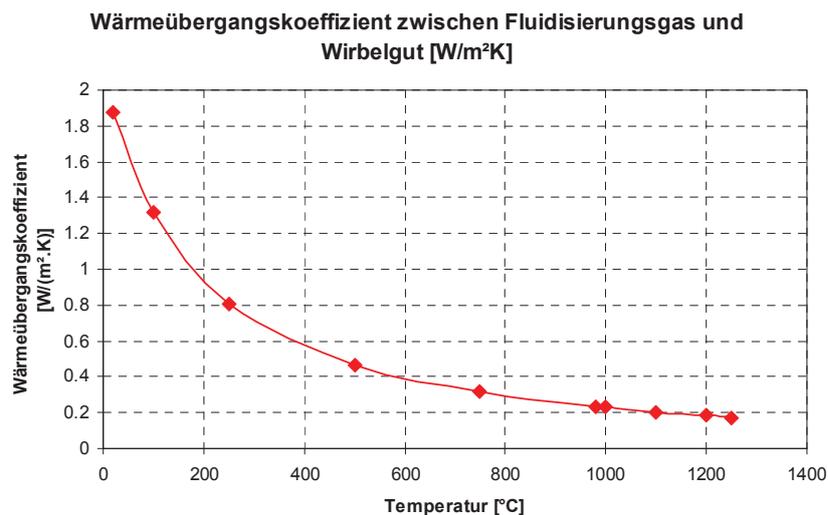


Abbildung C-10: Wärmeübergangskoeffizient zwischen Fluidisierungsgas und Wirbelgut im Wirbelschichtreaktor

D. Versuche mit unterschiedlichen apparativen Konzepten

D.1. Vorsintern mit dem Wirbelschichtreaktor

| i | Korngrößenklasse | | | Massenanteil x_i [%] | Verteilungssumme Q3(d) [%] | mittlere Korngröße $d_{p,i}$ [μm] | Massenanteil x_i | $\frac{x_i}{d_{p,i}}$ |
|-------|------------------|-----|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| | d_{i-1} | ... | d_i [μm] | | | | | |
| 1 | 0 | ... | 45 | 3,10 | 3,10 | 22,5 | 0,0310 | 0,0014 |
| 2 | 45 | ... | 63 | 2,90 | 6,00 | 54,0 | 0,0290 | 0,0005 |
| 3 | 63 | ... | 90 | 17,50 | 23,50 | 76,5 | 0,1750 | 0,0023 |
| 4 | 90 | ... | 140 | 23,90 | 47,40 | 115,0 | 0,2390 | 0,0021 |
| 5 | 140 | ... | 200 | 36,90 | 84,30 | 170,0 | 0,3690 | 0,0022 |
| 6 | 200 | ... | 250 | 10,80 | 95,10 | 225,0 | 0,1080 | 0,0005 |
| 7 | 250 | ... | 300 | 4,90 | 100,00 | 275,0 | 0,0490 | 0,0002 |
| Summe | | | | 100,00 | | | 1,0000 | 0,0091 |

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{p,i}}} = 110 \mu\text{m}$$

Tabelle D-1: Korngrößenverteilungstafel und mittlerer Korndurchmesser für das Grüngranulat HPF 2

| Luft | | Boden | 250g HPF2 | | | 500g HPF2 | | |
|--------------------------|---------|-----------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| V [dm ³ /min] | v [m/s] | Δp [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] |
| 0,0 | 0,0000 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| 0,4 | 0,0009 | 1,89 | 7 | 81,68 | 80,35 | 12 | 140,02 | 138,69 |
| 0,7 | 0,0017 | 4,08 | 12 | 140,02 | 137,22 | 24 | 280,03 | 277,24 |
| 1,1 | 0,0026 | 6,56 | 18 | 210,02 | 205,61 | 36 | 420,05 | 415,63 |
| 1,4 | 0,0034 | 9,34 | 20 | 233,36 | 227,17 | 42 | 490,06 | 483,87 |
| 1,8 | 0,0043 | 12,42 | 20 | 233,36 | 225,24 | 43 | 501,72 | 493,61 |
| 2,1 | 0,0051 | 15,79 | 20 | 233,36 | 223,17 | 43 | 501,72 | 491,53 |
| 2,5 | 0,0060 | 19,46 | 20 | 233,36 | 220,94 | 44 | 513,39 | 500,97 |
| 2,9 | 0,0069 | 23,43 | 21 | 245,03 | 230,23 | 44 | 513,39 | 498,59 |
| 3,6 | 0,0086 | 32,24 | 22 | 256,70 | 236,69 | 45 | 525,06 | 505,05 |
| 4,3 | 0,0103 | 42,25 | 23 | 268,36 | 242,54 | 46 | 536,73 | 510,90 |
| 5,7 | 0,0137 | 65,80 | 25 | 291,70 | 252,43 | 48 | 560,06 | 520,80 |
| 7,1 | 0,0172 | 94,10 | 28 | 326,70 | 271,58 | 51 | 595,07 | 539,94 |
| 8,6 | 0,0206 | 127,13 | 30 | 350,04 | 276,64 | 54 | 630,07 | 556,67 |
| 10,7 | 0,0257 | 185,56 | 34 | 396,71 | 291,36 | 58 | 676,74 | 571,39 |

Volumenstrom bezogen auf 0 °C und 1 bar

Tabelle D-2: Messwerte des Druckverlustes in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit und der Materialmenge beim Hochfahren, d.h. ansteigender Gasgeschwindigkeit mit HPF 2 als Einsatzmaterial

| Luft | | Boden | 250g HPF2 | | | 500g HPF2 | | |
|--------------------------|---------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| V [dm ³ /min] | v [m/s] | Δp [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] |
| 10,7 | 0,0257 | 185,56 | 34 | 396,71 | 291,36 | 58 | 676,74 | 571,39 |
| 8,6 | 0,0206 | 127,13 | 32 | 373,38 | 299,97 | 55 | 641,74 | 568,34 |
| 7,1 | 0,0172 | 94,10 | 29 | 338,37 | 283,25 | 54 | 630,07 | 574,95 |
| 5,7 | 0,0137 | 65,80 | 27 | 315,04 | 275,77 | 51 | 595,07 | 555,80 |
| 4,3 | 0,0103 | 42,25 | 25 | 291,70 | 265,88 | 49 | 571,73 | 545,91 |
| 3,6 | 0,0086 | 32,24 | 24 | 280,03 | 260,02 | 47 | 548,40 | 528,39 |
| 2,9 | 0,0069 | 23,43 | 23 | 268,36 | 253,56 | 46 | 536,73 | 521,93 |
| 2,5 | 0,0060 | 19,46 | 22 | 256,70 | 244,28 | 46 | 536,73 | 524,31 |
| 2,1 | 0,0051 | 15,79 | 21 | 245,03 | 234,84 | 45 | 525,06 | 514,87 |
| 1,8 | 0,0043 | 12,42 | 20 | 233,36 | 225,24 | 42 | 490,06 | 481,94 |
| 1,4 | 0,0034 | 9,34 | 18 | 210,02 | 203,83 | 35 | 408,38 | 402,19 |
| 1,1 | 0,0026 | 6,56 | 14 | 163,35 | 158,94 | 28 | 326,70 | 322,29 |
| 0,7 | 0,0017 | 4,08 | 11 | 128,35 | 125,55 | 21 | 245,03 | 242,23 |
| 0,4 | 0,0009 | 1,89 | 6 | 70,01 | 68,69 | 12 | 140,02 | 138,69 |
| 0,0 | 0,0000 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 |

Volumenstrom bezogen auf 0 °C und 1 bar

Tabelle D-3: Messwerte des Druckverlustes in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit und der Materialmenge beim Herunterfahren, d.h. mit abnehmender Gasgeschwindigkeit mit HPF 2 als Einsatzmaterial

| Luft | | Boden | 250g LF2 | | | 500g LF2 | | |
|--------------------------|---------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| V [dm ³ /min] | v [m/s] | Δp [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] |
| 0,0 | 0,0000 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| 0,4 | 0,0009 | 1,32 | 6 | 70,01 | 68,69 | 8 | 93,34 | 92,02 |
| 0,7 | 0,0017 | 2,79 | 10 | 116,68 | 113,89 | 14 | 163,35 | 160,56 |
| 1,1 | 0,0026 | 4,42 | 15 | 175,02 | 170,60 | 20 | 233,36 | 228,94 |
| 1,4 | 0,0034 | 6,19 | 20 | 233,36 | 227,17 | 26 | 303,37 | 297,18 |
| 1,8 | 0,0043 | 8,12 | 22 | 256,70 | 248,58 | 33 | 385,04 | 376,93 |
| 2,1 | 0,0051 | 10,19 | 22 | 256,70 | 246,50 | 40 | 466,72 | 456,53 |
| 2,5 | 0,0060 | 12,42 | 22 | 256,70 | 244,28 | 46 | 536,73 | 524,31 |
| 2,9 | 0,0069 | 14,80 | 22 | 256,70 | 241,90 | 45 | 525,06 | 510,26 |
| 3,6 | 0,0086 | 20,01 | 23 | 268,36 | 248,35 | 46 | 536,73 | 516,72 |
| 4,3 | 0,0103 | 25,82 | 24 | 280,03 | 254,21 | 46 | 536,73 | 510,90 |
| 5,7 | 0,0137 | 39,27 | 25 | 291,70 | 252,43 | 48 | 560,06 | 520,80 |
| 7,1 | 0,0172 | 55,13 | 28 | 326,70 | 271,58 | 50 | 583,40 | 528,27 |
| 8,6 | 0,0206 | 73,40 | 30 | 350,04 | 276,64 | 53 | 618,40 | 545,00 |
| 10,7 | 0,0257 | 105,35 | 34 | 396,71 | 291,36 | 57 | 665,08 | 559,73 |

Volumenstrom bezogen auf 0 °C und 1 bar

Tabelle D-4: Messwerte des Druckverlustes in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit und der Materialmenge beim Hochfahren mit LF 2 als Einsatzmaterial

| Luft | | Boden | 250g LF2 | | | 500g LF2 | | |
|--------------------------|---------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| V [dm ³ /min] | v [m/s] | Δp [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] | Δp_{Ges} [mm WS] | Δp_{Ges} [Pa] | Δp_{WS} [Pa] |
| 10,7 | 0,0257 | 105,35 | 34 | 396,71 | 291,36 | 57 | 665,08 | 559,73 |
| 8,6 | 0,0206 | 73,40 | 32 | 373,38 | 299,97 | 55 | 641,74 | 568,34 |
| 7,1 | 0,0172 | 55,13 | 30 | 350,04 | 294,91 | 53 | 618,40 | 563,28 |
| 5,7 | 0,0137 | 39,27 | 28 | 326,70 | 287,44 | 51 | 595,07 | 555,80 |
| 4,3 | 0,0103 | 25,82 | 26 | 303,37 | 277,54 | 48 | 560,06 | 534,24 |
| 3,6 | 0,0086 | 20,01 | 25 | 291,70 | 271,69 | 46 | 536,73 | 516,72 |
| 2,9 | 0,0069 | 14,80 | 24 | 280,03 | 265,23 | 44 | 513,39 | 498,59 |
| 2,5 | 0,0060 | 12,42 | 23 | 268,36 | 255,94 | 40 | 466,72 | 454,30 |
| 2,1 | 0,0051 | 10,19 | 23 | 268,36 | 258,17 | 35 | 408,38 | 398,19 |
| 1,8 | 0,0043 | 8,12 | 21 | 245,03 | 236,91 | 30 | 350,04 | 341,92 |
| 1,4 | 0,0034 | 6,19 | 18 | 210,02 | 203,83 | 26 | 303,37 | 297,18 |
| 1,1 | 0,0026 | 4,42 | 15 | 175,02 | 170,60 | 20 | 233,36 | 228,94 |
| 0,7 | 0,0017 | 2,79 | 12 | 140,02 | 137,22 | 16 | 186,69 | 183,89 |
| 0,4 | 0,0009 | 1,32 | 6 | 70,01 | 68,69 | 9 | 105,01 | 103,69 |
| 0,0 | 0,0000 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 |

Volumenstrom bezogen auf 0 °C und 1 bar

Tabelle D-5: Messwerte des Druckverlustes in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit und der Materialmenge beim Herunterfahren mit LF 2 als Einsatzmaterial

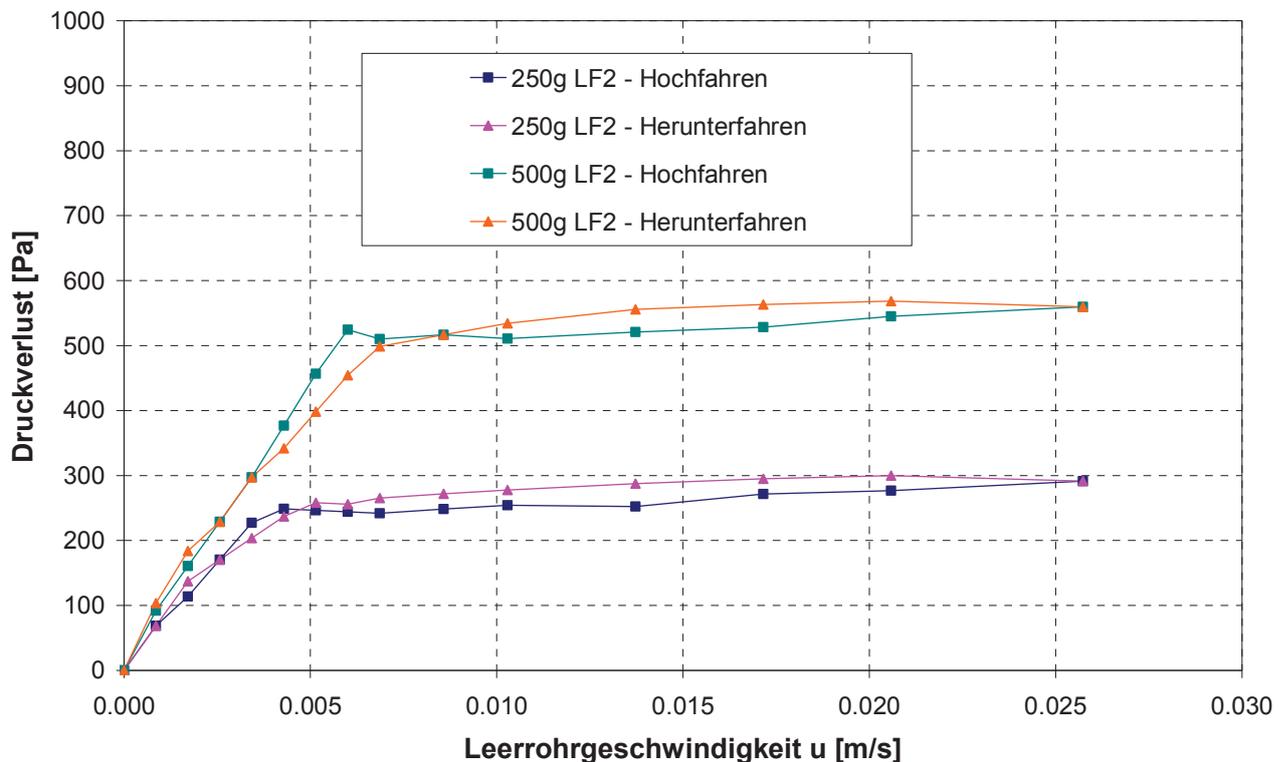


Abbildung D-1: Druckverlustverlauf in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit und der Materialmenge beim Hochfahren und beim Herunterfahren mit LF 2 als Einsatzmaterial

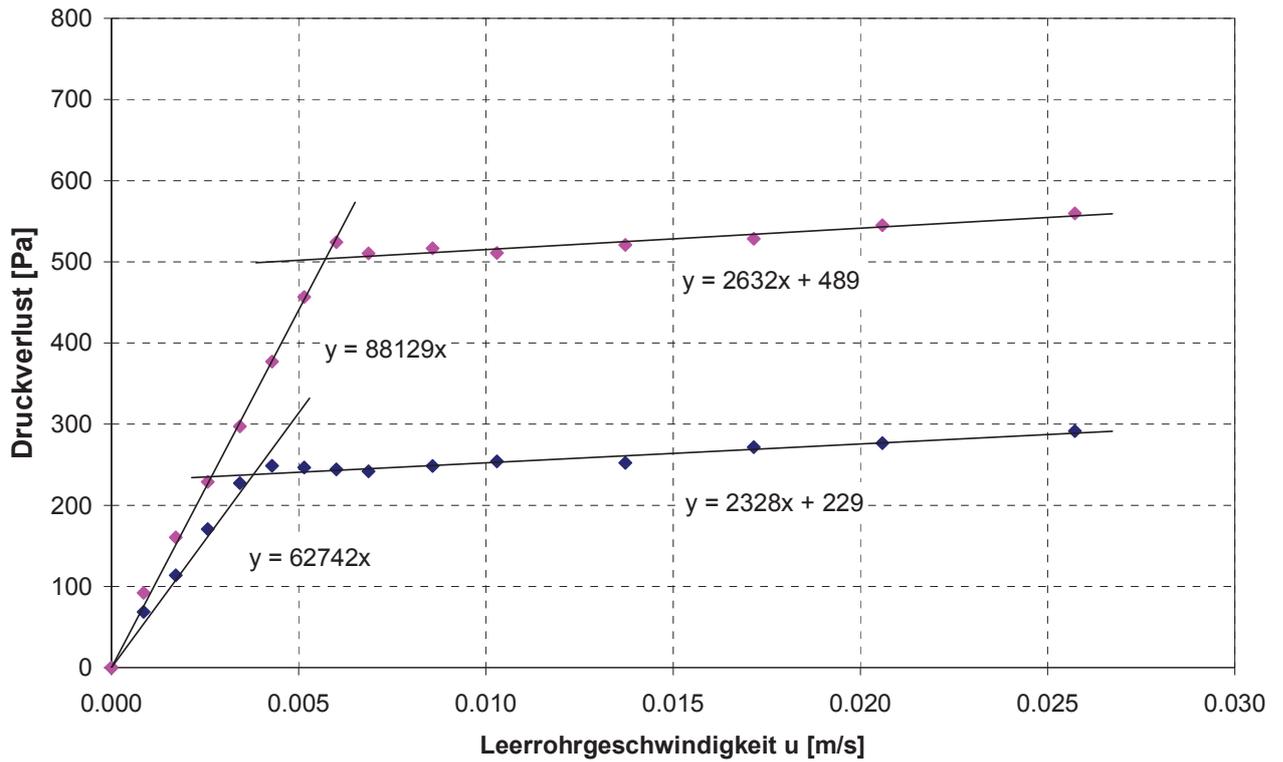


Abbildung D-2: Bestimmung des Lockerungspunktes für das Granulat des Leistungsferriten LF 2

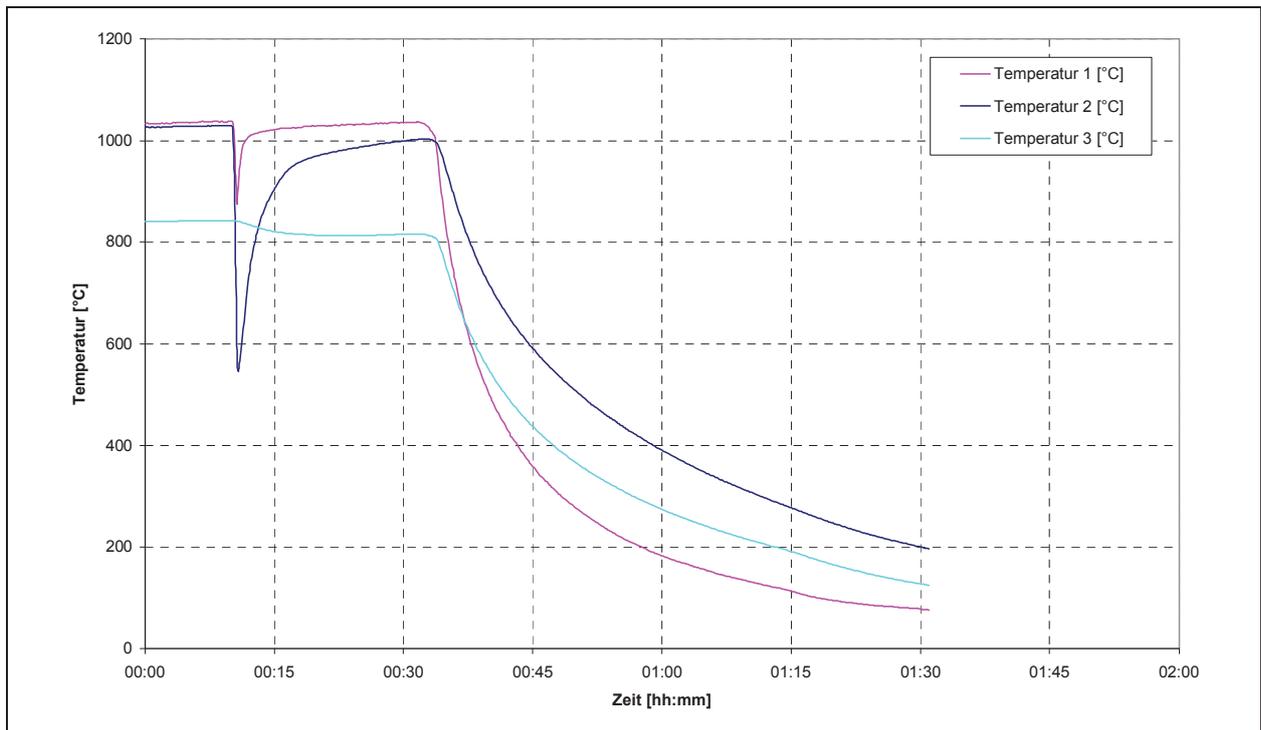


Abbildung D-3:
Temperaturverlauf
Versuch-001

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 2 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 1000 °C |

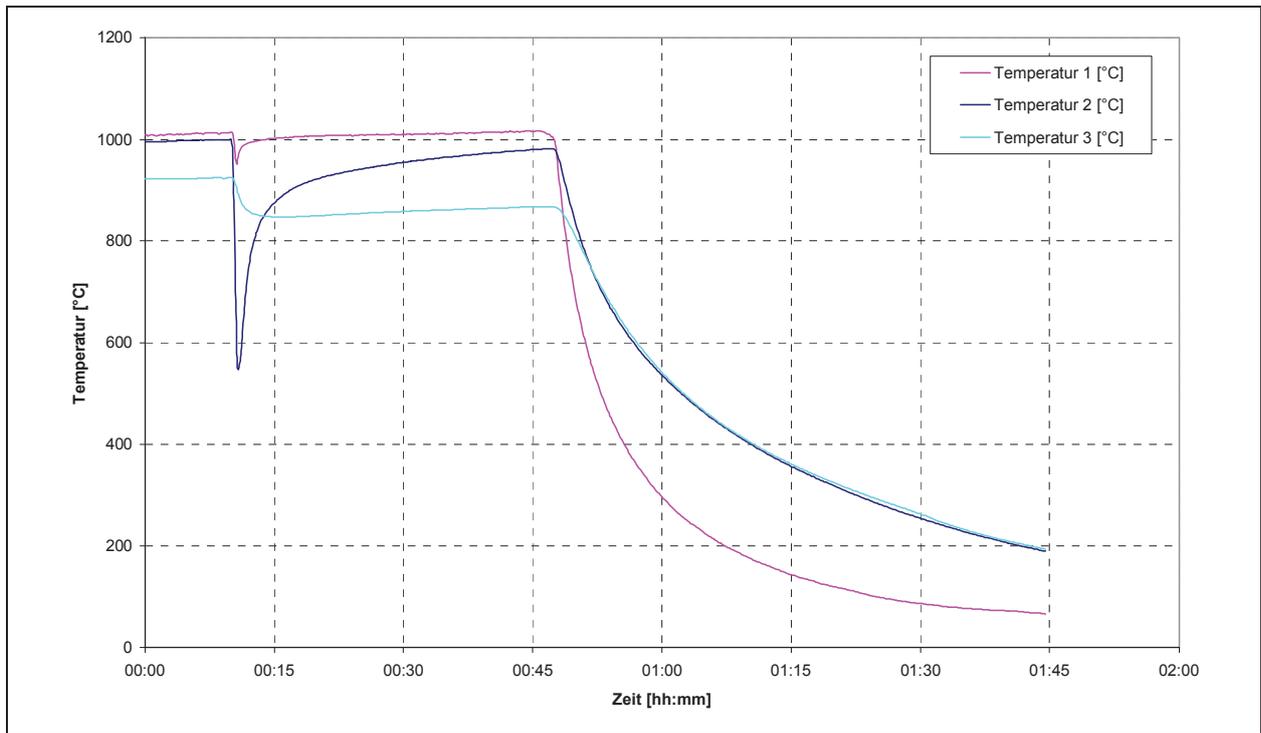


Abbildung D-4:
Temperaturverlauf
Versuch-002

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_v: | 33 min |
| Volumenstrom Luft: | 1 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_v: | 980 °C |

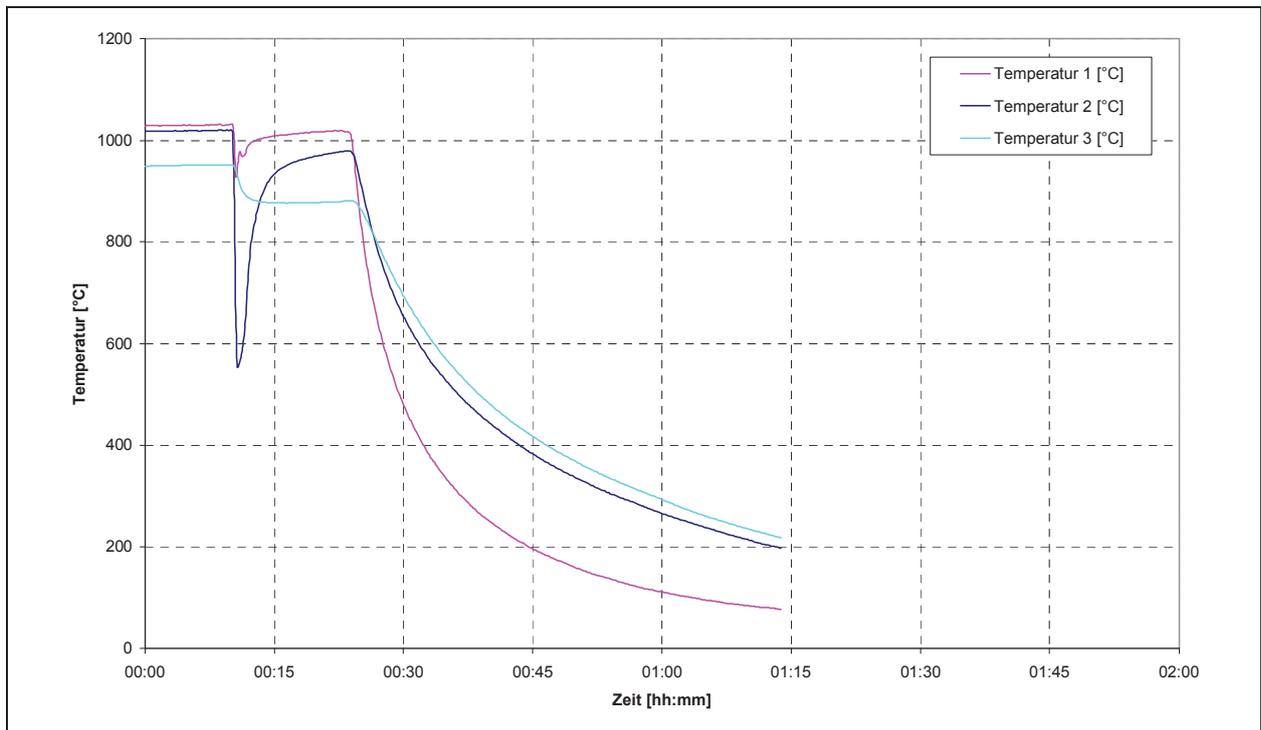


Abbildung D-5:
Temperaturverlauf
Versuch-003

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_v: | 14 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_v: | 980 °C |

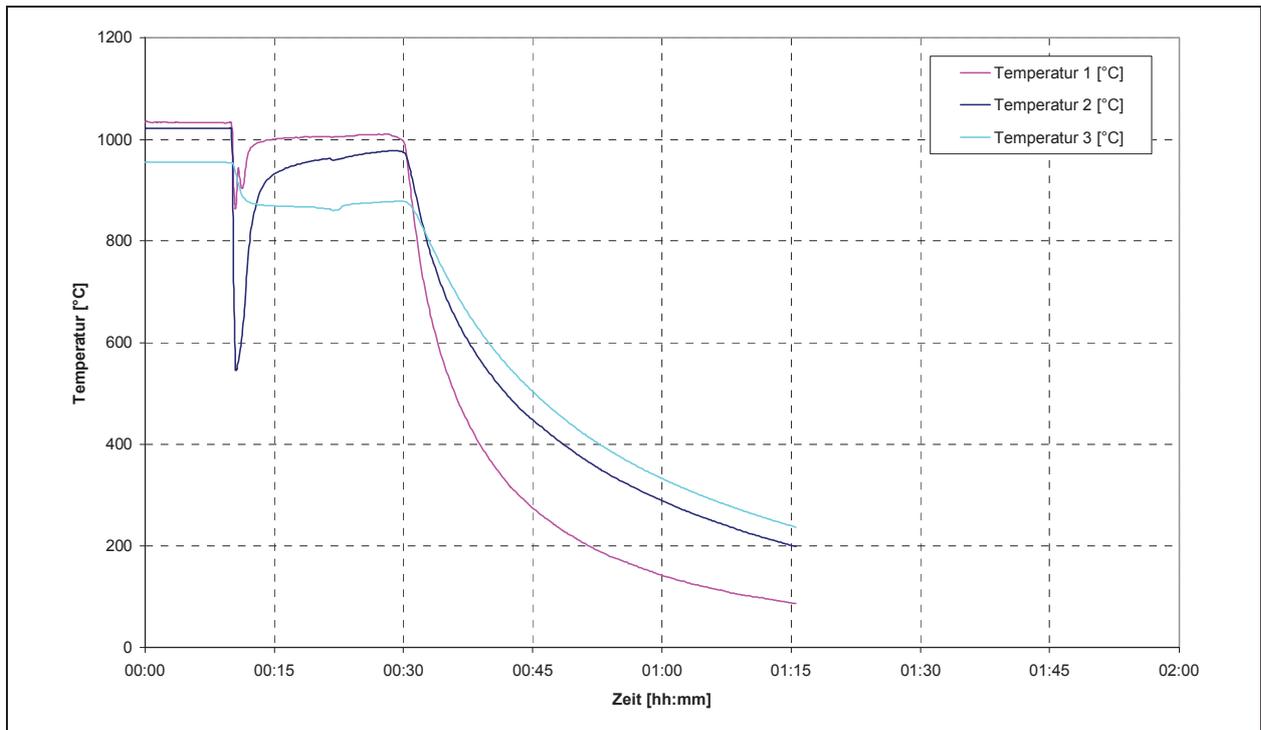


Abbildung D-6:
Temperaturverlauf
Versuch-004

| | |
|---|--|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 7,5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 980 °C |

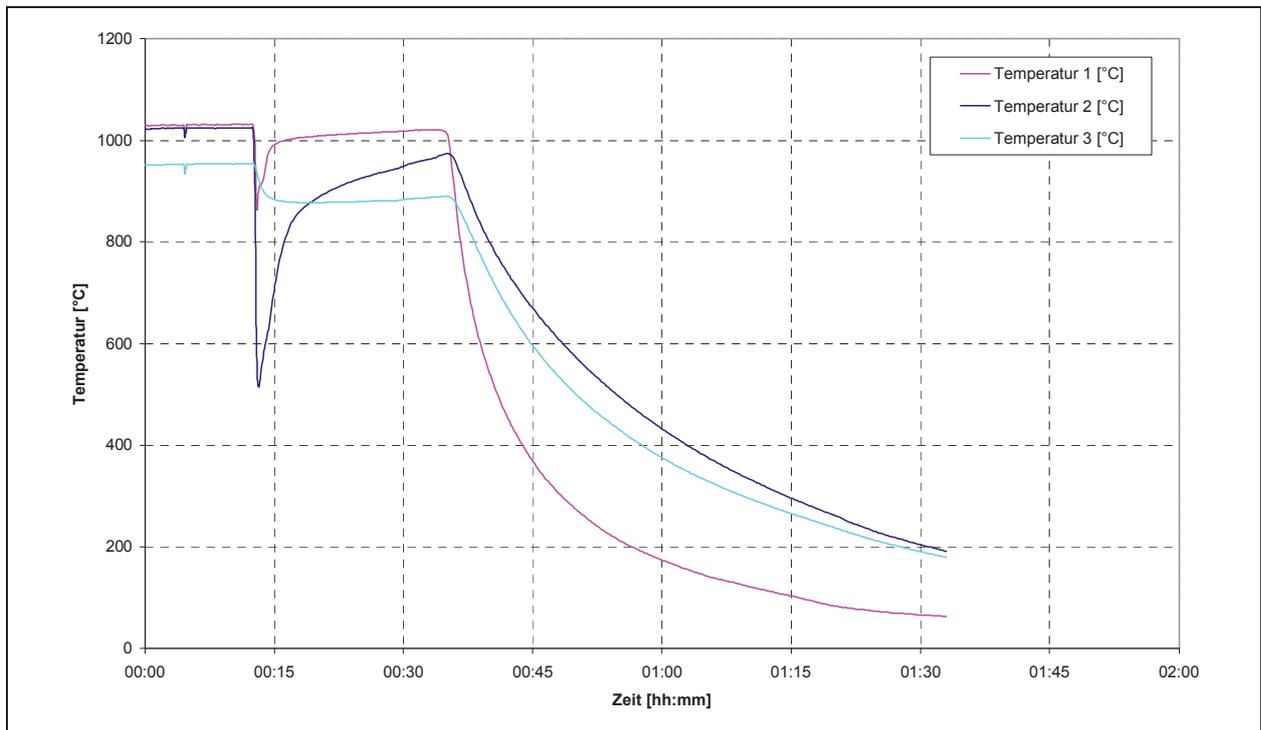


Abbildung D-7:
Temperaturverlauf
Versuch-005

| | |
|---|--------------------------------------|
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 970 °C |

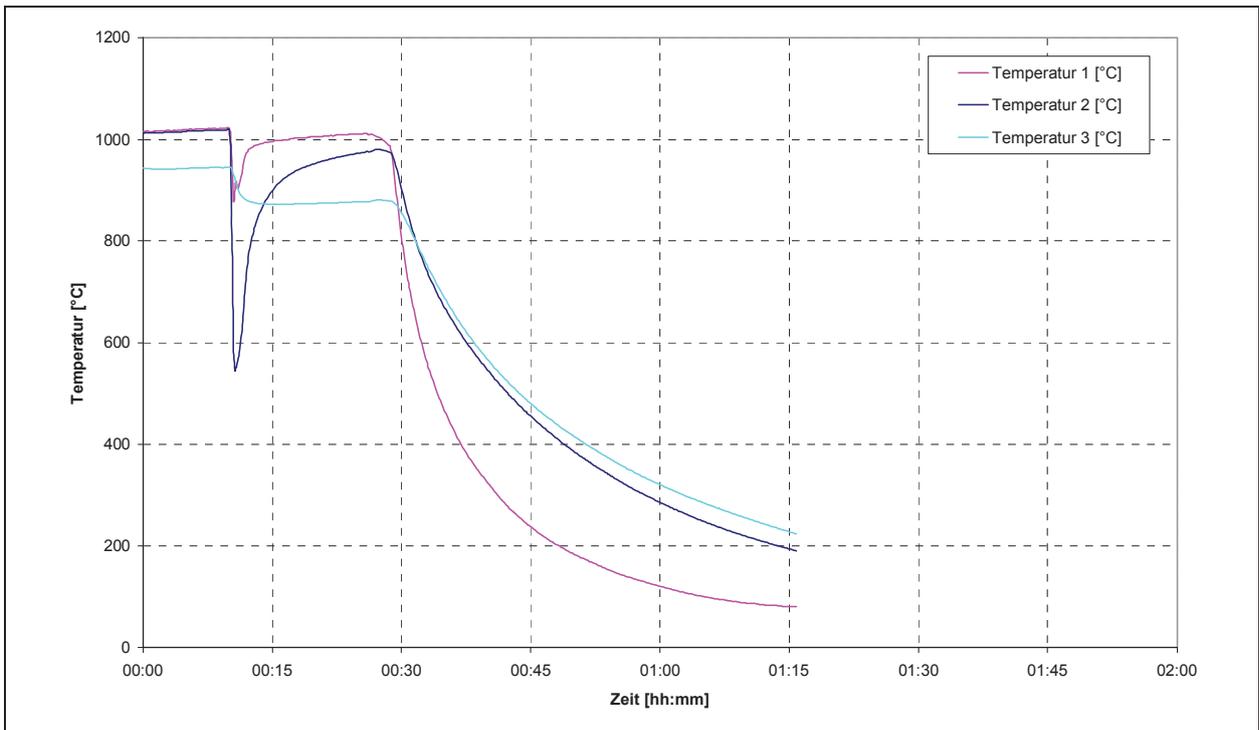


Abbildung D-8:
Temperaturverlauf
Versuch-006

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_v: | 15 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_v: | 980 °C |

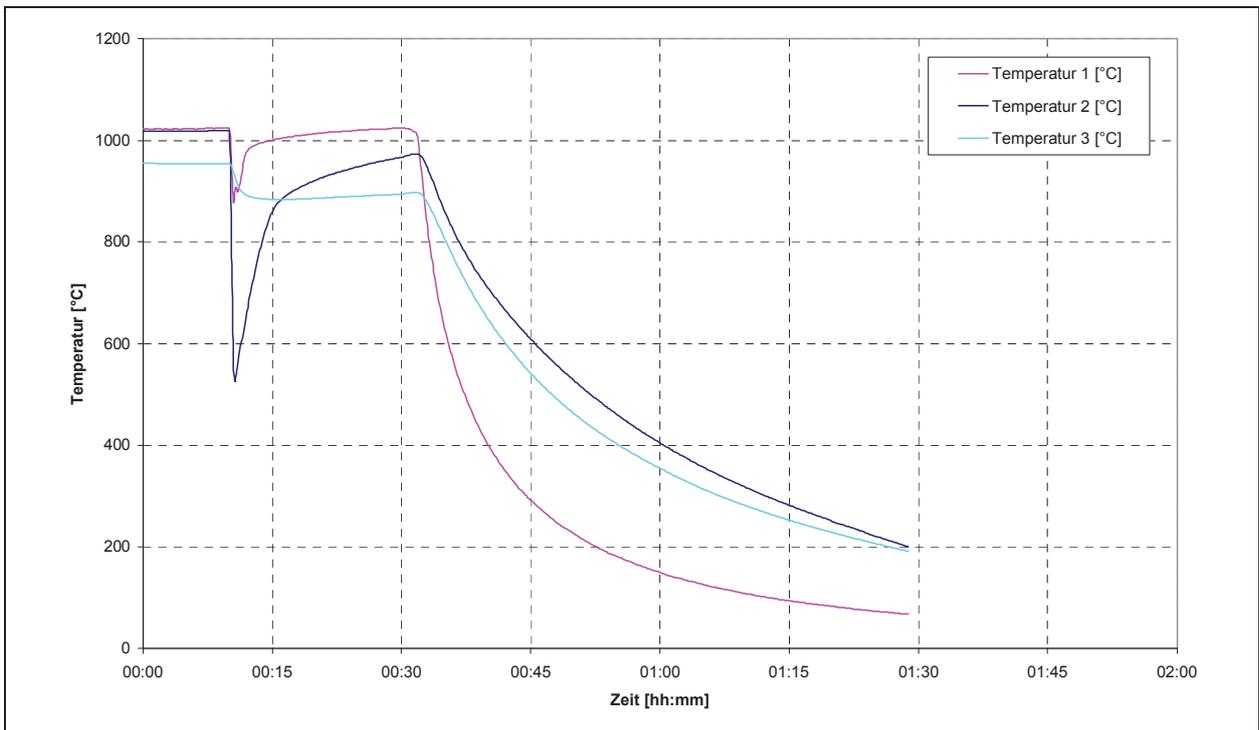


Abbildung D-9:
Temperaturverlauf
Versuch-007

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_v: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_v: | 970 °C |

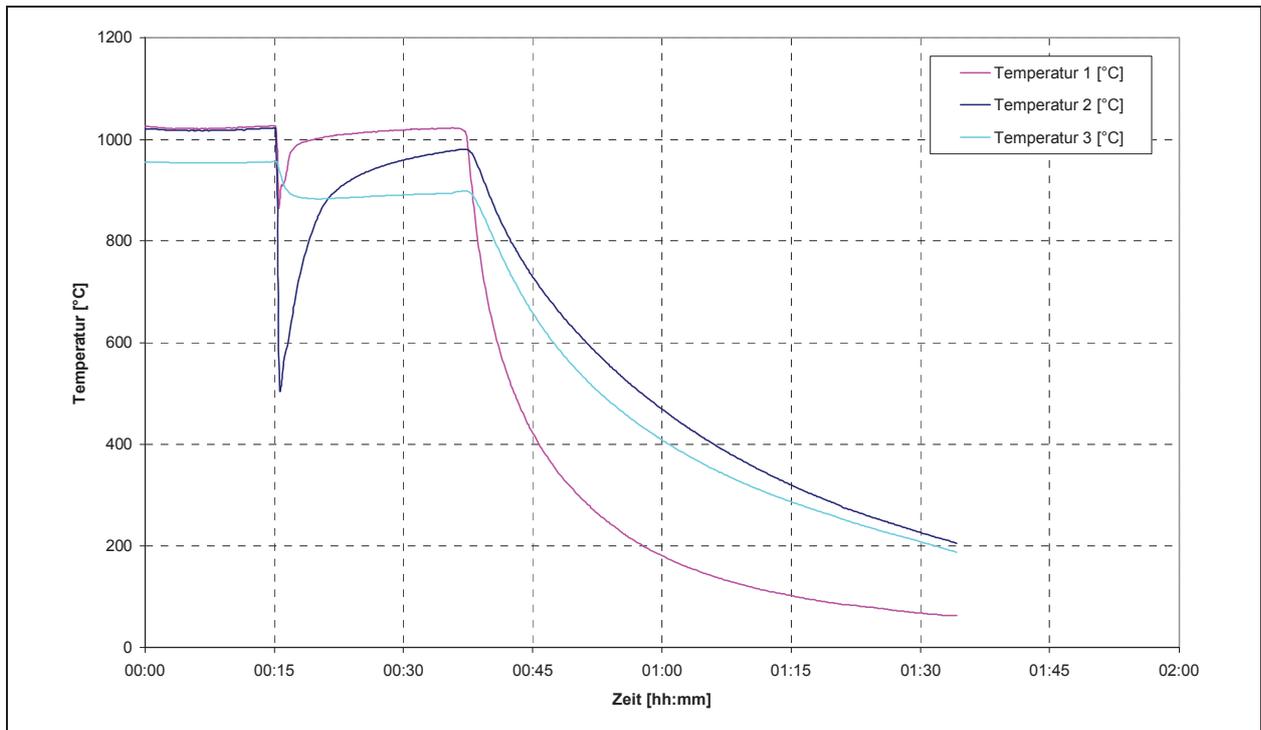


Abbildung D-10:
Temperaturverlauf
Versuch-008

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 980 °C |

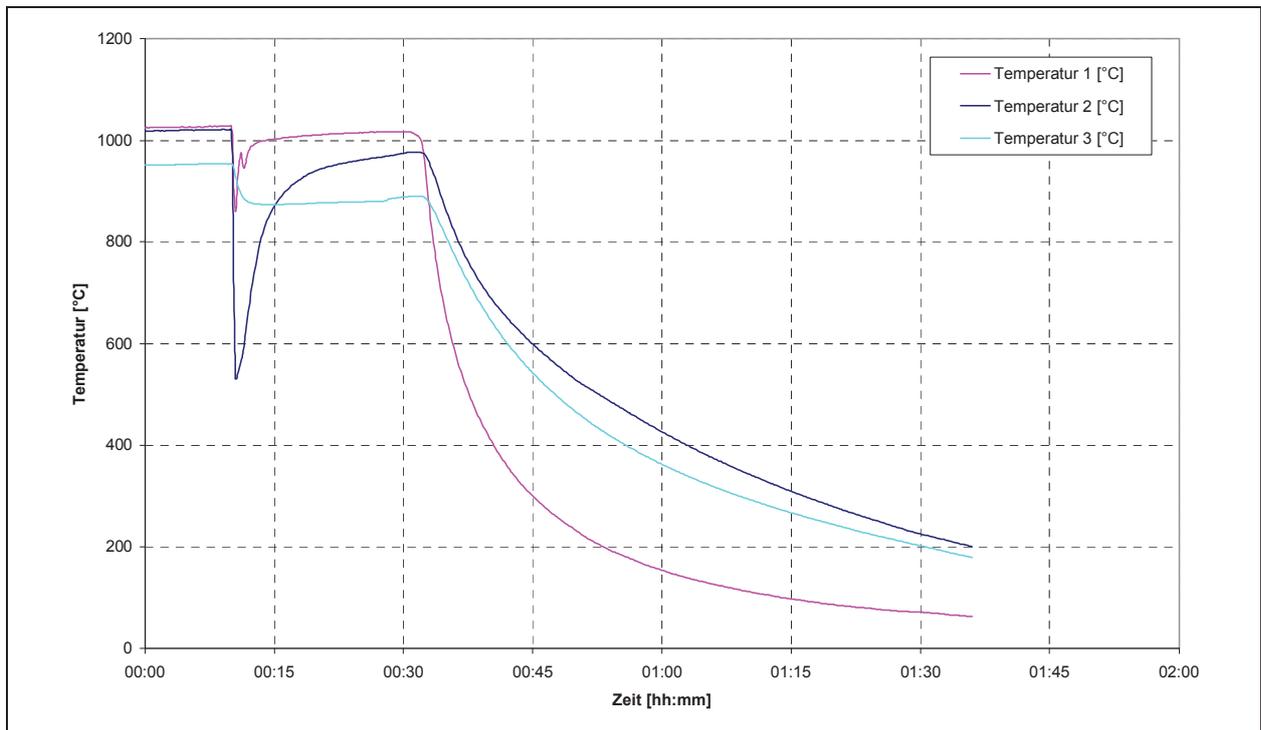


Abbildung D-11:
Temperaturverlauf
Versuch-009

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 980 °C |

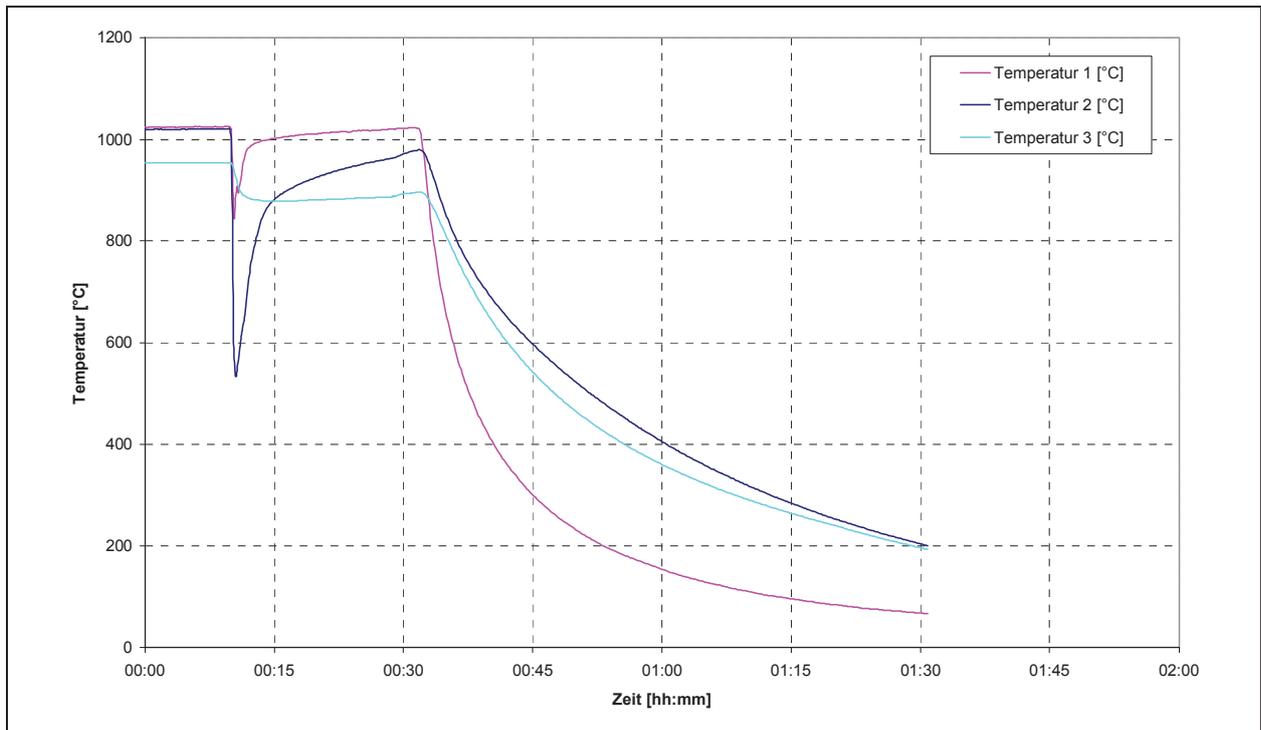


Abbildung D-12:
Temperaturverlauf
Versuch-010

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g LF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 980°C |

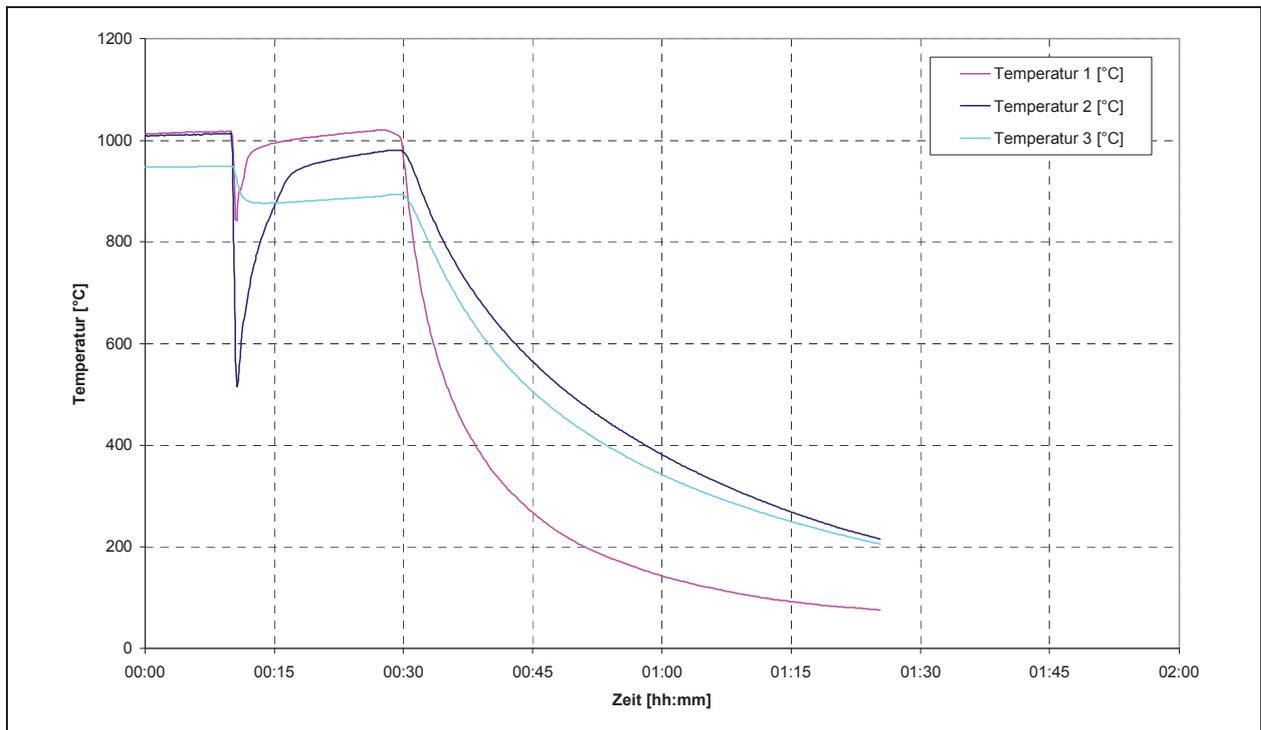


Abbildung D-13:
Temperaturverlauf
Versuch-011

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g HPF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 980 °C |

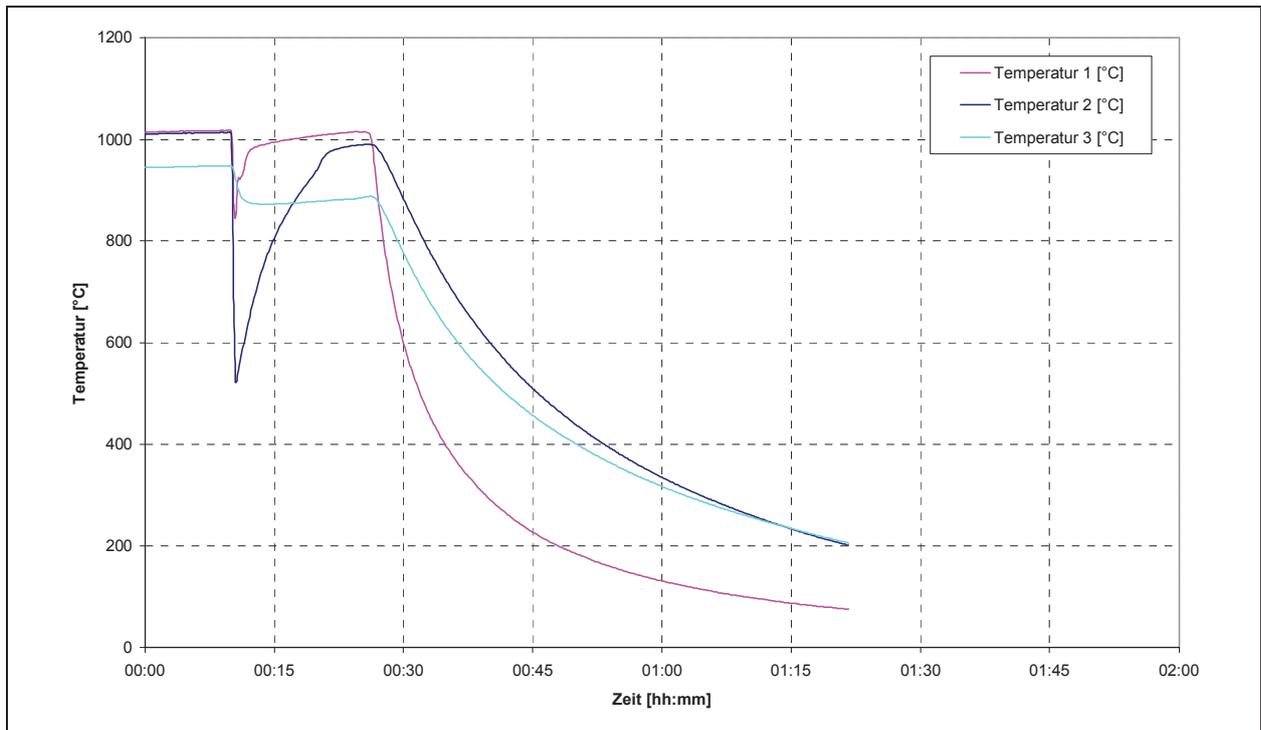


Abbildung D-14:
Temperaturverlauf
Versuch-012

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g HPF 2 |
| Versuchszeit t_v: | 15 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_v: | 990 °C |

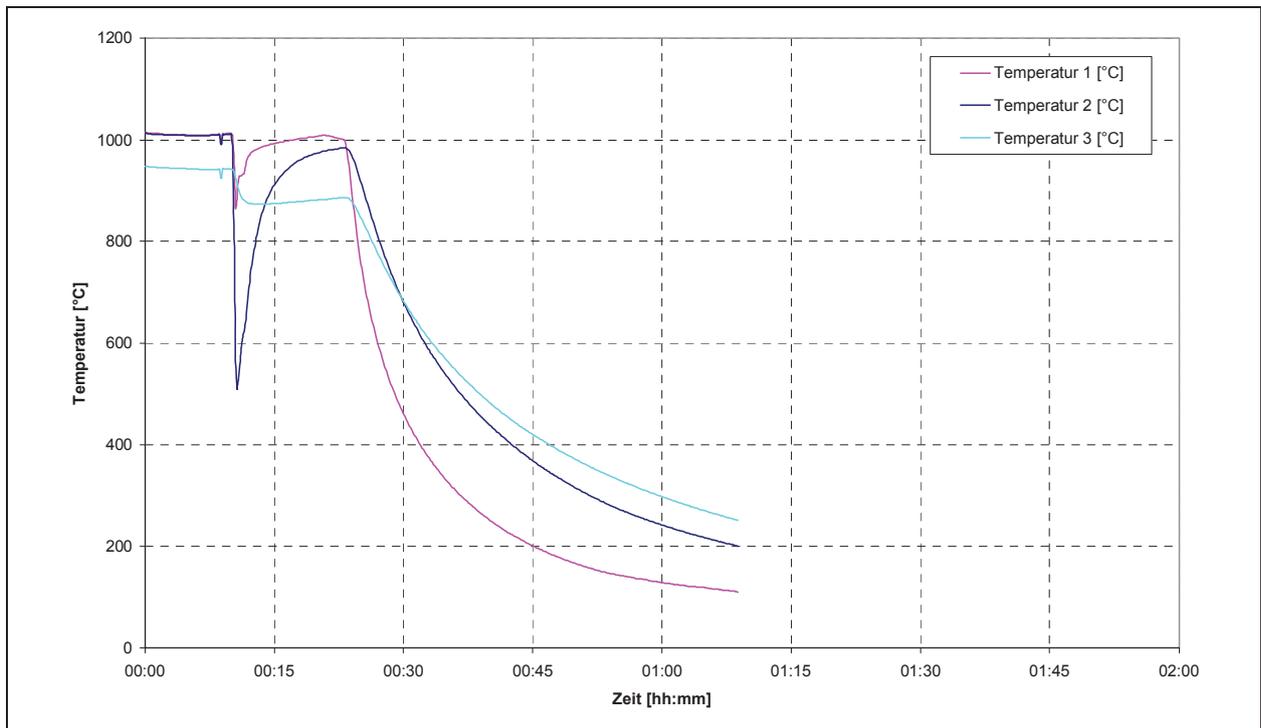


Abbildung D-15:
Temperaturverlauf
Versuch-014

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g HPF 2 |
| Versuchszeit t_v: | 10 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_v: | 980 °C |

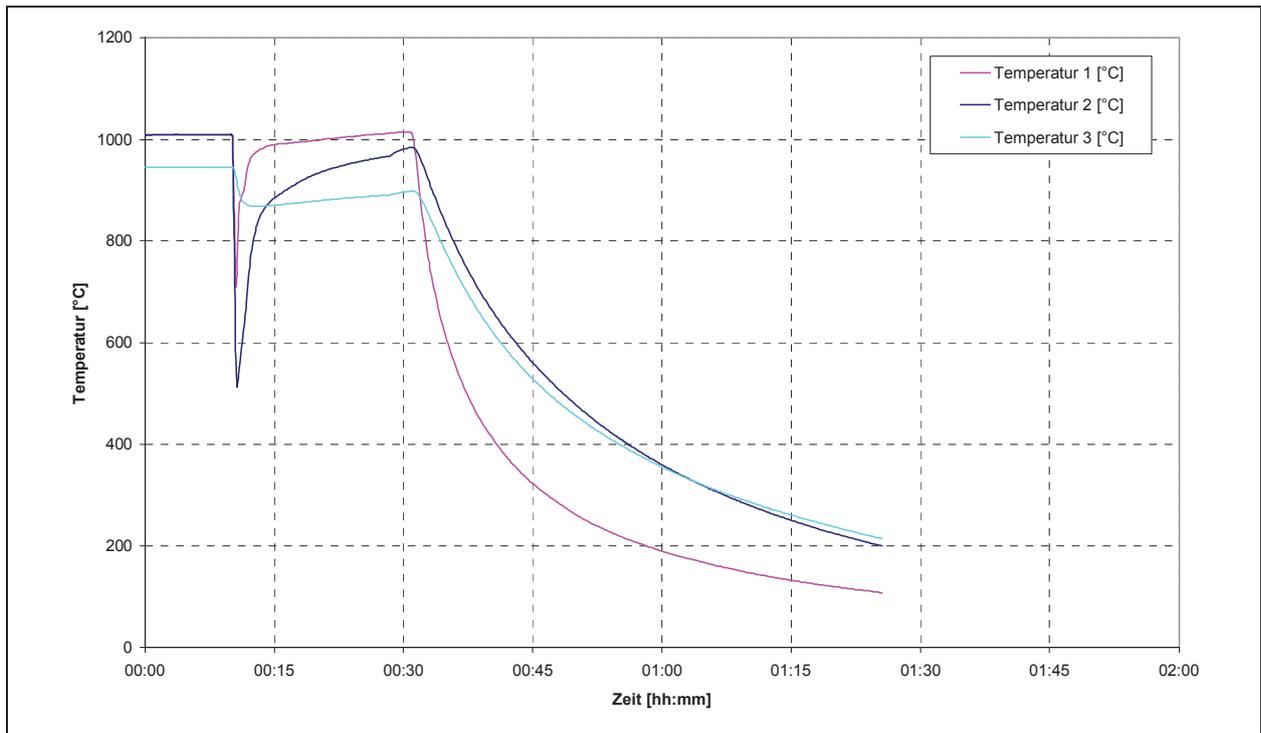


Abbildung D-16:
Temperaturverlauf
Versuch-015

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g HPF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 20 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 980 °C |

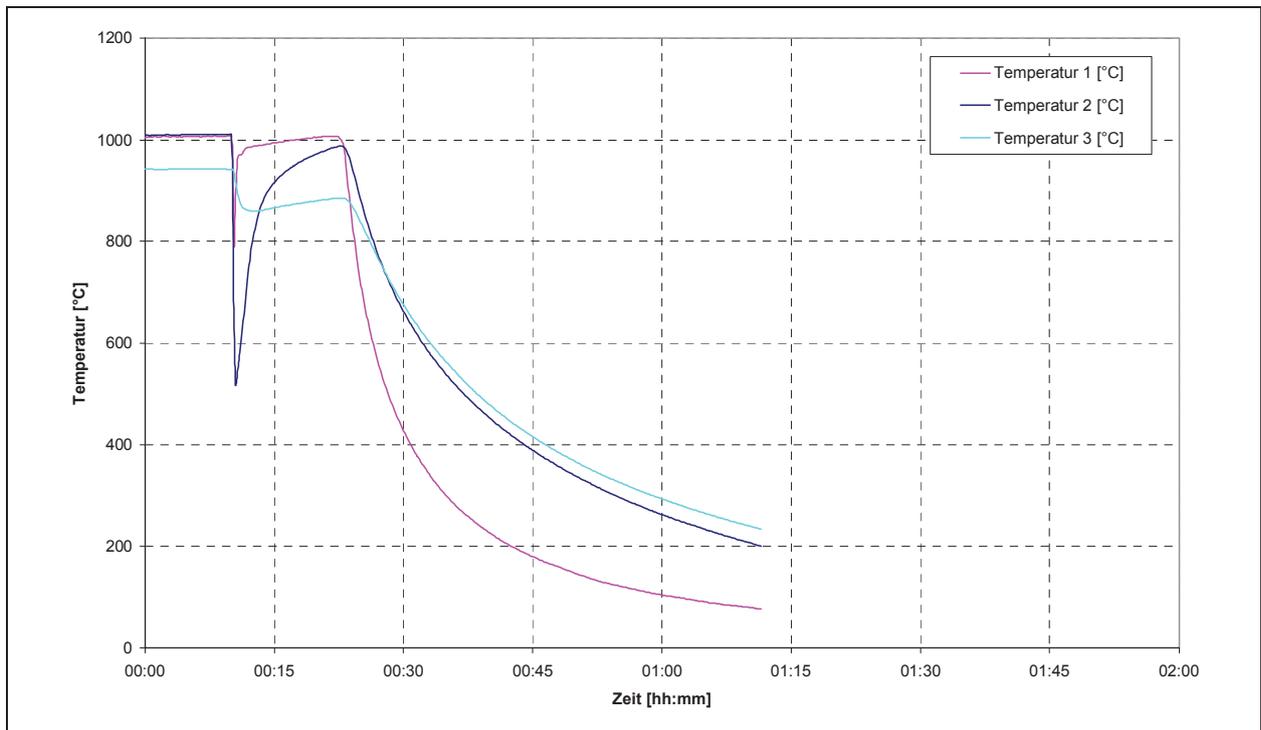


Abbildung D-17:
Temperaturverlauf
Versuch-016

| | |
|---|--------------------------------------|
| Titel: | Sinterversuch |
| Material: | 550 g HPF 2 |
| Versuchszeit t_V: | 15 min |
| Volumenstrom Luft: | 5 dm ³ /min (0 °C, 1 bar) |
| Versuchstemperatur T_V: | 980 °C |

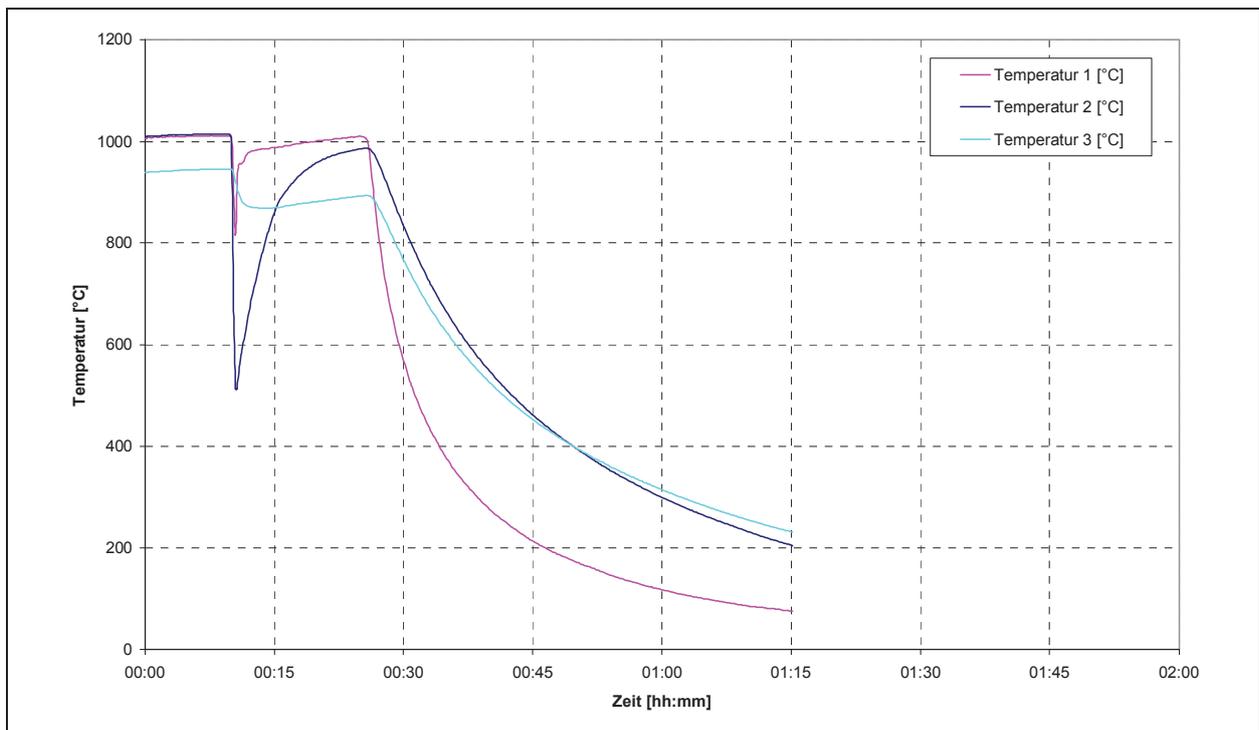


Abbildung D-18:
Temperaturverlauf
Versuch-017

Titel: Sinterversuch
Material: 550 g HPF 2
Versuchszeit t_v : 15 min
Volumenstrom Luft: 5 dm³/min (0 °C, 1 bar)
Versuchstemperatur T_V : 980 °C

| Versuch Nr. | Material | T_A [°C] | T_V [°C] | V [dm ³ /min] (0 °C, 1 bar) | t_v [min] | Menge [g] | Bemerkung |
|-------------|----------|------------|------------|---|-------------|-----------|------------|
| 1 | LF 2 | 1030 | 1000 | 2 | 20 | 525 | Vorversuch |
| 2 | LF 2 | 1000 | 980 | 1 | 33 | 525 | Vorversuch |
| 3 | LF 2 | 1020 | 980 | 5 | 14 | 535 | |
| 4 | LF 2 | 1020 | 980 | 7.5 | 20 | 515 | |
| 5 | LF 2 | 1020 | 970 | 5 | 20 | 535 | |
| 6 | LF 2 | 1020 | 980 | 5 | 15 | 490 | |
| 7 | LF 2 | 1020 | 970 | 5 | 20 | 500 | |
| 8 | LF 2 | 1020 | 980 | 5 | 20 | 500 | |
| 9 | LF 2 | 1020 | 980 | 5 | 20 | 525 | |
| 10 | LF 2 | 1020 | 980 | 5 | 20 | 500 | |
| 11 | HPF 2 | 1010 | 980 | 5 | 20 | 500 | |
| 12 | HPF 2 | 1010 | 990 | 5 | 15 | 510 | |
| 13 | HPF 2 | 1010 | 980 | 5 | 15 | 505 | |
| 14 | HPF 2 | 1010 | 980 | 5 | 10 | 500 | |
| 15 | HPF 2 | 1010 | 980 | 5 | 20 | 500 | |
| 16 | HPF 2 | 1010 | 980 | 5 | 15 | 490 | |
| 17 | HPF 2 | 1010 | 980 | 5 | 15 | 535 | |

Tabelle D-6: Versuchsübersicht Wirbelschichtapparatur

D.2. Auslegung einer kontinuierlich arbeitenden Kühlwirbelschicht

Die über die Wand abzuführende Kühlleistung von 32,3 kW muss nach erfolgtem Wärmedurchgang durch Stahl und Isoliermaterial an die Außenluft durch freie Konvektion und Strahlung abgegeben werden. Für die Wärmeleitung durch ein Rohr nach außen gilt.

$$\dot{Q} = \frac{2\pi\lambda \cdot (T_1 - T_2) \cdot l}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (\text{D-1}) \quad [95]$$

| | | | |
|-----------|-------|--------------------------------------|-----------|
| \dot{Q} | | Wärmestrom | [W] |
| λ | | Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffes | [W/(m.K)] |
| T_1 | | Wandtemperatur an der Rohrinneiseite | [K] |
| T_2 | | Wandtemperatur an der Rohraußenseite | [K] |
| d_1 | | Rohrinnendurchmesser | [m] |
| d_2 | | Rohraußendurchmesser | [m] |
| l | | Rohrlänge | [m] |

Gleichung (D-1) gilt für jedes weitere anliegende Rohr analog. Eine Skizze stellt den konstruktiven Sachverhalt als Grundlage für die Berechnungen dar. Für die Berechnung wird ein Rohr mit Innendurchmesser d_1 gemäß Auslegung von 0,7 m und einer Höhe h der zweifachen Fluidisierungshöhe mit 2,8 m festgelegt

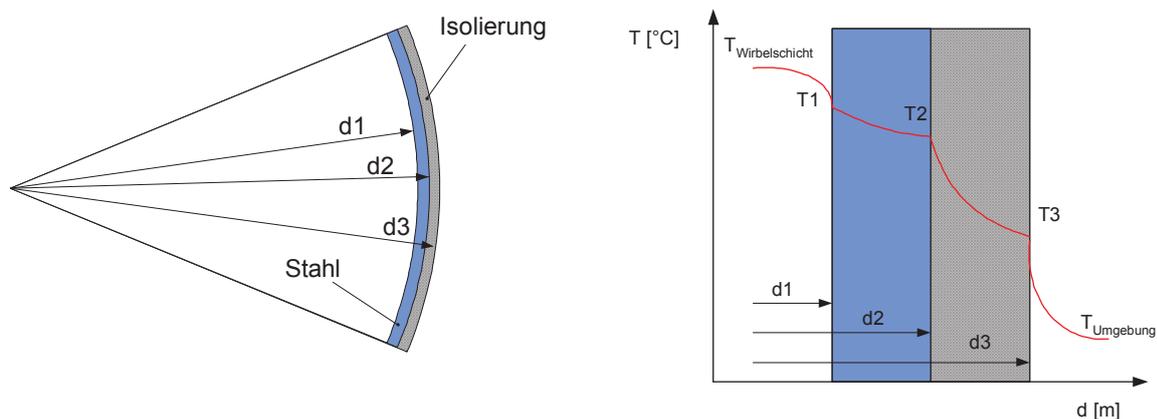


Abbildung D-19: konstruktiver Aufbau des Kühlwirbelschichtmantels, schematischer Temperaturverlauf

Für den Stahlmantel wird der gleiche hitzebeständige Stahl der Fa. Böhler mit der Werkmarkenbezeichnung H525 (X15CrNiSi25-20), wie bei der Versuchsanlage an der Montanuniversität Leoben ausgewählt. Nach Herstellerangaben beträgt die Wärmeleitfähigkeit bei 500 °C 19 W/(m.K) [111], als Wandstärke werden 10 mm angenommen.

Als Isoliermaterial wird keramische Wolle angenommen. Für die Wärmeleitfähigkeit wird nach Abschnitt Dec des VDI-Wärmeatlas [92] folgender Verlauf vorgeschlagen, der wiederum durch eine quadratische Gleichung approximiert werden kann.

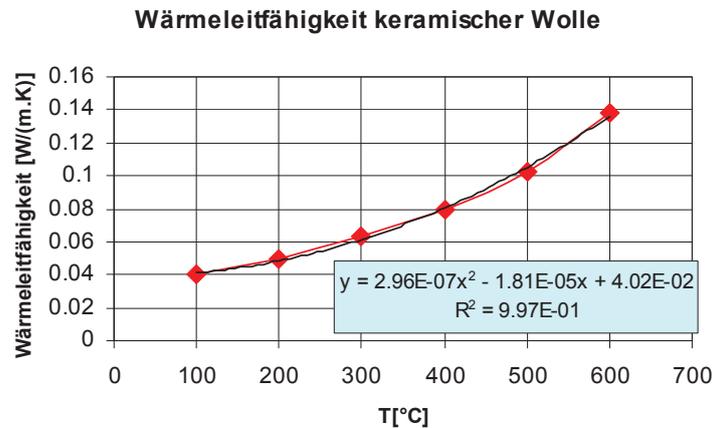


Abbildung D-20: Wärmeleitfähigkeit keramischer Wolle in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Wärmetransport an der Außenseite der Kühlwirbelschicht erfolgt durch freie Konvektion und durch Wärmestrahlung, die Berechnung wird nach Abschnitt F des VDI-Wärmeatlas durchgeführt.

Die Wärmeübertragung bei freier Konvektion entsteht auf Grund von Dichteunterschieden meist als Folge von Temperaturunterschieden. Der Wärmeübergangskoeffizient α wird über die Nusselt-Zahl beschrieben.

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} \quad (\text{D-2}) \quad [92]$$

Der Nusselt-Zahl selbst wird als Funktion der Grashof und Prandtl-Zahl dargestellt, d.h. $\text{Nu} = f(\text{Gr} \cdot \text{Pr})$.

$$\text{Gr} = \frac{g \cdot l^3}{\nu^2} \beta \Delta \vartheta \quad (\text{D-3}) \quad [92]$$

Der räumliche Ausdehnungskoeffizient β errechnet sich nach

$$\beta = \frac{1}{T_\infty} \quad (\text{D-4}) \quad [92]$$

Stoffwerte λ , ν , und Pr sind mit Ihren Werten für eine mittlere Temperatur einzusetzen

$$\vartheta_m = \frac{1}{2}(\vartheta_0 - \vartheta_\infty) \quad (\text{D-5}) \quad [92]$$

| | | |
|--------------------|--|---------------------|
| l | Anströmlänge (entspricht in diesem Fall der Zylinderhöhe h) | [m] |
| g | Fallbeschleunigung | [m/s ²] |
| v | kinematische Viskosität | [m ² /s] |
| $\Delta\vartheta$ | Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche ϑ_0 und Fluid ϑ_∞ , | [°C] |
| ϑ_∞ | Temperatur des Fluids außerhalb der Grenzschicht, mit 20 °C angenommen | [°C] |
| ϑ_0 | Oberflächentemperatur | [°C] |
| λ | Wärmeleitfähigkeit des Fluids | [W/(mK)] |
| β | räumlicher Wärmeausdehnungskoeffizient des Fluids, s. Gl. (D-4). | [1/K] |

Das Produkt $Gr \cdot Pr$ wird auch als Rayleigh-Zahl Ra bezeichnet: $Gr \cdot Pr = Ra$

Die Nusselt-Zahl für vertikal stehende Flächen ergibt sich für den laminaren und auch für den turbulenten Strömungsbereich von $Ra = 10^{-1}$ bis $Ra = 10^{12}$ zu

$$Nu = (0,825 + 0,387 \cdot (Ra \cdot f_1(Pr))^{\frac{1}{6}})^2 \quad (\text{D-6}) \quad [92]$$

Die Funktion $f_1(Pr)$ berücksichtigt den Einfluss der Prandtl-Zahl im gesamten Bereich $0,001 < Pr < \infty$, wobei

$$f_1(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{-\frac{16}{9}} \quad (\text{D-7}) \quad [92]$$

Zur Berücksichtigung der Zylinderform gilt

$$Nu = Nu_{\text{Platte}} + 0,87 \frac{h}{D} \quad (\text{D-8}) \quad [92]$$

| | | |
|----|---------------------------------|-----|
| Nu | Nusselt-Zahl | [1] |
| h | Höhe des Zylinders | [m] |
| D | Durchmesser des Zylinders | [m] |

Der Wärmestrom durch Strahlung wird durch Gleichung (D-9) berücksichtigt.

$$\dot{Q}_{\text{STR}} = \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot (T_{\text{Wand}}^4 - T_\infty^4) \cdot A_{\text{Wand}} \quad (\text{D-9}) \quad [92]$$

| | | |
|-------------------|--|-------------------|
| \dot{Q} | Wärmestrom durch Strahlung | [W] |
| σ | Stefan-Boltzmannkonstante, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ [W/(m ² ·K ⁴)] | |
| ε_1 | Emissionskoeffizient der Oberfläche, mit $\varepsilon = 0,9$ angenommen | [1] |
| A_{Wand} | Oberfläche des Zylinders | [m ²] |
| T_{Wand} | Wandtemperatur, entspricht T_3 nach Abbildung D-19 | [K] |
| T_∞ | Temperatur in der Umgebung, entspricht T_{Umgebung} nach Abbildung D-19 | [K] |

Der aus der Wirbelschicht abzuführende Wärmestrom wurde mit 32,3 kW berechnet, nach Gleichung (D-1) ergibt sich für T_2 eine Temperatur von 706 °C. Nachdem die Stoffwerte λ , ν , und Pr von der Oberflächentemperatur abhängig und somit für Wärmeübergangskoeffizienten α bestimmend sind, erfolgt die Berechnung auf iterativem Wege. D.h. eine beliebig gewählte Wandstärke der Isolierung führt zu einer bestimmten Oberflächentemperatur nach Gleichung (D-1), und schlussendlich zu einer Wärmeübertragung bestehend aus Konvektion und Strahlung. Die übertragene Wärme muss natürlich mit dem aus dem Inneren der Wirbelschicht abzuführenden Wärmestrom übereinstimmen. Auf diese Weise findet man eine notwendige Isolierschichtdicke von 8,7 mm und eine Wandtemperatur T_3 von 426 °C. Die erforderliche Kühlleistung der zweiten Wirbelschicht kommt also ohne besondere bauliche Maßnahmen wie beispielsweise einer Mantelkühlung aus.

D.3. Ergänzungen zur Mahlung der Vorsinterprodukte

| | | Hochpermeabler Ferrit HPF 1 | Leistungsferrit LF 1 |
|--|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Vorsintertemperatur | [°C] | 1040 | 1040 |
| Einwaage Vorsinter | [kg] | 18.72 | 19.19 |
| Zugabe Zinkoxid | [g] | 175.60 | 98.78 |
| Zugabe Manganoxid | [g] | 0 | 99.33 |
| Additiv Bi ₂ O ₃ | [g] | 3.78 | 0 |
| Additiv SiO ₂ | [g] | 0 | 0.85 |
| Additiv Ca(OH) ₂ | [g] | 0 | 2.34 |
| Dispex A40 | [g] | 94 | 97 |
| Wasserszugabe | [kg] | 12.6 | 12.9 |
| Summe Einwaage | [kg] | 31.6 | 32.4 |
| Schlickerauswaage | [kg] | 27.2 | 29.4 |
| Fertigschlickerdichte | [kg/dm ³] | 1.89 | 1.86 |
| Feststoffgehalt | [Masse-%] | 60.3 | 59.3 |
| Feststoff im Schlicker | [kg] | 16.4 | 17.4 |
| Ausbringen | [Masse-%] | 87.6 | 90.8 |

Tabelle D-7: Materialbilanz der Vorsinterprodukte aus dem Pulsationsreaktor bei der Mahlung

D.4. Analysenkorrektur und Zuwaagen an Additiven

| Produkt | Vorsinter | Eisenoxid | Manganoxid | Zinkoxid | Titanoxid |
|--|-----------|-----------|------------|----------|-----------|
| | [g] | [g] | [g] | [g] | [g] |
| Leistungsferrit LF 2 Drehrohr 1050 °C | 1000 | 0.000 | 3.679 | 0.289 | - |
| Leistungsferrit LF 2 Wirbelschicht 980 °C | 1000 | 0.000 | 8.489 | 2.471 | - |
| Leistungsferrit LF 2 Fallrohr 1300 °C | 1000 | 0.000 | 4.601 | 0.459 | - |
| Leistungsferrit LF 2 Fallrohr 1250 °C | 1000 | 6.668 | 0.000 | 0.500 | - |
| hochpermeabler Ferrit HPF 2 Drehrohr 980 °C | 1000 | 0.000 | 0.000 | 10.758 | 0.374 |
| hochpermeabler Ferrit HPF 2 Wirbelschicht 980 °C | 1000 | 0.000 | 1.221 | 0.000 | 0.162 |
| hochpermeabler Ferrit HPF 2 Fallrohr 1300 °C | 1000 | 3.311 | 0.000 | 9.245 | 0.265 |
| hochpermeabler Ferrit HPF 3 Fallrohr 1250 °C | 1000 | 0.000 | 0.424 | 4.716 | 0.195 |

Tabelle D-8: Berechnete Zuwaagen zur Analysenkorrektur im Zuge der zweiten Mahlung für die Hauptkomponenten bezogen auf 1000g Vorsinter

Neben den Hauptkomponenten wurde auch die Zugabemenge für die Additive festgelegt. Als Zielvorstellung für CaO wurden 275 ppm und für SiO₂ 120 ppm festgelegt. Für SiO₂ wurde ein diffuser Eintrag von 10 ppm angenommen. Aus vorangegangenen Mahlversuchen war bekannt, dass CaO meist unterhalb des Erwartungswertes lag. Daher wurde für CaO eine Überdosierung um 15 Masse-% gewählt. Für das Sinterhilfsmittel Bi₂O₃ für die hochpermeablen Ferrite wurde die Dosierung in einem Ausmaß von 100 ppm eingestellt.

| Additivzugabe | SiO ₂ | Ca(OH) ₂ |
|--------------------------------------|------------------|---------------------|
| bezogen auf 1000g Vorsinter | [g] | [g] |
| Leistungsferrit Drehrohr 1050 °C | 0.020 | 0.358 |
| Leistungsferrit Wirbelschicht 980 °C | 0.031 | 0.361 |
| Leistungsferrit Fallrohr 1300 °C | 0 | 0.344 |
| Leistungsferrit Fallrohr 1250 °C | 0 | 0.283 |

Tabelle D-9: Berechnete Zuwaagen für die Additive der Leistungsferrite im Zuge der zweiten Mahlung

D.5. Tabellarische Darstellungen der Ergebnisse aus den Sinterversuchen für Leistungsferrite

Legende für die nachfolgenden Tabellen:

| | | | |
|------------------|------|---|-----------------------|
| m | | Masse | [g] |
| H | | Höhe eines Kerns | [mm] |
| D _a | | Außendurchmesser | [mm] |
| d _i | | Innendurchmesser | [mm] |
| A _e | | Querschnittsfläche effektiv | [mm ²] |
| V _e | | Volumen effektiv | [mm ³] |
| ρ | | Dichte | [g/cm ³] |
| S | | lineare Schwindung | [%] |
| L | | Induktivität | [μH] |
| μ' | | Realanteil der Permeabilität | [1] |
| μ _i | | Anfangspermeabilität bei 10 kHz | [1] |
| P _v | | Verlustleistung jeweils bei einer Aussteuerung von B=200 mT | [mW/cm ³] |
| B ₂₅₀ | ... | Flussdichte bei einer Feldstärke von 250 A/m und 16 kHz | [mT] |
| θ | ... | Temperatur | [°C] |

Bei der Auswertung kamen folgende Messmittel zum Einsatz:

- Geometrie: Messschieber
- Gewicht : Waage Satorius A120S
- Anfangspermeabilität: LCZ Meter HP / Agilent 4277A
- Induktivität, Verlustleistung, B₂₅₀: B-H Analyser IWATSU SY 8216
- Bewicklung: N=10 Windungen, Querschnitt 0,25 mm²

Aus der Induktivität L errechnet sich aus Gleichung (2-55) der Realanteil μ' der Permeabilität.

| Charge | D _a [mm] | d _i [mm] | H [mm] | m [g] | S [%] | μ _i [1] | P _V [mW/cm ³] | | | | | B ₂₅₀ [mT] | ϑ [°C] |
|-------------------|------------------------|------------------------|-----------|----------|----------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------|
| | | | | | | | P _V 25 kHz | P _V 50 kHz | P _V 80 kHz | P _V 100 kHz | P _V 150 kHz | | |
| LF 1 | 30,26 | 18,20 | 7,00 | 15,55 | 20,9 | 1082 | 310 | 801 | 1532 | 2103 | 3938 | 408 | 23 |
| Pulsationsreaktor | | | | | | | 259 | 725 | 1419 | 2017 | 4038 | 384 | 100 |
| 1040 °C | 16,20 | 10,22 | 5,15 | 3,10 | 19,6 | 1117 | 284 | 701 | 1307 | 1791 | 3243 | 475 | 23 |
| | | | | | | | 205 | 536 | 998 | 1632 | 2515 | 403 | 100 |
| Sollwerte | | | | | | | <166 | <360 | <620 | <820 | <1350 | >330 | 23 |
| K2006 [19] | | | | | | | <115 | <270 | <500 | <650 | <1100 | >330 | 100 |

Tabelle D-10: Ergebnisse Leistungsferrite gesintert bei 1200 °C aus der Vorsinterroute Pulsationsreaktor, Ringkerne R30 und R16

| Charge | Pressling H [mm] | Sinterkörper | | m [g] | S [%] | μ _i [1] | Induktivität L bzw. μ' | | | Verlustleistung P _v | | | | B ₂₅₀ A/m | ϑ [°C] | | |
|--------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|-----------------------|------------------------|--------------------------|------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|------------|-----------|--------|
| | | D _a [mm] | le [mm] | | | | D _i [mm] | Ae [mm ²] | H [mm] | Ve [mm ³] | L [μH] | | | | | 200 mT | 200 mT |
| | m [g] | ρ [g/cm ³] | ρ [g/cm ³] | ρ [g/cm ³] | | | 10 kHz | 100 kHz | 200 kHz | 300 kHz | 25 kHz | 50 kHz | 80 kHz | 100 kHz | 150 kHz | 16 kHz | |
| LF 2 Drehrohr | 7,89 | 26,29 | 57,04 | 13,46 | 18,6 | 2761 | 262 | 262 | 266 | 274 | 120 | 264 | 511 | 705 | 1225 | 483 | 23 |
| 1050 °C | 13,77 | 13,06 | 42,68 | 4,90 | | | | | | | 66 | 233 | 333 | 479 | 955 | 407 | 100 |
| Kern 1 | 3,05 | 6,72 | 2435 | | | | 2786 | 2786 | 2829 | 2914 | | | | | | | |
| LF 2 Drehrohr | 8,00 | 26,32 | 57,07 | 13,74 | 18,6 | 2714 | 260 | 261 | 265 | 273 | 140 | 316 | 531 | 735 | 1274 | 485 | 23 |
| 1050 °C | 14,06 | 13,06 | 43,47 | 4,91 | | | | | | | 71 | 153 | 340 | 525 | 932 | 419 | 100 |
| Kern 2 | 3,07 | 6,83 | 2481 | | | | 2716 | 2727 | 2769 | 2852 | | | | | | | |
| LF 2 Wirbelschicht | 8,00 | 26,37 | 57,36 | 13,54 | 18,0 | 1957 | 186 | 187 | 190 | 195 | 160 | 418 | 648 | 904 | 1541 | 451 | 23 |
| 980 °C | 13,87 | 13,16 | 43,4 | 4,83 | | | | | | | 103 | 253 | 494 | 651 | 1191 | 389 | 100 |
| Kern 1 | 3,03 | 6,84 | 2490 | | | | 1956 | 1967 | 1998 | 2051 | | | | | | | |

Tabelle D-11, Teil 1: Ergebnisse Leistungsferrite gesintert bei 1280 °C aus unterschiedlichen Vorsinterrouen, Ringkerne R26

| Charge | Pressling | | Sinterkörper | | | m | S | μ_i | Induktivität L bzw. μ' | | | | Verlustleistung P_v | | | | | B_{250} | ϑ |
|--------------------|-----------|-------|--------------|------------|------------|-------|------|---------|-----------------------------|--------|---------|---------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|-------------|
| | H [mm] | m [g] | D_a [mm] | D_i [mm] | D_e [mm] | | | | ρ [g/cm ³] | 10 kHz | 100 kHz | 200 kHz | L [μ H] | 200 mT | 200 mT | 200 mT | 200 mT | | |
| LF 2 Wirbelschicht | 7,94 | | 26,35 | | 57,17 | 13,35 | 18,4 | 2026 | 192 | 192 | 194 | 197 | 146 | 296 | 596 | 824 | 1452 | 450 | 23 |
| 980 °C | 13,67 | | 13,09 | | 43,09 | 4,80 | | | | | | | 91 | 203 | 444 | 609 | 1123 | 392 | 100 |
| Kern 2 | 3,01 | | 6,77 | | 2464 | | | | 2027 | 2027 | 2048 | 2080 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF 2 Fallrohr | 7,94 | | 26,17 | | 56,87 | 13,16 | 19,0 | 2794 | 262 | 264 | 271 | 283 | 121 | 218 | 476 | 670 | 1176 | 487 | 23 |
| 1250 °C | 13,59 | | 13,04 | | 42,43 | 4,84 | | | | | | | 108 | 225 | 516 | 718 | 1250 | 408 | 100 |
| Kern 1 | 2,98 | | 6,73 | | 2414 | | | | 2794 | 2816 | 2890 | 3018 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF 2 Fallrohr | 7,91 | | 26,15 | | 56,85 | 13,08 | 19,0 | 2797 | 261 | 262 | 269 | 282 | 124 | 319 | 488 | 706 | 1213 | 489 | 23 |
| 1250 °C | 13,47 | | 13,04 | | 42,18 | 4,84 | | | | | | | 113 | 257 | 537 | 729 | 1295 | 410 | 100 |
| Kern 2 | 2,98 | | 6,7 | | 2399 | | | | 2799 | 2810 | 2885 | 3025 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF 2 Fallrohr | 7,97 | | 26,13 | | 56,83 | 13,09 | 19,1 | 2177 | 205 | 205 | 208 | 211 | 151 | 363 | 565 | 794 | 1345 | 457 | 23 |
| 1300 °C | 13,48 | | 13,04 | | 42,63 | 4,79 | | | | | | | 89 | 254 | 398 | 538 | 967 | 403 | 100 |
| | 2,96 | | 6,78 | | 2423 | | | | 2175 | 2175 | 2207 | 2238 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LF 2 Fallrohr | 7,90 | | 26,11 | | 56,74 | 12,93 | 19,3 | 2183 | 204 | 204 | 206 | 210 | 149 | 385 | 505 | 780 | 1337 | 459 | 23 |
| 1300 °C | 13,33 | | 13,01 | | 42,15 | 4,80 | | | | | | | 92 | 167 | 407 | 573 | 982 | 403 | 100 |
| | 2,95 | | 6,7 | | 2392 | | | | 2185 | 2185 | 2207 | 2250 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sollwerte | | | | | | | | >1680 | | | | | <166 | <360 | <620 | <820 | <1350 | >330 | 23 |
| K2006 [19] | | | | | | | | <2520 | | | | | <115 | <270 | <500 | <650 | <1100 | >330 | 100 |

Tabelle D-11, Teil 2: Ergebnisse Leistungsferrite gesintert bei 1280 °C aus unterschiedlichen Vorsinterwegen, Ringkerne R26

| Charge | Pressling | | Sinterkörper | | | m | S | μ_i | Induktivität L bzw. μ' | | | | Verlustleistung P_v | | | | | B250 | ϑ |
|-------------------------------------|-----------|-------|--------------|---------|-----------------------------|------|------|---------|----------------------------|---------|---------|--------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|------|-------------|
| | H [mm] | m [g] | Da [mm] | le [mm] | ρ [g/cm ³] | | | | 10 kHz | 100 kHz | 200 kHz | L [μ H] | 200 mT | 200 mT | 200 mT | 200 mT | 200 mT | | |
| LF 2 Wirbelschicht 980 °C | 6.24 | 3.38 | 16.94 | 40.82 | 3.26 | 17.8 | 1839 | 90.5 | 90.5 | 90.9 | 91.6 | 141 | 327 | 588 | 785 | 1350 | 439 | 23 | |
| Kern 2 | 3.05 | 3.05 | 10.42 | 15.99 | 4.75 | | | 1838 | 1838 | 1847 | 1861 | 84 | 205 | 382 | 525 | 949 | 387 | 100 | |
| LF 1 Pulsations- Reaktor 1040 °C | n.b. | n.b. | 30,4 | 76,4 | 15,52 | 20,5 | 1176 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 313 | 823 | 1607 | 2223 | 3919 | 436 | 23 | |
| Kern 1 | n.b. | n.b. | 18,23 | 43,02 | 4,72 | | | | | | | 230 | 652 | 1341 | 1903 | 3519 | 380 | 100 | |
| LF 1 Pulsations- Reaktor 1040 °C | n.b. | n.b. | 16,25 | 41,66 | 3,02 | 19,1 | 985 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 309 | 776 | 1433 | 1973 | 3440 | 394 | 23 | |
| Kern 2 | n.b. | n.b. | 10,27 | 15,64 | 4,64 | | | | | | | 213 | 552 | 1073 | 1489 | 2616 | 392 | 100 | |
| Sollwerte | | | | | | | | | | | | <166 | <360 | <620 | <820 | <1350 | >330 | 23 | |
| K2006 [19] | | | | | | | | | | | | <115 | <270 | <500 | <650 | <1100 | >330 | 100 | |

Tabelle D-12, Teil 2: Ergebnisse Leistungsferrite gesintert bei 1260 °C aus unterschiedlichen Vorsinterwegen, Ringkerne R26, R30 und R16