



**Einfluss ausgewählter Schlackenkomponenten auf den  
Energieverbrauch beim Elektroschlacke Umschmelzen (ESU)**

Dissertation

eingereicht von



**Dipl.-Ing. Jörg Korp**

am

Lehrstuhl für Metallurgie

der

Montanuniversität Leoben

Leoben, im November 2007

# Einfluss ausgewählter Schlackenkomponenten auf den Energieverbrauch beim Elektroschlacke Umschmelzen (ESU)

## Kurzfassung

Schlacken für das ESU müssen neben metallurgischen Aufgaben zusätzlich auch elektrischen Anforderungen gerecht werden. Die elektrische Leitfähigkeit stellt dabei eines der produktivitätsbestimmenden Merkmale dar und ist bei Entwicklungen neuer ESU-Schlackenkonzepte von besonderem Interesse.

Mit einer eigens konstruierten Leitfähigkeitsmesseinrichtung wurde nach der 4-Elektroden-Messmethode die spezifische elektrische Leitfähigkeit von hoch  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken bestimmt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei in der  $\text{CaF}_2$ -reichen Ecke des  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -Systems. Ergänzend dazu wurde an ausgewählten Schlackenzusammensetzungen auch der Einfluss anderer basischer Oxide untersucht.

Dies ermöglichte eine Erweiterung der für rechnerische Abschätzungen formulierten Leitfähigkeitsberechnung nach Ogino, wobei die Gültigkeitsgrenzen der einzubindenden Komponenten definiert werden konnten. Für  $\text{MgO}$  war die Einbindung in gut abgesicherter Weise möglich, für die anderen, im Vergleich zu  $\text{MgO}$  weniger intensiv untersuchten Oxide, konnten erste Richtwerte geliefert werden. Die Übertragbarkeit dieser Untersuchungen auf den spezifischen Energieverbrauch wurde an Betriebsschmelzen mit einer Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage beim Umschmelzen eines Kunststoffformenstahles mit ausgewählten Schlackezusammensetzungen verifiziert.

Schlacken auf Basis  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  senken zwar den Energieverbrauch, haben aber energetisch betrachtet gegenüber gebräuchlichen Standardschlacken des Systems  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  keinen Vorteil.

*Schlagerwörter:* Elektroschlacke Umschmelzen (ESU), Tammannofen, elektrische Leitfähigkeit, 4-Elektroden-Messmethode, koaxiale Stromelektroden (Ringelektrode), stromlose Spannungselektroden, Schlacke,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -frei,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ , Leitfähigkeitsberechnung, Kunststoffformenstahl, Energieverbrauch

# Influence of selected slag components on the energy consumption of the electroslag remelting process (ESR)

## Abstract

The ESR process is characterized by its slag, which has to meet the criteria defined by its chemical and physical properties. One of the most important physical properties is the specific electrical conductivity which is of basic interest for the further development of new ESR slags.

The specific electrical conductivity of  $\text{CaF}_2$  based slags was measured by the four electrode-method using a specially constructed measurement cell. The main focus of this investigation was the  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -system. In addition the influence of basic oxides on selected slag compositions were investigated.

The measured conductivity was compared with results calculated from an extended empirical equation originally determined by Ogino. Boundary conditions were defined for the newly integrated components. Results show excellent reproducibility for the integration of  $\text{MgO}$  slags into the mathematical function. For the other less investigated oxides only first approximations were possible.

Experiments were also made on an industrial scale using a pressurized electroslag remelting furnace to validate the transferability of the laboratory results. This was achieved by remelting of a plastic mould steel with selected slag compositions.

$\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -slags in comparison with pure  $\text{CaF}_2$  slags result in a lower energy consumption but there were no additional advantages when compared to the standard slags of the  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -system.

*Key words:* electroslag remelting (ESR), Tammann furnace, electrical conductivity, 4-electrodes-measurement-method, coaxial current electrodes (ringelectrode), currentless voltage electrodes, slag,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -free,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ , conductivity calculation, plastic mould steel, energy consumption

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als Assistent am Lehrstuhl für Metallurgie der Montanuniversität Leoben.

Dem Vorstand des Lehrstuhles für Metallurgie, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Wilfried Krieger, gilt mein besonderer Dank für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit und die fachliche Unterstützung.

Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme der Begutachtung und die wertvollen Hinweise und Anregungen.

Zu großen Dank verpflichtet bin ich dem Vorstand des Institutes für Elektrotechnik, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.tech. Helmut Weiß und Herrn Dipl.-Ing. Andreas Schmid, Assistent am Institut für Elektrotechnik, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn FH-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold Schneider, der stets bereit war mir Hilfestellung und Beratung zu gewährleisten.

Für die kompetente Unterstützung bei der Projektierung und Inbetriebnahme der Messumgebung für die Leitfähigkeitsmesseinrichtung spreche ich meinen Dank Herrn Ing. Alois Lang und Herrn Wenzel Maier, Mitarbeiter am Institut für Elektrotechnik, aus.

Mein großer Dank geht an meinen damaligen Diplomanden Herrn Dipl.-Ing. Jochen Perko und an die studentische Hilfskraft Herrn Patrick Kienesberger, die mir durch ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche und der Erstellung der Arbeit eine große Hilfe waren.

In diesem Sinne möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhles für Metallurgie und des Institutes für Elektrotechnik, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

Für die gewissenhafte und sorgfältige Durchführung der Planungs- und Konstruktionsarbeiten bedanke ich mich besonders bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.tech. Harald Wölwitsch und Herrn Ing. Christian Haberl, Mitarbeiter der voestalpine Mechatronics GmbH (VATRON)

Nicht zuletzt gebührt mein herzlicher Dank meiner Familie, die durch stetige Anteilnahme und liebevolle Unterstützung meine Arbeit erst ermöglichte.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die gegenständliche Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Jörg Korp

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung .....	1
1.2 Inhalt der Arbeit .....	2
<b>2 Grundlegende Aspekte zur Bedeutung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken beim ESU.....</b>	<b>4</b>
2.1 Überblick zum Kenntnisstand beim ESU-Verfahren .....	4
2.1.1 Historische Entwicklung.....	4
2.1.2 Das ESU-Verfahren.....	7
2.1.2.1 Prinzip des ESU.....	7
2.1.2.2 Anlagenkonzepte für das ESU .....	8
2.1.3 Energieverbrauch .....	10
2.1.3.1 Einfluss der Spannung.....	11
2.1.3.2 Einfluss der Stromstärke.....	13
2.1.3.3 Einfluss des Füllgrads.....	14
2.1.3.4 Einfluss des Schlackewiderstands .....	16
2.1.3.5 Einfluss der Schlackenmenge bzw. Schlackebadhöhe.....	16
2.1.4 Wärmebilanz und Ausbildung der Sumpftiefe.....	18
2.1.5 Temperaturverteilung in der Schlacke .....	21
2.2 Schlacken für das ESU .....	24
2.2.1 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken .....	26
2.2.1.1 Phasendiagramm.....	26
2.2.1.2 Physikalische Eigenschaften .....	29
2.2.1.3 Chemische Eigenschaften .....	33
2.2.1.4 Standardschlacken des Systems $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ .....	38
2.2.2 Alternative Schlackensysteme auf $\text{CaF}_2$ -Basis.....	40
2.2.2.1 ESU-Schlacken mit $\text{SiO}_2$ .....	41
2.2.2.2 ESU-Schlacken mit MgO: $\text{CaF}_2\text{-MgO-}$ und $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-}$ Schlacken .....	41
2.2.2.3 ESU-Schlacken mit $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	44
2.2.2.4 ESU-Schlacken mit $\text{BaO}$ .....	46
2.3 Die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Schlacken und ihre Bestimmung.....	48
2.3.1 Struktur flüssiger Schlacken .....	48
2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit von Schlacken.....	50

---

2.3.3	Grenzflächeneffekte beim Kontakt Metall/Schlacke.....	55
2.3.3.1	Wirkung des Durchtrittswiderstands $R_D$ .....	56
2.3.3.2	Wirkung des Doppelschichtkondensators $C_D$ .....	56
2.3.3.3	Einfluss der Polarisierung auf die Zellenimpedanz .....	57
2.3.3.4	Maßnahmen zur Verringerung der Polarisierung .....	59
2.3.4	Überblick zum Stand der Leitfähigkeitsbestimmung von Schlacken.....	60
2.3.5	Kritische Betrachtung von Methoden erhöhter Genauigkeit .....	65
2.3.6	Bestimmung der Zellkennzahl (Zellkonstanten).....	68
2.3.6.1	Rechnerische Abschätzung bei koaxialer Elektrodenanordnung .....	70
2.3.6.2	Experimentelle Bestimmung .....	71
2.3.7	Einflüsse auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Schlacken .....	72
2.3.7.1	Einfluss der Temperatur.....	72
2.3.7.2	Einfluss der Frequenz.....	74
2.3.7.3	Einfluss der Ionenarten.....	75
2.3.8	Fehlerquellen der Leitfähigkeitsbestimmung .....	79
<b>3</b>	<b>Aufbau und Funktionsweise einer Laboranlage zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken .....</b>	<b>82</b>
3.1	Messzelle.....	82
3.1.1	Aufbau und Funktionsweise .....	82
3.1.2	Elektrodenmaterial.....	85
3.1.2.1	Bewährte Werkstoffe und Werkstoffauswahl .....	85
3.1.2.2	Spezifisches Verhalten von Molybdän unter Messbedingungen.....	86
3.1.3	Eintauchverhalten der Messzelle und Festlegung der Eintauchtiefe .....	88
3.1.3.1	Verdrängung der Schlacke durch Eintauchen der Messzelle.....	88
3.1.3.2	Grenzen der Eintauchtiefe .....	90
3.1.4	Frequenzverhalten der Messzelle und Auswahl der Messfrequenz.....	91
3.2	Heizaggregat .....	93
3.2.1	Gasversorgung des Heizaggregates .....	93
3.2.2	Temperaturprofil des Ofens.....	94
<b>4</b>	<b>Durchgeführte Untersuchungen .....</b>	<b>97</b>
4.1	Laborversuche .....	97
4.1.1	Durchführung der Laborversuche .....	97
4.1.2	Schlacken für die Laborversuche .....	102
4.1.3	Auswertung der Laborversuche.....	104
4.2	Betriebsversuche an einer Druck-ESU-Anlage.....	106
4.2.1	Aufbau der Druck-ESU-Anlage.....	108

---

4.2.2 Durchführung der DESU-Betriebsversuche .....	110
4.2.3 Verwendete Stoffe (Umschmelzblöcke).....	112
4.2.3.1 Böhler M333 ISOPLAST .....	112
4.2.3.2 Schlacken für die Betriebsversuche.....	112
4.2.4 Auswertung der DESU-Betriebsversuche.....	115
4.2.4.1 Energieverbrauchskurven und spezifischer Energieverbrauch .....	115
4.2.4.2 Schlackenanalysen.....	116
<b>5 Ergebnisse .....</b>	<b>117</b>
5.1 Ergebnisse der Labormessungen .....	117
5.1.1 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung .....	117
5.1.1.1 Binärschlacken .....	118
5.1.1.2 Mehrkomponentenschlacken .....	122
5.1.2 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.....	126
5.1.3 Einbindung der eigenen Messergebnisse in die Leitfähigkeitsberechnung nach Ogino .....	127
5.2 Ergebnisse der DESU-Betriebsversuche .....	130
5.2.1 Anwendbarkeit der erprobten Schlackenkonzepte .....	130
5.2.2 Spezifischer Energieverbrauch.....	133
5.3 Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf Betriebsverhältnisse .....	135
<b>6 Diskussion .....</b>	<b>137</b>
6.1 Mechanismen zur Beeinflussung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken .....	138
6.2 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ und $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken und ihre Einflussfaktoren.....	140
6.3 Einfluss der Temperatur auf die in dieser Arbeit ermittelte spezifische elektrische Leitfähigkeit.....	163
6.4 Optionen zur Verbesserung der Leitfähigkeitsbestimmung an Schlacken .....	164
6.5 Diskussion zur Übertragbarkeit der Laborversuche auf die Betriebsverhältnisse beim Elektroschlacke Umschmelzen .....	165
<b>7 Zusammenfassung.....</b>	<b>169</b>
<b>8 Praktische Verwertbarkeit und Ausblick.....</b>	<b>171</b>



<b>Formelzeichen .....</b>	<b>173</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>176</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>183</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>185</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Der elektrische Widerstand einer Schlacke bzw. dessen Kehrwert, die elektrische Leitfähigkeit, ist einer der Parameter, die beim Elektroschlacke Umschmelzen - kurz ESU - den Energieverbrauch bestimmen.

Eine hohe elektrische Leitfähigkeit erfordert hohe Stromstärken, und trägt auf diese Weise zu einem erhöhten Energieverbrauch bei. Aus anlagentechnischer Sicht haben hohe Stromstärken zudem den Nachteil, dass sie den elektrischen Wirkungsgrad herabsetzen, wodurch der Energieverbrauch zusätzlich ansteigt. Aus metallurgischer Sicht wirken sich hohe Stromstärken negativ auf die Sumpfgeometrie und die damit bei der Erstarrung erzielte Blockstruktur aus, was vor allem bei der Erzeugung großer Blockabmessung problematisch ist. Die eben genannten Auswirkungen des Schlackenwiderstandes sind in **Tab. 1-1** schematisch zusammengefasst.

**Tab. 1-1:** Schematische Zusammenhänge zwischen der elektrischen Leitfähigkeit von ESU-Schlacken, der Blockstruktur und dem Energieverbrauch beim ESU

	Stromstärke	Blockstruktur	Große Blöcke	Energieverbrauch
<b>Elektr. Leitfähigkeit ↓</b> (Elektr. Widerstand ↑)	↓	+	machbar	↓
<b>Elektr. Leitfähigkeit ↑</b> (Elektr. Widerstand ↓)	↑	-	problematisch	↑

Aus diesen Zusammenhängen geht hervor, dass die elektrische Leitfähigkeit von ESU-Schlacken nicht nur den Energieverbrauch beeinflusst, sondern auch die erzeugbaren Blockgrößen limitiert. Die elektrische Leitfähigkeit stellt daher eine produktivitätsbestimmende Kenngröße des ESU-Prozesses dar. Aufgrund strenger Forderungen an die Werkstoffeigenschaften, wie der Stahlreinheit, können stark leitfähigkeitssenkende Schlackenkomponenten (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oftmals nicht in der erforderlichen Menge zugegeben werden. Das geht sogar soweit, dass überhaupt mit alternativen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien ESU-Schlacken umgeschmolzen wird [1, 2]. Aus der Anwendung derartiger Schlacken resultieren höhere Stromstärken wodurch eine Zunahme des Energieverbrauchs gegeben ist.

Um diesem Umstand entgegen zu wirken, wird versucht mit einer gezielten Zugabe leitfähigkeitsreduzierender Additive den Schlackewiderstand zu erhöhen. Unter

Vorraussetzung einer unveränderten Stahlreinheit, sollte dadurch die Erzeugung größerer Blöcke ermöglicht und gleichzeitig der Anstieg im Energieverbrauch teilweise kompensiert werden.

## **1.2 Inhalt der Arbeit**

Der ESU-Prozess ist durch seine Prozessschlacke charakterisiert. Diese muss neben den üblichen metallurgisch-verfahrenstechnischen Aufgaben zusätzlich noch elektrischen Anforderungen gerecht werden. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit stellt dabei eines der produktivitätsbestimmenden Merkmale dar und ist bei der Entwicklung neuer ESU-Schlackenkonzepte von besonderem Interesse.

Die gegenständliche Arbeit hat die experimentelle Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit  $\text{CaF}_2$ -haltiger Schlacken sowie eine Analyse der Auswirkung unterschiedlicher Schlackenkomponenten auf den Energieverbrauch beim ESU zum Inhalt.

Im vorangestellten theoretischen Teil werden der Kenntnisstand zum ESU, Schlacken für das ESU, deren elektrische Leitfähigkeit sowie Strom-Spannungsmessmethoden zur Leitfähigkeitsbestimmung schwerpunktmäßig behandelt. Einflüsse auf den Energieverbrauch beim Umschmelzen sowie die Anwendung standardisierter und alternativer ESU-Schlacken sind dabei explizit herausgearbeitet. Weiters wird anhand einer detaillierten Betrachtung bislang angewandter Leitfähigkeitsmesszellen eine Klassifizierung in Zelltypen mit geringerer bzw. erhöhter Genauigkeit vorgenommen. An diese knüpft eine kritische Bewertung der Zellenkonzepte mit erhöhter Genauigkeit an. Demnach ist in Hinblick auf Präzision und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse eine 4-Elektrodenzelle mit koaxial angeordneten Stromelektroden die am besten geeignete Messmethode.

Der experimentelle Kern der Arbeit ist im praktischen Teil wiedergegeben. Davon sind die Konzeption und Entwicklung einer Leitfähigkeitsmesseinrichtung mit koaxialen Stromelektroden und stromlos geführten Spannungselektroden unter Verwendung eines bestehenden Tammannofens ein wesentlicher Bestandteil. Der Einsatz einer abgerundeten Mittenelektrode repräsentiert eine innovative Verbesserung gegenüber

ähnlichen Messzellentypen, da infolge eines homogeneren Stromfeldes die Präzision zusätzlich gesteigert wird.

Im Labor erfolgte mit dieser Leitfähigkeitsmesseinrichtung eine systematische Untersuchung des Einflusses von oxidischen Schlackenadditiven in den Binärsystemen  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-BaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-SrO}$ . Bei den Mehrkomponentensystemen  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  wurde der Auswirkung einer Substitution von CaO durch MgO im Detail nachgegangen. Die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ausgewählter Zusammensetzungen mit den speziellen Additiven  $\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO und SrO des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien Schlackenkonzeptes  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Additiv}$  bildete den Abschluss der Laborversuche.

Zur Verifizierung der Laborergebnisse liefen großtechnische Versuche an Betriebsschmelzen in einer Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage bei der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG. Umgeschmolzen wurde der Kunststoffformenstahl Böhler M333 ISOPLAST

Entsprechend den Labormessungen an den Binärsystemen senkt die Zugabe der untersuchten Oxide die spezifische elektrische Leitfähigkeit - zumindest innerhalb bestimmter Zugabebereiche.

In Mehrkomponentensystemen addiert sich die Wirkung der Einzelkomponenten.

Die bislang unberücksichtigten Oxide MgO,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO und SrO konnten in der zur rechnerischen Abschätzung empirisch formulierten Leitfähigkeitsberechnung eingebunden werden. Für MgO war die Erweiterung in gut abgesicherter Weise möglich. Für die anderen, im Vergleich zu MgO weniger intensiv untersuchten basischen Oxide, konnten erste Richtwerte geliefert werden.

Die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf den spezifischen Energieverbrauch in der industriellen Praxis war überprüft worden und als gewährleistet nachgewiesen. Folglich führen Zugaben basischer Oxide zu reinem  $\text{CaF}_2$  zu einer Energieverbrauchssenkung. Für alternative  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freie ESU-Schlacken auf Basis  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$  bedeutet dies, dass im Vergleich zu reinem  $\text{CaF}_2$  der Energieverbrauch zwar gesenkt werden kann, jedoch energetisch gesehen gegenüber gebräuchlichen Standardschlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  keine Verbesserung möglich ist.

## 2 Grundlegende Aspekte zur Bedeutung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken beim ESU

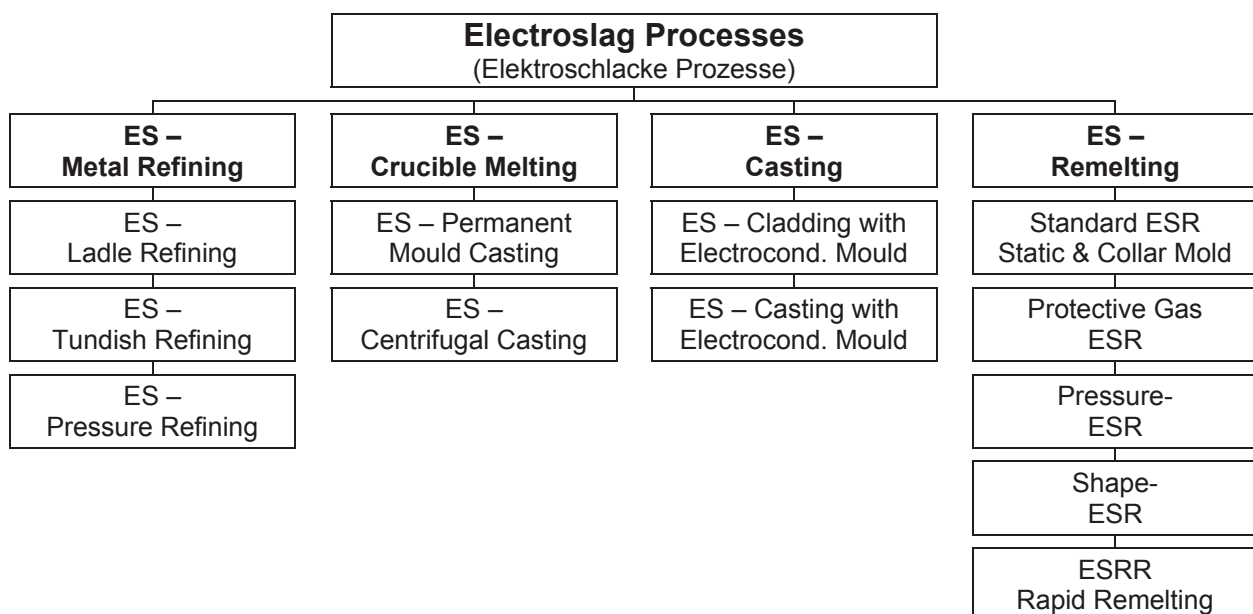
### 2.1 Überblick zum Kenntnisstand beim ESU-Verfahren

Das ESU ist heutzutage der bedeutendste Umschmelzprozess. Sein Erfolg beruht auf der vielfältigen Anwendbarkeit bei der Erzeugung von Stählen mit besonderen Anforderungen an Reinheit und Erstarrungsstruktur. Mittlerweile werden weltweit pro Jahr über 1 Mio. Tonnen ESU-Stahl erzeugt.

#### 2.1.1 Historische Entwicklung

Die Elektroschlacke Technologie hat viele verschiedene Anwendungen, die beginnend vom Raffinieren über Schmelzen und Gießen bis hin zum Umschmelzen reichen. Je nach Aufgabenstellung und Zielsetzung wurden im Laufe der Zeit für diese Einsatzgebiete unterschiedliche Verfahrensvarianten entwickelt, welche in **Tab. 2-1** zusammengefasst wurden. Ihre Bezeichnung kommt vorwiegend aus dem Englischen, weshalb entsprechend des Terminus technicus die englischen Begriffe an dieser Stelle verwendet wurden.

**Tab. 2-1:** Prozesse mit Elektroschlacke-Technologie [3]



Die folgenden Ausführungen widmen sich nur dem Anwendungsgebiet des ESU, dessen Grundprinzip bereits seit den 30er Jahren bekannt ist - Patente lauten auf Armstrong (1930) und Hopkins (1939 - 1943). Trotzdem erreichte das ESU den industriellen Durchbruch erst einige Zeit später.

Nach erfolgreichen Vorversuchen Anfang der 50er Jahre, waren es Mitarbeiter des Paton Instituts in Kiev, die in den Jahren 1956 - 1957 eine ESU-Pilotanlage für Blöcke bis 500kg in Betrieb hatten. 1958 wurde dann bei Dnjeprspeszstal in Zaporozhye die erste Produktionsanlage mit einer Standkokille installiert [4]. Diese Anlage vom Typ R-909 war auf eine Blockgröße mit maximal 0,4t ausgelegt [4-6]. Wenige Monate später, im Jahr 1959, wurde in den USA bei Firth Stirling in McKeesport die erste Anlage mit Elektrodenwechsel betrieben [3].

Andere Länder wie England, Deutschland und Österreich waren ebenfalls an der raschen Entwicklung dieses Prozesses maßgebend beteiligt. So wurde 1963 bei Böhler in Kapfenberg eine Pilotanlage für Blöcke bis Ø300mm und ein Blockgewicht bis ca. 500kg betrieben, um technologischen und metallurgischen Fragestellung nach zu gehen. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse folgte 1967 die erste Produktionsanlage für Blöcke bis Ø800mm. Ein Jahr später wurde die Anlage für das Umschmelzen noch größerer Blöcke mit Durchmessern bis Ø1000mm erweitert [7].

1971 kündigte sich in Kapfenberg mit der ersten Versuchsanlage für das Druck-ESU (DESU) stickstofflegierter Stähle der nächste Entwicklungstrend an. Weil aber zum damaligen Zeitpunkt kein Stahlanwendungsgebiet in Sicht war, wurde diese Entwicklung am Standort Kapfenberg nicht weiter betrieben [8]. Bei VSG (vormals Krupp Schmiedetechnik) errichtete der Anlagenbauer INTECO schließlich 1980 die erste 42bar DESU-Anlage für Blöcke mit maximal 14,5t und Ø1000mm [7-14]. Ein weiteres Kennzeichen für die 80er Jahre war der damals weltweit größte ESU-Block mit 160t (Ø2300mm), der 1980 bei der damaligen Röchling-Burbach GmbH in Völklingen erzeugt wurde [15].

In den folgenden Jahren - Anfang 90er Jahre – fokussierten sich die Interessen der Anlagenbetreiber auf ESU-Anlagen im Schutzgasbetrieb. Bereits Ende der 60er [16] und in den 70er Jahren [17] wurden Experimente mit kontrolliert veränderter Luftatmosphäre sowie Schutzgas durchgeführt. In Bezug auf die Wasserstoffproblematik waren die Vorzüge des Umschmelzens unter Schutzgas bald erkannt. Jedoch erst mit der verbesserten Entschwefelungstechnik bei der Elektrodenherstellung wurde das Umschmelzen in Schutzgasanlagen großtechnisch

angewandt. Eine klare Trennlinie hinsichtlich des ESU-Schutzgasschmelzens ist daher schwierig zu ziehen. Heutzutage werden vorwiegend Schutzgas-ESU-Anlagen gebaut. So verkaufte der Anlagenbauer ALD seit 1998 nur noch geschlossene Anlagen, die unter Schutzgas arbeiten. Optional sind diese Anlagen entsprechend dem Standard-ESU-Prozess auch unter Luft einsetzbar [18].

Mitte der 90er Jahre wurde das ESU mit der Entwicklung des ESRR-Prozesses (Electroslag Rapid Remelting) auch für kleine Blockabmessungen mit 100 - 250mm wirtschaftlich betreibbar [19]. Die erste Industrieanlage, welche für die ESRR Anwendung adaptierbar ist, installierte 1997 die INTECO GmbH bei Acciaierie Valbruna S.p.a. in Italien [20]. Die Aufnahme des ESRR-Betriebs erfolgte jedoch erst einige Zeit später im Jahr 2001 nach entsprechender Umrüstung der Anlage vom Standard- auf das ESRR-Konzept [21].

Neueste Entwicklungen widmen sich Anlagenkonzepten mit stromführender Kokille, die als Current Conductive Mold (CCM) bezeichnet wird. Versuche im Labor und an Pilotanlagen zeigen viel versprechende Ergebnisse einer besser kontrollierbaren Erstarrung beim Umschmelzen großer Blockabmessungen mit flacher Metallsumpfgometrie [22, 23]. Derzeit steht aber noch keine Produktionsanlage mit CCM Kokille in Betrieb [24].

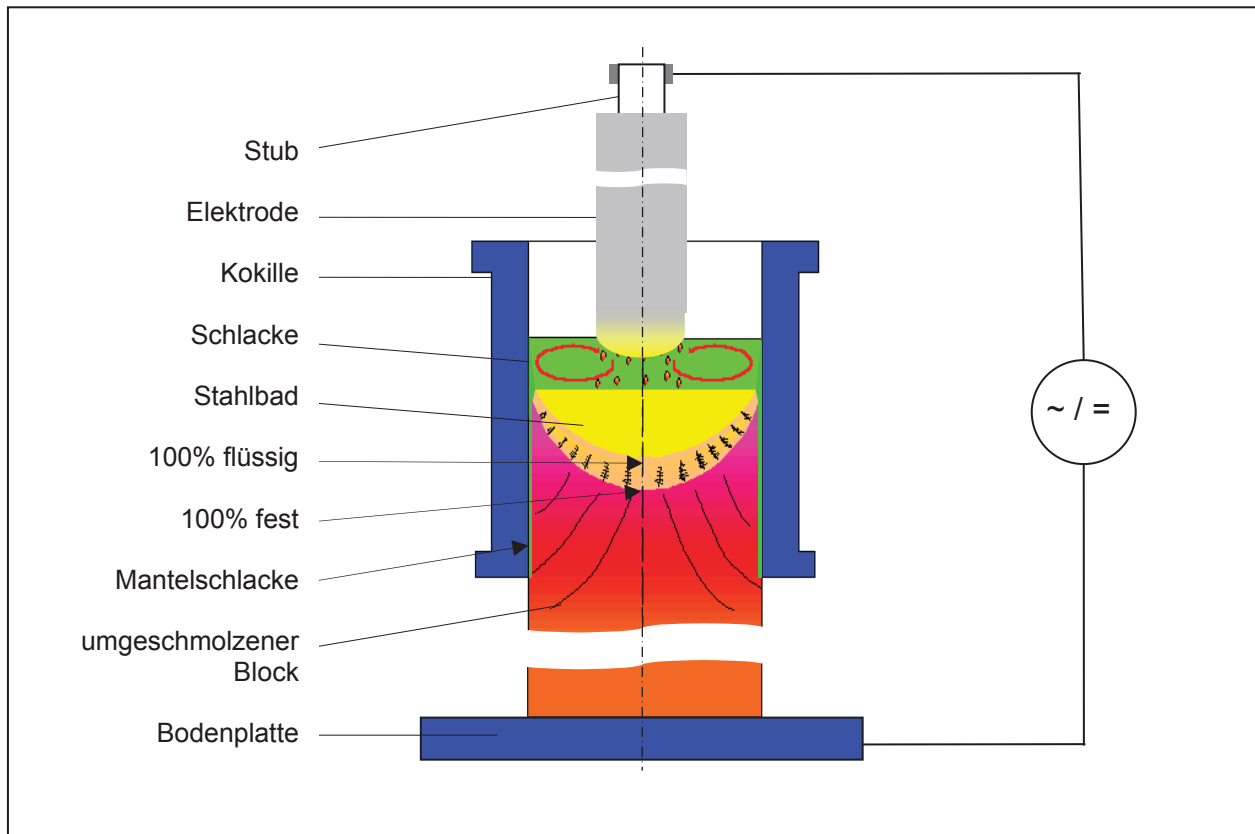
Der stetig wachsende Bedarf an ESU-Gütern bringt permanente Kapazitätserweiterungen mit sich. Von 2006 bis dato wurden von den europäischen Anlagenkonstruktoren ALD und INTECO in den Ländern Österreich (Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Sonderstahlwerk Breitenfeld GmbH), Deutschland (ThyssenKrupp VDM GmbH), Frankreich (Ugitech), USA (ATI Allgheny Ludlum) und Japan (Daido Steel) 9 Anlagen errichtet bzw. sind noch im Auftrag [18, 25].

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, erlangte in den 60er Jahren das ESU die weltweite Industriereife. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Verfahren bevorzugt zum Zweck der Entschwefelung betrieben. Das spielt heutzutage dank der verbesserten Sekundärmetallurgie eine untergeordnete Rolle. Heute konzentriert sich das Einsatzgebiet auf die Erzeugung hochreiner Güten mit geringen chemischen Streubreiten, spezieller Blockstruktur sowie besten mechanischen Eigenschaften. Dies bedarf eines grundlegenden Prozessverständnisses zudem die Monographien [26-29] eine nützliche Hilfestellung liefern.

## 2.1.2 Das ESU-Verfahren

### 2.1.2.1 Prinzip des ESU

Beim ESU (siehe **Abb. 2-1**) werden selbstverzehende Elektroden in ein metallurgisch wirksames Schlackebad, das sich über dem Boden einer wassergekühlten Kokille befindet, eingetaucht (z.B. 5 - 6mm bei der Erzeugung von großen Blöcken mit  $\varnothing 800\text{mm}$  [30]).



**Abb. 2-1:** Prinzipbild des ESU-Prozesses in Anlehnung an [31]

Die für das Umschmelzen benötigte Wärme entsteht durch elektrischen Strom (Wechselstrom oder Gleichstrom), der durch die Schlacken zwischen der Elektrode und dem sich bildenden Block fließt. Ein Großteil der Industrieanlagen wird mit Wechselstrom bei Frequenzen von 50 oder 60Hz betrieben. Industriell genutzte Gleichstromanlagen sind hingegen so gut wie keine in Betrieb [32]. Die stromdurchflossene Umschmelzschlacke wirkt als Widerstand, wobei elektrische Energie in Wärme umgewandelt wird. Infolge dessen überhitzt die Schlacke und Metalltropfen mit einer Masse von 2 - 12g [33-37] schmelzen von der in die Schlacke eintauchenden Elektrode ab. Die Größe der Tropfen ist von Legierung, Spannung,



Strom und Schlackenzusammensetzung abhängig. Die starke Überhitzung der Schlacke von ca. 200 - 300°C [28] und der des Metalls mit ca. 100 - 150°C [38] über der Liquidustemperatur des Metalls wirkt sich auf den Ablauf der Metall/Schlackenreaktionen günstig aus. Durch das Abschmelzen in Tropfenform wird die Phasengrenze Metall/Schlacke stark erhöht, was sich zusätzlich auf schnelle Reaktionsabläufe positiv auswirkt. Die Phasengrenzfläche wird nach [39] mit bis zu  $300\text{m}^2\text{t}^{-1}$  angegeben, was von den Autoren späterer Arbeiten [35, 40-43] übernommen wurde. In anderen Arbeiten [33, 34, 44] sind aber auch kleinere Werte für die Phasengrenzfläche mit  $45 - 80\text{m}^2\text{t}^{-1}$  zu finden. Die Tröpfchen fallen durch die Schlacke (abhängig vom Tropfenradius, der Dichtedifferenz von Metall und Schlacke sowie der Schlackenmenge und ihrer Viskosität beträgt die Kontaktzeit etwa 0,1 - 0,2s [34, 45, 46]), und werden im noch flüssigen bereits raffinierten Metallbad (Sumpf) aufgefangen. Aufgrund der hohen Wärmeabfuhr durch die wassergekühlte Kokille erfolgt die Erstarrung. Der Block erstarrt von unten nach oben, wobei das Blockwachstum dicht und gerichtet sowie homogen in der Verteilung der Begleitelemente erfolgt. Das Schlackebad wandert in dem Maße aufwärts, in dem der Umschmelzblock wächst. Dabei entsteht zwischen dem Block und der Kokillenwand eine dünne Schicht aus erstarrter Schlacke - die Mantelschlacke. Sie schützt die Kokille, verhindert eine radiale Wärmeabfuhr und ist für die Qualität der Blockoberfläche verantwortlich [47, 48]. Die Dicke der Mantelschlacke kann abhängig von den Betriebsbedingungen von kleiner 1mm bis größer 10mm (z.B. 8 - 12mm bei großen Blöcke in Anlagen mit beweglicher Kokille [49]) reichen.

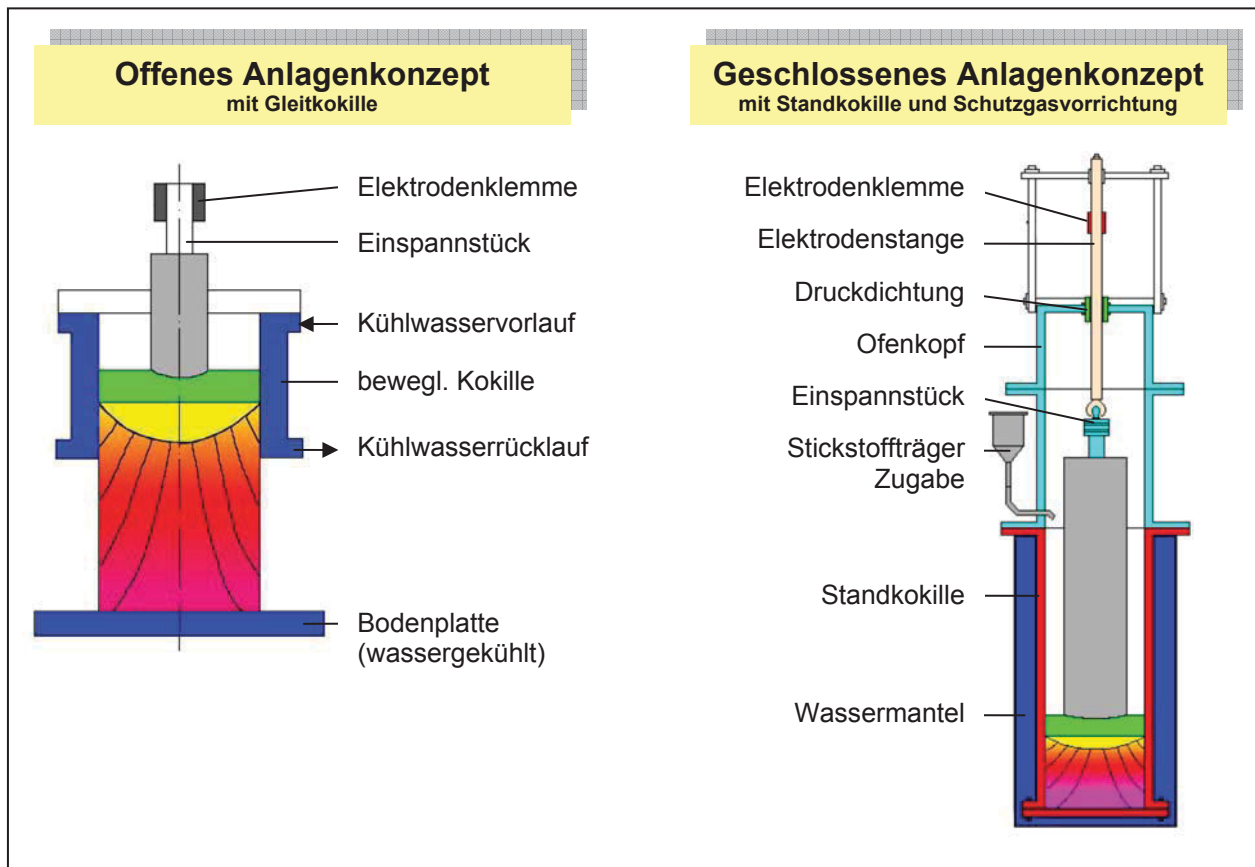
Zur Gewährleistung einer gerichteten Erstarrung und dem Ablauf der gewünschten Raffinationsvorgänge wird von Fleischer in [50] auf eine allgemein formulierte Richtregel für die Anlagenfahrweise hingewiesen. Diese Richtregel besagt, dass im Betrieb die Sumpftiefe den Blockradius nicht überschreiten soll.

### 2.1.2.2 Anlagenkonzepte für das ESU

Bei der Anlagentechnik sind hinsichtlich des Kokillentyps zwei unterschiedlich Konstruktionsarten für die Erzeugung von Umschmelzblöcken in Verwendung (siehe **Abb. 2-2**). Dies sind Anlagen mit beweglicher Kokille und der Option auch während des Umschmelzens die Elektrode wechseln zu können, und Anlagen mit feststehender Kokille, in welchen bislang nur eine Elektrode umgeschmolzen werden konnte. Allerdings berichten Scheriau und Holzgruber in [51] von einer 2004 bei Kind & Co in

Deutschland installierten Industrieanlage, deren Anlagenkonzept auch beim Betrieb mit feststehender Kokille einen Elektrodenwechsel ermöglicht.

Die Bauart mit beweglicher Kokille verwendet eine kurze Kokille, die nur das Schlackebad und den obersten Teil des erstarrten ESU-Blockes umschließt. Entsprechend der Blockaufbaugeschwindigkeit kann entweder die Kokille gehoben oder der Block abgesenkt werden. Ersteres wird als Standbetrieb, Zweiteres als Abzugsbetrieb bezeichnet [52]. Wie erwähnt, gestattet diese Anordnung einen Elektrodenwechsel während des Prozesses, wodurch schwere Blöcke aus mehreren Elektroden aufgebaut werden können. Das Blockgewicht kann dabei bis zu 200t [53] betragen.



**Abb. 2-2:** Anlagenkonzepte für das ESU in Anlehnung an [31]

Die Anlagenbauart mit feststehender Kokille bietet Vorteile wie geringere Investitionskosten oder die Sicherheit gegen Ausbrüche. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, eine gas- und druckdichte Haube aufsetzen zu können, was zu einer Aufweitung der betrieblichen Anwendungsmöglichkeiten führt. Der Prozess kann somit

unter Vakuum (erprobt nur bei Anlagen im Kleinmaßstab [54]), unter Überdruck bis 42bar [13] wie bei der Herstellung stickstofflegierter Stähle [8] oder unter Schutzgas (heutiger Stand der Technik) geführt werden. Mittlerweile verfügen aber auch moderne Anlagentypen mit kurzer Kokille über die Möglichkeit, unter Schutzgas arbeiten zu können [51].

### 2.1.3 Energieverbrauch

Das ESU ist ein energieintensives Stahlerzeugungsverfahren mit einem spezifischen Energieverbrauch in einer Größenordnung von etwa  $1500\text{kWh t}^{-1}$  [55]. Da der Energiebedarf von der Art der Energiezufuhr, wie **Tab. 2-2** zeigt, aber auch von der Anlagenfahrweise (Schlackenzusammensetzung, Schlackenmenge, Geometrie von Elektrode und Block, etc.) abhängt, sind exaktere Angaben nur schwer möglich.

**Tab. 2-2:** Einfluss der Energiezufuhr auf Schmelzrate und Energieverbrauch beim ESU [56]

Elektrodendurchmesser:	230mm	Leistungszufuhr:	220 - 230kW
Blockdurchmesser:	300mm	Schlacke:	$\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$
Stahlgüte:	Schnellarbeitsstahl	Schlackebadhöhe:	100mm

	Art der Energiezufuhr		
	AC	DC mit Elektrode als Kathode	DC mit Elektrode als Anode
<b>Schmelzrate [<math>\text{kg h}^{-1}</math>]</b>	219	267	177
<b>Spez. Energieverbrauch [<math>\text{kWh t}^{-1}</math>]</b>	1070	860	1290

Stattdessen ist häufig ein Größenordnungsbereich angegeben. Aber auch hier sind die Grenzen wegen der Vielfalt an Einflüssen unterschiedlich definiert. Hoyle beschreibt in [28] den spezifischen Energieverbrauch für Stahl zwischen  $1000$  und  $1500\text{kWh t}^{-1}$ . Hingegen grenzt Mitchell [57] diese am Beispiel eines niedrig legierten Stahles in einer Gleichstromanlage mit  $880 - 1600\text{kWh t}^{-1}$  ein, und in [58] wird die verbrauchte Energie für 1t Umschmelzmaterial etwas höher mit ca.  $1300 - 2000\text{kWh}$  abgeschätzt. Dieser Sachverhalt verdeutlicht die Notwendigkeit, die Einflussfaktoren und deren Auswirkung zu kennen.

Vor allem in den 60er und 70er Jahren wurden diese Zusammenhänge detailliert untersucht – zu einer Zeit, als der ESU-Prozess begann industriell genutzt zu werden. Zu nennen sind hier die Arbeiten von Holzgruber [16, 59, 60], Kammel und Winterhager

[35] sowie Machner [61], in denen die Grundlagen zur Beeinflussung des spezifischen Energieverbrauchs erarbeitet wurden.

Daraus ist hervorzuheben, dass der spezifische Energieverbrauch vor allem von der Schmelzrate bestimmt wird. Maßnahmen, welche die Schmelzrate steigern, bewirken in der Regel ein Absenken des spezifischen Energieverbrauches. Als Einflussgrößen sind der Füllgrad (Durchmesser Verhältnis Elektrode/Block), der Schlackewiderstand, die Schlackebadhöhe und die zugeführte elektrische Energie  $E = \int u \cdot i \cdot dt$  zu nennen.

Zwar steigt mit höherem Leistungseintrag die Schmelzrate, dem steht aber auch ein dadurch erhöhter Energieverbrauch gegenüber, sodass dieser Einfluss nur bedingt zu einer Absenkung des spezifischen elektrischen Energieverbrauches beitragen kann. In **Tab. 2-3** ist die Auswirkung der genannten Parameter qualitativ dargestellt, wobei die zugeführte elektrische Energie auf die Faktoren Strom und Spannung aufgeteilt ist.

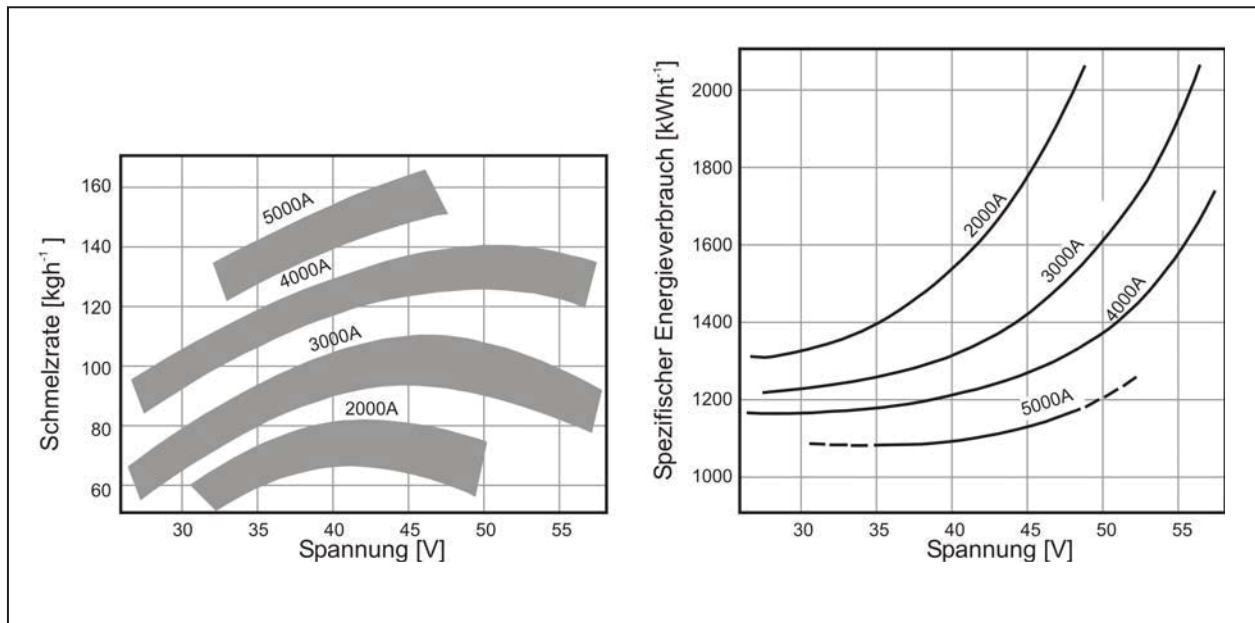
**Tab. 2-3:** Einflüsse auf die Schmelzrate und den spezifischen elektrischen Energieverbrauch

	Schmelzrate	Spez. Energieverbrauch	Ref.
Füllgrad ↑	↑ bzw. ↓	↑ bzw. ↓	[59]
	↑	↓	[61]
Schlackewiderstand ↑	↑	↓	[58, 59, 61]
Schlackebadhöhe ↑	↓	↓	[37, 56, 59]
Spannung ↑	↑ bzw. ↓	↑	[59]
Strom ↑	↑	↓	

### 2.1.3.1 Einfluss der Spannung

Ein Anstieg der Spannung führt anfangs zu einer Erhöhung jedoch bei weiterer Spannungssteigerung zu einem Abfall der Schmelzrate [16, 60]. Der spezifische Energieverbrauch steigt zu Beginn nur wenig und ab dem Abfallen der Schmelzrate verstärkt an (siehe **Abb. 2-3**).

Eine plausible Begründung für die Auswirkung einer Spannungserhöhung ist bei Betrachtung des Wärmehaushalts zu finden. Einerseits steigt durch den erhöhten Energieeintrag die Schlackentemperatur im Raum zwischen Elektrode und Block - die Schmelzrate steigt. Wird die zugeführte Leistung auf den Abstand zwischen Elektrode und Block bezogen, ergibt sich die spezifische Leistung mit der Einheit  $\text{kVAmm}^{-1}$ .



**Abb. 2-3:** Einfluss der Spannung auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [16, 60]

Gemäß dem Ohm'schen Gesetz nach **Glg. 2-1** [59] nimmt mit steigender Spannung der Elektrodenabstand  $L$  zu, wodurch die spezifische Leistung abnimmt. Gleichzeitig vergrößert sich aber die Kontaktfläche von Schlacke und Kokille und mehr Wärme wird über das Kokillenkühlwasser abgeführt. Aus den konkurrierenden Effekten ergibt sich bei der Schmelzrate ein Maximum mit anschließender Abnahme und beim spezifischen Energieverbrauch eine progressive Zunahme.

$$L = \frac{R \cdot F}{\rho} = \frac{U \cdot F}{I \cdot \rho} \quad 2-1$$

$L$  Abstand der Elektrode zum Block [m]

$F$  Fläche des Ladungstransports [m<sup>2</sup>]

$U$  Spannung [V]

$R$  Widerstand im Schlackebad [ $\Omega$ ]

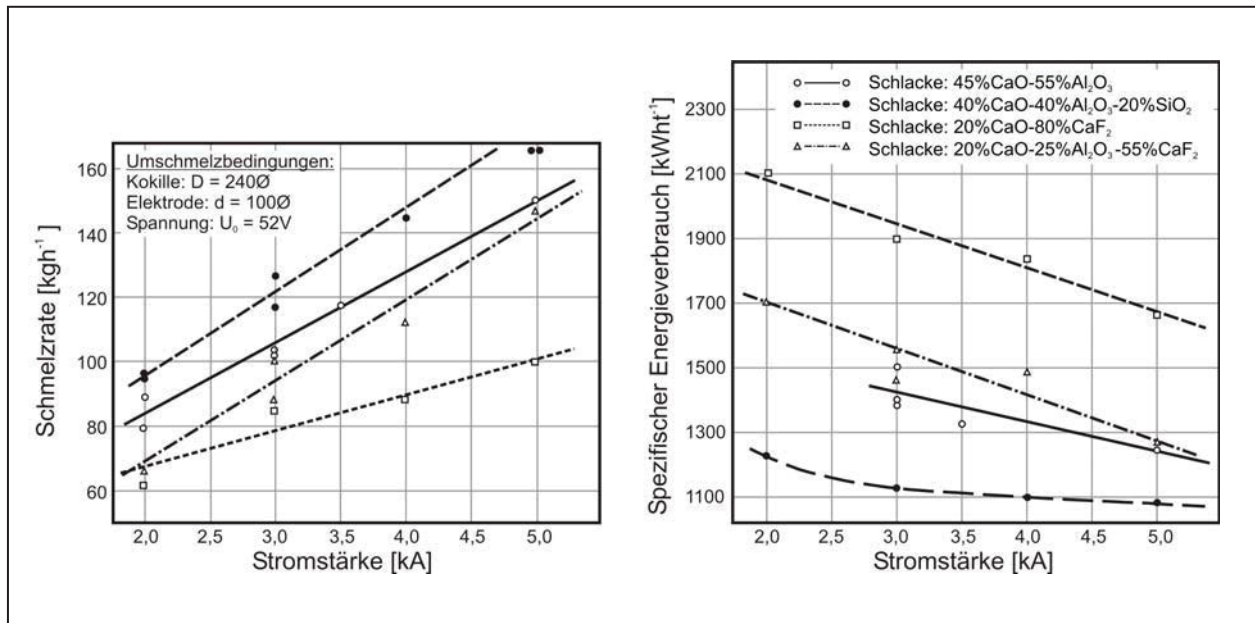
$\rho$  spez. Widerstand der Schlacke [ $\Omega^{-1}m^{-1}$ ]

$I$  Stromstärke [A]

In der Praxis sollte der Elektrodenabstand 20mm nicht unterschreiten, da dann die abschmelzenden Tropfen den Widerstand im Schlackebad überbrücken und kurzzeitige Kurzschlüsse hervorrufen. Die Spannung sollte daher nicht so weit abgesenkt werden, dass sich Elektrodenabstände von unter 20mm ergeben. Allerdings sollte die Spannung auch nicht zu groß sein, da der dadurch erhöhte Elektrodenabstand eine deutliche Energieverbrauchssteigerung zur Folge hat. Gewöhnlich werden industriell genutzte ESU-Anlagen bei Spannungen von 30 - 60V betrieben.

### 2.1.3.2 Einfluss der Stromstärke

Ein Anstieg in der Stromstärke führt bei ansonst konstanten Bedingungen zu einer Erhöhung der Schmelzrate, begleitet von einer Abnahme des spezifischen Energieverbrauches (siehe **Abb. 2-4**).



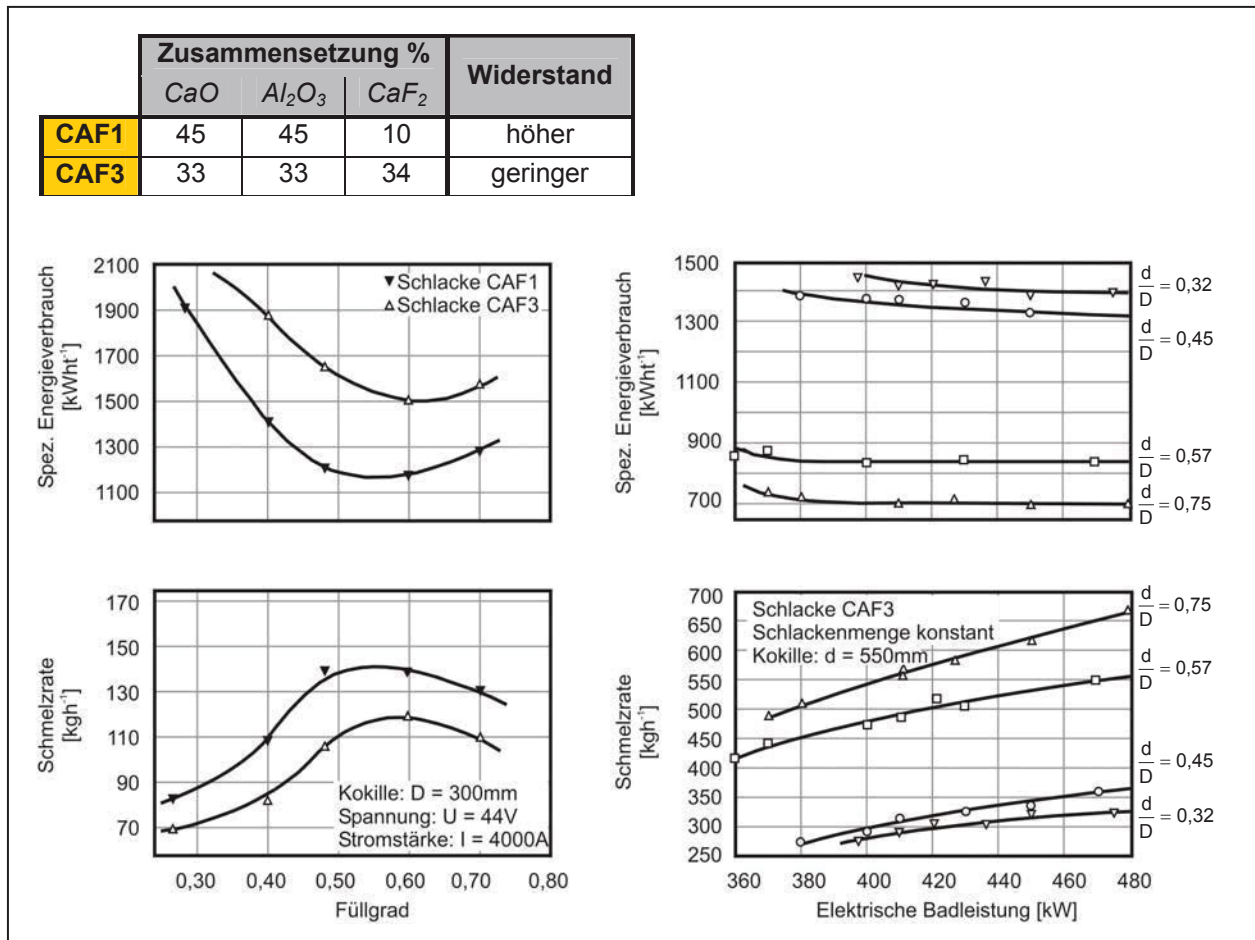
**Abb. 2-4:** Einfluss der Stromstärke auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [59]

Bei gegebener Spannung wird die zugeführte elektrische Leistung durch den Stromfluss bestimmt. Nach **Fig. 2-1** [59] führen steigende Stromstärken unter sonst konstanten Verhältnissen zu einer Verringerung des Elektrodenabstandes. Das bewirkt eine erhöhte spezifische Leistung, wodurch die Temperatur im Raum zwischen Elektrode und Block steigt. Durch den verringerten Elektrodenabstand nimmt gleichzeitig der prozentuelle Anteil der über die Kokillenwand und das Kokillenkühlwasser abgeführte Wärmemenge ab. Aus der lokal höheren Schlackentemperatur und der verringerten Wärmeabfuhr über die Kokille resultiert eine nennenswerte Steigerung der Schmelzrate. Eine Verdoppelung der Stromstärke erhöht die Schmelzrate um etwa 50% [35, 59]. Trotz des vermehrten Energieeintrages sinkt bei höheren Stromstärken der spezifische Energieverbrauch deutlich ab. Dieser Effekt wird von Holzgruber [59] mit dem verringerten Anteil, der über das Kokillenkühlwasser abgeführten Wärme, begründet. Bei Industrieanlagen mit 40 - 50V kann die Stromstärke von 5 - 80kA variieren [30].



### 2.1.3.3 Einfluss des Füllgrads

Unter sonst konstanten Verhältnissen führt ein steigender Elektrodenquerschnitt und damit steigender Füllgrad ( $d_{\text{Elektrode}}/D_{\text{Block}}$ ) zum Ansteigen der Schmelzrate. Im Gegenzug sinkt der spezifische Energieverbrauch (siehe **Abb. 2-5**).



**Abb. 2-5:** Einfluss des Füllgrads auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch (*linkes Teilbild:* [62, 63], *rechtes Teilbild:* [61])

Die Untersuchungen von Holzgruber [62] im linken Teilbild zeigen, dass unter den gegebenen Bedingungen der Einfluss des Füllgrades eine Energieverbrauchssenkung um mehrere Hundert kWh<sup>-1</sup> (500 - 700kWh<sup>-1</sup>) bewirken kann. Der Vergleich mit Versuchen in einer anderen Anlage [61] mit gleicher Schlacke bestätigt die Größenordnung der erzielten Energieeinsparung. Auch Zhengbang [58] beobachtete, wenn gleich auch mit einer anderen Schlacke, eine Energieverbrauchssenkung von beinahe 500kWh<sup>-1</sup>, wie die Gegenüberstellung von Versuch 1 mit 3 in **Tab. 2-4** zeigt.

**Tab. 2-4:** Schmelzrate und spezifischer Energieverbrauch beim Umschmelzen eines G20CrNi2MoA in eine 360mm Rundkokille in Abhängigkeit des Füllgrades und der Schlackenzusammensetzung

		Parameter					Ergebnisse			Ref.
		Füllgrad	Zusammensetzung Mass.-%				$\kappa_{1850^{\circ}\text{C}}$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	Rate [ $\text{kg h}^{-1}$ ]	Spez. EV [ $\text{kWh t}^{-1}$ ]	
			$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$				
Industrie- versuche	1	0,24	70		30		4,5	181,8	1775	[58]
	2	0,24		48	48	4	2,97	259	1279	
	3	0,605	70		30		4,5	285	1284	
	4	0,605		48	48	4	2,97	313	995	

Zu erklären ist die Wirkungsweise einer Füllgradsteigerung mit der größeren Abschmelzfläche und einer damit verbundenen Abnahme der frei abstrahlenden Schlackebadoberfläche zwischen Elektrode und Kokille [59, 61]. Darüber hinaus ergibt sich bei einem größeren Füllgrad ein verbesserter Ausnutzungsgrad der zugeführten elektrischen Energie [61].

Die Ergebnisse von Holzgruber [62] weisen ein Optimum des Füllgrades auf, nach dessen Überschreitung die Schmelzrate wieder zu sinken und der spezifische Energieverbrauch wieder zu steigen beginnt. Dieses Optimum wurde bei umso kleinerem Füllgrad erreicht, je höher der spezifische Widerstand der Schlacken ist. Holzgruber [59] erklärt das Optimum, dass mit größer werdendem Elektrodenquerschnitt der Elektrodenabstand zum Block zunimmt, weshalb die Wärmeabfuhr über die Kokillenwand ansteigt. Diese in Konkurrenz zu den positiv wirkenden Folgen einer Füllgradsteigerung stehende Auswirkung dominiert bei größeren Füllgraden und führt zur Umkehr.

Des Weiteren lässt die Gegenüberstellung der Kurvenverläufe im linken Teilbild von **Abb. 2-5** vermuten, dass ein höherer Schlackewiderstand die Wirkungsweise einer Füllgradsteigerung verstärkt.

Ein qualitativer Vergleich von Holzgrubers Ergebnisses mit jenen von Zhengbang [58] oder Machner [61] zeigt jedoch keine klare Übereinstimmung. Dennoch gelten Holzgrubers Untersuchungen als Richtmaß für derartige Parameterstudien.

Für den Standard-ESU-Prozess liegen die Füllgrade etwa zwischen 0,4 und 0,85 wobei für die Bauart kurzer beweglicher Kokillen kleinere und bei Standkokillen größere Füllgrade gefahren werden [29]. Bei Schutzgas- bzw. Druck-ESU-Anlagen, die mit Standkokille arbeiten, sind Füllgrade  $> 0,8$  durchaus üblich [31].



### 2.1.3.4 Einfluss des Schlackewiderstands

Unter sonst gleichen Bedingungen ist mit dem Ansteigen des spezifischen Schlackewiderstandes eine Erhöhung der Schmelzrate verbunden, wobei gleichzeitig eine Abnahme des spezifischen Energieverbrauchs erfolgt [58, 59, 61].

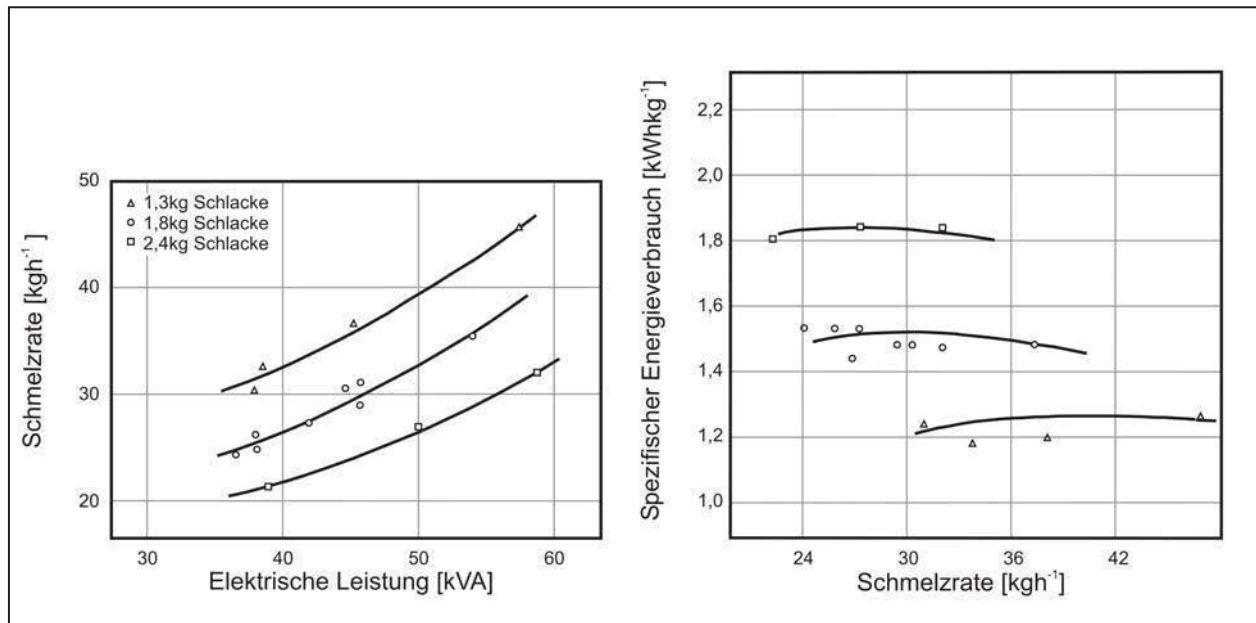
Die Steigerung der Schmelzrate ist durch eine mit dem Schlackewiderstand erhöhte Temperatur des Schlackebads zu erklären [59]. Der spezifische Schlackewiderstand gängiger ESU-Schlacken aus dem System  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  liegt zwischen 0,2 und  $0,8\Omega\text{cm}$  [28].

Beim ESU führen die von der Elektrode abschmelzenden Metalltropfen zu einer Emulsion aus Metallphase und Schlackephase. Dieses Flüssig-Flüssig-Gemisch weist im Vergleich zur reinen Schlacke wegen des wesentlich besser leitenden Metalls einen deutlich geringeren Widerstand auf. Das geht speziell aus den Untersuchungen von Ryabtsev et al. [64] hervor, der während des Umschmelzens die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Ca-Metall haltigen  $\text{CaF}_2$ -Schlacken ermittelt. Die bei  $1700^\circ\text{C}$  mit über  $20\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  deutlich höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit gegenüber dem auf die gleiche Weise untersuchtem reinem  $\text{CaF}_2$  mit ca.  $\sim 5,8\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ist auf das metallische Ca zurückzuführen.

Diese unter Umschmelzbedingungen ermittelten Zahlenwerte sollten jedoch nur für Relativvergleiche herangezogen werden. Ein Absolutvergleich mit Ergebnissen von hochwertigen 4-Elektroden-Messzellen (siehe **Kapitel 2.3.4**) ist aufgrund der von den Laborbedingungen klar abweichenden Betriebsverhältnisse als nicht sinnhaftig zu erachten.

### 2.1.3.5 Einfluss der Schlackenmenge bzw. Schlackebadhöhe

Eine Zunahme der Schlackebadhöhe bewirkt einen Rückgang der Schmelzrate und in weiterer Folge einen deutlich erhöhten Energieverbrauch pro Tonne umgeschmolzenen Metalls. Die Ergebnisse von einer  $\varnothing 100\text{mm}$  Laboranlage in **Abb. 2-6** zeigen, dass bei einer Aufgabe von 2,4kg Schlacke im Vergleich zu 1,3kg Schlacke ein rund 50% höherer spezifischer Energieverbrauch vorliegt.



**Abb. 2-6:** Einfluss der aufgebrauchten Schlackenmenge bei gegebener elektrischer Leistung ( $U$  mit ca. 30V,  $I$  variiert) auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [37]

Diesen Trend zeigen auch die Ergebnisse von Dewsnap [56] in **Tab. 2-5**, der einen Werkzeugstahl in einer  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  bei ca. 210 - 220kW und einem Durchmesser Verhältnis von 0,67 in einer Gleichstromanlage erzeugte. Dabei ist ergänzend anzumerken, dass Gleichstromanlagen gegenüber Wechselstromanlagen bei gleicher Schlacke und Schlackenmenge und der selben elektrischen Leistung in der Regel geringere Schmelzraten aufweisen [65].

**Tab. 2-5:** Einfluss der Schlackebadhöhe auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [56]

	Schlackebadhöhe [cm]		
	7,5	10	12,5
<b>Schmelzrate [kgh<sup>-1</sup>]</b>	240	198	132
<b>Spez. Energieverbrauch [kWh<sup>t</sup><sup>-1</sup>]</b>	1210	1430	1800

Die Ursache für die Schmelzratenminderung und den gleichzeitig höheren Energieverbrauch bei steigender Schlackebadhöhe ist die größere Berührungsfläche der Schlacke mit der Kokillenwand. Dies führt zu einer anteilmäßigen Zunahme der abgeführten gegenüber der generierten Wärme, woraus sich niedrigere Schlackentemperaturen ergeben.

Die erforderliche Mindest-Schlackenmenge kann über den Elektrodenabstand bestimmt werden. Die Schlackenmenge ist so zu bemessen, dass die Höhe des Schlackebads  $H$  größer als der Elektrodenabstand  $L$  ist ( $H > L$ ). Liegen diese Verhältnisse nicht vor, tritt ein Lichtbogen auf, und die Elektrode würde nicht, wie vom Verfahren gefordert, in der Schlacke sondern in der umgebenden Atmosphäre abschmelzen, was dem Prinzip des Lichtbogen-Schlacke-Umschmelzverfahrens [54] entspricht. Als Richtwert für die zuzugebende Schlackenmenge nennen Topilin und Mitarbeiter in [33] etwa 4 - 5% und Mitchell in [30] 1 - 3% der umzuschmelzenden Stahlmenge, wobei die tatsächliche Schlackenmenge auch von der Größe der Anlage abhängt.

#### 2.1.4 Wärmebilanz und Ausbildung der Sumpftiefe

Beim ESU wird nur ein geringer Anteil der in der Schlacke generierten Wärme auf die Metallphase übertragen. Entsprechend den Ausführungen in [29] sind es etwa 30 - 35% der Energie, die zum Schmelzen und Heizen des Metalls genützt werden. Die restliche Energie wird abgestrahlt oder über das Kühlwasser abgeführt, wie diverse ESU-Wärmebilanzen zeigen.

Die Erstellung von Wärmebilanzen war des Öfteren Bestandteil von Arbeiten auf dem Gebiet des ESU [58, 59, 66-68]. Die Ergebnisse variieren entsprechend der Anlagenkonfiguration sehr stark, wie Paton und Mitarbeiter in [68] darstellen. Seitens der Anlagenfahrweise üben die Art der Schlacke und der Füllgrad einen wesentlichen Einfluss aus, wie Zhengbang [58] beobachtete (siehe **Tab. 2-6**).

**Tab. 2-6:** Wärmebilanz einer ESU-Anlage mit einer  $\varnothing 360$ mm Standkokille [58]

Füllgrad	Schlackewiderstand (spez. elektr. Leitfähigkeit)	Wärmeabfuhr in %			
		Schlacke/Kokille	Strahlung	Elektrode	Block
0,605	$\uparrow (2,76\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	33	8	47	12
0,605	$\downarrow (4,5\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	40	9	38	13
0,24	$\downarrow (4,5\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	44	21	22	13

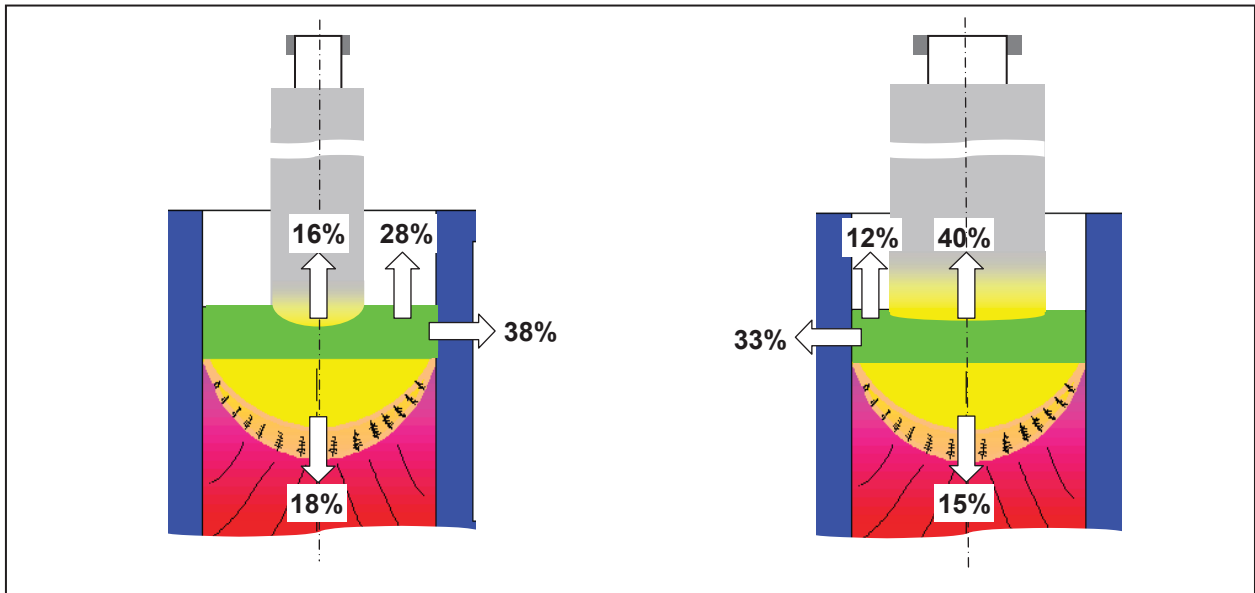
Schlackenzusammensetzung mit Widerstand  $\downarrow$ : 70%CaF<sub>2</sub>-30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Schlackenzusammensetzung mit Widerstand  $\uparrow$ : unbekannt, bestehend aus CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

Bei gleichem Füllgrad und erhöhtem Schlackewiderstand nehmen die Verluste über die Kokille deutlich ab, und mehr Wärme kann auf die Elektrode übertragen werden.

Bei gleichem Schlackewiderstand und erhöhtem Füllgrad verringern sich neben den Verlusten durch die wassergekühlte Kokille überwiegend die Strahlungsverluste, was zu Gunsten der Wärmeübertragung auf die Elektrode erfolgt.

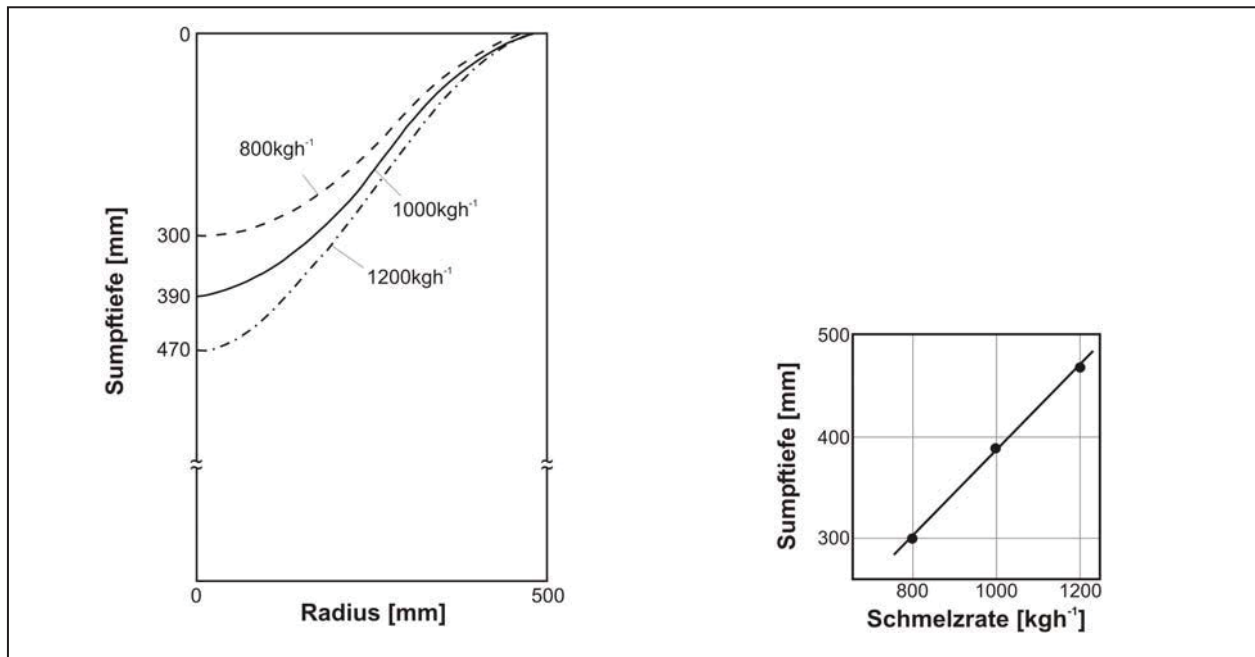
Mitchell hat bei einem Bilanzvergleich in [30] ebenfalls den Einfluss des Füllgrades aufgezeigt und selbige Tendenzen festgestellt (siehe **Abb. 2-7**).



**Abb. 2-7:** Schematische Darstellung der Wärmebilanz beim ESU für unterschiedliche Füllgrade (Füllgrade nicht definiert) [30]

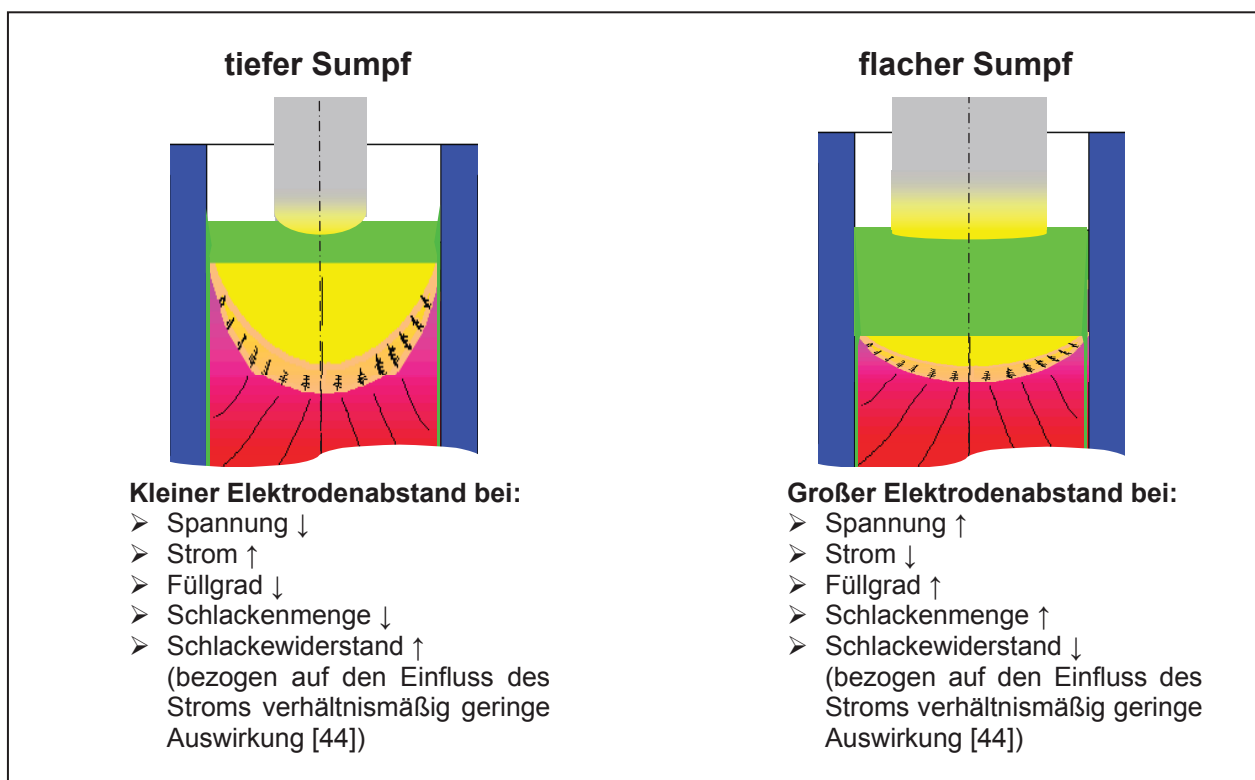
An den Wärmehaushalt ist die Ausbildung des flüssigen Sumpfes gekoppelt, der beim ESU wegen der anzustrebenden achsparallelen Erstarrung möglichst flach und wenig gekrümmt sein sollte. Ist dies nicht der Fall, verläuft die Erstarrung radial, ähnlich dem konventionellen Blockguss mit allen von dort bekannten Seigerungserscheinungen, die die Blockqualität mindern.

Hohe Schmelzraten erhöhen die Sumpftiefe [62, 69-71], wobei von Ballantyne und Mitchell [69] ein linearer Zusammenhang festgestellt wurde (siehe **Abb. 2-8**), den auch anderen Autoren [70, 71] bestätigen. Die Bedingungen für die sich einstellende Sumpftiefe ergeben sich aus dem Elektrodenabstand (**Glg. 2-1**). Je größer der Elektrodenabstand wird, desto gleichmäßiger und niedriger ist die Temperatur im Schlackebad, weshalb dem flüssigen Metallsumpf durch weniger überhitzte Metalltropfen auch weniger Wärme zugeführt wird - die Sumpftiefe nimmt ab.



**Abb. 2-8:** Einfluss der Schmelzrate auf die Sumpftiefe nach Ballantyne und Mitchell [69]

Der Einfluss von Spannung, Strom, Elektrodenquerschnitt, Schlackenmenge und spezifischem Schlackewiderstand ist in Anlehnung an [26, 72] in **Abb. 2-9** dargestellt.



**Abb. 2-9:** Darstellung der Wärmeausgabenseite und der Sumpftiefe in Abhängigkeit elektrischer und geometrischer Bedingungen

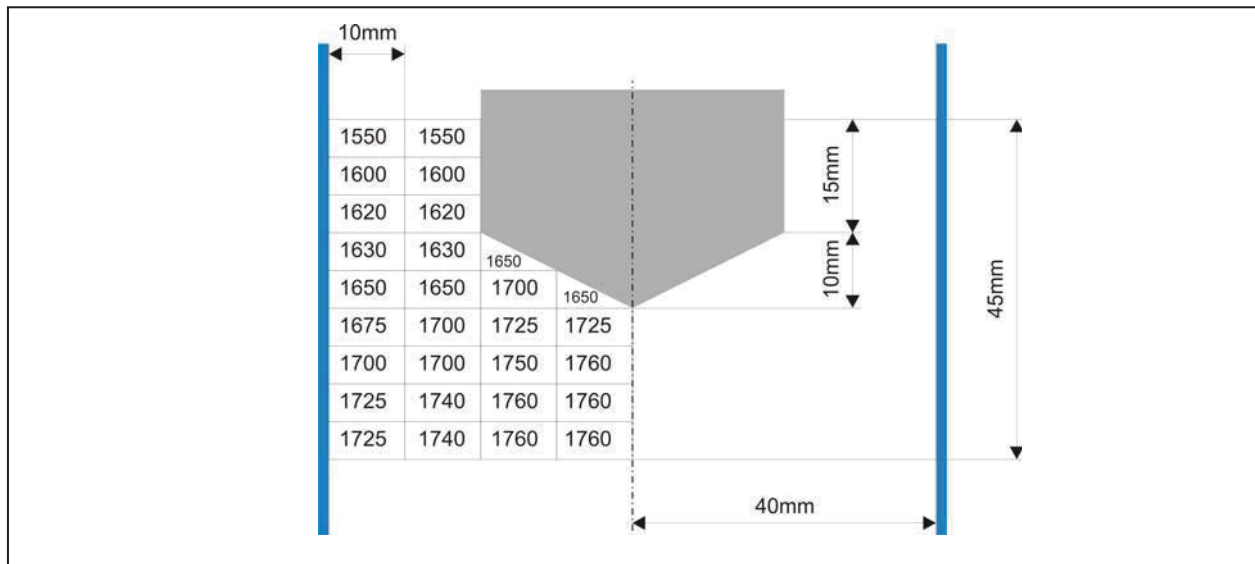
Demnach entsprechen die Bedingungen eines flachen Sumpfes, nicht unbedingt jenen für eine gewünschte hohe Abschmelzrate. Der Betrieb einer ESU-Anlage stellt daher eine Kompromisslösung zwischen einer wirtschaftlich vertretbaren Schmelzrate und der damit erzielten noch akzeptablen Sumpftiefe dar. Als Richtregel kann angenommen werden, dass die Schmelzrate in  $\text{kg h}^{-1}$  80 - 90% des Wertes des Blockdurchmessers in mm sein soll [31].

### 2.1.5 Temperaturverteilung in der Schlacke

Im ESU-Prozess sind Schmelzen und Erstarren zeitlich und örtlich vereinigt. Dieser Umstand führt zu einer inhomogenen Schlackentemperatur, deren Verteilung in der Praxis nur schwer bestimmt werden kann.

Bislang wurde zur Bestimmung der Schlackentemperatur die Methode mit Strahlungspyrometern oder die Methode mit Thermoelementen angewandt. Mit der Pyrometertechnik ist die Oberflächentemperatur zwar relativ einfach zu eruieren, allerdings wird das Strahlungsbild in hoch  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken durch Emissionen flüchtiger Substanzen verfälscht. Ein weiterer Nachteil ist, dass nur die Oberflächentemperatur ermittelt wird. Die Methode mit Thermoelementen umgeht diese Probleme, allerdings ist wegen der Zugänglichkeit nur die Schlackentemperatur in Kokillennähe leicht messbar. Dieser Bereich ist aber durch große Temperaturgradienten gekennzeichnet, weshalb auf die Positionierung der Thermoelemente besonders zu achten ist. Eine bedenkenlose Bestimmung der Temperatur ist daher auch hier nicht möglich. Trotzdem wird dieser Methode der Vorzug gegeben, wie die Anwendungen in [69, 71, 73, 74] zeigen.

Mitchell und Joshi [74] haben in einer Gleichstrom-Laboranlage mit einem Bornitrid ummantelten  $\text{W3Re/W24Re}$ -Thermoelement die Temperatur entlang der Schlackebadhöhe bestimmt. Umgeschmolzen wurde in einer Schlacke aus 75% $\text{CaF}_2$  und 25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aus den Messergebnissen wurde für eine Modellierung des ESU-Prozesses auf die in **Abb. 2-10** dargestellte Temperaturverteilung der Schlacke geschlossen.



**Abb. 2-10:** Schematische Darstellung der Temperaturverteilung einer ESU-Schlacke (experimentell bestimmt) [74]

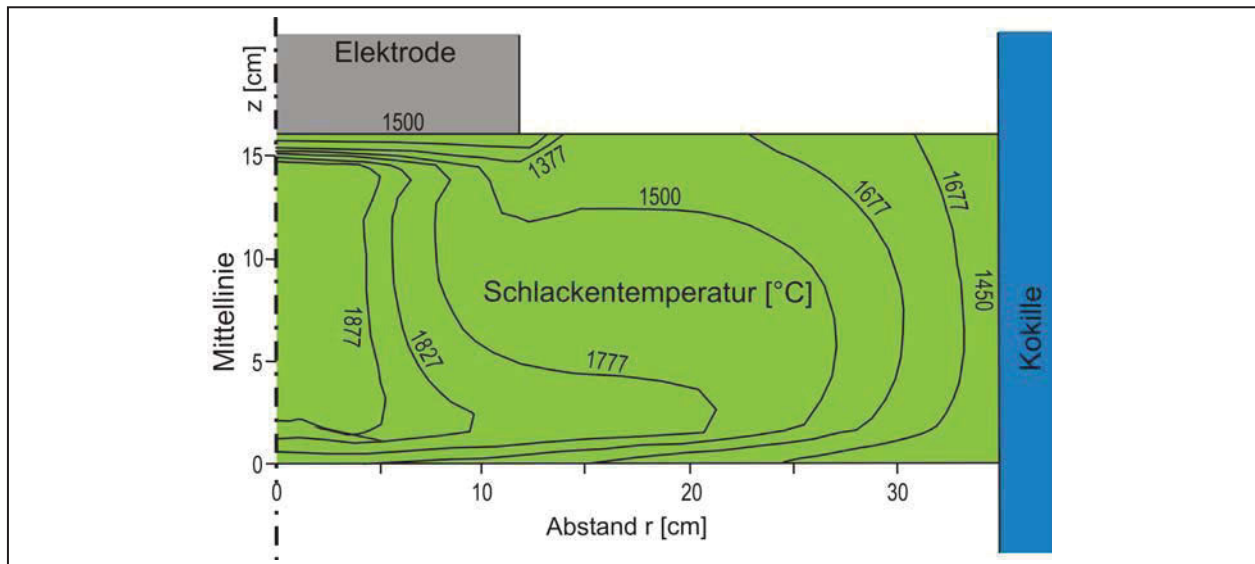
Die Temperaturverteilung der Schlacke weist radial und axial ein Temperaturgefälle auf. Ausgehend von der Maximaltemperatur, die im Bereich unterhalb der Elektrode entsteht und bis nahe an die Phasengrenzfläche Metall/Schlacke reichen kann, fällt die Temperatur in Richtung Kokille ab. Des Weiteren verliert die Schlacke vertikal in Richtung freier Oberfläche zusätzlich an Temperatur.

Mit den experimentell bestimmten Eckdaten der Schlackentemperatur kann mit Hilfe numerischer Berechnungen die Temperaturverteilung der Schlacke visualisiert werden. Die **Abb. 2-11** zeigt das Ergebnis eines relativ frühen Rechenmodells für eine Schlacke mit einer nach **Glg. 2-2** definierten elektrischen Leitfähigkeit [75].

$$\log \kappa = -\frac{6750}{T} + 3,92 \quad 2-2$$

$\kappa$  spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ]     $T$  Absoluttemperatur [K]

Die Maximaltemperatur entsteht dabei in der Mitte unter der Elektrode, wo entsprechend der Berechnung der Großteil der Joule'schen Wärme erzeugt wird.



**Abb. 2-11:** Numerisch berechnete Temperaturverteilung einer ESU-Schlacke [75]

Das Maximum der Schlackentemperatur wird unter sonst gleichen Bedingungen vom spezifischen Widerstand bzw. der spezifischen Leitfähigkeit der Schlacke bestimmt. Je höher der Widerstand, umso höher steigt die Temperatur, wie die Rechenergebnisse aus [70] in **Tab. 2-7** zeigen. Eine Erhöhung der Schlackentemperatur um bis zu 350°C ist dabei durchaus möglich.

**Tab. 2-7:** Einfluss des spezifischen Schlackewiderstandes auf die max. Schlackentemperatur [70]

	Spez. Widerstand / spez. Leitfähigkeit [ $\Omega\text{cm}$ ] / [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	Schlackentemperatur [°C]
<b>Schmelzrate 385 [kg<math>h^{-1}</math>]</b>	0,2 / 5,00	1549
	0,3 / 3,33	1699
	0,4 / 2,50	1899



## 2.2 Schlacken für das ESU

Der ESU-Prozess ist durch seine Prozessschlacke und deren Eigenschaften charakterisiert [32, 76, 77]. Die Schlacke trägt mehrere Funktionen, wie das Generieren der Prozesswärme und Übertragen dieser auf das umzuschmelzende Metall, Teilnahme an metallurgischen Reaktionen wie z.B. der Entschwefelung und Aufnahme nichtmetallischer Einschlüsse, Beeinflussung der Struktur des umgeschmolzenen Metallblockes, Schutz des flüssigen Metalls vor der umgebenden Atmosphäre bzw. als Mantelschlacke thermischer und mechanischer Schutz der Kokille. Durch die physikalischen, elektrochemischen und chemischen Schlackeeigenschaften sind diese Funktionen mehr oder weniger gut erfüllbar. Nicht jede Schlacke ist daher für den Einsatz im ESU-Prozess geeignet. **Tab. 2-8** zeigt die vorwiegend industriell genutzten ESU-Schlacken.

**Tab. 2-8:** Gebräuchliche Schlackensysteme für das ESU [28, 29]

	Gehalt in Mass.-%						Bemerkungen
	CaF <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	
Gebräuchliche Industrieschlacken	70		30				Zum Umschmelzen wasserstoffsensitiver Stähle (CaO hältige Schlacken sind hygroskopisch – hier kein CaO)
	70	15	15				Gute Entschwefelungswirkung Wird zum Umschmelzen von Schnellarbeitsstählen sowie Nickel- und Kobaldbasislegierungen verwendet
	59	18	20	2	1		Gute Entschwefelungswirkung Wegen des hohen CaF <sub>2</sub> -Gehaltes niedrigerer Schlackewiderstand aber auch geringere Hygroskopizität
	35	30	25	5-8	1	4-15	Zum Umschmelzen Ti-legierter Stähle Die Menge an (TiO <sub>2</sub> ) richtet sich nach dem [Ti]-Gehalt des umzuschmelzenden Metalls
	32	30	33	3	2		Hohe Schmelzleistung durch hohen elektrischen Widerstand ( $\kappa_{1600^{\circ}\text{C}} \sim 2,0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) Vielseitig einsetzbar, wird daher von allen Schlacken am häufigsten verwendet
	20	15	40	7	18		Hohe Schmelzleistung durch hohen elektrischen Widerstand (wenig CaF <sub>2</sub> und erhöhten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Repräsentiert eine „neutrale“ Schlacke ohne nennenswerte Entschwefelungswirkung Zum Umschmelzen S-legierter Stähle

ESU-Schlacken bestehen üblicherweise aus  $\text{CaF}_2$  mit Zusätzen an einem oder mehreren der Oxide  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ .

Reine Fluoridmischungen aus  $\text{CaF}_2$  und Additiven wie  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  und  $\text{AlF}_3$  wurden in Hinblick auf das ESU von Eisen- und Nickelbasiswerkstoffen sowie hochreaktiven sauerstoffaffinen Metallen wie Ti ebenso erprobt und auf ihre Leitfähigkeit untersucht [26, 27, 78, 79]. Bacon, Mitchell und Nishizaki [78] haben Versuche mit einer  $\text{CaF}_2+20\%\text{YF}_3$ -Schlacke durchgeführt, die zu den nicht erstrebenswerten Ergebnissen einer erhöhten Sauerstoffkonzentration des Blockes gegenüber der Elektrode sowie einer rauen Blockoberfläche führten. Die Ursache der mäßigen Oberflächenqualität erklärt sich aus dem Fehlen einer Phasengrenzfläche von erstarrter Mantelschlacke mit flüssigem Metall, das die Voraussetzung einer gleichmäßigen Oberfläche darstellt.

Beim Umschmelzen mit  $\text{CaF}_2$ -Schlacken können F-haltige Emissionen wie z.B. HF oder  $\text{AlF}_3$  entstehen. Eine Schlacke mit 70% $\text{CaF}_2$  emittiert auf diese Weise im Gesamten etwa 30 - 35mg Fluor je  $\text{m}_\text{N}^3$ , wo im Gegensatz mit einer  $\text{CaF}_2$ -freien Schlacke weniger als 0,5mg Fluor je  $\text{m}_\text{N}^3$  entstehen [80]. Weiters reduzieren sich die Staubemissionen von ursprünglich 80 - 100 $\text{mgm}_\text{N}^{-3}$  auf 10 - 40 $\text{mgm}_\text{N}^{-3}$  [80]. Diese Erkenntnisse führten zur Anwendung  $\text{CaF}_2$ -freier Schlacken auf Basis  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [80-84]. Der damit erzielbare Reinheitsgrad ist bei den umgeschmolzenen Stahlgüten im Summenwert zwar mit dem herkömmlicher  $\text{CaF}_2$  Schlacken vergleichbar, weist aber in [80] bei den globularen oxidischen Einschlüssen höhere Werte auf. Die Oberflächenbeschaffenheit, als weiteres Qualitätsmerkmal, wird in der angeführten Literatur nicht behandelt. Abgesehen von der erzielten Blockqualität sei erwähnt, dass mit der Entwicklung und zunehmenden Anwendung der Schutzgastechnologie sowie einer modernen Filtertechnik die Umweltprobleme weitgehend umgangen werden, weshalb vom ökologischen Standpunkt die Notwendigkeit  $\text{CaF}_2$ -freie Schlacken nicht weiter gegeben ist.

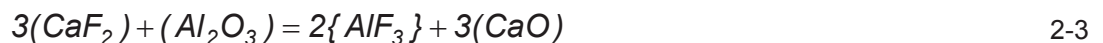
Fluoridmischungen sowie  $\text{CaF}_2$ -freie Schlacken konnten sich nie wirklich durchsetzen. Der Grund liegt wahrscheinlich in der unzureichenden Blockqualität mit geringem Reinheitsgrad und unebener Oberfläche. Eine genauere Begründung für die Nichtverwendung wird in der Literatur allerdings nicht angegeben.

## 2.2.1 CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken

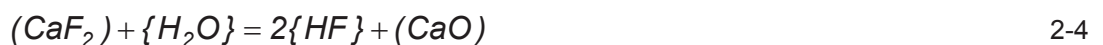
Die meisten Schlacken für das ESU bestehen aus den Komponenten CaF<sub>2</sub>, CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Schlacken dieses Systems erfüllen am ehesten die geforderten Eigenschaften und haben sich seit Beginn der industriellen Nutzung des ESU-Prozesses für diese Anwendung etabliert.

### 2.2.1.1 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm setzt sich aus den Randsystemen CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>-CaO und CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaF<sub>2</sub>-CaO stellen stabile Systeme dar. Nicht stabil ist das CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wegen des unter offenen Bedingungen abdampfenden AlF<sub>3</sub> unter Bildung von CaO gemäß **Glg. 2-3**.

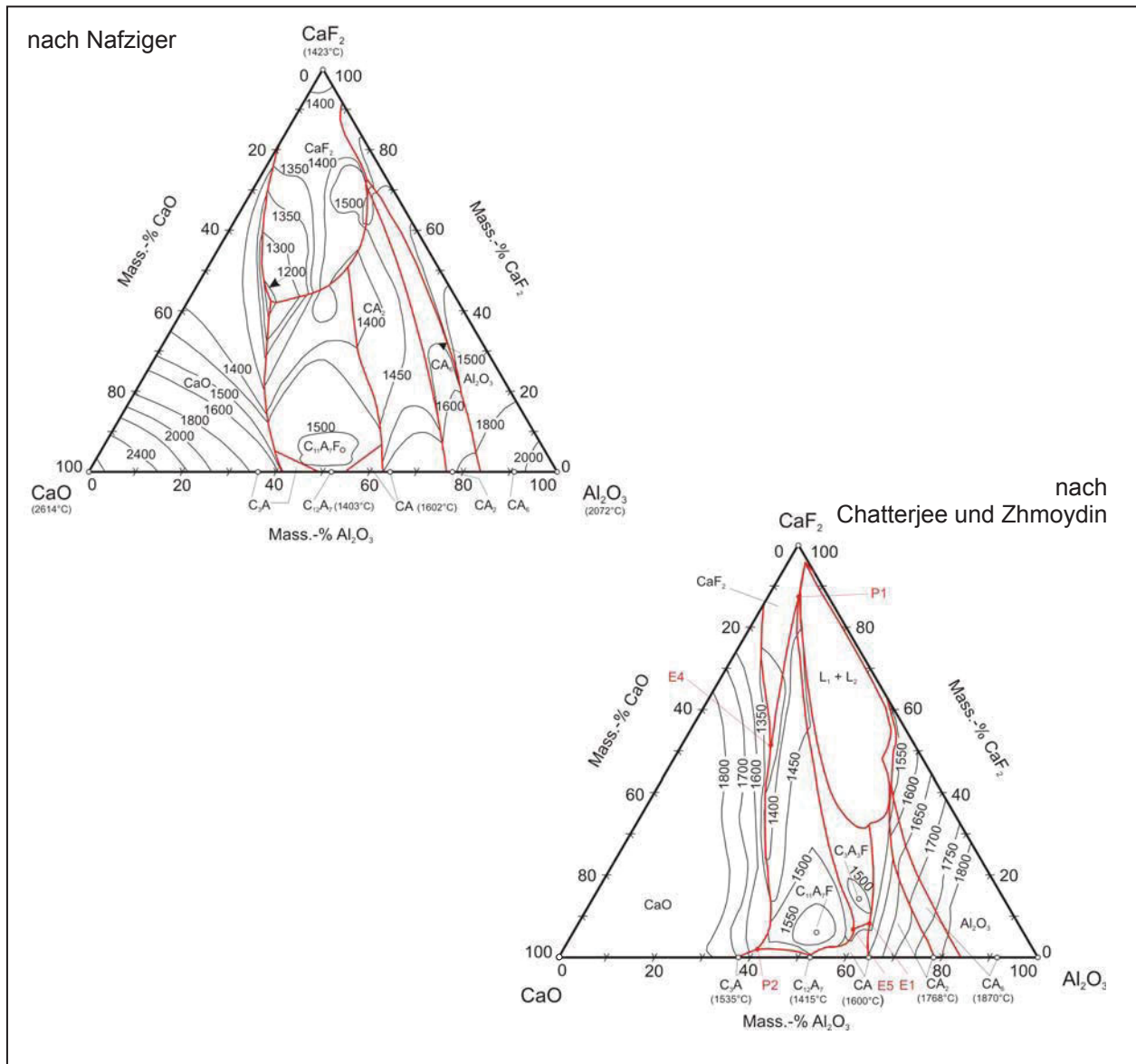


Neben dem flüchtigen AlF<sub>3</sub> bildet sich in Gegenwart von Feuchtigkeit nach **Glg. 2-4** eine weitere flüchtige Phase.



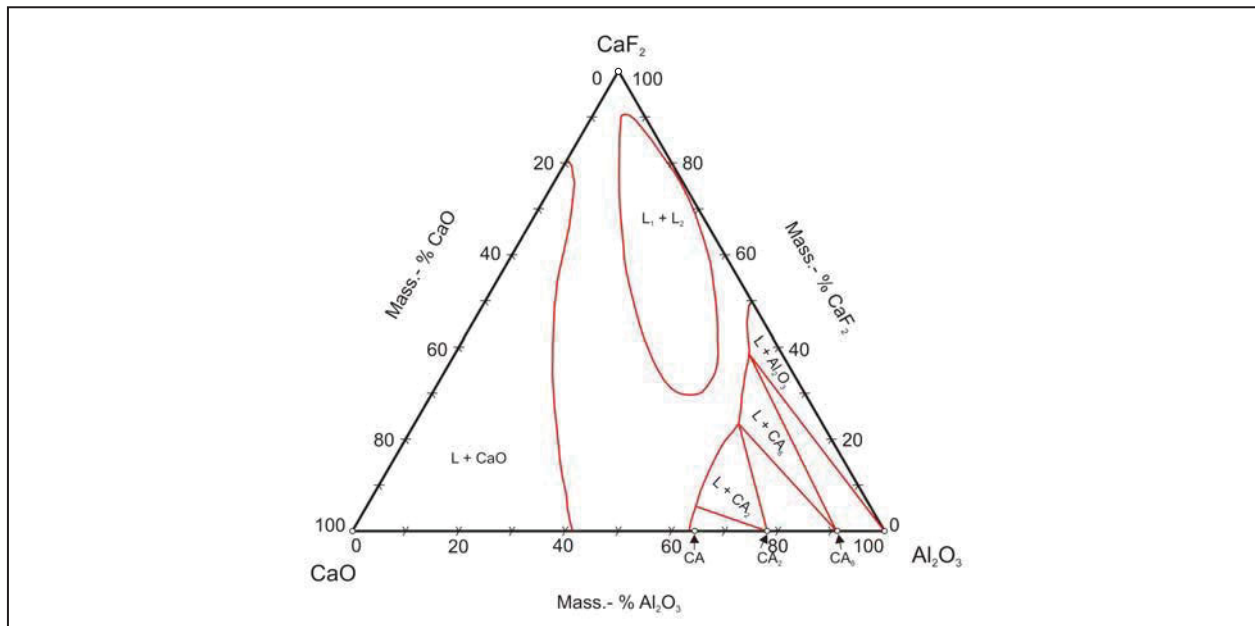
Die Bildung der gasförmigen Reaktionsprodukte hat die Umsetzung von CaF<sub>2</sub> in CaO zur Folge. Dadurch ändert sich zwangsläufig die Schlackenzusammensetzung, dass grundsätzlich die Untersuchung dieses Systems unter „offenen Bedingungen“ erschwert. Für die Ermittlung des Phasendiagramms wurden daher einzelne Versuche auch unter geschlossenen Bedingungen (z.B. die Schlackemischung in gasdichten Kapseln verschweißt) vorgenommen, um der Bildung von CaO entgegenzuwirken. Mills gibt in [85] zu verschiedentlich durchgeführten Versuchen einen umfassenden Überblick und diskutiert zwei über Jahre verwendete Versionen des Phasendiagramms CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Als ihre Autoren sind Nafziger [27], der seine Untersuchungen bei offenen Bedingungen unter Helium vornahm, und Chatterjee und Zhmoydin [86], die bei ihrem Versuchsprogramm mit „geschlossenen“ Bedingungen arbeiteten, zu nennen.

Die beiden Ergebnisse sind zueinander teilweise im Widerspruch (siehe **Abb. 2-12**). Nafzigers Phasendiagramm [27] enthält z.B. keine Mischungslücke. Außerdem haben die von ihm bestimmten Schmelzisoothermen eine andere Lage und weisen überwiegend niedrigere Temperaturen auf.



**Abb. 2-12:** Phasendiagramme des Systems  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach Nafziger [27] und Chatterjee und Zhmoydin [86]

Im Gegensatz zu Nafziger [27] finden die Ausführungen von Chatterjee und Zhmoydin [86] mit der gefundenen Mischungslücke mehrfache Bestätigung. Bei Schlacken der Zusammensetzung  $\text{CaF}_2$ -10-50% $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaF}_2$ -20-40% $\text{CaO}$ -2 $\text{Al}_2\text{O}_3$  stellte Mitchell [87] bei Leitfähigkeitsuntersuchungen in einer Ar-Atmosphäre – entspricht „offenen“ Bedingungen - ebenfalls eine Entmischung fest. Einen weiteren Nachweis über eine Entmischung erbrachte die Arbeit von Ries [88], in der bei 1600°C sowohl unter „offenen“ als auch „geschlossenen“ Bedingungen das Auftreten einer Mischungslücke beobachtet wurde (siehe **Abb. 2-13**).



**Abb. 2-13:** Isothermer Schnitt des Phasendiagramms  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $1600^\circ\text{C}$  nach Ries [88]

Es ist daher nahe liegend, dass sowohl für „geschlossene“ als auch „offene“ Bedingungen von identischen Phasendiagrammen aus zu gehen ist, sofern bei Zweiterem die Schlackenveränderungen infolge der Reaktionen nach **Glg. 2-3** und **Glg. 2-4** berücksichtigt werden [89]. Letztendlich begründen die vermehrten Hinweise über Entmischungerscheinungen, dass das Phasendiagramm von Chatterjee und Zhmoydin [86] wahrscheinlicher und daher zu empfehlen ist.

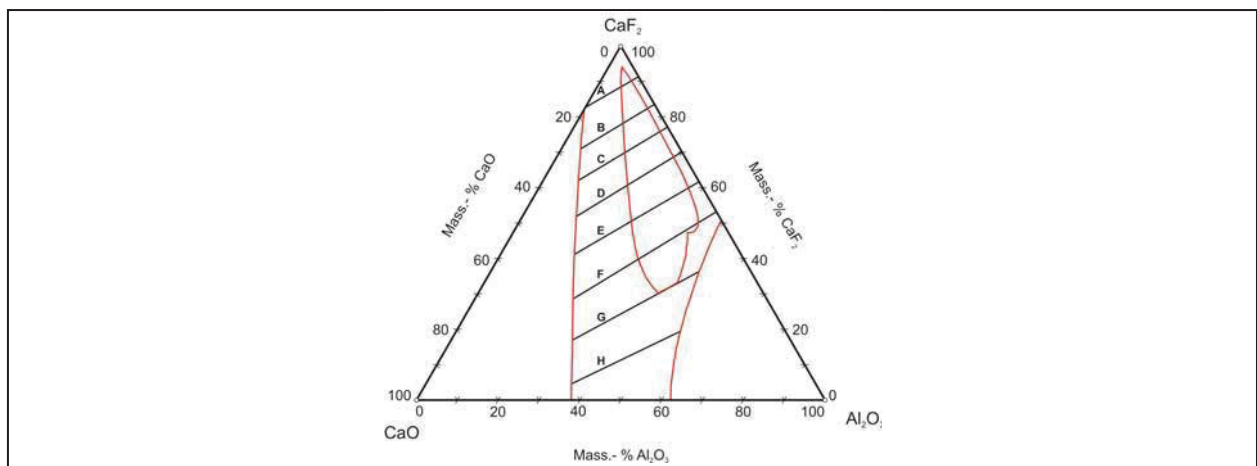
Das Kennzeichen des  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasendiagramms ist eine breite tief schmelzende Rinne mit annähernd gleichen  $\text{CaO}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteilen, wo im Bereich hoher  $\text{CaF}_2$  und geringerer  $\text{CaO}$ -Konzentrationen (max.  $\sim 25\%\text{CaO}$ ) eine Mischungslücke existiert. Innerhalb der Rinne liegen 3 kongruent schmelzende Verbindungen. Diese sind  $\text{CaF}_2$  mit einem Schmelzpunkt von  $1423^\circ\text{C}$  sowie die beiden Ternärverbindungen  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$  ( $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$ ) und  $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$  ( $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$ ), welche bei  $1507^\circ\text{C}$  und  $1577^\circ\text{C}$  schmelzen. In **Tab. 2-9** sind die im  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System enthaltenen invarianten Umwandlungen aufgelistet. Die Eutektika E2 und E3 sind entsprechend ihrer Lage zwar definiert, in **Abb. 2-12** aber nicht eindeutig darstellbar, weshalb an dieser Stelle auf die Originalliteratur [86] verwiesen wird.

**Tab. 2-9:** Invariante Punkte im  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schlackensystem [86]

	Umwandlung	$\text{CaF}_2$ [%]	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Temp. [°C]	Phasengleichgewicht
<b>E1</b>	eutektisch	8,0	31,0	61,0	< 1498	$L = \text{CA} + \text{C}_3\text{A}_3\text{F} + \text{CA}_2$
<b>E2</b>		97-98	0,4	~ 2	~ 1390	$L = \text{CA}_2 + \text{CaF}_2 + \text{CA}_6$
<b>E3</b>		96-97	0,9	~ 2,5	~ 1385	$L = \text{C}_3\text{A}_3\text{F} + \text{CaF}_2 + \text{CA}_2$
<b>E4</b>		40,0	38,0	22,0	1230	$L = \text{CaO} + \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F} + \text{CaF}_2$
<b>E5</b>		6,5	35,0	58,5	< 1475	$L = \text{CA} + \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F} + \text{C}_3\text{A}_3\text{F}$
<b>P1</b>	peritektisch	88,0	6,0	6,0	1355	$L + \text{C}_3\text{A}_3\text{F} = \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F} + \text{CaF}_2$
<b>P2</b>		1,3	56,2	42,5	1460	$L + \text{CaO} = \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$
<b>CaF<sub>2</sub></b>	invariant	100,0	0,0	0,0	1423	kongruent schmelzend
<b>C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>F</b>		14,1	30,5	55,4	1507	
<b>C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>F</b>		5,5	43,7	50,7	1577	

### 2.2.1.2 Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Schlacke entscheiden über die Qualität umgeschmolzener Blöcke. Die wesentlichsten Eigenschaften sind die elektrische Leitfähigkeit, die Viskosität, die Dichte und die Grenz- bzw. Oberflächenspannung. In **Abb. 2-14** ist einen Überblick zu den genannten Eigenschaften flüssiger  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  Schlacken gegeben.

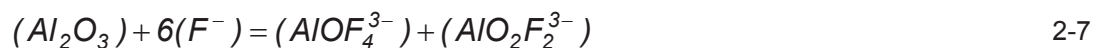
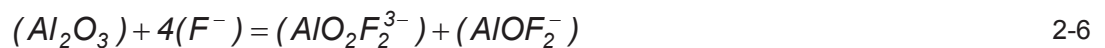
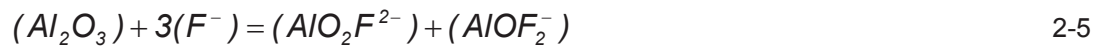


	Werte für 1600°C			
	Spez. Leitfähigkeit $\kappa$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	Viskosität $\eta$ Nsm <sup>-2</sup>	Dichte $\rho$ [gcm <sup>-3</sup> ]	Oberfl.-Spannung $\sigma$ mNm <sup>-1</sup>
<b>A</b>	6,0	1,5	2,47	285
<b>B</b>	5,0	2,0	2,48	300
<b>C</b>	4,0	2,5	2,49	310
<b>D</b>	3,5	3,0	2,50	320
<b>E</b>	3,0	4,0	2,55	335
<b>F</b>	2,5	2,0	2,60	350
<b>G</b>	2,0	8,0	2,70	400
<b>H</b>	1,0	10	2,80	450

**Abb. 2-14:** Richtwerte physikalischer Eigenschaften von Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  in Anlehnung an [76]

### Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst die Schlackentemperatur, was sich in weiterer Folge auf die Sumpftiefe und –form überträgt. Einen Überblick von Leitfähigkeitswerten von  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken bieten die Zusammenstellungen in [65, 89, 90]. Dabei zeigt sich, dass oxidische Zusätze in  $\text{CaF}_2$ -Schmelzen die Leitfähigkeit senken, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stärker als  $\text{CaO}$  wirkt. Dies liegt daran, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in flüssigem  $\text{CaF}_2$  die freien  $\text{F}^-$ -Ionen, welche in reinem  $\text{CaF}_2$  60% der Ladung transportieren [77], an große und daher weniger bewegliche Anionenkomplexe bindet (siehe **Glg. 2-5** [91], **Glg. 2-6** [87], **Glg. 2-7** [92]). Gleichzeitig behindern die großen Oxifluoride die kleineren  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen – die Leitfähigkeit nimmt stark ab.



Durch Zugabe von  $\text{CaO}$  in  $\text{CaF}_2$  werden einfach geladene  $\text{F}^-$ -Ionen durch annähernd gleich große aber doppelt geladene  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ersetzt. Die höhere Ladung von  $\text{O}^{2-}$  bindet das umliegende  $\text{Ca}^{2+}$  stärker an sich und verringert dadurch ihre Mobilität.

Wird  $\text{CaO}$  in  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelzen zugegeben, steigt die Leitfähigkeit an, da der Sauerstoff das Fluor in den Anionenkomplexen freisetzt (siehe **Glg. 2-8** und **Glg. 2-9** [87], **Glg. 2-10** bis **Glg. 2-12** [91]).



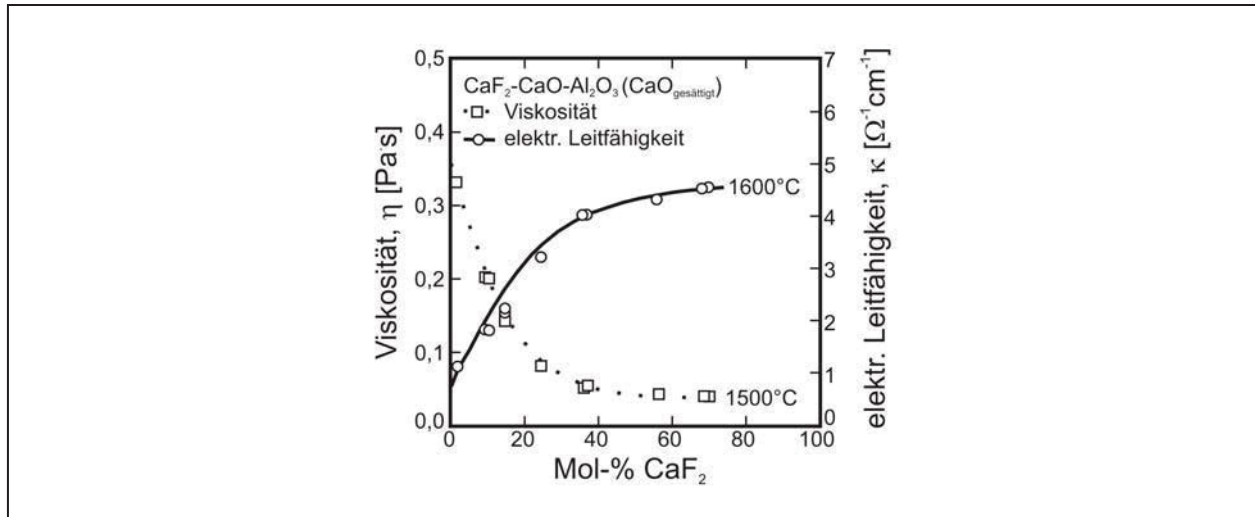
Dieser Mechanismus erklärt, weshalb schon geringe Mengen an  $\text{CaO}$  die Leitfähigkeit in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen  $\text{CaF}_2$ -Schmelzen erhöhen.

### Viskosität

Die Viskosität der Schlacke macht sich bei Transportvorgängen wie bei der Ionenleitung und der Verweilzeit der abschmelzenden Metalltropfen bemerkbar. Eine Zunahme der Viskosität bewirkt eine Absenkung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Mit



**Abb. 2-15** wird dies zwar angedeutet, jedoch ist hiermit keine differenzierte Aussage mit klarer Trennung zwischen dem Einfluss der Viskosität und dem der Schlackenzusammensetzung möglich.



**Abb. 2-15:** Viskosität und spezifische elektrische Leitfähigkeit CaO gesättigter CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken in Abhängigkeit der CaF<sub>2</sub>-Konzentration [93]

Der zweite Effekt steigender Schlackenviskositäten ist die Reduktion der Sinkgeschwindigkeit des abtropfenden Metalls (Stoke'sches Gesetz: siehe **Glg. 2-13**), wodurch dessen Verweilzeit in der Schlacke zunimmt.

$$v = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho_M - \rho_{Schl})}{9 \cdot \eta} \Rightarrow t = \frac{k \cdot \eta}{r^2 \cdot (\rho_M - \rho_{Schl})} \quad 2-13$$

v	Sinkgeschwindigkeit [ms <sup>-1</sup> ]	g	Erdbeschleunigung [ms <sup>-2</sup> ]
η	dynamische Viskosität [kgm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] bzw. [Pas]	r	Tropfenradius [m]
ρ <sub>M</sub>	Dichte des Metalls [kgm <sup>-3</sup> ]	ρ <sub>Schl.</sub>	Dichte der Schlacke [kgm <sup>-3</sup> ]
k	Konstante		

Zusätze von Oxiden zu geschmolzenen CaF<sub>2</sub> erhöhen die Schlackenviskosität [94].

### Dichte

Bei der Bestimmung der Verweilzeit von Metalltropfen ist auch die Dichte der Schlacke zu berücksichtigen, wobei eine hohe Dichte die Verweilzeit erhöht. Gleichzeitig werden mit zunehmender Dichte die Metalltropfen kleiner (siehe **Glg. 2-14**) [36], wodurch sich die Reaktionswege verkürzen. Gemeinsam mit einer längeren Verweilzeit wird dadurch der Ablauf metallurgischer Reaktionen begünstigt.



$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \sigma_{MS} \cdot r_{El.}}{2 \cdot g \cdot (\rho_M - \rho_{Schl.})}} \quad 2-14$$

r	Tropfenradius [m]	$\sigma_{MS}$	Grenzflächenspannung Metall/Schlacke [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$r_{El.}$	Radius der Elektrode [m]	g	Erdbeschleunigung [ $\text{ms}^{-2}$ ]
$\rho_M$	Dichte des Metalls [ $\text{kgm}^{-3}$ ]	$\rho_{Schl.}$	Dichte der Schlacke [ $\text{kgm}^{-3}$ ]

Die Dichte einer Schlacke ist durch ihre Zusammensetzung und Temperatur festgelegt, wobei mit steigender Temperatur die Dichte linear abnimmt. Schlacken auf  $\text{CaF}_2$ -Basis wurden in den Arbeiten [95-98] systematisch auf ihre Dichte untersucht. Ausgehend von den Werten für  $\text{CaF}_2$  mit  $\rho_{1600^\circ\text{C}} = 2,457\text{gcm}^{-3}$  [95] bis  $2,549\text{gcm}^{-3}$  [98] (abhängig von der Reinheit) wird durch Zusätze von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  die Dichte erhöht [97].

### Grenzflächen- und Oberflächenspannung

Die Grenzflächenspannung  $\sigma_{MS}$  zwischen Metall und Schlacke beeinflusst den Ablauf des ESU in unterschiedlicher Weise. Einerseits begünstigt eine niedrige Grenzflächenspannung (hohe Benetzbarkeit) den Stoffübergang durch die Grenzschicht Metall/Schlacke und fördert zugleich die Bildung kleinerer Tropfen, welches sich im Gesamten positiv auf den Ablauf metallurgischer Reaktionen auswirkt. Andererseits fördert sie die Bildung von Schlackeneinschlüssen im Metall und die Adhäsion (siehe **Glg. 2-15**) zwischen erstarrtem Block und dem Schlackenkuchen.

$$W_{MS} = \sigma_M + \sigma_S - \sigma_{MS} \quad 2-15$$

$$\sigma_{MS} = \sqrt{\sigma_M^2 + \sigma_S^2 - 2 \cdot \sigma_M \cdot \sigma_S \cdot \cos\Theta} \quad 2-16$$

$W_{MS}$	Adhäsionsarbeit zw. Metall/Schlacke [ $\text{Nm}^{-1}$ ]	$\sigma_M$	Oberflächenspannung des Metalls [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\sigma_S$	Oberflächenspannung der Schlacke [ $\text{Nm}^{-1}$ ]	$\sigma_{MS}$	Grenzflächenspannung Metall/Schlacke [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\Theta$	Grenzflächenwinkel [°]		

Grenzflächen- und Oberflächenspannung stehen über **Glg. 2-16** miteinander in Beziehung. Daten aus experimentellen Untersuchungen der Oberflächenspannung von Fluorid- und Oxidschmelzen finden sich in [95, 96, 98-103]. Zusätze an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  zu  $\text{CaF}_2$ -Schmelzen erniedrigen die Oberflächenspannung [95]. Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung ebenfalls ab, was durch die bessere Beweglichkeit der Ionen und der Abschwächung Bindungskräfte zwischen den Ionen zu begründen ist.

### 2.2.1.3 Chemische Eigenschaften

#### Stabilität der einzelnen Schlackenkomponenten

Schlacken auf Fluorbasis sind nicht stabil, und verändern ihre Zusammensetzung infolge Bildung leichtflüchtiger Substanzen wie HF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> und TiF<sub>4</sub>. Für CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken sind es in erster Linie der direkte Übergang des CaF<sub>2</sub> aus der Schmelzphase in die Gasphase (siehe **Glg. 2-17**) sowie die Umsetzungen des CaF<sub>2</sub> in CaO nach **Glg. 2-3** und **Glg. 2-4**, aber auch Emission von AlF, AlOF, Al<sub>2</sub>O und Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [76].



Die abnehmende CaF<sub>2</sub>-Konzentration bei gleichzeitig steigendem CaO-Gehalt verändert das Schmelzverhalten und die Leitfähigkeit der Schlacke, was sich auf die Schmelzrate überträgt. Ein gutes Beispiel zur Verdeutlichung der chemischen Veränderungen während des Umschmelzens, ist die 70%CaF<sub>2</sub>-30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacke. Diese Schlacke ist gezielt CaO-frei gehalten, um eine Wasserstoffaufnahme aus einer hydratisierten Schlacke zu vermeiden. Da sich beim Umschmelzen in offenen Anlagen unabwendbar CaO bildet, wird die anfängliche CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Binärschmelze in den Bereich der Mischungslücke des CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ternärsystems übergeführt. Trotzdem wird diese Schlacke häufig verwendet, was darauf schließen lässt, dass es beim Umschmelzen durch die Entmischung zu keinen nennenswerten Problemen bei der Prozessführung kommt.

#### Aktivität der einzelnen Schlackenkomponenten

Maßgebend für den Reaktionsablauf von Reduktions- und Oxidationsvorgängen sind die Schlackenzusammensetzung und die dadurch herbeigeführten thermodynamischen Bedingungen. Bei ESU-Schlacken ist im Gegensatz zu herkömmlichen oxidischen Stahlwerksschlacken die Verfügbarkeit thermodynamischer Daten gering. Von CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelzen wurden die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aktivität von Hino [104] und die CaO-Aktivität von Edmunds und Taylor [105], Alibert und Chatillon [106] sowie Chattopadhyay und Mitchell [107] bestimmt. **Abb. 2-16** zeigt die Ergebnisse von Hino und Alibert [108].

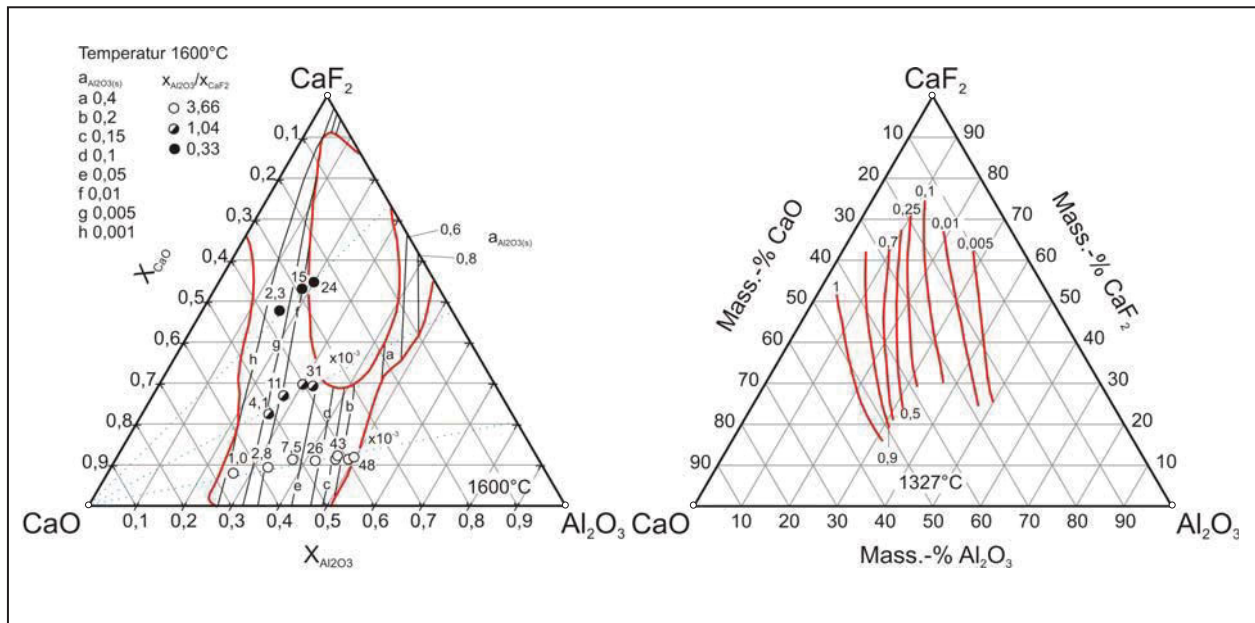


Abb. 2-16: Isoaktivitäten von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Hino und CaO nach Alibert im CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System [108]

Die nahezu vertikal verlaufenden Isoaktivitäten lassen darauf schließen, dass CaF<sub>2</sub> kaum Einfluss auf die Aktivität der Oxidkomponenten nimmt. Mitchell stimmt dieser vereinfachenden Annahme zu, grenzt die Gültigkeit aber auf Schlacken mit weniger als 70%CaF<sub>2</sub> ein [32, 77].

Die rechnerische Abschätzung der Aktivitäten von Schlackenbestandteilen nach der Kozeurov-Korousic-Methode [109-112] beinhaltet diese vereinfachende Sichtweise. Die Aktivitätsberechnung erfolgt aus Wechselwirkungen zwischen Kationen und Sauerstoffionen und betrachtet CaF<sub>2</sub> als inertes Lösungsmittel. Trotz dieser Vereinfachung konnten mit Modellberechnungen der Oxidations- und Reduktionsvorgänge für die Praxis ausreichend genaue beschrieben werden [109, 110], weshalb auch andere Autoren sich dieser Methode bedienten [113].

Seitens dem Element Fluor ist die Frage über den chemischen Einfluss von CaF<sub>2</sub> auf die Bad/Schlackereaktionen nicht vordergründig, da es in Metalllegierungen keine Löslichkeit besitzt [77].

### Schwefel-/Sulfidkapazität

Die Aufnahmefähigkeit einer Schlacke für Schwefel wird durch ihre Schwefel- (bei Metall/Schlacke-Reaktion) bzw. Sulfidkapazität (bei Schlacke-Gasphase-Reaktion) ausgedrückt. Kor und Richardson [114] haben in S-haltiger Gasatmosphäre die

Sulfidkapazität von  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schmelzen ermittelt (siehe **Abb. 2-17**), die sich aus den **Glg. 2-18** ableitet.

$$\begin{aligned} (\text{CaO}) + \frac{1}{2}\{\text{S}_2\} &= (\text{CaS}) + \frac{1}{2}(\text{O}_2) \\ K &= \frac{a_{(\text{CaS})}}{a_{(\text{CaO})}} \cdot \left(\frac{p_{\{\text{O}_2\}}}{p_{\{\text{S}_2\}}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{f_{(\text{CaS})} \cdot (\%S)}{a_{(\text{CaO})}} \cdot \left(\frac{p_{\{\text{O}_2\}}}{p_{\{\text{S}_2\}}}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad 2-18$$

$$K \cdot \frac{a_{(\text{CaO})}}{f_{(\text{CaS})}} = (\%S) \cdot \left(\frac{p_{\{\text{O}_2\}}}{p_{\{\text{S}_2\}}}\right)^{\frac{1}{2}} = C_S \quad 2-19$$

$C_S$  Sulfidkapazität [Mass.-%]

$a_{(\text{CaO})}$  (CaO)-Aktivität [-]

$f_{(\text{CaS})}$  Aktivitätskoeffizient von (CaS) [-]

$p_{\text{O}_2}$  Sauerstoffpartialdruck [Pa]

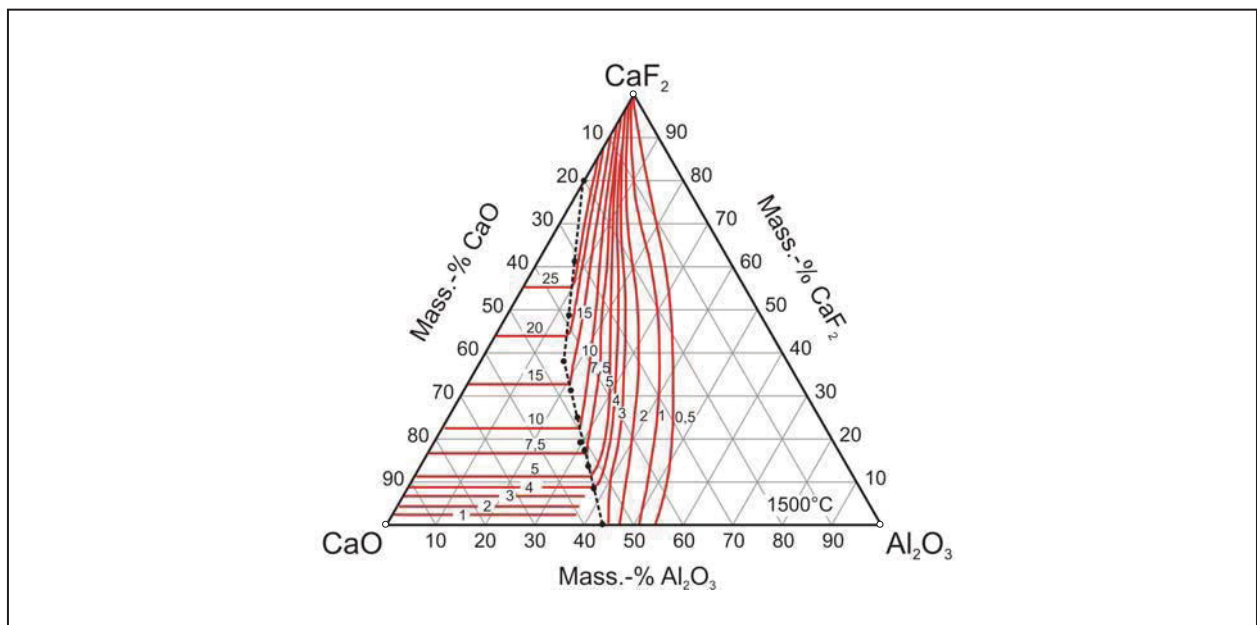
$K$  temperaturabh. Gleichgewichtskonstante [-]

$a_{(\text{CaS})}$  (CaS)-Aktivität [-]

$\%S$  Gehalt an S in der Schlacke [Mass.-%]

$p_{\text{S}_2}$  Schwefelpartialdruck [Pa]

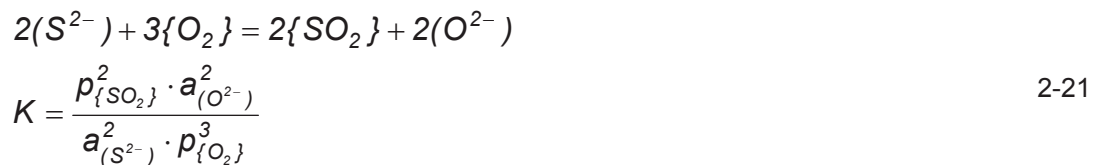
Stark basische  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -Schlacken sind demnach ideal für die Entschwefelung, wobei Zugaben von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Sulfidkapazität senken. Bei reinen  $\text{CaF}_2$ -Schmelzen konnte ebenfalls ein Schwefelabbau nachgewiesen werden, wobei dies auf das durch Luftfeuchtigkeit gebildete CaO (siehe **Glg. 2-4**) zurückgeführt wurde [114].



**Abb. 2-17:** Linien gleicher Sulfidkapazitäten bei 1500°C für  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken ( $C_S \times 10^3$ ) [114]

In einem frühen Entwicklungsstadium des ESU-Prozesses wurde das Umschmelzen bevorzugt zum Entschwefeln betrieben. Hierfür wurden  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -Schlacken mit ca.

80%CaF<sub>2</sub> und 20%CaO verwendet, wobei Entschwefelungsgrade bis 85% erreicht wurden [59, 115]. Die gute Entschwefelung ist möglich, da der Abbau durch eine Metall/Schlacke-Reaktion (siehe **Glg. 2-20**) und eine Schlacke/Gasphase-Reaktion (siehe **Glg. 2-21**) erfolgt.

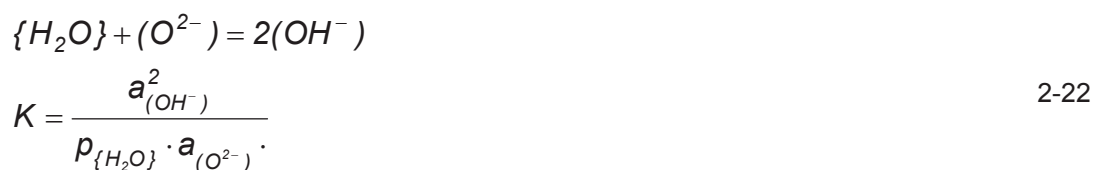


Durch die Schlacke/Gasphasen-Reaktion kann sich der Schwefel in der Schlacke nicht bis zu Sättigung anreichern. Ein hoher Sauerstoffpartialdruck und geringer Gehalt an O<sup>2-</sup>-Ionen in der Schlacke schaffen günstige Bedingungen für den Ablauf dieser Reaktion. Da die Absenkung der Sauerstoffkonzentration einer Erhöhung der Schwefelaktivität in der Schlacke gleichkommt, wird die Oxidation des Schwefels zusätzlich gefördert.

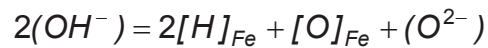
Beim Schutzgas-Umschmelzen läuft **Glg. 2-21** nicht ab. Deshalb wird während des Prozessablaufes die Schwefelsättigung erreicht und **Glg. 2-20** kommt ins Gleichgewicht – [S] wird nicht weiter abgebaut. Dies erklärt die besseren Entschwefelungsleistungen offener Anlagen gegenüber geschlossenen.

#### Wasserstoffaufnahme:

Die für die Entschwefelung günstigen stark basischen CaF<sub>2</sub>-Schlacken sind wegen ihres CaO-Anteils hygroskopisch, und binden den in der Umgebung als Luftfeuchte enthaltenen Wasserstoff als stabiles Hydroxidion in die Schlacke ein (siehe **Glg. 2-23**).



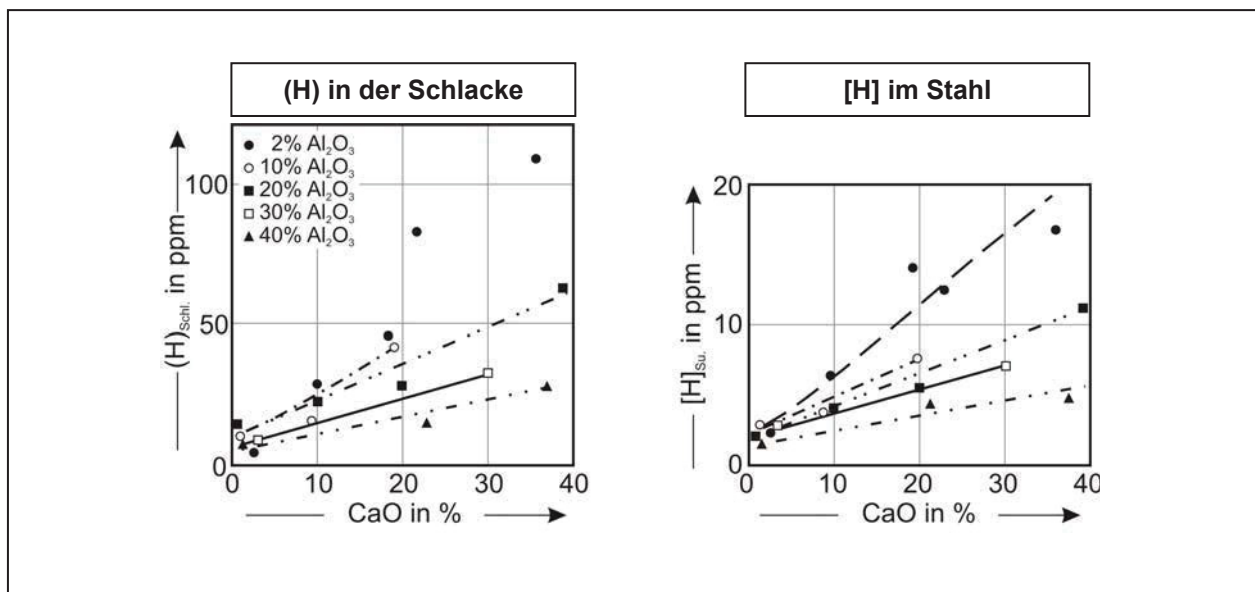
Entsprechend dem Verteilungsgleichgewicht (**Glg. 2-23**) gelangt der Wasserstoff aus der Schlacke in den Stahl, wo er zu Blockfehlern, so genannten „Flocken“, führen kann [116].



$$K = \frac{a_{[\text{H}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]} \cdot a_{(\text{O}^{2-})}}{a_{(\text{OH}^-)}^2}$$

2-23

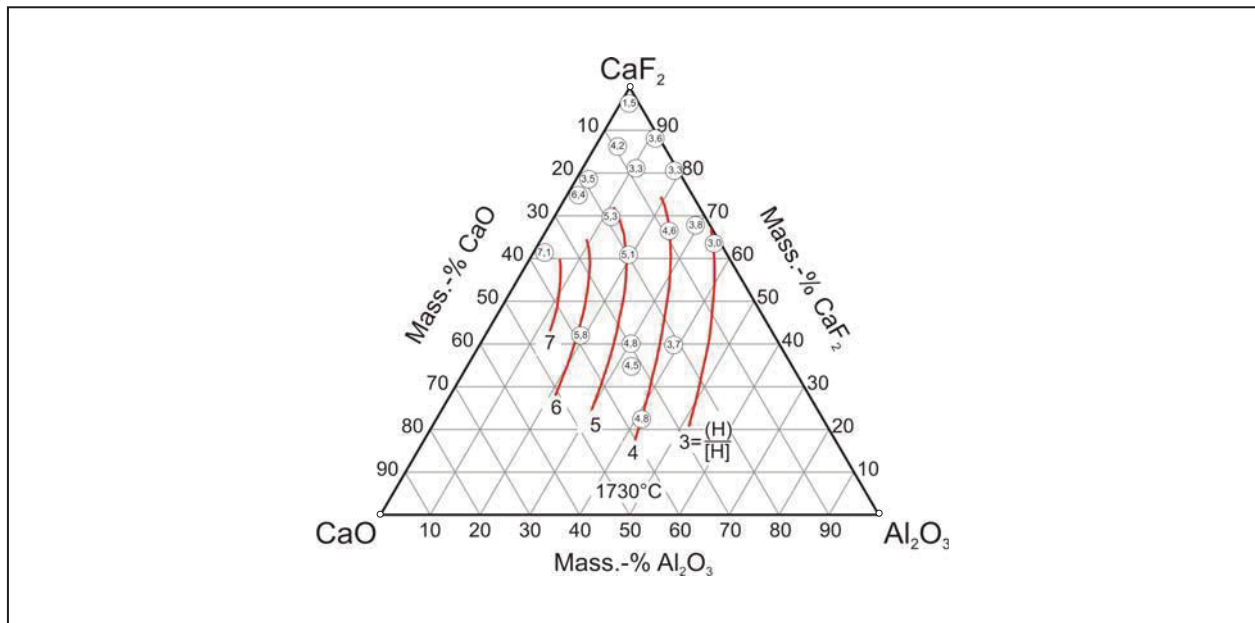
Einen wesentlichen Einfluss auf den Wasserstoffgehalt der Schlacke hat ihre Zusammensetzung. Wie **Abb. 2-18** zeigt, nimmt der Wasserstoff in der Schlacke mit steigendem CaO-Gehalt zu und mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ab [117].



**Abb. 2-18:** Wasserstoffgehalt in Schlacke und Schmelzsumpf in Abhängigkeit des CaO- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes bei  $\text{CaF}_2$ -CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken bei einem mittleren Wasserstoffgehalt der Elektroden von 2ppm [117]

Aus dem Verhältnis  $(\text{H})/[\text{H}]$ , welches als Verteilungskoeffizient bezeichnet wird, lässt sich für die gewählte Schlackenzusammensetzungen vorhersagen, ob erhöhte Wasserstoffkonzentrationen im Stahl zu erwarten sind.

In **Abb. 2-19** sind die Linien gleicher Verteilungskoeffizienten für das  $\text{CaF}_2$ -CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Verteilungskoeffizient abnimmt.



**Abb. 2-19:** Linien gleicher Verteilungskoeffizienten  $(H)/[H]$  im System  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  bei  $1730^\circ\text{C}$  in Anlehnung an [117]

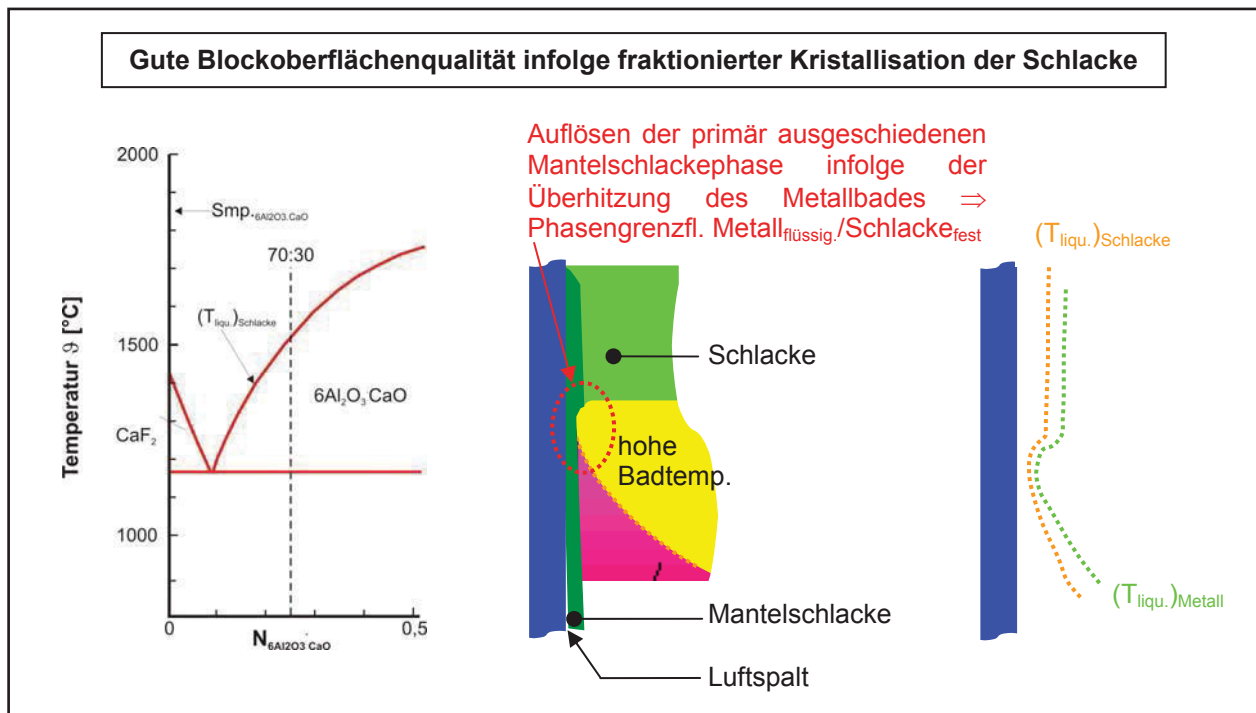
#### 2.2.1.4 Standardschlacken des Systems $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$

Die für das Umschmelzen entwickelten ESU-Standardschlacken beruhen auf einem Kompromiss aus geeigneten physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie in der Praxis gemachten Erfahrungen zur verfahrenstechnischen Anwendbarkeit. Zu den heute meist genutzten ESU-Schlacken zählen Zusammensetzungen aus den Basiskomponenten  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei die drei weltweit häufigsten Schlacken aus  $70\%\text{CaF}_2\text{-}30\%\text{Al}_2\text{O}_3$  (70/30),  $70\%\text{CaF}_2\text{-}15\%\text{CaO}\text{-}15\%\text{Al}_2\text{O}_3$  (70/15/15) und  $40\%\text{CaF}_2\text{-}30\%\text{CaO}\text{-}30\%\text{Al}_2\text{O}_3$  (40/30/30) zusammengesetzt sind (Angaben in Mass.-%) [118].

Die ersten ESU-Industrieanlagen der früheren UdSSR und USA aber auch in Europa wie bei Böhler in Kapfenberg wurden mit der 70/30-Schlacke (UdSSR: ANF6) betrieben [59, 118]. Diese Schlackenzusammensetzung hat unter Berücksichtigung des während des Umschmelzens gebildeten  $\text{CaO}$  (5 - 10%) eine Liquidustemperatur um ca.  $1320^\circ\text{C}$  und eignet sich zum Umschmelzen von Stählen mit einer Liquidustemperatur von  $1420^\circ\text{C}$  und darüber wie z.B. Kugellagerstähle und Schmiedestähle. Hervorzuheben ist dabei die sehr gute erzielbare Oberflächenqualität der umgeschmolzenen Blöcke. Die Ursache hierfür sind feste Primärausscheidungen während des Abkühlens der Schlacke, die die Mantelschlacke bilden. Reine  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken mit mehr als  $10\%\text{Al}_2\text{O}_3$  scheiden beim Abkühlen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus. In kommerziellen Schlacken mit



technischer Reinheit bildet sich wegen des im  $\text{CaF}_2$  restlich verbleibenden und teilweise während des Umschmelzens entstehenden  $\text{CaO}$  ein „Quasi“-Binärsystem aus  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA6}$ ). Beim Abkühlen der „70/30-Schlacke“ wird daher das höher schmelzende  $\text{CA6}$  (Smp. =  $1870^\circ\text{C}$  [86]) ausgeschieden, das die feste Mantelschlackenhaut bildet (fraktionierte Kristallisation [119, 120]). Durch die feste Mantelschlacke wird der noch flüssige Stahl umhüllt, wodurch sich Bedingungen für eine gute Blockoberfläche ergeben (siehe **Abb. 2-20**) [121]. Im Fall von  $\text{CaF}_2$  (Smp. =  $1423^\circ\text{C}$ ) als primär ausgeschiedene Phase ist dieser erwünschte Zustand nur beim Umschmelzen von Legierungen mit einer Liquidustemperatur unter  $1423^\circ\text{C}$  gegeben.



**Abb. 2-20:** Linkes Teilbild: Ausschnitt aus dem „Quasi“-Binärsystem  $\text{CaF}_2\text{-}6\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CaO}$ ; rechtes Teilbild: Schematische Darstellung der Erstarrungszone im ESU-Prozess, Mantelschlacke aus primär ausgeschiedenem  $6\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CaO}$  [32, 121]

Im Vergleich zur „70/30-Schlacke“ weist die „70/15/15-Schlacke“ eine geringere Liquidustemperatur auf, womit auch Legierungen mit niedriger Liquidustemperatur wie Schnellarbeitsstähle und Nickelbasislegierungen umgeschmolzen werden können. Dies rührt daher, dass diese Zusammensetzung im Dreistoffsystem in einem Bereich liegt, wo sich beim Abkühlen als Primärphase  $\text{CaF}_2$  ausscheidet.  $\text{CaF}_2$  (Smp. =  $1423^\circ\text{C}$ ) bildet daher auch den Hauptbestandteil der Mantelschlacke. Der Vorteil dieser Schlacke



ist das unsensible Verhalten bei geringfügigen Änderungen der Schlackenzusammensetzung. Sowohl die Liquidustemperatur als auch die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Primärphase bleiben nahezu unverändert, auch wenn eine der Basiskomponenten um bis zu 10% variiert wird. Das steht im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen „70/30-Schlacke“, wo bereits geringe Mengen an CaO die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Primärphase von  $CA_6$  zu  $CaF_2$  verschieben, was zu grundlegenden Veränderungen der Mantelschlackeeigenschaften führt. Allerdings ist der geringere Schlackewiderstand der „70/15/15-Schlacke“ ein wesentlicher Nachteil, da dadurch höhere Schmelzströme erforderlich sind, und so die Blockstruktur beeinträchtigt wird.

Die dritte sehr häufig verwendete Schlacke ist die „40/30/30-Schlacke“, welche im Laufe der Jahre zur 34% $CaF_2$ -30% $CaO$ -3% $MgO$ -33% $Al_2O_3$ -Schlacke modifiziert wurde. Bei dieser Zusammensetzung steht beim Abkühlen die schmelzflüssige Phase im Gleichgewicht mit  $C_{11}A_7F$ , dessen Schmelzpunkt in [86] mit 1577°C angegeben wird. Aufgrund des gegenüber Stählen höheren Schmelzpunktes bildet sich sehr früh eine feste Mantelschlacke, wodurch keine Einschränkungen bezüglich der Liquidustemperatur des umzuschmelzenden Metalls gegeben sind. Mit dieser Schlacke können daher praktisch alle Stähle umgeschmolzen werden. Ähnlich der „70/15/15-Schlacke“ hat auch diese den Vorteil unsensible auf geringfügige Veränderungen der Schlackenzusammensetzung zu reagieren. Ein weiterer Vorteil ist der höhere Schlackewiderstand, wodurch die Anlage mit geringeren Schmelzströmen betrieben werden kann. Dies macht diese Schlacke für die betriebliche Praxis besonders interessant und erklärt den häufigen Einsatz. So überwiegt mengenmäßig z.B. auch bei der Böhleredelstahl GmbH am Standort Kapfenberg die Anwendung dieser Schlacke [122].

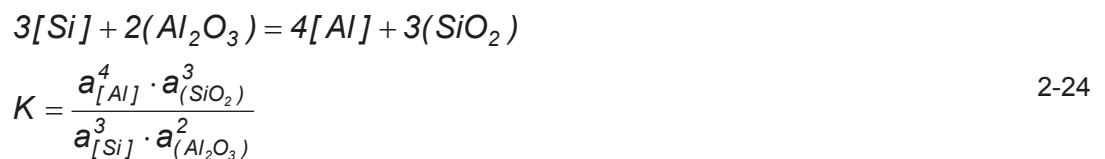
### 2.2.2 Alternative Schlackensysteme auf $CaF_2$ -Basis

In der Praxis sind gelegentlich  $CaF_2$  Schlacken in Verwendung, die nicht den Zusammensetzungen der Hauptkomponenten  $CaF_2$ ,  $CaO$  und  $Al_2O_3$  angehören.  $CaO$  und oder  $Al_2O_3$  sind dabei vollständig oder teilweise durch andere Schlackenbestandteile ersetzt. In Frage kommen sehr stabile, meist basische Oxide wie  $MgO$ ,  $BaO$  oder  $La_2O_3$  sowie das saure  $SiO_2$ . Auch  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  wird verwendet, werden jedoch hier nicht weiter behandelt.

Kein anderes Mehrstoffsystem mit  $\text{CaF}_2$  als Basiskomponente ist ähnlich detailliert untersucht wie das der  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken. Zwar sind vereinzelt Aufzeichnungen über physikalische und chemische Eigenschaften bestimmter  $\text{CaF}_2$ -Systeme zu finden [89], jedoch sind die Ergebnisse oft nur lückenhaft oder sie stehen zueinander gar im Widerspruch, weshalb auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Systeme nicht im Detail eingegangen wird.

### 2.2.2.1 ESU-Schlacken mit $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$  ist zwar in vielen ESU-Schlacken zu finden, stellt aber selten eine Hauptkomponente dar. In der Schlacke verringert es die Entschwefelungswirkung und erhöht zugleich den Sauerstoffgehalt im umgeschmolzenen Stahl, was die Stahlreinheit und das Abbrandverhalten sauerstoffaffiner Elemente negativ beeinflusst [59]. Trotzdem wird manchmal  $\text{SiO}_2$  in kontrollierten Mengen zugegeben, um auf die „Quasi“-Gleichgewichtslage von **Glg. 2-24** Einfluss zu nehmen [82].



Durch  $\text{SiO}_2$  in der Schlacke kann einer übermäßigen Al-Anreicherung in der Stahlschmelze vorgebeugt werden [123]. Dies ist vor allem für Stähle mit sehr niedrig vorgeschriebenem [Al]-Gehalt (z.B. Turbinenläuferstählen) von Bedeutung. Allerdings ist zu bedenken, dass auch  $\text{SiO}_2$  ähnlich dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CaF}_2$  flüchtige Verbindungen eingeht (siehe **Glg. 2-25**).

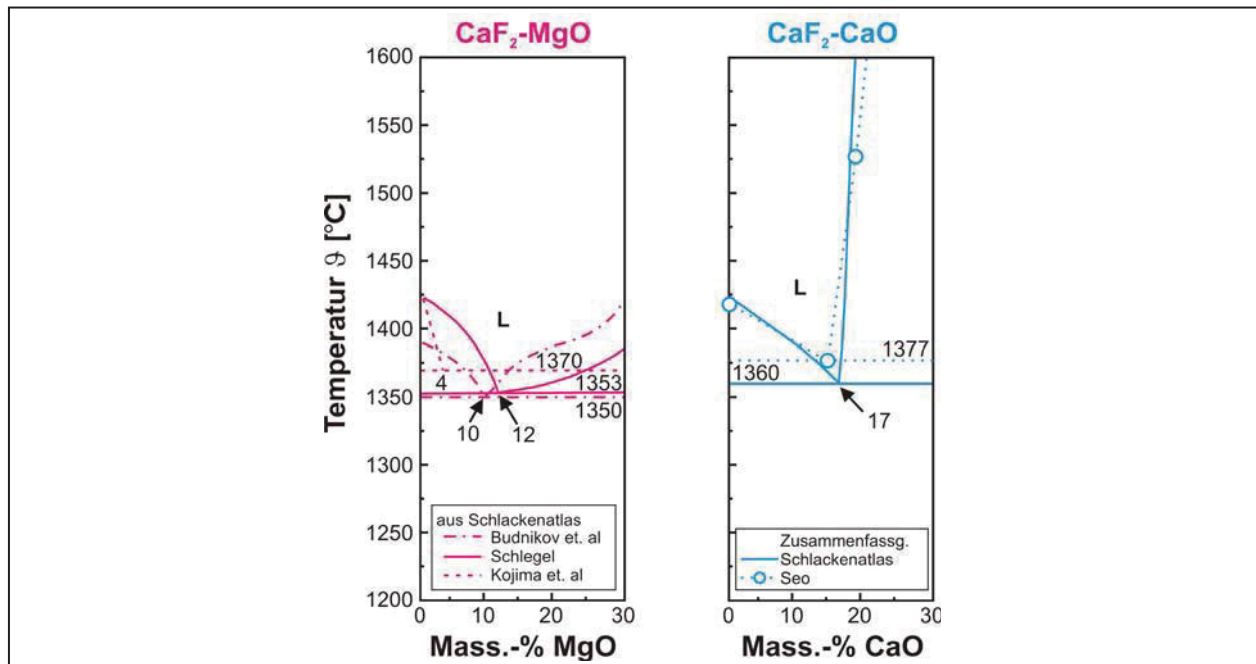


### 2.2.2.2 ESU-Schlacken mit MgO: $\text{CaF}_2\text{-MgO-}$ und $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Schlacken}$

Mit den natürlichen Rohstoffen von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaO}$  wird auch  $\text{MgO}$  eingetragen [119, 120]. Daher ist es, wenn auch oftmals nur in Spuren, in nahezu allen ESU-Schlacken enthalten [124]. Neben den Hauptkomponenten für ESU-Schlacken  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird in gewissen Fällen  $\text{MgO}$  als Additiv bewusst zugegeben.

Einen derartigen Fall repräsentieren die Binärschlacken aus  $\text{CaF}_2$  und  $\text{MgO}$ , wo für die Anwendung des ESU  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vollständig ersetzt sind. Solche Schlacken z.B.

aus 80%CaF<sub>2</sub> und 20%MgO (ANF-9) wurden in den Anfängen der industriellen Nutzung des ESU-Prozesses als Entschwefelungsschlacken bei wasserstoffsensitiven Stählen verwendet, da diese zu den hygroskopischen CaF<sub>2</sub>-CaO-Schlacken eine brauchbare Alternative darstellt. Mit dieser Zusammensetzung ist analog zum CaF<sub>2</sub>-CaO-System die Forderung nach tiefen Schmelztemperaturen gut realisierbar, wie der Blick auf das Phasendiagramm in (siehe **Abb. 2-21**) zeigt.



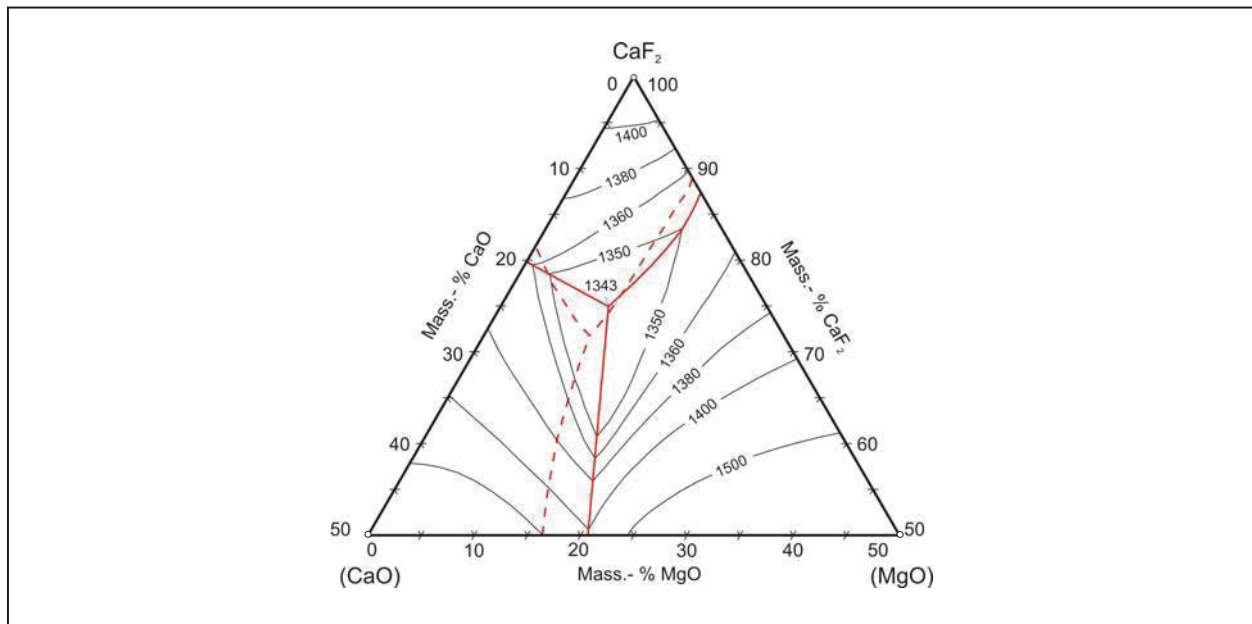
**Abb. 2-21:** CaF<sub>2</sub>-reiche Ecke aus den Phasendiagrammen der Systeme CaF<sub>2</sub>-MgO und CaF<sub>2</sub>-CaO (Quellen: Schlackenatlas [108], Seo [125])

Die Ermittlung des Phasendiagramms wurde mehrfach vorgenommen, wobei sich die Autoren - ähnlich bei CaF<sub>2</sub> und CaO - über die Existenz eines eutektischen Systems mit vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und Unmischbarkeit im festen Zustand einig sind. Uneinigkeit herrscht jedoch über die Lage des Eutektikums, wobei Schlegels Beobachtung im Leitzschen Erhitzungsmikroskop und mit der Methode der thermischen Analyse als am wahrscheinlichsten anzunehmen sind. Dem zufolge liegt der eutektische Punkt bei 1353°C und ca. 12%MgO [126].

Bei Untersuchungen von CaF<sub>2</sub>-MgO unter offenen Bedingungen entsteht durch die Reaktion von CaF<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O auch CaO. Das führt zum Dreistoffsystem CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO und bringt dieses in das Blickfeld alternativer ESU-Schlacken.

Für die Konzeption von ESU-Schlacken spielen die Phasendiagramme und Schmelzisoothermen eine entscheidende Rolle, da nur Schlackenzusammensetzungen

in Frage kommen, deren Liquidustemperatur ca. 100°C unter der Liquidustemperatur der umzuschmelzenden Legierung liegen [32]. Im Gegensatz zum System  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  war die Erstellung des Phasendiagramms aus den Komponenten  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  nur selten Gegenstand einschlägiger Untersuchungen. Hier ist vor allem die Arbeit von Schlegel [126] hervorzuheben, der das in **Abb. 2-22** gezeigte Phasendiagramm mit den entsprechenden Schmelzisoothermen erstellt.



**Abb. 2-22:** Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$  [108]

Es besteht aus den eutektischen Randsystemen  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$  und  $\text{CaO-MgO}$ , die bei 71% $\text{CaF}_2$ , 19% $\text{CaO}$ , 10% $\text{MgO}$  und 1343°C ein ternäres Eutektikum bilden. Intermediäre Verbindungen sind nicht vorhanden. Aus dieser Sicht sind zwischen  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  keine Wechselwirkungen komplexer Natur nicht zu erwarten.

Für das ESU ist das Dreistoffsystem  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$  bislang nur vereinzelt Gegenstand praktischer Versuche gewesen. Die Zufriedenheit über erzielte Ergebnisse ist unterschiedlich. Salt [127] erprobte zur Entfernung von Tonerde- und Spinelleinschlüssen eine 60% $\text{CaF}_2\text{-30%CaO-10%MgO}$ -Schlacke mit positivem Erfolg. Hingegen war die Schmelzführung mit einer 80% $\text{CaF}_2\text{-11%CaO-9%MgO}$ -Schlacke wegen instabilen Verläufen von Strom und Spannung für Bhat [128] wenig befriedigend, weshalb diesem Schlackentyp keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Mitchell beschreibt in [118], dass  $\text{MgO}$  in der Schlacke während der kathodischen Zyklusphase an der Elektrodenoberfläche geringe Mengen  $\text{Mg}$ -Dampf produzieren kann. Dadurch

werden günstige Bedingungen für periodisch stabile Lichtbögen geschaffen, wodurch der ESU-Prozess instabil wird. Als kritisch sind MgO-Konzentrationen um ca. 10% zu betrachten [118].

Für einen ansonst stabilen Prozessablauf sind seitens der Schlacke ein hoher elektrischer Widerstand (= niedrige Leitfähigkeit von  $\kappa = 1 - 4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei der Liquidustemperatur der Schlacke [118]), chemische Stabilität und ein niedriger Schmelzpunkt (min. 100°C unter der Liquidustemperatur des umzuschmelzenden Metalls [32]) verlangt. Die Forderungen von Stabilität und niedrigen Schmelztemperaturen sind im CaF<sub>2</sub>-reichen Bereich erfüllt. Wegen des hohen CaF<sub>2</sub>-Gehaltes und des fehlenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist bei diesen Schlacken ein geringer elektrischer Widerstand zu erwarten, was zu hohen Umschmelzströmen führt. Dieser Umstand spricht gegen eine bevorzugte Anwendung dieses Systems. Über eine standardisierte Produktion mit solchen Schlacken ist aus der Literatur nichts bekannt.

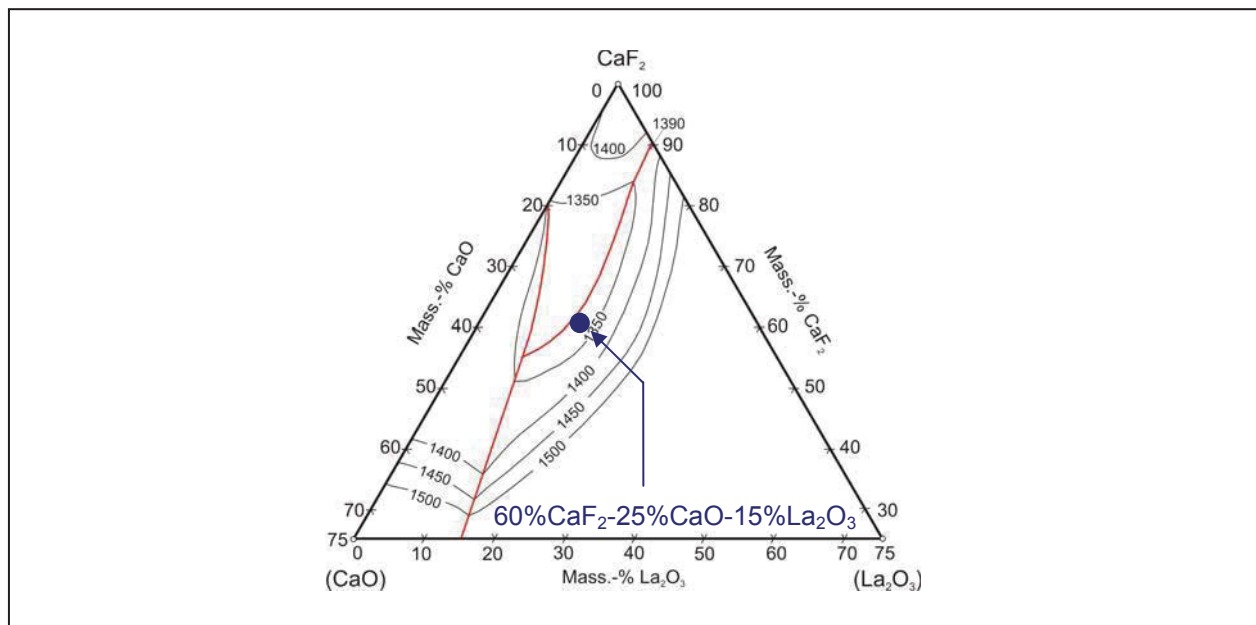
Für CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO existieren keine Berichte systematischer Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften. Chemische Eigenschaften dieses Systems wurde von Akbari und Pickels auf die fürs Umschmelzen bedeutende Sulfidkapazität untersucht [129, 130]. Diese Schlacken lagen im Bereich zwischen 80 - 95%CaF<sub>2</sub> und 5 - 20%MgO bzw. zwischen 55 - 75%CaF<sub>2</sub>, 5 - 35%CaO und 5 - 25%MgO. Die Ergebnisse zeigen, dass im Binärsystem CaF<sub>2</sub>-MgO steigende Gehalte von MgO die Sulfidkapazität erhöhen. Im System CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO wird dies durch den Ersatz von CaF<sub>2</sub> durch CaO und konstantem MgO bzw. den Ersatz von MgO durch CaO bei konstantem CaF<sub>2</sub> erzielt.

### 2.2.2.3 ESU-Schlacken mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ein weiteres Additiv für ESU-Schlacken ist La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In diesem Zusammenhang wird in [131] anhand der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelzen der Ersatz von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Aussicht gestellt. Analog zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das in **Kapitel 2.2.1.2** behandelt wird, bildet La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ionenkomplexe mit O<sup>2-</sup> und F<sup>-</sup>, wodurch sich die Absenkung der Leitfähigkeit erklärt. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> senkt die Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>, wirkt aber weniger stark als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [131]. Die Kenntnis über die Existenz schwefelhaltige Komplexe (La<sub>x</sub>-O<sub>y</sub>-S<sub>z</sub>)<sup>n-</sup> spricht für ein basisches Verhalten und macht La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch aus metallurgischer Sicht für das Umschmelzen interessant [32, 118].

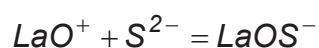
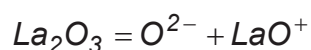
Mitchell berichtet in [32], dass derartige Schlacken industriell genutzt werden, und hat zum damaligen Zeitpunkt eine vermehrte Nutzung angesprochen. In [118] wird die

erfolgreiche Anwendung  $\text{La}_2\text{O}_3$ -haltiger und teilweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freier Schlacken, wie etwa  $\text{CaF}_2$ -25% $\text{CaO}$ -15% $\text{La}_2\text{O}_3$  (siehe **Abb. 2-23**), beim ESU in einer Kleinanlage mit 8“ Blockdurchmesser beschrieben. Umgeschmolzen wurde ein Vergütungsstahl der Marke AISI 4340 (40 NiCrMo 6 mit der internationalen Werkstoffkennnummer 1.6565).



**Abb. 2-23:** Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  [118]

Besonders hervorgehoben werden die gute Entschwefelungsleistung (Schwefelabbau von 95%) gemäß der Reaktionsfolge in **Glg. 2-26**, die niedrigen Endsauerstoffgehalte ( $[\text{O}] = 15\text{ppm}$ ), aber auch die Gefahr einer massiven Wasserstoffaufnahme infolge der Bildung stabiler Hydroxide. Aus diesem Grund kann im industriellen Maßstab reines  $\text{La}_2\text{O}_3$  nicht ohne weiteres gebräuchlichen ESU-Schlacken zugegeben werden. Für eine industrielle Nutzung von  $\text{La}_2\text{O}_3$ -haltigen ESU-Schlacken werden in [132] einige Möglichkeiten zur Verminderung der Schlackenhydratisierung gegeben. Diese sind z.B. die Verwendung von durch oberflächliches Karbonatisieren trocken gehaltenem Lanthanoxidkonzentrat, der Einsatz nicht hydratisierender Verbindungen wie Lanthanaluminate oder - bei Bedarf von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien ESU-Schlacken - der teilweise Ersatz von  $\text{CaO}$  durch  $\text{MgO}$ .



2-26

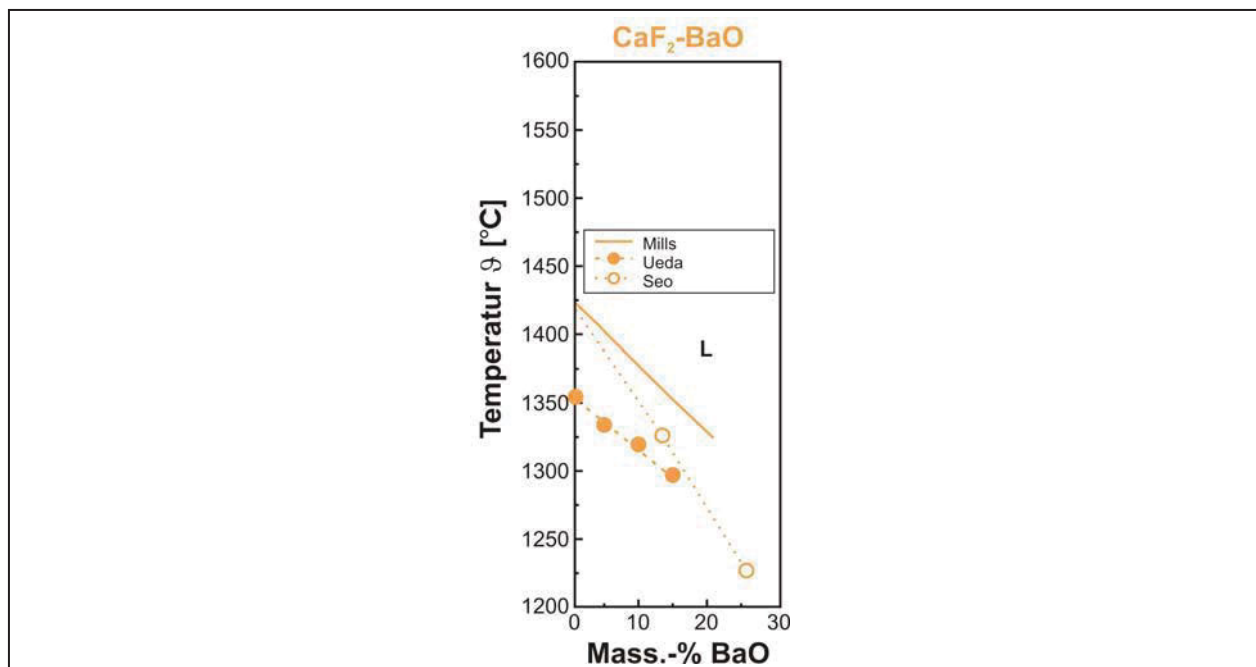
In anderer Literatur [133] findet sich ein Überblick zur Erprobung von ESU-Schlacken mit oxidischen Zusätzen der seltener Erden (neben  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  auch  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), wo die von Mitchell festgestellten Erkenntnisse eines niedrigen Schwefel- und Sauerstoffgehalte bestätigt werden.

#### 2.2.2.4 ESU-Schlacken mit BaO

BaO senkt die Leitfähigkeit der Schlacke [79] und begünstigt aufgrund seines stark basischen Charakters die Entfernung von Schwefel und Phosphor aus dem Stahl [134, 135]. BaO wird daher gezielt Schlacken beigemischt, um diese Eigenschaften nutzbar zu machen.

Zur Zeit der industriellen Verbreitung des ESU-Prozesses wurden in der früheren Soviet Union Schlacken aus 80% $\text{CaF}_2$  und 20%BaO zur Entphosphorung beim ESU verwendet [26, 59]. Die niedrigen Schmelztemperaturen führen im Betrieb zu gut flüssigen Schlacken, was die Kinetik der Metall/Schlacke-Grenzflächenreaktion fördert.

**Abb. 2-24** zeigt wie mit steigender BaO-Konzentration die Liquidustemperatur abfällt, obwohl auch hier, wie bei den anderen  $\text{CaF}_2$ -Binärsystemen, die Autoren zu keinem einheitlichen Ergebnis kamen.



**Abb. 2-24:** Liquiduslinie in der  $\text{CaF}_2$ -reiche Ecke des Systems  $\text{CaF}_2$ -BaO (Quellen: Mills [89], Seo [125], Ueda [1])



Ein Anwendungsbeispiel aus jüngerer Zeit ist die Erzeugung hochreiner, schwerer ESU-Blöcke. In Japan werden diese mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -Schlacken erzeugt, die infolge des fehlenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  den Nachteil eines geringeren Schlackewiderstands aufweisen [1]. Durch die Zugabe leitfähigkeitssenkender Additive wie  $\text{BaO}$  (ca.15%) wird dieser nachteilige Effekte teilweise kompensiert. Die Basiskomponenten dieser 15% $\text{BaO}$ -Schlacke sind  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ , wobei auf eine exakte Zusammensetzung nicht näher eingegangen wird.



## **2.3 Die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Schlacken und ihre Bestimmung**

Die Verfügbarkeit vertrauenswürdiger, reproduzierbarer Daten über die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Umschmelzschlacken und ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist von entscheidender Bedeutung für die Durchführbarkeit der Simulation des ESU-Prozesses [136]. Die Aktivitäten zur Untersuchung der Leitfähigkeitseigenschaften von Schlacken begann aber nicht erst seitdem der Bedarf dafür gegeben ist, sondern stammen aus einer Zeit wo über flüssige Schlacken und vor allem ihrer Struktur noch wenig bekannt war.

### **2.3.1 Struktur flüssiger Schlacken**

Schlacken verfügen im flüssigen Zustand über ein vielfältiges Eigenschaftsprofil, das sich durch Änderungen von Zusammensetzung und Temperatur in weiten Bereichen variieren lässt. Der Grund dieser Gegebenheit liegt in der Schlackenstruktur, zu deren Deutung die Auffassungen der Molekültheorie bzw. der Ionentheorie vertreten werden. Beide Theorien haben ihre Berechtigung, sodass Metall/Schlacke-Reaktionen in der Literatur sowohl aus der Sicht der Molekültheorie, als auch mit der Ionentheorie behandelt werden.

#### Molekulartheorie

Nach der älteren Auffassung, der Molekulartheorie, bestehen flüssige und feste Schlacken aus molekularen Einzelkomponenten (Oxide, Sulfide und Fluoride), die ihrerseits Verbindungen, wie im Fall des  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Systems  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$  und  $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ , eingehen können. Die Unterteilung der Einzelkomponenten wird nach ihrem chemischen Verhalten getroffen, wonach Bestandteile wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$  und  $\text{MnO}$  als basische Oxide,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  als saure Oxide und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  als amphotere Oxide abgehandelt werden. Weitere Komponenten wie  $\text{CaS}$  oder  $\text{CaF}_2$  werden nicht weiter zugeordnet. Das Verhalten von basischen zu sauren Bestandteilen wird als Schlackenbasizität bezeichnet und ist ein Ausdruck für das chemische Verhalten einer Schlacke. Die molekulare Betrachtungsweise eignet sich sehr gut zur formalen Beschreibung von Schlackenreaktionen, so dass ein Großteil der gesammelten Experimentaldaten und Beschreibungen auf der Vorstellung der

Molekulartheorie basieren. Sie hat aber auch Mängel, wie die Ergebnisse von elektrischen Leitfähigkeitsbestimmungen aufzeigen. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit sowie ihr sprunghafter Anstieg beim Aufschmelzen – ähnlich geschmolzenen Salzen (Ionenstruktur) - sind mit der Molekulartheorie nicht zu erklären [137].

### Ionentheorie

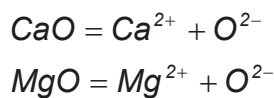
Die Ionentheorie geht von einer elektrolytischen Dissoziation der Komponenten aus [138], wonach die Schlacke aus positiv und negativ geladenen Ionen besteht. Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit konnten damit zweifellos erklärt werden. Die Existenz freier sowie gebundener Oxide wird dennoch nicht ausgeschlossen [139].

Die Ionen werden in drei Gruppen unterteilt:

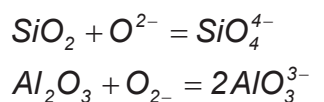
- a) einfache leicht bewegliche Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$
- b) nichtmetallische Anionen wie  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  oder  $\text{F}^-$
- c) schwer bewegliche Anionenkomplexe wie etwa  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{FeO}_2^-$  usw.

Relativ kleine, mehrfach geladene Ionen wie z.B.  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0,50\text{\AA}$  [140]) neigen zur Bildung von Anionenkomplexen, da sie die großen Sauerstoffionen ( $r = 1,40\text{\AA}$  [140]) wesentlich fester in der energetisch begünstigten Tetraederanordnung binden als die übrigen Kationen. Folglich werden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen gebunden, die von anderen Schlackenkomponenten bereitgestellt sind.

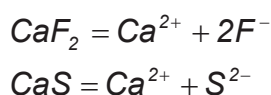
Demnach erfolgt eine Unterteilung der Komponenten in  $\text{O}^{2-}$ -Donatoren (basischer Charakter) wie



und  $\text{O}^{2-}$ -Akzeptoren (saurer Charakter) wie



Fluoride und Sulfide wie  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaS}$  verhalten sich analog zu den Oxiden der 2-wertigen Metalle und dissoziieren.





Für die meisten Schlacken wird unipolare Ionenleitung angenommen, da eine Beteiligung der Anionen aufgrund ihrer Größe nicht zu erwarten ist [141].

Bei Silikatschlacken mit Kationen verschiedener Wertigkeiten ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ) kann der Ladungstransport nicht mehr ausschließlich durch den Mechanismus der Ionenleitung erklärt werden. Hier wird der Ladungstransport als Kombination aus Ionenleitung und Elektronenleitung, die sich aus Elektronensprünge zwischen zwei- und dreiwertigen Fe-Ionen ergibt, beschrieben [142, 143]. Nachdem bei den hoch basischen ESU-Schlacken der Gehalt an Eisenoxid oder Manganoxid möglichst klein gehalten wird, überwiegt bei diesen Schlackenkonzepten der Mechanismus der Ionenleitung.

### Ionenleitung

Tauchen zwei Elektroden in einen Elektrolyten und liegt ein äußeres elektrisches Feld an, werden die Ionen infolge einer elektrostatischen Kraft (**Glg. 2-27**) beschleunigt.

$$\vec{K} = z_I \cdot e_0 \cdot \vec{E} \quad 2-27$$

$\vec{K}$	elektrostatische Kraft [N]	$z_I$	Ionenwertigkeit [-]
$e_0$	Elementarladung $1,602 \cdot 10^{-19}$ [C]	$\vec{E}$	elektrisches Feld [ $\text{NC}^{-1}$ ] bzw. [ $\text{Vm}^{-1}$ ]

Der Beschleunigungskraft wirkt eine Reibungskraft entgegen (**Glg. 2-28**), die von der Ionengröße, der Geschwindigkeit und der Schlackenviskosität bestimmt wird.

$$\vec{K}_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_I \cdot \vec{v} \quad 2-28$$

$\vec{K}_R$	Stoke'sche Reibungskraft [N]	$\eta$	dynamische Viskosität [ $\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] bzw. [Pas]
$r_I$	Ionenradius [m]	$\vec{v}$	Geschwindigkeit der wandernden Ionen [ $\text{ms}^{-1}$ ]

Die Ionen können bis zum Gleichgewicht der entgegen gerichteten Kräfte beschleunigt werden (diese Ableitung gilt streng genommen nur für unendlich verdünnte Lösungen) und führen bei Erreichen ihrer endgültigen Wandergeschwindigkeit zu einem gleichmäßigen Stromfluss. Diese stationäre Wandergeschwindigkeit wird bei Anlegen eines elektrischen Feldes nach sehr kurzer Zeit erreicht (stationäres elektrisches Strömungsfeld). Aus den später angeführten Erkenntnissen liegt diese Zeit im Bereich einer Millisekunde.

Bei niedrigen Feldstärken erfüllen Schlacken das Ohm'sche Gesetz [144]. Erst bei Feldstärken ab ca.  $10^7 \text{Vm}^{-1}$  (Wien-Effekt [145]) und hohen Wechselstromfrequenzen (Debye-Falkenhagen-Effekt [146, 147]) geht dessen Gültigkeit verloren. Für ein abgeschlossenes System (keine Gradienten von Temperatur, Druck und Konzentration)

lässt sich die differenzielle Form des Ohm'schen Gesetzes nach **Glg. 2-29** anschreiben.

$$\vec{\sigma} = \kappa \cdot \vec{E} = -\kappa \cdot \text{grad} \Psi \quad 2-29$$

$\vec{\sigma}$	lokale elektrische Stromdichte [ $\text{Am}^{-2}$ ]	$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]
$\vec{E}$	lokale elektrische Feldstärke [ $\text{Vm}^{-1}$ ]	$\Psi$	lokales elektrisches Potential [V]

Demnach ist die lokale elektrische Stromdichte  $\vec{\sigma}$  proportional der lokalen elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  mit  $\kappa$  als Proportionalitätsfaktor, der von Stromdichte und einwirkender Feldstärke sowie auch von der Richtung  $\vec{E}$  von unabhängig ist.  $\kappa$  ist eine skalare Konstante.

#### Spezifische elektrische Leitfähigkeit:

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist eine punktbezogene Größe und ist nicht direkt messbar. Sie muss daher aus anderen, messbaren Größen abgeleitet werden.

Unter Annahme eines homogenen Feldes, der Berücksichtigung des spezifischen Widerstandes  $\rho = \kappa^{-1}$  und einer definierten Geometrie ( $\ell$  = Länge des für den Durchtritt der Feld- bzw. Stromlinien zur Verfügung stehenden Raumes,  $A$  = Querschnitt des dem elektrischen Feld ausgesetzten Raumes), kann der Widerstand  $R$  als

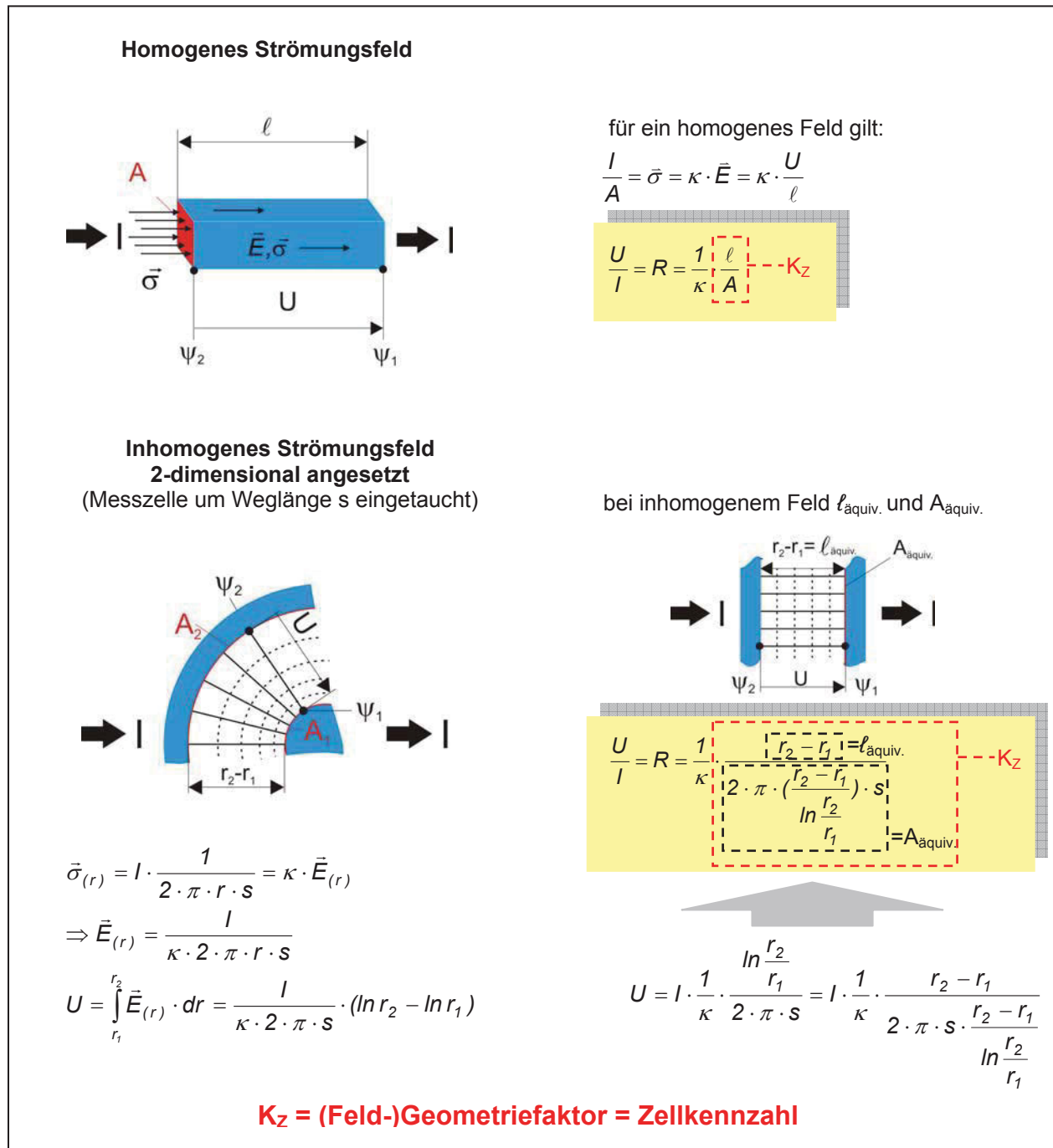
$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{A} \quad 2-30$$

geschrieben werden.

Analog zur Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und dem elektrischen Widerstand ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  identisch dem Kehrwert des spezifischen Widerstandes  $\rho$ .

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{R \cdot A} \quad 2-31$$

Meist ist es jedoch nicht ohne weiteres möglich die spezifische elektrische Leitfähigkeit direkt aus dem Widerstand einer Probe und den geometrischen Größen  $\ell$  und  $A$  zu berechnen, da innerhalb des Elektrolyten typischerweise ein inhomogenes Strömungsfeld vorliegt (siehe **Abb. 2-26**).



Wenn die zu untersuchende Probe in der Messzelle einen Widerstand  $R$  besitzt, so kann ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit mit der aus der Kalibrierung ermittelten Zellkennzahl nach **Glg. 2-33** berechnet werden.

$$\kappa = \frac{K_Z}{R} = G \cdot K_Z = \frac{I}{U} \cdot K_Z \quad 2-33$$

$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	$K_Z$	Zellkennzahl [ $\text{m}^{-1}$ ]
$R$	Widerstand des Elektrolyten [ $\Omega$ ]	$G$	Leitwert des Elektrolyten [ $\Omega^{-1}$ ]
$I$	Gemessene Stromstärke [A]	$U$	Gemessene Differenzspannung [V]

### Molare Leitfähigkeit:

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines flüssigen Mediums lässt sich mit dem allgemein formulierten Ausdruck in **Glg. 2-34** beschrieben.

$$\kappa = F \cdot \sum |z_i| \cdot c_i \cdot u_i \quad 2-34$$

$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	$F$	Faradaykonstante [ $\text{Asmol}^{-1}$ ] bzw. [ $\text{Cmol}^{-1}$ ]
$ z_i $	Ionenwertigkeit [-]	$c_i$	Molarität [ $\text{molm}^{-3}$ ]
$u_i$	Ionenbeweglichkeit [ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]		

Es zeigt sich, dass  $\kappa$  neben der Mobilität und der Ladung auch von der Elektrolyt-Konzentration abhängt und deswegen an die Stoffmenge gebunden ist. Ein Vergleich unterschiedlich zusammengesetzter Elektrolyte ist daher nur sinnvoll, wenn die elektrische Leitfähigkeit auf ein einheitliches Konzentrationsmaß normiert wurde. Dies führt zu einer konzentrationsbezogenen Leitfähigkeit (siehe **Glg. 2-35**), die als molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  bezeichnet wird, und die Leitfähigkeit eines hypothetischen Elektrolyten repräsentiert, der pro Volumeneinheit 1 Mol der Ladungsträger beinhaltet. Mit der dadurch erhaltenen Konzentrationsunabhängigkeit ist die quantitative Bewertung der Wirkungsweise und der Vergleich zugegebener Additive möglich [92, 148].

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_i} = \kappa \cdot V_M$$

mit

$$V_M = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{100}{\sum \frac{i\%}{M_i}}$$

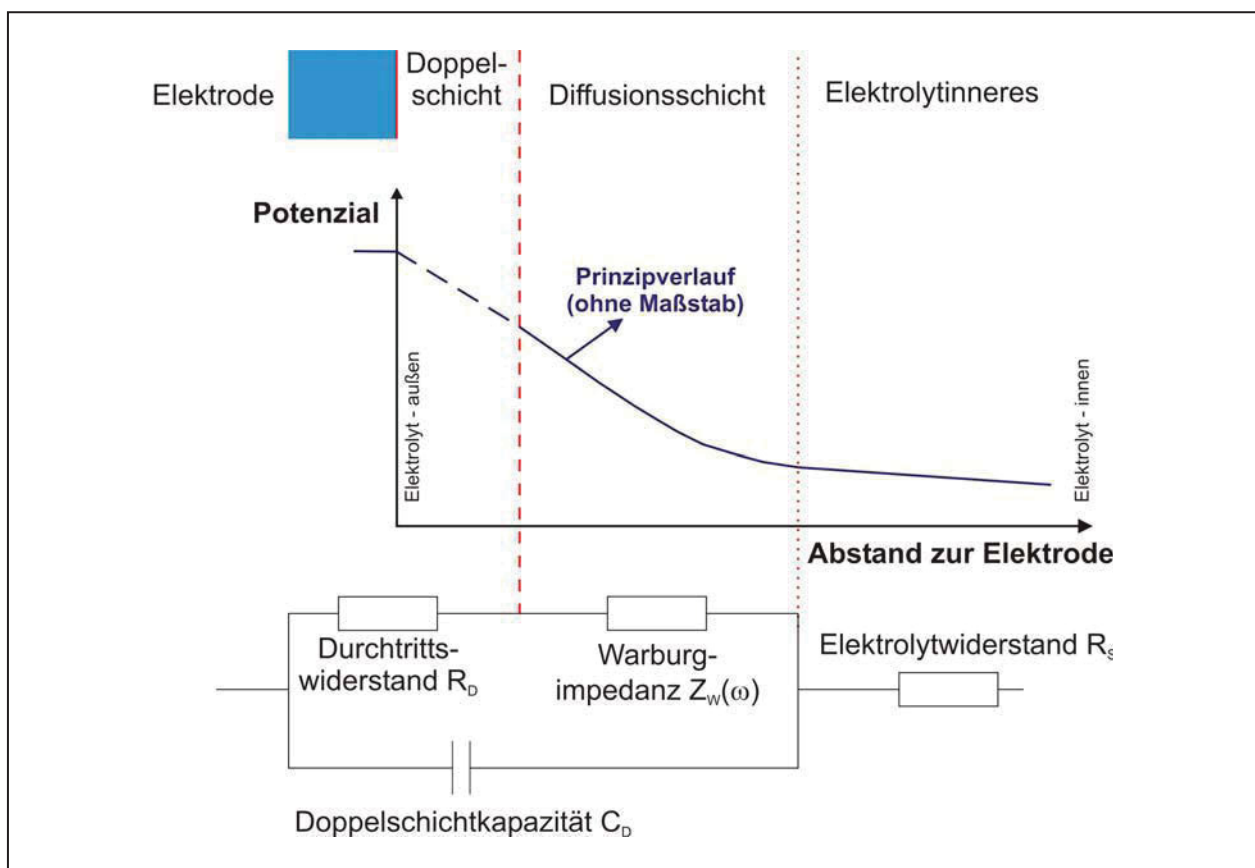
2-35

$\Lambda$	molare Leitfähigkeit [ $\text{m}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]
$c_i$	Molarität [ $\text{molm}^{-3}$ ]	$V_M$	Molar Volumen [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ]
$\rho$	Dichte der Schlacke [ $\text{kgm}^{-3}$ ]	$i\%$	Mass.-% der Schlackenkomponente $i$
$M_i$	Molmasse [ $\text{kgmol}^{-1}$ ]		

### 2.3.3 Grenzflächeneffekte beim Kontakt Metall/Schlacke

Tauchen stromdurchflossene Elektroden in einen Elektrolyten, kommt es beiderseits der Phasengrenze Metall/Elektrolyt zur Ausbildung von zwei Schichten mit Ladungsträgern entgegengesetzten Vorzeichens. Diese Schichten wirken entgegen der den Stromfluss hervorrufenden Spannung. Beide Schichten zusammen bilden die so genannte elektrochemische Doppelschicht und führen zur Polarisierung. Darunter sind sämtliche Effekte zu verstehen, die an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt bei Stromfluss auftreten und die Leitfähigkeit des Elektrolyten kleiner bzw. die Zellkennzahl größer erscheinen lassen [149].

Als Folge der elektrochemischen Doppelschicht fällt eine von außen angelegte Spannung als Potenzialdifferenz in der Phasengrenze ab (siehe **Abb. 2-27**).



**Abb. 2-27:** Wechselstrom-Ersatzschaltbild einer Halbzelle in Anlehnung an [150]

Bei einer Spannungsmessung wird daher nicht nur der Spannungsabfall im Elektrolyten erfasst, sondern die anliegende Gesamtspannung als Summe der Spannungsabfälle



von Elektrolyt plus Polarisation (Durchtrittswiderstand, Doppelschichtkapazität und Warburgimpedanz). Der gemessene Gesamtwiderstand der Zelle ist daher zu hoch und damit die ermittelte Leitfähigkeit zu niedrig. Vor allem bei Elektrolyten hoher Leitfähigkeit macht sich der Einfluss von Polarisation bemerkbar, weil der Spannungsabfall im zu untersuchenden Medium aufgrund des geringen Widerstandes klein ist.

Für sehr große Elektrolytkonzentrationen wie z.B. Schlacken ist die diffuse Doppelschicht vernachlässigbar dünn. Deshalb wird die Warburgimpedanz (Wechselstromwiderstand infolge einer durch die Frequenz erzwungenen Konzentrationsschwingung der Ionen [150]) im Folgenden auch nicht weiter berücksichtigt. Es sei aber erwähnt, dass für stark verdünnte Lösungen die diffuse Doppelschicht durchaus mehrere 10nm betragen kann, wobei aber schon bei einer Konzentration 0,1mol je Liter die Dicke nur mehr einige 0,1nm ausmacht [150].

#### **2.3.3.1 Wirkung des Durchtrittswiderstands $R_D$**

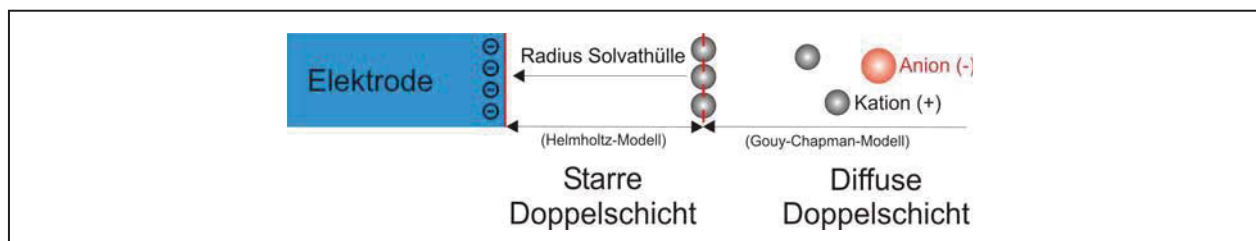
Beim Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt erfolgt ein Übergang von Ionenleitung zu Elektronenleitung. Zu erklären ist dies, dass z.B. die negativ geladenen Anionen in einem elektrischen Feld innerhalb des Elektrolyten zur positiv geladenen Anode gezogen werden (Ionenleitung), wo sie ihre negative Überschussladung verlieren. Der Weitertransport der abgegebenen negativen Ladungen erfolgt durch Elektronenleitung innerhalb der Elektrode. Um die Ionen zu entladen, müssen Elektronen die Metall/Elektrolyt-Phasengrenze überwinden. Der Widerstand beim Ladungsdurchtritt wird als Durchtrittswiderstand  $R_D$  bezeichnet (kein ohmscher Widerstand), welcher mit sinkender Stromdichte abnimmt [150].

#### **2.3.3.2 Wirkung des Doppelschichtkondensators $C_D$**

Eine elektrochemische Doppelschicht weist bestimmte strukturelle Eigenschaften auf. Die Struktur von Doppelschichten wird in der Literatur mit verschiedenen Modellvorstellungen beschrieben. Genannt werden Theorien wie die Helmholtz-Theorie (Modell eines Plattenkondensators), die Gouy-Chapman-Theorie (diffuse Doppelschicht) und die Sterntheorie (Kombination von Helmholtz- und Gouy-Chapman-Theorie) [150, 151]. Darüber hinaus wird noch über eine Weiterentwicklung der

Sterntheorie berichtet, welche zusätzlich den Vorgang der spezifischen Adsorption von Ionen berücksichtigt [150].

In Metallen ist wegen der Elektroneutralität die Überschussladung auf eine sehr dünne Schicht an der Oberfläche begrenzt. Hingegen sind im Elektrolyten die ionalen Überschussladungen in einem größeren, genau definierten Abstand zur Elektrode (Helmholtz-Modell der starren Doppelschicht) angeordnet, und sind teilweise bis in die so genannte diffuse Doppelschicht verteilt (siehe **Abb. 2-28**).



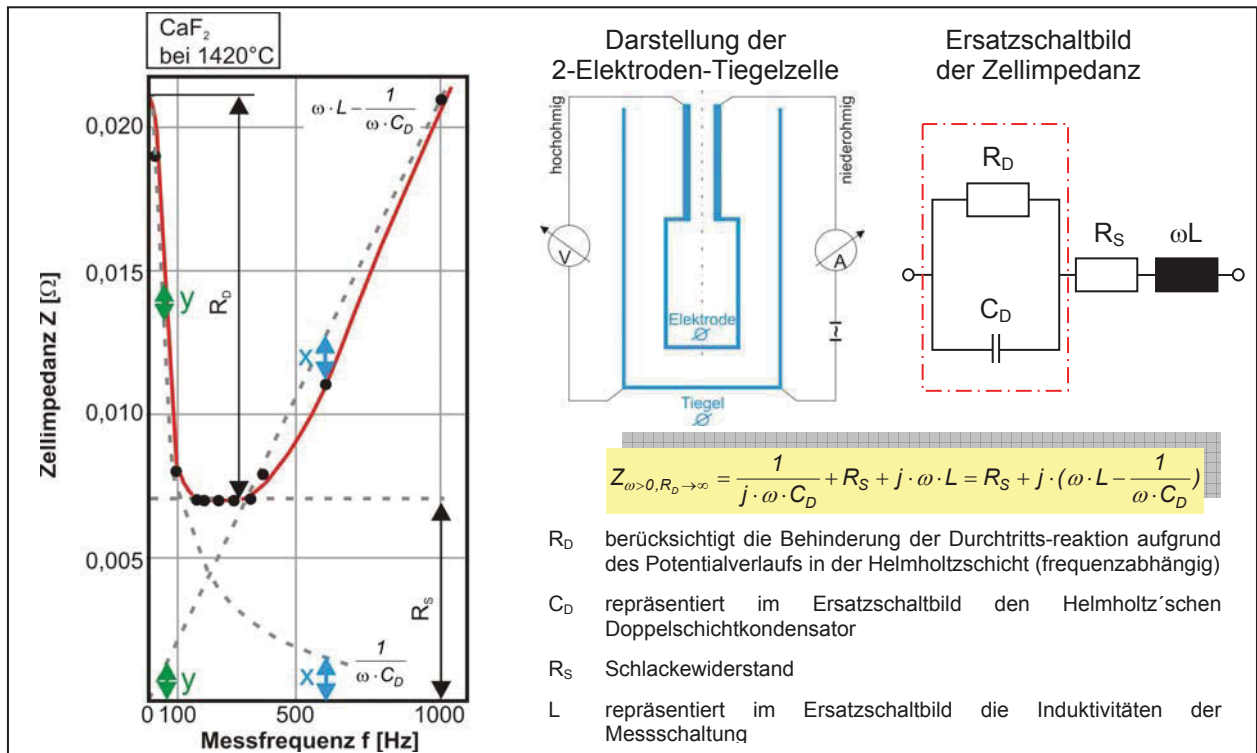
**Abb. 2-28:** Schematischer Aufbau einer Doppelschicht abgeleitet aus den Darstellungen in [152]

Die Ausdehnung der starren Doppelschicht entspricht etwa dem Ionenradius (inklusive Solvathülle ca. 0,2nm). Durch die entgegengesetzten Ladungen in der Doppelschicht wirkt diese wie ein Plattenkondensator mit sehr kleinem Plattenabstand (0,2nm).

### 2.3.3.3 Einfluss der Polarisierung auf die Zellenimpedanz

Bei der Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken fließt der Strom innerhalb der Messzelle durch eine feste (Elektroden und Zuleitungen) und eine flüssige Phase (Elektrolyt). Der Strom passiert zwangsläufig zwei Phasengrenzen (Elektrode/Elektrolyt und Elektrolyt/Elektrode) mit elektrochemischen Doppelschichten. Der dadurch bedingte Widerstand ist komplexer Natur und führt bei Wechselstrom zur Frequenzabhängigkeit [143]. Bei Messzellen mit nur zwei Elektroden, wo die Spannungsmessung mit stromführenden Elektroden erfolgt, empfiehlt es sich daher, die Impedanzkurve über einen weiten Frequenzbereich aufzunehmen.

In **Abb. 2-29** ist für eine aus Platin konstruierte 2-Elektroden-Tiegelzelle am Beispiel von  $\text{CaF}_2$  eine derartige Impedanzkurve gezeigt. Die Zellkennzahl dieser Messzelle ist in [153] mit  $K_z = 0,024\text{cm}^{-1}$  angeführt, wobei sich für diesen Fall das Impedanzminimum zwischen 150 - 350Hz befindet.



**Abb. 2-29:** Impedanzkurve einer  $\text{CaF}_2$ -Schmelze bei  $1420^\circ\text{C}$  in einer 2-Elektroden-Tiegelzelle mit Ersatzschaltbild [153]

Beim Messen der Impedanz außerhalb des frequenzunabhängigen Bereiches können Fehler von über 100% auftreten. Aber selbst innerhalb des Bereiches der Frequenzunabhängigkeit wurde vom Autor [153] ein dem Schlackewiderstand  $R_S$  überlagerter Widerstandsanteil (siehe **Glg. 2-36**) im Ausmaß von 8% festgestellt, der anschließend berücksichtigt werden musste.

$$R_x = \frac{R_D}{1 + R_D^2 \cdot \omega^2 \cdot C_D^2} \tag{2-36}$$

- $R_x$  Realer Teil der Impedanz [ $\Omega$ ]
- $\omega$  Kreisfrequenz mit  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  = Messfrequenz)
- $R_D$  Durchtrittswiderstand [ $\Omega$ ]
- $C_D$  Doppelschichtkapazität [F]

Aus dem korrigierten Messwert ergibt sich schließlich eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\kappa_{1420^\circ\text{C}} = 3,7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Von der in **Abb. 2-29** dargestellten Parallelschaltung ist  $R_x$  hier als ohmscher Realanteil der Impedanz als Serienschaltung angegeben. Wie die Konvertierung der Parallelschaltung in eine Serienschaltung erfolgt zeigt **Abb. 2-30**.

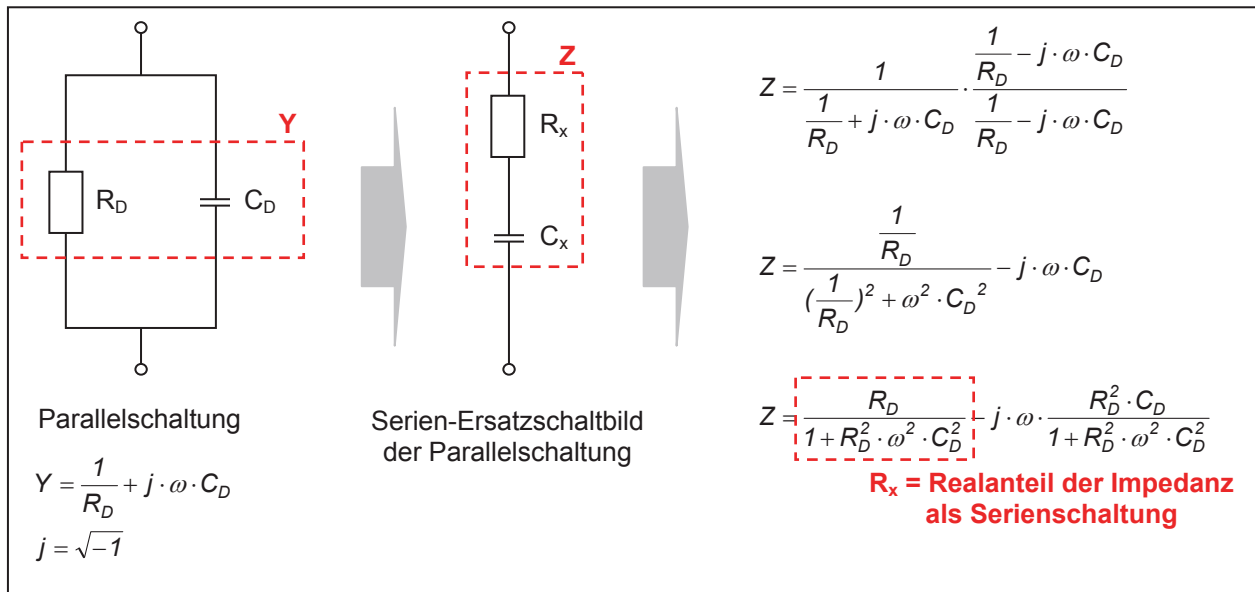


Abb. 2-30: Konvertieren einer Parallelschaltung in eine Serienschaltung

### 2.3.3.4 Maßnahmen zur Verringerung der Polarisation

Polarisation kann durch gezielte Maßnahmen bei der Gestaltung und Bedienung des Messaufbaues verringert bzw. umgangen werden. Einflussfaktoren wie die Messfrequenz, das Elektrodenmaterial, die Elektrodenbeschaffenheit oder die Elektrodenanzahl (spezielle Messzellen) sind dabei zu nennen.

#### Frequenz

Da der Wechselstromwiderstand eines Kondensators  $X_C$  umgekehrt proportional seiner Kapazität und der Frequenz ist (siehe **Glg. 2-37**), kann durch eine hohe Messfrequenz der Polarisationswiderstand in der Parallelschaltung weitgehend überbrückt werden.

$$X_C = \frac{1}{\omega \cdot C}$$

2-37

Die Gesamtimpedanz der Parallelschaltung nimmt mit zunehmender Frequenz ab. Damit kann bei sehr hoher Frequenz der kapazitive Anteil  $X_C$  der Elektrodenpolarisation vernachlässigt werden.

#### Elektrodenmaterial

Der auf eine Einheitsfläche bezogene Durchtrittswiderstand  $R_D$  hängt im Wesentlichen vom verwendeten Elektrodenmaterial ab. Die beste Wahl für das Elektrodenmaterial ist

Platin, andere für die Leitfähigkeitsbestimmung taugliche Werkstoffe wie Graphit etc. haben höhere Durchtrittswiderstände, wie **Tab. 2-10** zeigt.

**Tab. 2-10:** Vergleichswerte (Richtwerte) des Durchtrittswiderstandes [149]

	Platin (blank)	Platin (platinert)	Graphit	Stahl/Nickel
Durchtrittswiderstand $R_D$ [ $\Omega$ ]	1-10	0,1	10	1000

### Güte und Größe der Elektrodenoberfläche

Eine elektrolytische Abscheidung des Elektrodenwerkstoffes auf einer glatten Untergrundelektrode wird z.B. bei Platinelektroden angewandt. Dieser als Platinieren bezeichnet Vorgang erhöht die aktive Oberfläche, wodurch sich einerseits die Stromdichte durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt verringert und andererseits der Betrag der Doppelschichtkapazität  $C_D$  ansteigt. Jeder der beide Effekte trägt zur Verringerung der Polarisierung bei [150].

### Spezielle Messzellen

Polarisation tritt nur an strombelasteten Elektroden auf. Im Fall von Messzellen nach der 4-Elektrodenmethode erfolgt die Spannungsmessung mit einem separaten stromlos geführten Elektrodenpaar. Da die Spannungselektroden vom Strom nicht belastet sind, können diese auch nicht polarisieren.

## **2.3.4 Überblick zum Stand der Leitfähigkeitsbestimmung von Schlacken**

Zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken mit einer Strom-/Spannungsmessung sind in der Literatur unterschiedliche Ausführungen von Messzellen angeführt. Die Arbeiten [65, 90] enthalten Beschreibungen angewandter Messzellen und unterteilen sie entsprechend ihrer Geometrie sowie des Messprinzips in unterschiedliche Zellentypen. Diese werden im Folgenden nach ihrer Elektrodenanzahl (2-Elektroden-Messmethode oder 4-Elektroden-Messmethode) und in Anlehnung an [154] nach der Charakteristik der Zellkennzahl  $K_Z$  ( $K_Z$  variabel oder konstant) klassifiziert. In **Abb. 2-31** sind die betrachteten Messzellen entsprechend der beiden Klassifizierungsmerkmale in einer Matrix geordnet. Demzufolge ist zu erkennen, dass

eine konstante Zellkennzahl (erhöhte Genauigkeit) nicht von der Anzahl der Elektroden abhängt.

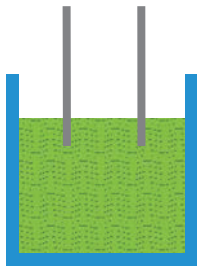

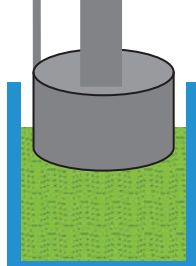
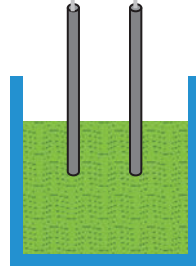
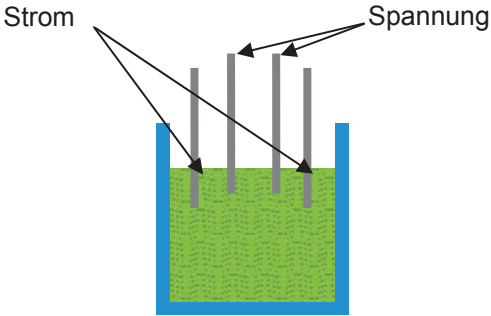

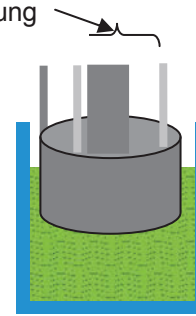
		Strom-Spannungs-Messmethoden			
		Geringere Genauigkeit (variable Zellkennzahl)		Erhöhte Genauigkeit (konstante Zellkennzahl)	
2 Elektroden					
	Ref.	[155]	[156]	[157]	[158]
4 Elektroden					
	Ref.	[159]	[160]	[161]	

Abb. 2-31: Klassifizierung üblicher Messzellen für die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit an Schlacken

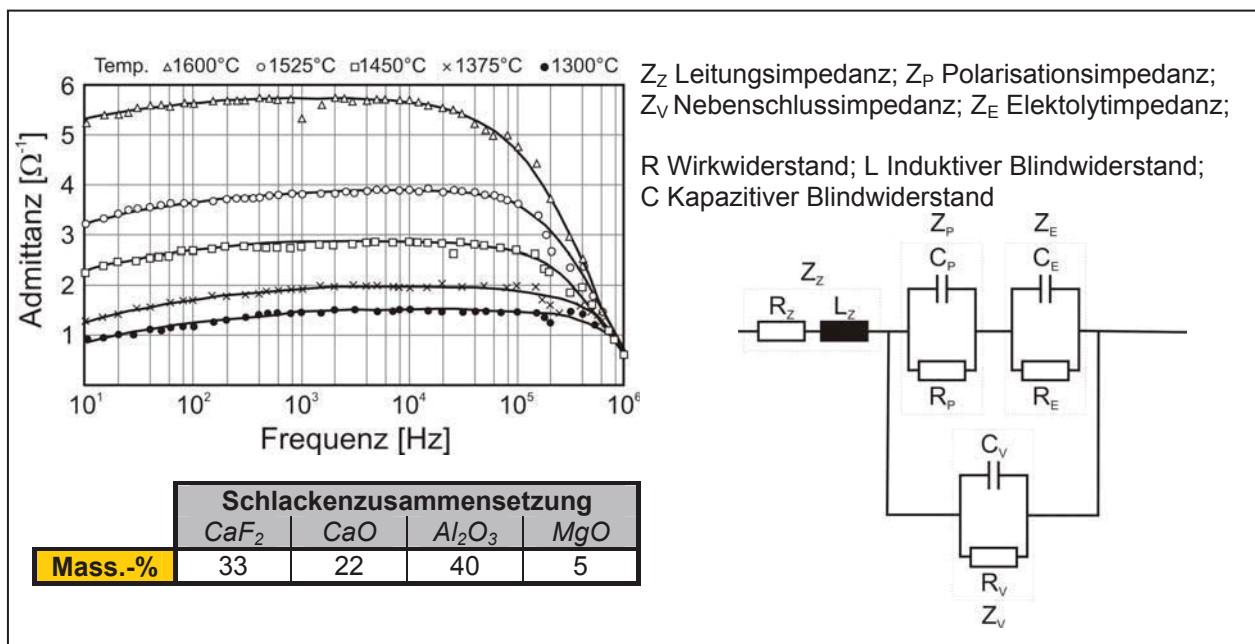
### Strom-Spannungsmessung mit 2 Elektroden

Das Messprinzip ist unabhängig vom Messzellentyp. Messzellen mit 2 Elektroden gibt es in verschiedenen Varianten. Sowohl Zellen mit variabler Zellkennzahl ([155] - 2 Stabelektroden, [156, 162] - Tiegelzelle) als auch Zellen mit konstanter Zellkennzahl (Hajduk - koaxial angeordnete Ring- und Mittenelektrode) arbeiten nach der 2-Elektroden-Messmethode.

Bei der 2-Elektroden-Messmethode erfolgen sowohl die Stromeinspeisung in den Elektrolyten als auch die Spannungsmessung über dasselbe Elektrodenpaar. Es sind daher bei niedrigen Frequenzen vor den Elektroden Polarisationserscheinungen (Doppelschicht) zu erwarten, welche die Messung beeinflussen. Allerdings kann die

Polarisation durch Erhöhung der Messfrequenz umgangen werden. Eine Frequenzsteigerung ist jedoch nicht uneingeschränkt möglich, da bei zu hohen Frequenzen zusätzliche induktive Effekte in den Zuleitungen die Folge wären. Die induktiven Effekte könnten aber auch als chemisch bedingte Trägheiten im Elektrolyten interpretiert werden [163].

El Gammal und Hajduk lieferten hierzu in [164] einen wertvollen Beitrag, indem sie die Charakteristik der 2-Elektroden-Messmethode anhand der Darstellung der Admittanz von Messzelle und Schlacke in Abhängigkeit der Messfrequenz veranschaulichten. Die Diskussion ihrer Ergebnisse ist im Zusammenhang mit dem Ersatzschaltbild der verwendeten Messzelle (siehe **Abb. 2-32**) vorgenommen. Die darin eingetragene Nebenschlussimpedanz wurde bei ihren Versuchen separat bestimmt, und von den Messwerten abgezogen, sodass dadurch bedingte Fehler berücksichtigt wurden.



**Abb. 2-32:** Die Admittanz von Messzelle und Schlacke in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen [164]

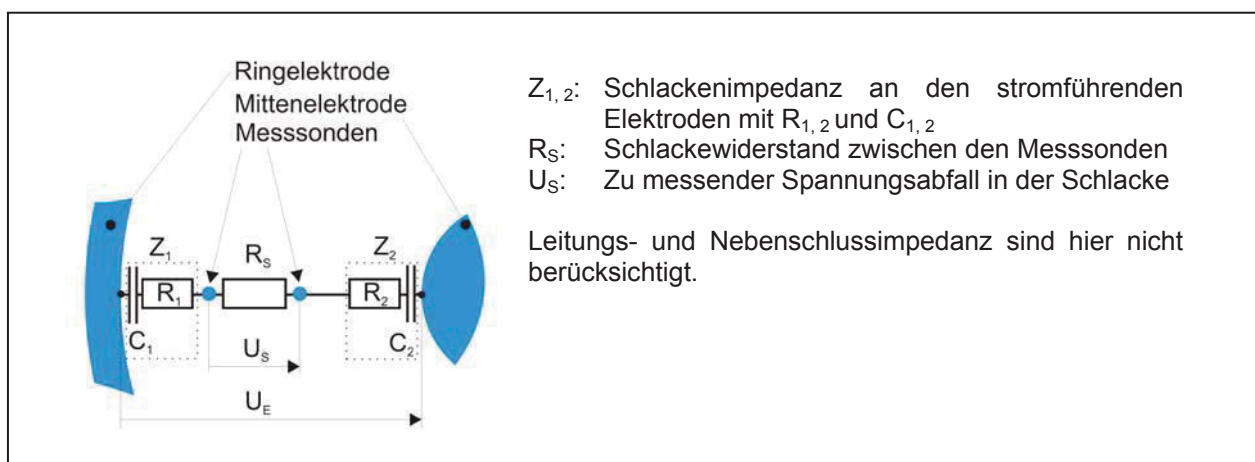
Der Leitfähigkeitsabfall bei niedrigen Frequenzen wird der Polarisation und bei hohen Frequenzen den induktiven Erscheinungen zugeschrieben. Im Fall der untersuchten Schlacke bleiben die Werte bei 1600°C innerhalb des Frequenzbereiches von 0,8 bis 10kHz annähernd konstant. Die 2-Elektroden-Messmethode kann daher nur innerhalb eines bestimmten Frequenzbereiches richtig angewandt werden. Kleine oder sehr hohe



Messfrequenzen würden zu geringe Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit ergeben.

### Strom-Spannungsmessung mit 4 Elektroden

Analog zu den Messzellen mit 2 Elektroden existieren auch bei den Messzellen mit 4 Elektroden verschiedene Varianten. Die 4-Elektroden-Messmethode unterscheidet sich von jener mit nur 2 Elektroden, dass ein Elektrodenpaar zur Einspeisung des Stromes in den Elektrolyten dient und das zweite stromunbelastete Elektrodenpaar (Messsonden) die Messung des Spannungsabfalls im Elektrolyten übernimmt. Den zu messenden Spannungsabfall in der Schlacke sind durch die stromlos geführten Messsonden keine Polarisierungseffekte überlagert. Mit Hilfe des von Töpker [161] gezeigten Ersatzschaltbildes (siehe **Abb. 2-33**) wird ersichtlich, wie der Einfluss der Polarisierung (hier als Serienschaltung) bei der Arbeitsweise mit 4 Elektroden ausgegrenzt wird. Die Polarisationserscheinungen an den stromführenden Elektroden gehen nur als Vorwiderstände (Impedanzen  $Z_{1,2}$ ) ein und lassen die Spannungsmessung unbeeinflusst. Somit kann gegenüber der 2-Elektroden-Messmethode auch bei niedrigeren Frequenzen die Messung richtig durchgeführt werden. Als Anwender der 4-Elektroden-Messmethode haben z.B. Ogino [79, 159] und Mitchell [87] ihre Messungen bei 1kHz vorgenommen.

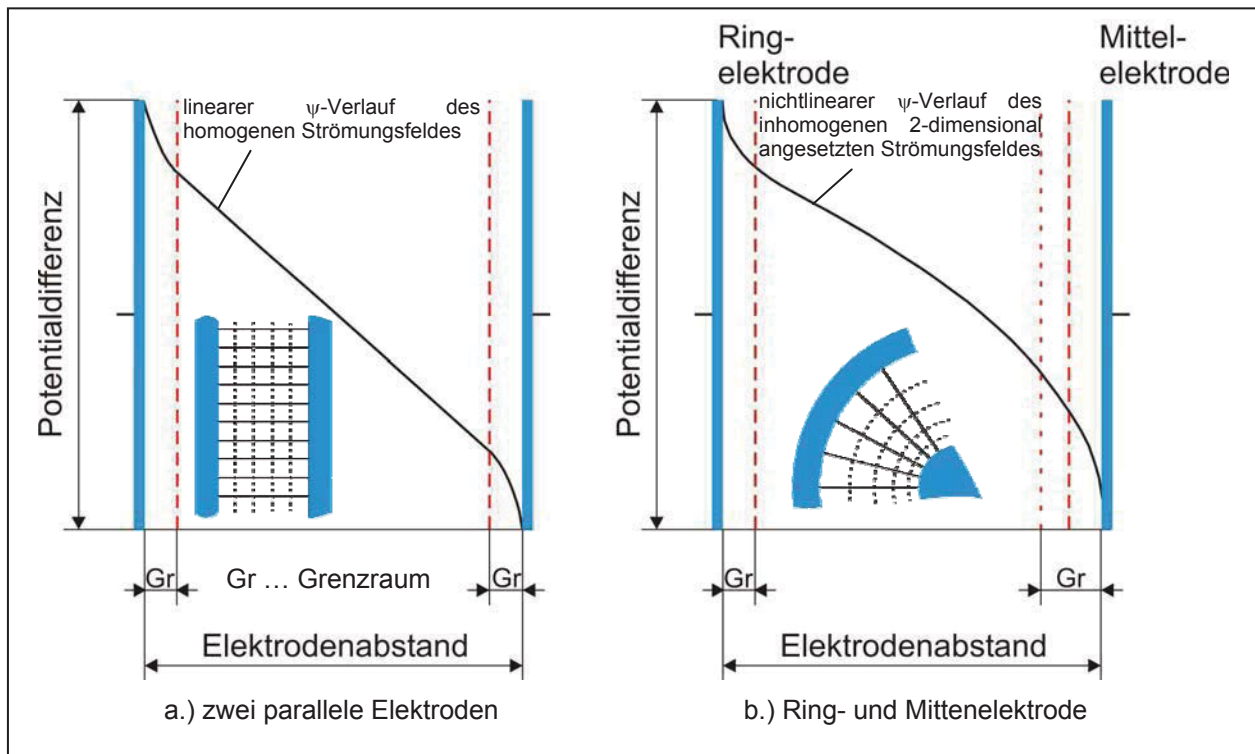


**Abb. 2-33:** Ersatzschaltbild der 4-Elektroden-Messmethode im eingetauchten Zustand der Messzelle mit Ring- und Mittenlektrode zur Stromzufuhr und den Messsonden zur Spannungsmessung [161]

Töpker [161] weist in seinen Ausführungen darauf hin, dass, um die Vorteile der stromlosen Spannungsmessung zu nutzen, auf die Positionierung der Messsonden zu



achten ist. Diese sind zwischen den stromführenden Elektroden, in ausreichendem Abstand zu den infolge des Stromflusses gebildeten Doppelschichten anzubringen. In **Abb. 2-34** ist in einer schematischen Darstellung dieser Grenzraum für eine Messzelle bestehend aus parallelen Elektroden und einer Messzelle, die aus einer Ring- und Mittelelektrode aufgebaut ist, gezeigt.



**Abb. 2-34:** Schematische Darstellung des Potentialverlaufes zwischen a.) zwei parallelen Elektroden, b.) Ring- und Mittelelektrode in Anlehnung an [161]

Die Frage nach den Schichtdicken des Grenzraumes ist für Schlacken mit der studierten Literatur nicht exakt zu beantworten. Um dennoch eine Vorstellung über die Größenordnung geben zu können, sind die Werte von wässrigen Lösungen hilfreich. Abhängig von der Ionenbeweglichkeit und der Konzentration werden die Schichtdicken (inklusive diffuser Schicht) mit einigen 10nm angegeben [150].

### Methoden niedrigerer Genauigkeit

Die Methoden geringerer Genauigkeit sind durch einen weder geometrischen noch physikalisch kontrollierten Stromweg gekennzeichnet. Die Stromverteilung im Elektrolyten erfolgt in einem inhomogenen dreidimensionalen, analytisch praktisch nicht beschreibbaren Strömungsfeld, was zu schlecht fassbaren Parallelstromkreisen

(Elektrode-Tiegelwand-Elektrode oder Elektrode-Tiegelboden-Elektrode) führen kann [87, 154]. Messunsicherheiten sind daher die Folge. Wird jedoch eine Kalibrierlösung verwendet, deren spezifische elektrische Leitfähigkeit sehr nahe oder gleich jener der zu untersuchenden Lösung ist, dann werden auch diese Messanordnungen zu einer Methode erhöhter Genauigkeit [160].

### Methoden erhöhter Genauigkeit

Charakteristisch für die Methoden erhöhter Genauigkeit ist ein exakt definierter und somit reproduzierbarer Stromweg. Dies bedeutet, dass der Strompfad bei der Kalibrierung den Strompfad der eigentlichen Messung repräsentiert. Damit ergibt sich eine „stabile“ Zellkennzahl = Zellkonstante, die sich nicht mit dem jeweilig zu untersuchenden Messmedium mit verändert und so zu verringerten Fehlergrenzen beiträgt [154, 160]. Durch die Verwendung koaxial angeordneter Elektroden kann der Zustand einer „stabilen“ Zellkennzahl realisiert werden.

### 2.3.5 Kritische Betrachtung von Methoden erhöhter Genauigkeit

Den diskutierten Messzellen sind zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Versuchsbedingungen die wesentlichen Eckdaten zum Versuchsaufbau in **Tab. 2-11** vorangestellt.

**Tab. 2-11:** Eckdaten zum Versuchsaufbau der Leitfähigkeitsbestimmung an Schlacken mit den Methoden erhöhter Genauigkeit

	Experimentelles					Temp. [°C]
	Tiegel (IDxH)	Elektroden	Frequenz [Hz]	Eintauchtiefe [mm]	Kalibrierung	
<b>Hajduk</b> [65]	Mo (k. A.)	2 Mo-Elek. (Ringelektrode)	0,01 - 10 <sup>6</sup>	Mittenelektrode 4 2 bei (1610°C)	NaCl-Lös <sub>satt.</sub> Berechnung	1240 - 1610
<b>Kim</b> [148]	Mo (45x110)	2 Kapillarelekt. BN + W	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>	35	NaCl	1468 - 1587
<b>McDonald</b> [165]	Graphit (76,2xk.A.)	2 Graphitelek. (Ringelektrode)	1 - 10 <sup>6</sup>	variiert	Berechnung	1460 - 1550
<b>Fried</b> [160]	Mo (38,1xk.A.)	4 Mo-Elek. (Tiegelzelle)	Dreieck-Spannung 0,1V bei 3Vs <sup>-1</sup>	Mittenelektrode 6,3 vom Boden Messelektroden 19 vom Boden	15:85Mol-% KCl:NaCl	1325 - 1475
<b>Töpker</b> [161]	Mo (k. A.)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	0,01 - 1 2 - 5x10 <sup>3</sup>	6	0,01m KCl NaCl-Lös <sub>satt.</sub> NaCl Berechnung	1400 - 1600

k. A. = keine Angabe

Hajduks Messzelle [65] wird von Schiefelbein in [154, 166, 167] den Typen geringerer Genauigkeit zugeordnet, wobei sich diese Erkenntnis auf die allgemein gehaltenen Ausführungen in [157] stützt. Die Originalarbeit [65] beinhaltet jedoch die wesentlichen Informationen zur tatsächlichen Zellengeometrie und der Elektrodenanordnung (4,8mm rückversetzte Mittenelektrode), wonach die Spannungsmessung in einem definierten radialsymmetrischen und noch zweidimensionalen Feld vorgenommen wird. Eine gute Korrelation zwischen berechneten und experimentell bestimmten Zellkennzahl bestätigt die getroffenen Maßnahmen. Die begründet, weshalb an dieser Stelle der vorliegende Zellentyp zu den Methoden erhöhter Genauigkeit gezählt wird. Aufgebaut ist die Messzelle aus nur einem Elektrodenpaar, bestehend aus einer Ring- und Mittenelektrode, welche aus Molybdän gefertigt wurden. Wie erwähnt hat diese Messanordnung den Vorteil eines definierten Strompfades, beinhaltet aber auch den Nachteil einer 2-Elektroden-Messmethode mit dem Auftreten von Polarisation. Um die erwarteten Polarisationserscheinungen zu kompensieren, wurden die Messungen im Hochfrequenzbereich (bis  $10^6$ Hz) vorgenommen. Im Interesse die experimentell bestimmten Schlackenleitfähigkeiten auf den Betrieb einer ESU-Anlage umzulegen, erscheinen Messfrequenzen von  $10^6$ Hz als unpraktikabel, da ESU-Industrieanlagen bei viel kleineren Frequenzen arbeiten, die oftmals nur 50Hz und weniger ausmachen.

Kim [148] verwendete für seine Untersuchungen von Fluoridschmelzen ein Kapillarelektrodenpaar bestehend aus Bornitrid und Wolfram. Bornitrid ist jedoch nicht in jeder Schlacke stabil. Mitchell berichtet in [87] über die Erfahrung, dass Schlacken mit nennenswertem CaO-Gehalt (keine Konzentrationsangabe) Bornitrid angreifen. Das hätte einerseits eine Veränderung der Zellgeometrie und andererseits eine Veränderung der Schlackenzusammensetzung zur Folge. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse von CaO-haltigen Schlacken ist bei einer Messanordnung - Bornitrid in Kontakt mit Schlacke - daher fragwürdig. Vor allem ESU-Schlacken besitzen als eine der Hauptkomponenten CaO. Neben dem Bornitrid würden sich aber auch andere Keramiken in den chemisch aggressiven ESU-Schlacken nicht ausreichend inert verhalten.

Die von Schiefelbein [154] entwickelte koaxiale Zylindertechnik baut auf die Verwendung eines koaxial angeordneten Elektrodenpaares mit Ringelektrode auf. Damit wird die Bestimmung der Elektrolyt-Admittanz (= Reziprokwert der Impedanz) bei verschiedenen Eintauchtiefen vorgenommen. Wird in weiterer Folge die Admittanz

gegen die Eintauchtiefe aufgetragen, ergibt sich eine Gerade mit einer bestimmten Steigung, die geteilt durch den messzellenspezifischen Geometriefaktor in **Glg.** Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. die spezifische elektrische Leitfähigkeit ergibt.

$$\text{Messzellenspezifischer Geometriefaktor} = \frac{2\pi}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad 2-38$$

$r_1$  Radius der Mittenelektrode [m]                       $r_2$  Innenradius der Ringelektrode [m]

Schiefelbein beschreibt den Vorteil der koaxialen Zylindertechnik als eine kalibrierungslose Methode der Leitfähigkeitsbestimmung. Allerdings ist Schiefelbeins Konstruktion mit der verwendeten Messperipherie auf Elektrolyte mit geringer Leitfähigkeit limitiert, was Fried [160] bei der Leitfähigkeitsbestimmung an einer 51,4%TiO<sub>2</sub>-48,6%BaO-Schlacke zwischen 1320°C und 1420°C mit  $\kappa = 1,6 - 2,6\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  beobachtete. Größe und Schrittweite beim Eintauchen der Elektroden sind als die beiden limitierenden Faktoren der Anwendbarkeit ( $0,1 - 0,6\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) dieser Technik identifiziert worden. Durch verkürzte Schrittweiten beim Eintauchen der Elektroden von ursprünglich  $\sim 1,27\text{mm}$  ( $0,05''$ ) [166] auf  $\sim 0,254\text{mm}$  ( $0,01''$ ) [165] und einem größeren Abstand der eingetauchten Elektroden zum Tiegelboden (ursprünglich  $\sim 50\text{mm}$  ( $2''$ ) [166]) konnten von MacDonald und Mitarbeiter [165] auch Schlacken höherer Leitfähigkeit wie z.B. eine 60%CaF<sub>2</sub>-20%CaO-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ESU-Schlacke vermessen werden ( $\kappa_{1600^\circ\text{C}}$ , extrapoliert =  $3,19\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die Mindesteintauchtiefe beträgt 10,2mm, um den Adhäsionseinfluss an der Schlackenoberfläche zu umgehen. Allerdings wurde als Tiegel- und Elektrodenmaterial Graphit verwendet, dessen Einsatz bei ESU-Schlacken in Folge Karbidbildung (Veränderung der Schlackeeigenschaften) von Hajduk [157] und Mitchell [87] in Frage gestellt wird. In [90] rät Mills grundsätzlich von Kohlenstoff als Konstruktionswerkstoff für Messzellen und Tiegel ab.

Nach den unzureichenden Ergebnissen mit der koaxialen Zylindertechnik verwendet Fried [160] eine 4-Elektroden-Messzelle unter Einbeziehung des Tiegels für die Stromeinspeisung (Tiegelzelle). Das Ziel einer Messung mit erhöhter Genauigkeit setzt bei dieser Messanordnung jedoch die exakte Positionierung der Mittenelektrode im Zentrum des Tiegels voraus. Abweichungen von einer konzentrischen Anordnung führen zu einem asymmetrischen Feldlinienverlauf, welcher die Messgenauigkeit einschränkt.

Töpker [161] verwendet eine 4-Elektroden-Messzelle aus Molybdän, bei der jedoch, verglichen mit dem Messaufbau von Fried, anstatt des Tiegels eine Ringelektrode für die Stromeinspeisung verwendet wurde. Somit konnte die Gefahr einer Exzentrizität zwischen Mittenelektrode und Tiegel umgangen und der Vorteil einer 4- gegenüber einer 2-Elektroden-Messzelle genutzt werden

Die Dimensionen der verwendeten Messzelle sind in der Arbeit von Töpker nicht vollständig angeführt. Allerdings lassen die Positionen der stromlosen Messsonden mit einem Abstand zum Zentrum von  $r_1 = 8\text{mm}$  und  $r_2 = 13\text{mm}$  etwa auf die Größe der Messzelle schließen. Bei einer Schlackenmenge von 80g (Einwaage) und einer Eintauchtiefe von 6mm befinden sich die Elektroden sehr nahe dem Tiegelboden, was eine Parallelstromkreis über den Tiegelboden und daher eine Verfälschung der Messergebnisse erwarten lässt. Dieser Effekt führt aber auch beim Kalibrieren der Messzelle zu einer fehlerbehafteten Zellkennzahl, die dann als Fehlerfortpflanzung zusätzlich zu einem verfälschten Ergebnis beiträgt.

Mit der Zellenkonstruktion einer Ringelektrode mit zusätzlichem Elektrodenpaar können die Vorteile eines definierten Strompfades und der stromlosen Spannungsmessung vereint werden. Messtechnisch gesehen ist aus diesem Grund aus der Reihe der bekannten Messzellen dieser Zellentyp als am besten geeignet zu betrachten.

### 2.3.6 Bestimmung der Zellkennzahl (Zellkonstanten)

Der Widerstand  $R$  eines homogenen Leiters ist gemäß **Glg. 2-39** der Strompfadlänge  $\ell$  direkt und der Stromdurchtrittsfläche  $A$  umgekehrt proportional (siehe **Abb. 2-26**).

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{A} = \frac{\ell}{\kappa \cdot A} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\ell}{A} = \frac{R}{\rho} = K_Z \quad (\text{homogene Anordnung}) \quad 2-39$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\rho$  ist der spezifische Widerstand und dessen Kehrwert die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$ . Das Verhältnis von  $\frac{\ell}{A}$  ist eine für jede Messzelle

charakteristische Größe und ergibt die Zellkennzahl, die auch als Verhältnis  $\frac{R}{\rho}$  oder  $\frac{\kappa}{G}$

angesetzt werden kann. Mit dieser Definition  $K_Z = \frac{R}{\rho} = \frac{\ell}{A}$  bzw.  $\frac{\ell_{\text{äquiv.}}}{A_{\text{äquiv.}}}$  ist die

Zellkennzahl auch für Elektrodenanordnungen in inhomogenen Messkreisen ermittelbar.  $\ell$  und  $A$  hängen von den elektrischen Eigenschaften des Elektrolyten ab, weshalb sich für die Zellkennzahl neben den Zellendimensionen und der Elektrodenkonfiguration auch eine Abhängigkeit vom zu vermessenden Medium ergibt. Diese Abhängigkeit wird jedoch bei Messzellen mit definiertem Strompfad umgangen (Methoden erhöhter Genauigkeit).

Jede Messzelle erfordert zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit die Kenntnis ihrer Zellkennzahl, da sie den Umrechnungsfaktor vom gemessenen Leitwert in die geometrieunabhängige spezifische elektrische Leitfähigkeit darstellt (**Glg. 2-40**).

$$\kappa = G \cdot K_Z \quad 2-40$$

Die Fehlergrenzen in der Ermittlung und Reproduzierbarkeit der Zellkennzahl entscheiden über die Qualität der ermittelten Leitfähigkeitswerte. Eine wesentliche Rolle spielt die Größenordnung der Zellkennzahl. Grundsätzlich ist eine große Zellkennzahl anzustreben [148], da sich aus der Fehlerfortpflanzung durch Messunsicherheiten beim Kalibrieren der Messzelle nur geringe Beeinflussungen der Endergebnisse ergeben. In **Tab. 2-12** ist die Größenordnungen von Zellkennzahlen (= Zellkonstanten) angewandter Messzellen mit definiertem Strompfad wiedergegeben. Die Von-Bis-Werte resultieren aus verschiedenen Eintauchtiefen, wobei mit Zunahme der Eintauchtiefe die Zellkennzahl wegen der Vergrößerung der im Stromfluss genutzten Fläche abnimmt [65].

**Tab. 2-12:** Größenordnung der Zellkennzahlen verschiedener Messzelltypen

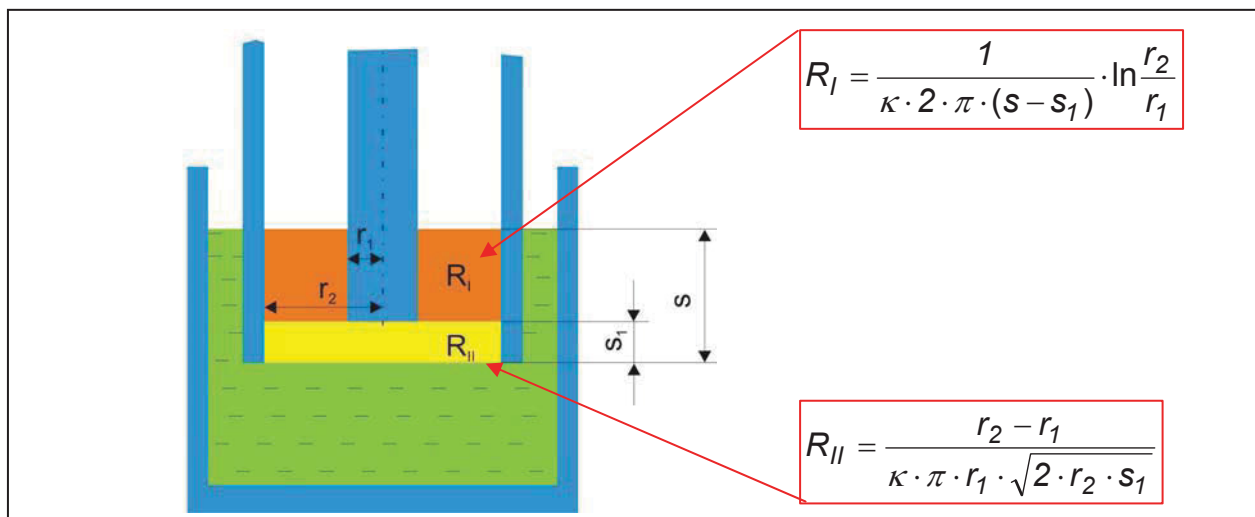
	Zellkennzahlen von Zelltypen in [cm <sup>-1</sup> ]		Bemerkung
	Ringelektroden-Zellen	Kapillarelektroden-Zellen	
Hajduk [65]	0,275 - 0,664		2 Elektroden - Eintauchtiefe 0,5 - 5,5mm (1kHz)
Töpker [161]	0,119 0,287		4 Elektroden - Eintauchtiefe 6mm (1kHz) 2 Elektroden - Eintauchtiefe 6mm (3kHz)
Kim [148]		5 - 20	Keine Angaben

Es zeigt sich, dass Zellen mit Ringelektrode gegenüber jenen mit Kapillarelektroden deutlich kleinere Zellkennzahl aufweisen. Diesem Nachteil steht aber auch der Vorteil einer coaxialen Elektrodenanordnung gegenüber, da sich in diesem Fall die

Zellkennzahl berechnen lässt, und so eine mathematische Kontrolle möglich wird. Bei allen übrigen Messzellen kann die Zellkennzahl praktisch nur experimentell mit einem Elektrolyten bekannter spezifischer elektrischer Leitfähigkeit bestimmt werden.

### 2.3.6.1 Rechnerische Abschätzung bei coaxialer Elektrodenanordnung

Die Ansätze zur rechnerischen Abschätzung der Zellkennzahl von Messzellen mit coaxial angeordneten Elektroden sind in den Arbeiten [65, 143, 154, 161] ausführlich beschrieben. Am Beispiel der Ausführungen in [65] wird der Elektrolytwiderstand zwischen den Elektroden der Messzelle in zwei parallel geschaltete Schlackenwiderstände  $R_I$  und  $R_{II}$  aufgeteilt (siehe **Abb. 2-35**).



**Abb. 2-35:** Messzelle mit coaxial angeordneten Elektroden bestehend aus Ringelektrode und rückversetzter Mittenelektrode [65]

Dabei ist  $R_I$  der Widerstand im Bereich radial symmetrischer Feldlinien zwischen Ring- und Mittenelektrode, der wie nach **Glg. 2-41** unter Vernachlässigung der Randfelder abgeschätzt werden kann.

$$R_I = \frac{1}{\kappa \cdot 2 \cdot \pi \cdot (s - s_1)} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} \quad [\Omega] \quad 2-41$$

$R_{II}$  repräsentiert den Widerstand im Übergangsbereich von der Grundfläche der Mittenelektrode zur verbleibenden Mantelfläche der Ringelektrode und wird mit **Glg. 2-42** angenähert.



$$R_{II} = \frac{r_2 - r_1}{\kappa \cdot \pi \cdot r_1 \cdot \sqrt{2 \cdot r_2 \cdot s_1}} \quad [\Omega] \quad 2-42$$

Da  $R_I$  und  $R_{II}$  parallel geschaltet sind, gelten für den Gesamtwiderstand  $R$  und die Zellkennzahl die Beziehungen **Glg. 2-43** und **Glg. 2-44**.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_I} + \frac{1}{R_{II}} \quad \left[ \frac{1}{\Omega} \right] \quad 2-43$$

$$\frac{1}{K_Z} = \frac{1}{R \cdot \kappa} = \frac{2 \cdot \pi}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \cdot (s - s_1) + \frac{\pi \cdot r_1 \cdot \sqrt{2 \cdot r_2 \cdot s_1}}{r_2 - r_1} \quad [m] \quad 2-44$$

### 2.3.6.2 Experimentelle Bestimmung

Bei der experimentellen Bestimmung der Zellkennzahl ergibt sich  $K_Z$  aus dem mit Stromstärke- und Spannungsmessung ermittelten Widerstand multipliziert mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Eichsubstanz (**Glg. 2-45**).

$$K_Z = \kappa \cdot R = \kappa \cdot \frac{u}{I} \quad 2-45$$

Zum Kalibrieren von Messzellen werden häufig wässrige KCl- oder NaCl-Lösungen aber auch geschmolzene Salze wie KCl oder NaCl verwendet. Ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit ist in der Literatur zu finden, wovon **Tab. 2-13** einen Auszug zeigt.

**Tab. 2-13:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von 0,1m KCl, einer gesättigten NaCl-Lösung, geschmolzenem KCl und geschmolzenem NaCl abhängig von der Temperatur

	0,1m KCl [168]		gesättigte NaCl-Lösung [169]		KCl [170] $\vartheta_{\text{Smp.}} = 770^\circ\text{C}$		NaCl [170] $\vartheta_{\text{Smp.}} = 800^\circ\text{C}$	
	$\vartheta [^\circ\text{C}]$	$\kappa [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\vartheta [^\circ\text{C}]$	$\kappa [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\vartheta [^\circ\text{C}]$	$\kappa [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\vartheta [^\circ\text{C}]$	$\kappa [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$
Wertepaare	5	0,00822	5	0,1555	770	2,12		
	10	0,00933	10	0,1779	800	2,22	800	3,58
	15	0,01048	15	0,2014	850	2,35	850	3,74
	16	0,01072	16	0,2062	900	2,46	900	3,87
	17	0,01095	17	0,2111	950	2,56	950	4,02
	18	0,01119	18	0,2160	1000	2,65	1000	4,16
	19	0,01143	19	0,2209	1050	2,73	1050	4,29
	20	0,01167	20	0,2259			1100	4,39
	21	0,01191	21	0,2309				
	22	0,01215	22	0,2360				
	23	0,01239	23	0,2411				
	24	0,01264	24	0,2462				
	25	0,01288	25	0,2513				

### 2.3.7 Einflüsse auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Schlacken

Nach **Glg. 2-34** wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit von der Konzentration, der Ladung und der Mobilität der Ladungsträger bestimmt. Eine Einflussnahme auf die Beweglichkeit der Ionen (beeinflusst die Induktivität L in den Ersatzschaltbildern [163]) überträgt sich daher unweigerlich auf die elektrischen Eigenschaften einer Schlacke. Aus diesem Zusammenhang ergeben sich Abhängigkeiten von Temperatur, Frequenz und Schlackenzusammensetzung.

#### 2.3.7.1 Einfluss der Temperatur

Die Leitfähigkeit von Schlacken steigt mit zunehmender Temperatur an. Dies kann mit dem Ordnungszustand der Ionen erklärt werden. Der Ordnungszustand ist umso geringer, je höher die Temperatur steigt. Als Folge steigt die Mobilität und die Leitfähigkeit nimmt zu [171]. Dies wird bei der gemeinsamen Betrachtung von elektrischer Leitfähigkeit und Viskosität ersichtlich. Beide Eigenschaften reagieren gegenläufig auf Temperaturänderungen. Steigt die Temperatur, sinkt die Schlackenviskosität - die Folge sind mobilere Ionen, die den Ladungstransport erleichtern. Ein anderes Beispiel ist der mit steigender Temperatur einsetzende Zerfall komplexer Ionen in einfachere. Dadurch erhöht sich die Anzahl besser beweglicher Ionen deren Mobilität durch den Temperaturanstieg ebenfalls zunimmt, weshalb die Leitfähigkeit ansteigt [171].

Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Temperatur ist für die meisten Schlacken nahezu linear und kann mathematisch gut beschrieben werden, worauf im Folgenden eingegangen wird.

#### Temperaturabhängigkeit bei unipolarer Ionenleitung

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit kann nach einem Arrhenius-Ansatz gemäß **Glg. 2-46** als Funktion der Temperatur angeschrieben werden, welcher erstmals von Rasch und Hinrichsen [172] angewandt wurde.

$$\kappa = \kappa_{\infty} \cdot e^{-\frac{E_{\kappa}}{R \cdot T}} \quad 2-46$$

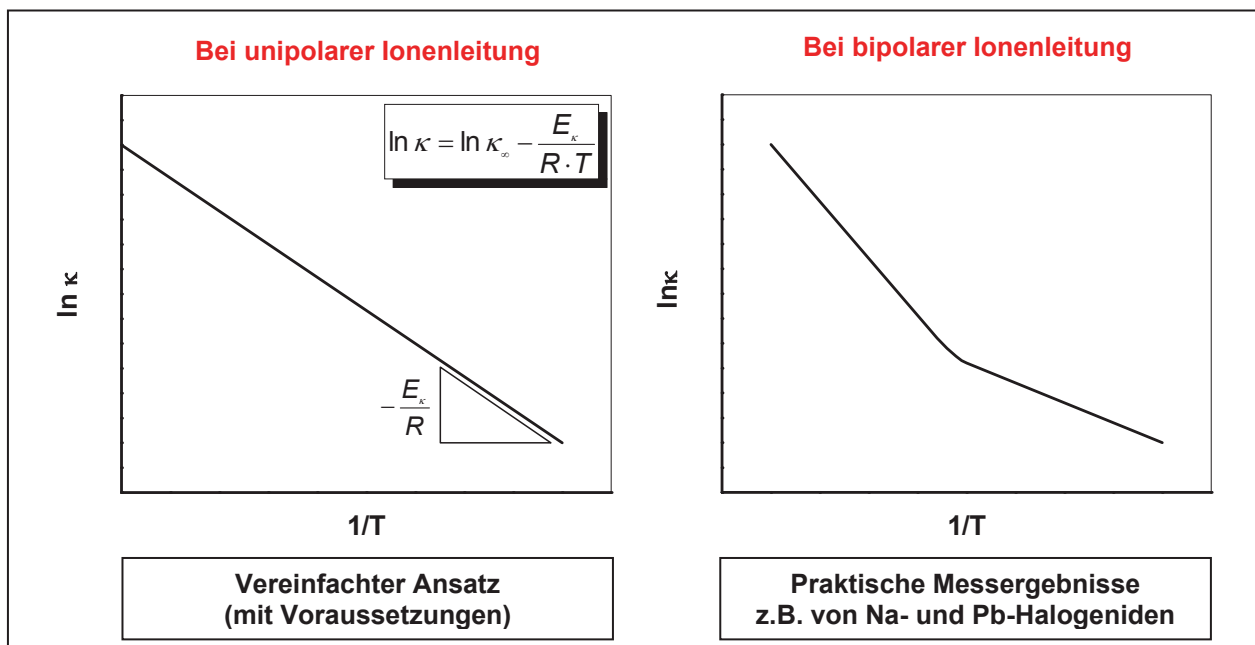
$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	$\kappa_{\infty}$	Materialkonstante [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]
$E_{\kappa}$	Aktivierungsenergie [ $\text{Jmol}^{-1}$ ]	$R^*$	Ideale Gaskonstante 8,3144 [ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]
T	Absoluttemperatur [K]		

$\kappa_\infty$  entspricht dabei der Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur und repräsentiert eine temperaturunabhängige Materialkonstante. Bei  $E_\kappa$  handelt es sich um die Aktivierungsenergie der Ionen, die für deren Beteiligung an der Stromführung erforderlich ist. Im flüssigen Zustand ist diese durch Größe und Ladung der am Stromtransport beteiligten Ionen sowie durch die gegenseitigen Wechselwirkungen der Ionen bestimmt.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit mit einem eingliedrigem Arrhenius-Ansatz enthält allerdings zwei grundlegende Voraussetzungen. Angenommen wird, dass erstens nur eine Ionenart am Ladungstransport teilnimmt (unipolare Ionenleitung), und zweitens, dass die Wandergeschwindigkeit temperaturunabhängig ist [164].

$$\ln \kappa = \ln \kappa_\infty - \frac{E_\kappa}{R \cdot T} \quad 2-47$$

Die logarithmierte Darstellung in **Glg. 2-47** ergibt bei der graphischen Auswertung eine Gerade als Funktion der Temperatur  $\ln \kappa = f_{(1/T)}$ , deren Steigung  $-\frac{E_\kappa}{R}$  und deren Ordinatenabstand gleich  $\ln \kappa_\infty$  ist (siehe **Abb. 2-36**, linkes Teilbild)



**Abb. 2-36:** Schematische Darstellung zur Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

### Temperaturabhängigkeit bei bipolarer Ionenleitung

Untersuchungen von Natriumhalogeniden [173] und Bleihalogeniden [174] aber auch  $\text{CaF}_2$  [175] zeigen, dass die Steigung der Geraden jedoch keineswegs immer konstant bleibt (siehe **Abb. 2-36**, rechtes Teilbild). Als Gründe hierfür können der Zerfall von Ionenkomplexen und die bipolare Ionenleitung genannt werden. Derartige Kurvenverläufe wurden in [173] mit einem zweigliedrigen Ausdruck entsprechend **Glg. 2-48** beschrieben.

$$\kappa = \kappa_{1\infty} \cdot e^{-\frac{E_{1\kappa}}{RT}} + \kappa_{2\infty} \cdot e^{-\frac{E_{2\kappa}}{RT}} \quad 2-48$$

Trotz der Kenntnis über die bipolare Ionenleitung wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit durchwegs mit dem eingliedrigen Ausdruck angegeben. Von  $\text{CaF}_2$  ist z.B. bekannt, dass der Ladungstransport zu 60% von den  $\text{F}^-$ -Ionen und zu 40% von den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen getragen wird [77, 87] – also bipolare Ionenleitung. Da aber die Ergebnisse innerhalb der untersuchten Temperaturbereiche nur den gerade dominierenden Kurvenast repräsentieren, wird die Temperaturabhängigkeit, wie auch in [87], mit dem in **Glg. 2-47** dargestellten eingliedrigen Ausdruck beschrieben.

#### **2.3.7.2 Einfluss der Frequenz**

Innerhalb der Anwendbarkeit des Ohm'schen Gesetzes ergibt sich die Frequenzabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit eines Elektrolyten aus der Polarisation. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken wird im Allgemeinen mit Wechselspannung durchgeführt [143], wobei je höher die Mobilität der Ionen ist, eine umso größere Messfrequenz empfohlen wird, um die Polarisationseffekte zu umgehen. Meist wird die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei Frequenzen um oder größer 1kHz durchgeführt. Messzellen mit stromdurchflossenen Spannungselektroden sind durch das Auftreten von Polarisation charakterisiert. Hier sind die Zellwiderstände in einem breiten Frequenzspektrum zu untersuchen, um den näherungsweise frequenzunabhängigen Bereich genau bestimmen zu können [65, 143, 148]. Bleibt die Polarisation unberücksichtigt, ist der gemessene Gesamtwiderstand der Zelle viel zu hoch und damit die ermittelte Leitfähigkeit zu niedrig. Die Thematik der Polarisation ist **Kapitel 2.3.3** ausführlich beschrieben.

### 2.3.7.3 Einfluss der Ionenarten

Bei der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken wird oftmals von einem Ladungstransport nur durch Kationen ausgegangen, da Anionen aufgrund ihrer Konstitution und Größe zu unbeweglich sind [141]. Um eine Vorstellung der Größenverhältnisse zwischen Anionen und Kationen zu geben, sind in **Tab. 2-14** die Pauling'schen Ionenradien ausgewählter Anionen und Kationen einander gegenübergestellt. Die Auswirkung der Ionengröße wird später in **Glg. 2-49** sichtbar, wo die elektrostatischen Kräfte infolge der gegensätzlichen Ladungen von Anionen und Kationen durch die Ionenradien quadratisch beeinflusst werden.

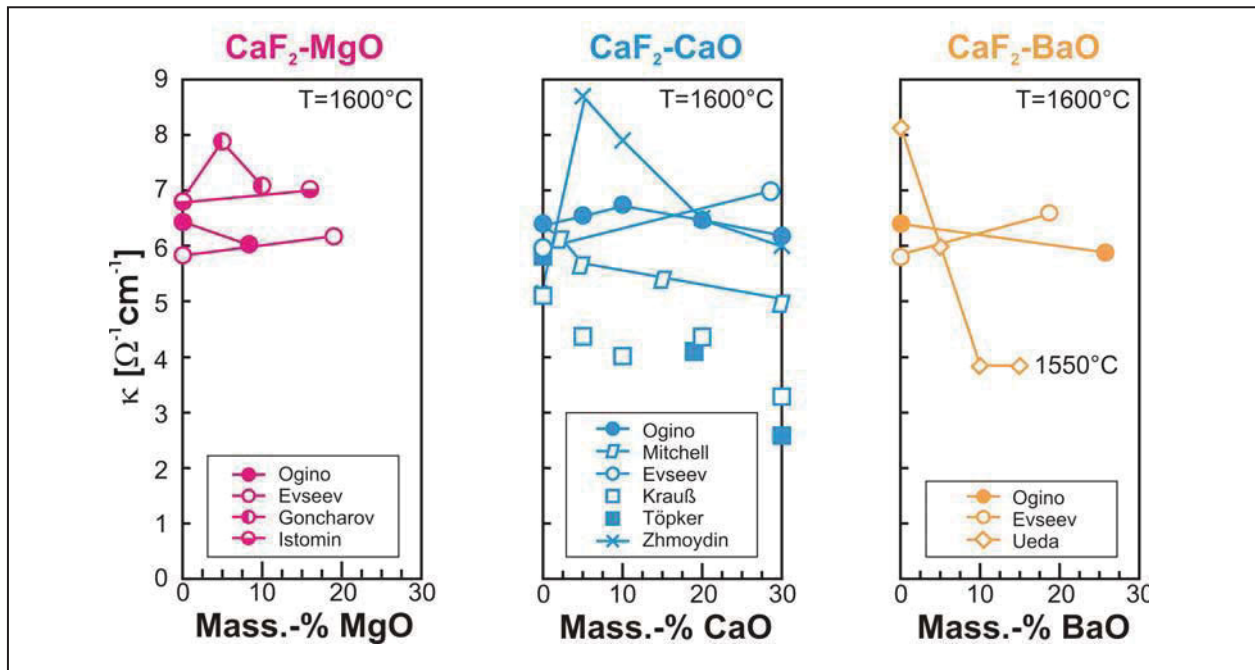
**Tab. 2-14:** Pauling'schen Radien  $r_i$  ausgewählter Ionen [140]

	Anionen		Kationen						
	$O^{2-}$	$F^-$	$Si^{4+}$	$Al^{3+}$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$	$La^{3+}$
<b>Radius [Å]</b>	1,40	1,36	0,41	0,50	0,65	0,99	1,13	1,35	1,15

Bei den kleineren Kationen liegen die 2-wertigen als einfache Ionen in der Schlacke vor, während die höher geladenen Kationen  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  und  $La^{3+}$  größere Anionenkomplexe bilden und zur Polymerisation neigen. Folglich wird nachstehend zwischen netzwerkswandelnden und netzwerksbildenden Schlackenadditiven unterschieden.

#### Die Leitfähigkeit binärer Schlacken aus $CaF_2$ und Netzwerkwandlern ( $MgO$ , $CaO$ , $BaO$ )

Die Beeinflussung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $CaF_2$  durch Zugabe basischer Oxide war mehrmals Gegenstand experimenteller Untersuchungen von Schlackeneigenschaften. Allerdings wurden die Messungen nicht immer systematisch vorgenommen, sodass einzelne Bereiche nur lückenhaft untersucht wurden. **Abb. 2-37** zeigt für eine Temperatur von  $1600^\circ C$  die Ergebnisse für  $CaF_2$ - $MgO$ ,  $CaF_2$ - $CaO$  und  $CaF_2$ - $BaO$ . Weder qualitativ noch quantitativ konnten die Autoren einheitliche Beobachtungen machen. Eine mehrfach abgesicherte Aussage über den Einfluss basischer Oxide ist daher nicht ohne weiteres möglich. Häufig werden in der Literatur [89, 90, 108] Oginos Ergebnisse empfohlen, gelegentlich auch andere (Mitchell [87]) wie im Fall von  $CaF_2$ - $CaO$ . Dem zufolge ist mit einer Zugabe von  $MgO$ ,  $CaO$  oder  $BaO$  eine Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten.



**Abb. 2-37:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -MgO-,  $\text{CaF}_2$ -CaO- und  $\text{CaF}_2$ -BaO-Schlacken bei  $1600^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit der Oxid-Konzentration (Quellen: Ogino [79], Mitchell [87], Evseev [94], Krauß [100], Ueda [1], Töpker [161], Goncharov [176], Istomin [177], Zhmoydin [178])

Durch das Beimengen von MgO werden  $\text{Ca}^{2+}$  und  $2\text{F}^-$  Ionen durch  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$  ersetzt. Der deutlich kleinere Radius von  $\text{Mg}^{2+}$  gegenüber dem  $\text{Ca}^{2+}$  sowie die doppelte Ladung von  $\text{O}^{2-}$  gegenüber dem nahezu gleich großen jedoch einfach geladenen  $\text{F}^-$  lässt auf eine Zunahme der Anion-Kation-Anziehungen nach der in **Gl. 2-49** ausgedrückten Proportionalität schließen. Dieser Umstand verringert die Beweglichkeit der Ionen, wodurch die spezifische elektrische Leitfähigkeit sinkt.

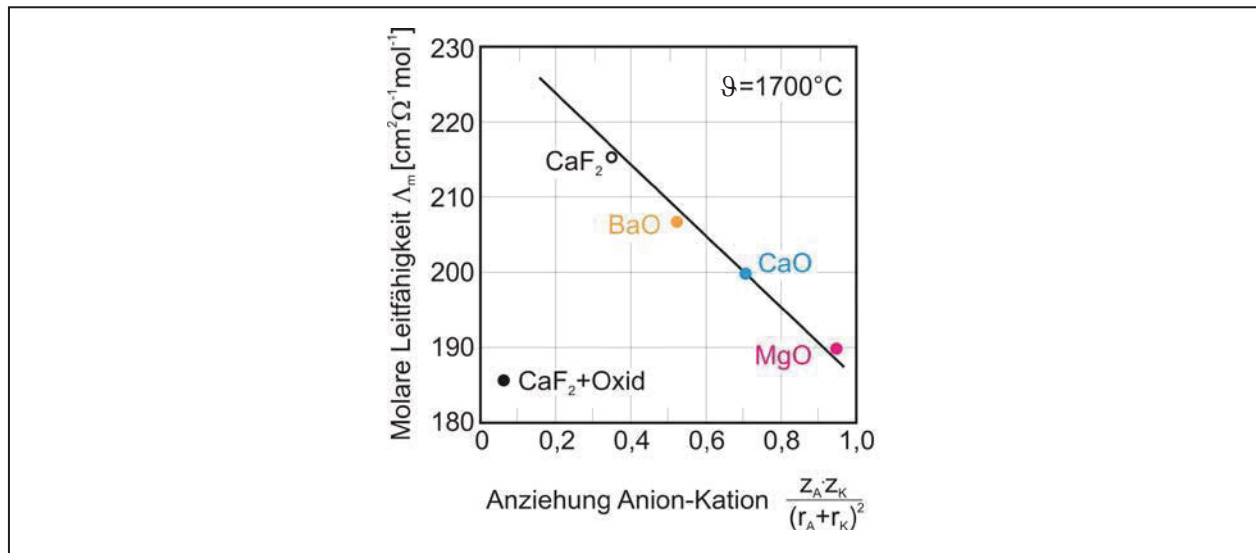
$$F \approx \frac{z_A \cdot z_K}{(r_A + r_B)^2} \quad 2-49$$

F      Elektrostatische Kraft [N]

$z_A, z_K$     Anionen-, Kationenladung [-]

$r_A, r_K$     Anionen-, Kationenradius [m]

Die leitfähigkeitsreduzierende Wirkung von CaO und BaO wird nach selbiger Theorie beschrieben [89, 90]. Eine Zunahme der Anziehungskräfte zwischen Anionen und Kationen wird jedoch nur mehr durch die Substitution von  $\text{F}^-$  durch  $\text{O}^{2-}$  erzielt, wobei im Fall des Ersatzes von  $\text{Ca}^{2+}$  durch das größere  $\text{Ba}^{2+}$  ein Teil der gesteigerten ionalen Anziehungen wieder aufgehoben wird. Daraus ergibt sich eine Reihung nach der Wirkungsweise mit  $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{BaO}$  (siehe **Abb. 2-38**).



**Abb. 2-38:** Beziehung zwischen der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  und der Anziehung zwischen Anionen und Kationen für  $\text{CaF}_2$ -Oxid-Schlacken mit 15Mol-% Oxidadditiv [79]

### Leitfähigkeit binärer Schlacken aus $\text{CaF}_2$ und Netzwerkbildnern ( $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ )

Die Zugabe netzwerkbildender Schlackenkomponenten führt zur Bildung von Anionenkomplexen. Nach Auffassung großer, wenig mobiler Anionen, ist daher durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  eine deutliche Verringerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  zu erwarten. Hierzu sind in **Abb. 2-39** die Ergebnisse von Leitfähigkeitsbestimmungen an auf  $1600^\circ\text{C}$  erhitzten  $\text{CaF}_2$ - $\text{SiO}_2$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schlacken zusammengefasst.

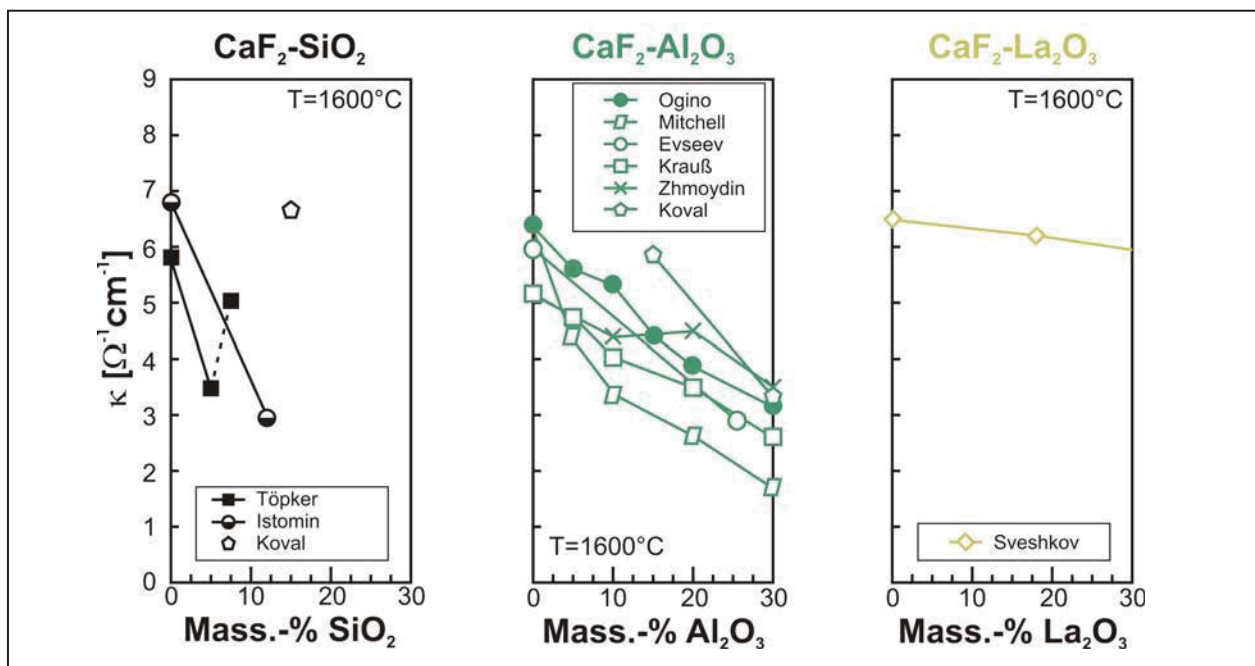
Die wenigen Resultate für das System  $\text{CaF}_2$ - $\text{SiO}_2$  zeigen keine gute Übereinstimmung. Am plausibelsten erscheinen jedoch Istomins [177] Ergebnisse, die in [108] als zu bevorzugen bezeichnet werden. Im Schriftum wird als Ursache für den starken Abfall von  $\kappa$  von  $6,8\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei reinem  $\text{CaF}_2$  auf  $2,95\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $\text{CaF}_2$  mit 12% $\text{SiO}_2$  die Bildung komplexer  $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{n-}$  Ionen genannt, die zu Polymerisation und zu dem starken Anstieg der Viskosität von 0,015 auf  $0,025\text{Ns}^{-2}\text{cm}^{-2}$  führen.

Bei der Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind sich die Autoren einig, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abnimmt. Bei ansonst gleichen Tendenzen existieren aber auch quantitative Diskrepanzen von bis zu 40% wie der Vergleich von Ogino [79] mit Mitchells [87] Beobachtungen zeigt. In diesem Fall werden die höheren Werte von Ogino als wahrscheinlicher angenommen [90, 108]. Die leitfähigkeitssenkende Wirkung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergibt sich aus der Bildung großer Oxifluoride  $(\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z)^{n-}$ , die einerseits die am Ladungstransport beteiligten  $\text{F}^-$ -Ionen abbinden und



andererseits die Bewegung der verbleibenden  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch die daraus gebildeten Netzwerke behindern.

Die elektrischen Eigenschaften des Systems  $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  wurden bislang nur von Sveshkov [131] untersucht, wobei eine Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit festgestellt wurde. Eine plausible Erklärung für die Wirkungsweise von  $\text{La}_2\text{O}_3$  wird an anderer Stelle von Mitchell [32, 118] gegeben, der analog zur Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Bildung von Lanthan Oxifluoriden als Ursache sieht.



**Abb. 2-39:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ -,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ -Schlacken bei  $1600^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit der Oxidkonzentration (Quellen: Ogino [79], Mitchell [87], Evseev [94], Krauß [100], Sveshkov [131], Töpker [161], Istomin [177], Zhmoydin [178], Koval [179])

### Rechnerische Abschätzung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von ESU-Schlacken

In [92] wird zur rechnerischen Abschätzung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von ESU-Schlacken eine empirische Formel (**Glg. 2-50**) verwendet, die sowohl die Schlackenzusammensetzung als auch die Temperatur berücksichtigt. Ihre Anwendbarkeit ist auf die in **Tab. 2-15** angeführten Konzentrationsbereiche und eine Schlackentemperatur von  $1550$  bis  $1780^\circ\text{C}$  ausgelegt. Die Berücksichtigung des Temperatureinfluss innerhalb des definierten Gültigkeitsbereiches erfolgt mit dem linearen Korrekturfaktor  $0,0039$ . Damit wird die aus dem exponentiellen Term erhaltene Kurve bei Temperaturen kleiner  $1700^\circ\text{C}$  parallel nach unten und bei Temperaturen

größer 1700°C parallel nach oben verschoben. Der Faktor 0,0039 entspricht der gemittelten Steigung des von Ogino bei all den untersuchten Schlacken festgestellten linearen Verlaufes von  $\kappa$  über  $\vartheta$ . Die Vorgehensweise zur Berücksichtigung der Temperatur basiert auf einer vorangestellten Untersuchung [79] nach dem Gesetz von Rasch und Hinrichsen [172], wo auf physikalisch beschreibbaren Weg ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur festgestellt wurde. Diese Linearität ist eben dann in dem später entwickelten Rechenansatz mit Korrekturfaktor 0,0039 zum Ausdruck gebracht.

$$\kappa = \exp^{(1,911 - 1,38N_x - 5,69N_x^2)} + 0,0039 \cdot (\vartheta - 1700) \quad 2-50$$

$$N_x = N_{Al_2O_3} + 0,75 \cdot N_{SiO_2} + 0,5 \cdot (N_{TiO_2} + N_{ZrO_2}) + 0,2 \cdot (N_{CaO} + 2 \cdot N_{CaS})$$

$\kappa$  spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}m^{-1}$ ]     $\vartheta$  Temperatur [°C]  
 $N_x$  Molenbruch

**Tab. 2-15:** Anwendbarkeitsbereiche für die Leitfähigkeitsberechnung mit der Formel von Ogino [92]

	$N_{Al_2O_3}$	$N_{SiO_2}$	$N_{TiO_2}$	$N_{ZrO_2}$	$N_{CaO}$	$N_{CaS}$	$\vartheta$ [°C]
<b>Bereiche</b>	0 ~ 0,38	0 ~ 0,17	0 ~ 0,18	0 ~ 0,15	0 ~ 0,65	0 ~ 0,17	1550 ~ 1780

Gemessen an der wirksamsten Komponente - dem  $Al_2O_3$  - wird die Wirksamkeit der restlichen Bestandteile mit Faktoren gewichtet und die Wirksumme  $N_x$  gebildet. Die Berechnung von  $N_x$  basiert auf dem Superpositionsprinzip. Da die Superposition („Überlagerung“) prinzipiell von keinen Wechselwirkungen ausgeht, werden Interaktionen zwischen den einzelnen Komponenten vernachlässigt.

Mit der Formel von Ogino können für die praktische Anwendung ausreichend genaue Ergebnisse geliefert werden. Bis auf wenige Ausnahmen (Schlacken mit höherem CaO-Gehalt) liegen die Abweichungen zwischen berechneter und gemessener spezifischer elektrischer Leitfähigkeit bei ca. 10% [92]. Als nachteilig erweist sich jedoch das Fehlen anderer bedeutender Schlackenkomponenten wie z.B. dem MgO.

### 2.3.8 Fehlerquellen der Leitfähigkeitsbestimmung

Der Vergleich von Leitfähigkeitswerten verschiedener Autoren (siehe **Abb. 2-37**, **Abb. 2-39**) zeigte zum Teil deutliche Differenzen. Die Ursachen sind vielschichtig und

nur schwer zu differenzieren. Als mögliche Fehlerquellen kommen folgende Punkte in Frage:

1. Die Zellkennzahl bzw. –konstante  $K_Z$  wird bei niedrigeren Temperaturen bestimmt als der eigentliche Messvorgang durchgeführt wird. Dies beinhaltet, dass  $K_Z$  als temperaturunabhängig angenommen wird – was aber nicht der Fall sein muss (thermische Ausdehnung) [65].
2. Ungleich ausgeprägte Kapillareffekte zwischen Elektrode/Kalibrierlösung und Elektrode/Schlacke führen ebenfalls zu veränderten Geometrieverhältnissen, wodurch die Bestimmung der Leitfähigkeit beeinträchtigt wird.
3. Das verwendete Elektroden- und Tiegelmateriale ist nicht immer inert, und daher sind Reaktionen mit der Schlacke nicht vollständig auszuschließen. Lösungsreaktionen, wie bei Graphit oder Bornitrid in Kontakt mit Schlacke, führen zu Veränderungen der Elektrodenform und der Schlackenzusammensetzung.
4. Stets zu hinterfragen ist die Reinheit der Schlackenkomponenten (technische oder chemische Reinheit). Vor allem bei dem sehr gut leitenden  $\text{CaF}_2$  führen schon geringe Konzentrationen an Verunreinigungen, wie Spuren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zu einer starken Beeinträchtigung der Leitfähigkeit.
5. Inhomogenitäten der Schlacke als Folge von Entmischungen oder Messungen in Fest-Flüssigphasenräumen führen ebenfalls zur Beeinträchtigung von Messwerten.
6. Zu beachten ist, dass, wenn während des Heizbetriebs gemessen wird, Induktionswirkungen des Ofens nicht in die Messung einfließen sollen [65]. Um dies ausschließen zu können, wurden teilweise Messungen bei abgeschaltetem Ofen vorgenommen [131].
7. Es sind nur Messwerte miteinander vergleichbar, bei denen der Polarisierungseinfluss vollständig ausgeschaltet wurde. Dies ist durch entsprechend hohe Messfrequenzen oder der Spannungsmessung mit stromlos geführten Elektroden möglich.
8. Die Kalibrierung von Zellen, deren Strompfad nicht exakt definiert ist, führt zu einer Zellkennzahl, die einerseits eine Funktion von der spezifischen Leitfähigkeit der Eichsubstanz ist [87]. Andererseits hängt wegen der veränderbaren Strompfade die Zellkennzahl auch vom Elektroden- und Tiegelmateriale ab, wie von Schiefelbein in [167] aufgeworfen wird. Den Hinweis hierzu liefern Ergebnisse von Ogino [159], wo bei gleicher Zellengeometrie, die spezifische elektrische

Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  bei Verwendung von Mo-Elektroden in Kombination mit einem Graphittiegel um etwa 20 - 25% unter jenen Ergebnissen von Mo-Elektroden mit einem Mo-Tiegel liegen ( $\kappa_{\text{CaF}_2, 1600^\circ\text{C}} = 6,4\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Allerdings ist zu bemerken, dass der Auswirkung einer zu klein bestimmten Zellkennzahl auch der Einfluss einer durch  $\text{CaC}_2$ -Bildung veränderten Schlackenzusammensetzung überlagert ist. Im Gegensatz zu Oginos beobachteten Differenzen bei einer Zelle mit undefiniertem Strompfad, weichen Kims [158] Messungen an  $\text{CaF}_2$  mit einer Kapillarelektrodenzelle, die einen definierten Strompfad ergibt, nur minimal von ca. 1% ab. Der Unterschied aus Messungen mit einer Wolframelektrode und Verwendung eines Mo-Tiegels und einer Graphitelektrode in Verbindung einem Mo-Tiegel beläuft sich auf nur 1%.

9. Aufmerksamkeit gilt auch der Eintauchtiefe der Elektroden. Sind diese im eingetauchten Zustand zu nahe dem Tiegelboden, kommt es zu einem Parallelstromkreis Elektrode-Tiegelboden-Elektrode und ein zu geringer Leitwert wird bestimmt. Tauchen die Elektroden nur minimal ein, ist der Einfluss durch Kapillareffekte anteilmäßig groß und es sind keine repräsentativen Ergebnisse zu erwarten. Mitchell [87] stellte eine Mindesteintauchtiefe von 1mm fest, ab welcher die Kapillareffekt vernachlässigbar sind. Angaben zur Größe der verwendeten Messzelle (4-Elektroden-Methode mit Ringelektrode) und der beobachteten Messfehler werden jedoch nicht gemacht.

### 3 Aufbau und Funktionsweise einer Laboranlage zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken

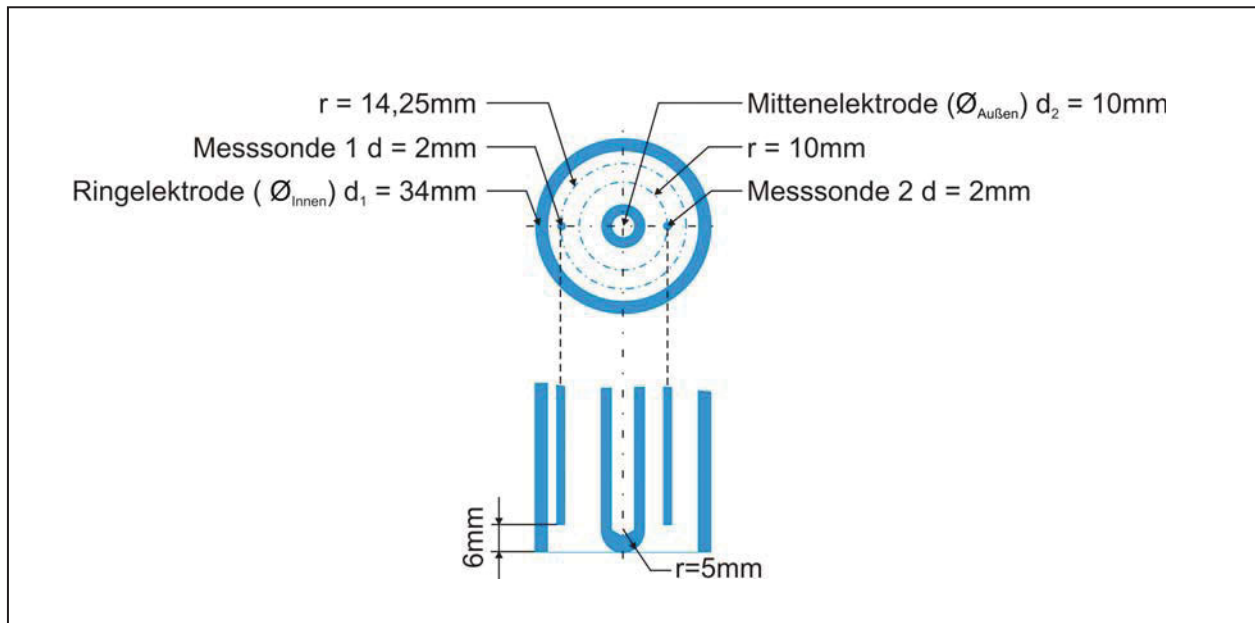
Die wesentlichen Bestandteile einer Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmeseinrichtung sind die Messzelle, das Heizaggregat sowie eine Einheit zur Messsignalaufbereitung und -verarbeitung. Letzteres wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [180] am Institut für Elektrotechnik der Montanuniversität Leoben (IET) projektiert und ausführlich dokumentiert, weshalb dieses Thema in der gegenständlichen Arbeit auch nicht weiter behandelt wird. Von den beiden anderen Bestandteilen war das Heizaggregat, durch den am Lehrstuhl für Metallurgie befindlichen Tammannofen vorgegeben, zu dem eine passende Messzelle konstruiert werden musste. Die Konstruktion wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem IET und der voestalpine Mechatronics (vatron) vorgenommen.

#### 3.1 Messzelle

Eine Messzelle wird durch Aufbau und Anzahl der Elektroden nur allgemein beschrieben, ohne dass ein Hinweis auf das messtechnische Verhalten erfolgt. Jeder Zellentyp hat eine eigene Charakteristik, sodass für eine sinngemäße Anwendung Kenntnisse über Elektrodenmaterial sowie Eintauch- und Frequenzverhalten wesentliche Grundvoraussetzungen darstellen.

##### 3.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Die Messzelle besteht aus zwei Elektrodenpaaren. Ein Elektrodenpaar bilden die Ring- und am unteren Ende abgerundete Mittenelektrode, durch deren konzentrische Anordnung der Strompfad im Elektrolyten vorgegeben ist. Das zweite Elektrodenpaar besteht aus zwei Stabelektroden (Messsonden), welche zum Abgreifen der Spannung dienen. Positioniert sind die Messsonden diametral in einem Abstand von 10mm und 14,25mm zum Zentrum der Mittenelektrode, wobei eine Rückversetzung in der Eintauchtiefe von 6mm erfolgt (siehe **Abb. 3-1**).

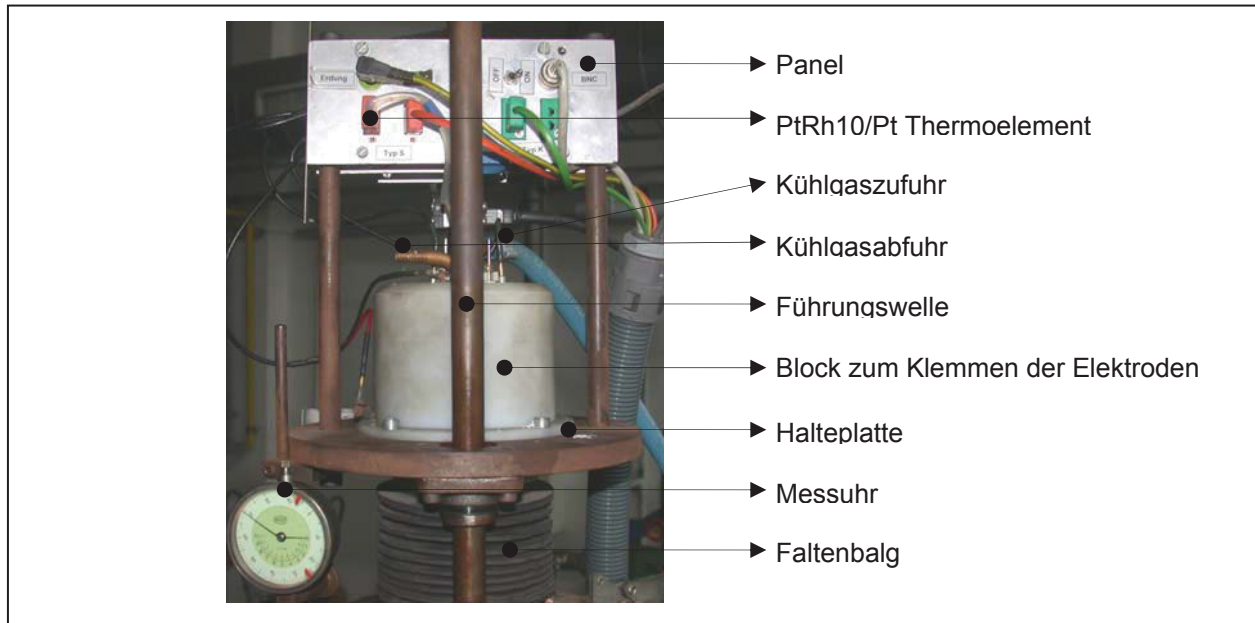


**Abb. 3-1:** Schematische Darstellung zur Elektrodenanordnung der konstruierten Messzelle

Die Mittenelektrode und Messsonden sind in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikhülsen geführt, so dass sie von einander isoliert sind, und Kurzschlüsse verhindert werden. Ein Kriechstrom zwischen Ring- und Mittenelektrode oder zwischen den Messsonden würde zu einem nicht kalkulierbaren Fehler bei der Bestimmung von Stromstärke und Spannung führen. Bei entsprechend hohen Temperaturen werden aber auch Keramiken infolge Ionenleitung bedingt leitfähig [181], wodurch Kriechströme nicht auszuschließen sind. Aus diesem Grund ist zur Vorbeugung der Zwischenboden der Ringelektrode, der die Funktion eines Strahlungsschildes hat und auch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken enthält, gasgekühlt.

Für die Bestimmung der Schlackentemperatur, wurde ein PtRh10/Pt-Thermoelement in der hohl gebohrten Mittenelektrode, 5mm hinter der Elektrodenspitze, positioniert. Die Mittenelektrode fungiert somit als zusätzliches Schutzrohr für das Thermoelement.

Zur Manipulation der Messzelle ist die gesamte Konstruktion in eine bewegliche über zwei Wellen geführte Halteplatte eingehängt, die wiederum über einen Faltenbalg gasdicht mit dem Ofendeckel verbunden ist (siehe **Abb. 3-2**). Die Eintauchtiefe wird durch stufenloses Absenken der Halteplatte mittels einer wahlweise elektrisch oder manuell angetriebenen Spindel mit einer Gewindesteigung von 1,5mm/Umdrehung eingestellt. Zur exakten Endpositionierung der in die Schlacke eintauchenden Messzellen dient eine Messuhr, welche auf der Halteplatte montiert ist.



**Abb. 3-2:** Konstruktion der Halteplatte mit eingehängten Elektroden und integrierter Messuhr

Eine Weiterentwicklung bisherig angewandter Messzellen mit coaxialer Anordnung der stromdurchflossenen Elektroden stellt die Abrundung am eintauchenden Ende der Mittenelektrode dar. Diese Maßnahme hat bei einer Geometrie mit ursprünglich scharfen Kanten oder Schneiden eine wesentliche Abschwächung der Spitzeneffekte zum Zweck. Die erwähnten Spitzeneffekte führen in einem elektrostatischen Feld zu zusätzlichen und kritisch erscheinenden Verzerrungen des homogenen Feldlinienverlaufs. Bleiben die dadurch bedingten Inhomogenitäten unberücksichtigt, ergeben sich fehlerhafte Spannungsmessungen und damit verfälschte Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Zur schematischen Veranschaulichung des Kanteneinflusses sind in **Abb. 3-3** die Feldlinienverläufe für zwei Grenzfälle - einmal bei ebener Leiteroberfläche und einmal bei einer Leiteroberfläche mit scharfer 90°-Kante – bei gleichem äußerem Feld dargestellt. Wie sich zeigt, sind die Feldlinien im Bereich des 90°-Vorsatzes (in Längsrichtung angeordnet) verzerrt und konzentrieren sich in Richtung der Spitze. Dort ist die örtliche Feldstärke gegenüber dem homogenen Feld doppelt so hoch und wird entsprechende Stromflüsse ergeben.

Mit der Abrundung der Elektrodenspitze (Feldlinienbild liegt dann zwischen den beiden gezeigten Grenzfällen) kann die Feldverzerrung zwar nicht vollständig umgangen



werden, jedoch kann damit eine Annäherung an einen homogenen Feldlinienverlauf bewirkt werden.

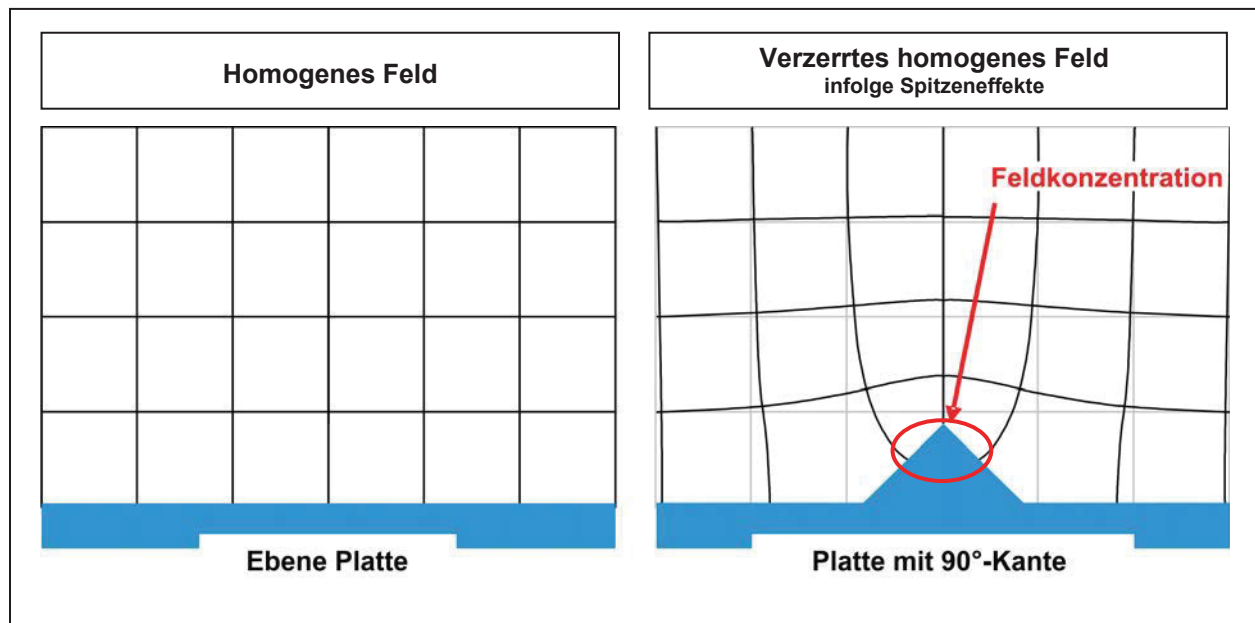


Abb. 3-3: Schematische Darstellung des Spitzeneffektes

### 3.1.2 Elektrodenmaterial

Ein passender Elektrodenwerkstoff ist für die Anwendung einer Hochtemperaturleitfähigkeitsmesseinrichtung von maßgebender Bedeutung. Als Anforderungen sind ein geringer spezifischer Widerstand, ein hoher Schmelzpunkt und eine ausreichende chemische Beständigkeit gegen Schlacke sowie Ofenatmosphäre zu nennen [157]. Nicht zuletzt ist auch die Bearbeitbarkeit zu bedenken.

#### 3.1.2.1 Bewährte Werkstoffe und Werkstoffauswahl

Für Leitfähigkeitsuntersuchungen von Schlacken bei Temperaturen um 1600°C und darüber haben sich Materialien wie Graphit, Platin, Wolfram und Molybdän als Elektroden- und Tiegelmateriale bewährt.

Graphit wurde zwar mehrfach verwendet [159, 182-185], ist jedoch nicht für alle Schlacken geeignet. Zwar erfüllt Kohlenstoff die Anforderung der Temperaturbeständigkeit, geht aber bei ungesättigten Schlacken in Lösung. Änderungen der Elektrodengeometrie und der Schlackenzusammensetzung sind daher

die Folge, weshalb die Reproduzierbarkeit derartiger Messergebnisse in Frage zu stellen ist.

Auch Platin wurde des Öfteren verwendet [42, 142, 143, 186-192]. In der Literatur [65] wird aber berichtet, dass mit Gleichspannung beaufschlagte Platinelektroden in fluorhaltigen Schlacken bei Temperaturen unter 1600°C Korrosionserscheinungen aufweisen. Andere Erfahrungen aus eigenen Versuchen waren, dass in Pt-Tiegeln erhitzte CaS-haltige Schlacken diese vollständig zerstörten.

Vereinzelt wurde auch Wolfram für die Zellenkonstruktion verwendet [79, 148, 193]. Wolfram ist bei Raumtemperatur sehr spröde und nur schwer zu bearbeiten [194], weshalb diese Zellen oftmals eine sehr einfache Geometrie (Stabelektroden) aufweisen. Messzellen mit aufwendigerem Design [188] werden aus den leichter zu bearbeitenden Materialien wie Pt oder Mo gefertigt.

Als Elektroden- und Tiegelwerkstoff wurde Molybdän mit Abstand am häufigsten verwendet [65, 84, 87, 94, 131, 154-156, 160-162, 178, 183, 195]. Dies rührt daher, dass es aus Sicht der Anforderungen an das Elektroden- oder Tiegelmaterial über die besten physikalischen und chemischen Eigenschaften verfügt, von denen die wesentlichsten in **Tab. 3-1** dargestellt sind. Aus diesem Grund wurde Mo auch für die Konstruktion dieser Messzelle verwendet.

**Tab. 3-1:** Physikalische und chemische Eigenschaften von Molybdän [196]

	$\kappa_{20^\circ\text{C}}$ [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	SmP. [ $^\circ\text{C}$ ]	Verhalten mit $\text{O}_2$ und $\text{H}_2\text{O}_{\text{Dampf}}$	Verhalten mit $\text{N}_2$ und Ar
<b>Mo</b>	$17,9 \cdot 10^6$	2620	$\text{O}_2$ : Über 400°C Oxidation $\text{O}_2$ : Über 600°C Sublimation $\text{H}_2\text{O}_\text{D}$ : über 700°C Oxidation	$\text{N}_2$ : Bis zu höchsten Temperatur keine Reaktion Ar: Bis zu höchsten Temperatur keine Reaktion

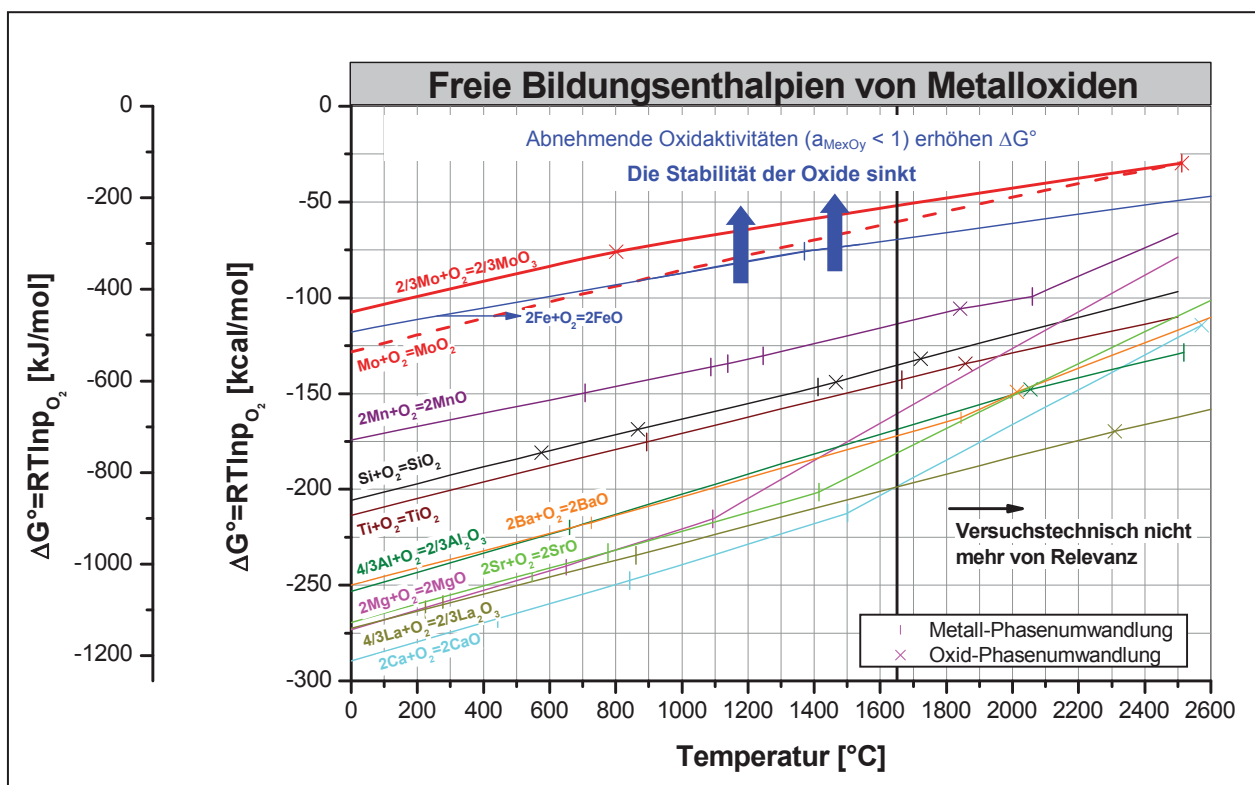
### 3.1.2.2 Spezifisches Verhalten von Molybdän unter Messbedingungen

Hajduk berichtet in [65], dass Wechselstrom durchflossene Mo-Elektroden in überhitzten, fluorhaltigen Schlacken keine nennenswerten Auflösungserscheinungen zeigen. Dem ist zu entnehmen, dass zumindest Fluor Mo nicht sonderlich angreift. Wohl aber können Oxidations- und Reduktionsreaktionen mit anderen oxidischen Schlackenbestandteilen die Mo-Teile angreifen und ihre Funktionalität beeinträchtigen. Mo kann zu den Oxiden  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  aufoxidiert werden. Das häufigere Oxid ist  $\text{MoO}_3$ , welches durch seinen niedrigen Schmelzpunkt bei 800,85°C [197] charakterisiert

ist. Folglich führt bei Hochtemperaturleitfähigkeitsmessungen bei Temperaturen über 800°C eine markante Bildung von  $\text{MoO}_3$  zur Zerstörung der Mo-Teile. Dieser Sachverhalt wurde bei Leitfähigkeitsmessungen an FeO-haltigen Elektroofenschlacken beobachtet und ist in [198, 199] und [198, 199] gemäß **Glg. 3-1** beschrieben.



Eine theoretische Abschätzung ob sich sonstige Schlackenkomponenten in ESU-Schlacken ähnlich schädigend auswirken, kann mit Hilfe des in **Abb. 3-4** dargestellten Ellingham-Richardsondiagramms getroffen werden.



**Abb. 3-4:** Darstellung der freien Bildungsenthalpien von Metalloxiden (berechnet mit FACTSAGE [197])

Aus der Lage der  $\Delta G^\circ$ -Kurven ist zu ersehen, dass die restlichen Elemente wesentlich stabilere Oxide bilden (stark negatives  $\Delta G^\circ$ ) und metallisches Mo diese innerhalb des dargestellten Temperaturbereiches nicht zu reduzieren vermag. Das bedeutet, dass eine Oxidation von Mo infolge der Reduktion anderer oxidischer Schlackenbestandteile - Mo würde dabei als Reduktionsmittel fungieren - nicht zu erwarten ist. Allerdings gilt dies nur unter der Voraussetzung eines Gleichgewichtszustands der reinen Stoffe mit

der Aktivität = 1. Bei Mehrkomponentenschlacken trifft die Annahme der reinen Stoffe nicht mehr zu und wie die Praxis in [198, 199] und [198, 199] zeigt, kann eine massive Oxidation durch FeO auftreten, obwohl dieses entsprechend den vorgenommenen Berechnungen das stabilere Oxid darstellt. Die Ursache ist, dass in der ungesättigten FeO-haltigen Schlacke die Eisenoxidaktivität kleiner als 1 ist, wodurch die Stabilität abnimmt [200]. FeO ist daher leichter zu reduzieren. Diesbezüglich wird an dieser Stelle von einem Kontakt zwischen FeO-haltigen ungesättigten Mehrkomponentenschlacken ( $a_{\text{FeO}} < 1$ ) und metallischen Mo ( $a_{\text{Mo}} = 1$ ) gewarnt.

### 3.1.3 Eintauchverhalten der Messzelle und Festlegung der Eintauchtiefe

Bei der Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit sind das Eintauch- und Frequenzverhalten der Messzelle wesentliche Kriterien für die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Vor den eigentlichen Messungen zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, ist daher die Messzelle zu charakterisieren.

#### 3.1.3.1 Verdrängung der Schlacke durch Eintauchen der Messzelle

Ein wesentliches Merkmal beim Einsatz der Messzelle ist die erzwungene Verdrängung infolge des eintauchenden Elektrodenvolumens. Das bedeutet, dass ausgehend von der Badoberfläche das Absenken um eine bestimmte Weglänge  $s_0$  eine um die Verdrängung  $s_v$  größere Eintauchtiefe  $s$  ergibt. Dem entsprechend kann für die tatsächliche Eintauchtiefe **Glg. 3-2** angeschrieben werden.  $s_v$  entspricht einer Funktion des eintauchenden Elektrodenvolumens und ist somit von der Elektrodenkonfiguration abhängig. Der Einfluss der Adhäsion bleibt hier allerdings unberücksichtigt.

$$s = s_0 + s_v$$

3-2

$s$  Tatsächliche Eintauchtiefe

$s_0$  Abgesenkte Weglänge

$s_v$  Verdrängungsanteil

#### Berechnung der Verdrängung

Die für die Berechnung der Verdrängung relevanten Komponenten der Messzelle sind das eintauchende Volumen der Ringelektrode  $V_1$ , der Messsonden  $V_2$ , des



Somit kann der durch das Eintauchen der Elektroden entstehende Anstieg des Füllstandes  $s_v$  allgemein wie folgt berechnet werden.

$$s_v = \frac{V_{ein}}{V'} = \frac{138 \cdot s_0 - 27 \cdot s_1 - 2 \cdot s_2 - \frac{125}{3}}{487} \quad 3-8$$

Die sich durch die Verdrängung einstellende Eintauchtiefe  $s$  lässt sich mit **Glg. 3-9** berechnen.

$$s = s_0 + s_v = \frac{625 \cdot s_0 - 27 \cdot s_1 - 2 \cdot s_2 - \frac{125}{3}}{487} \quad 3-9$$

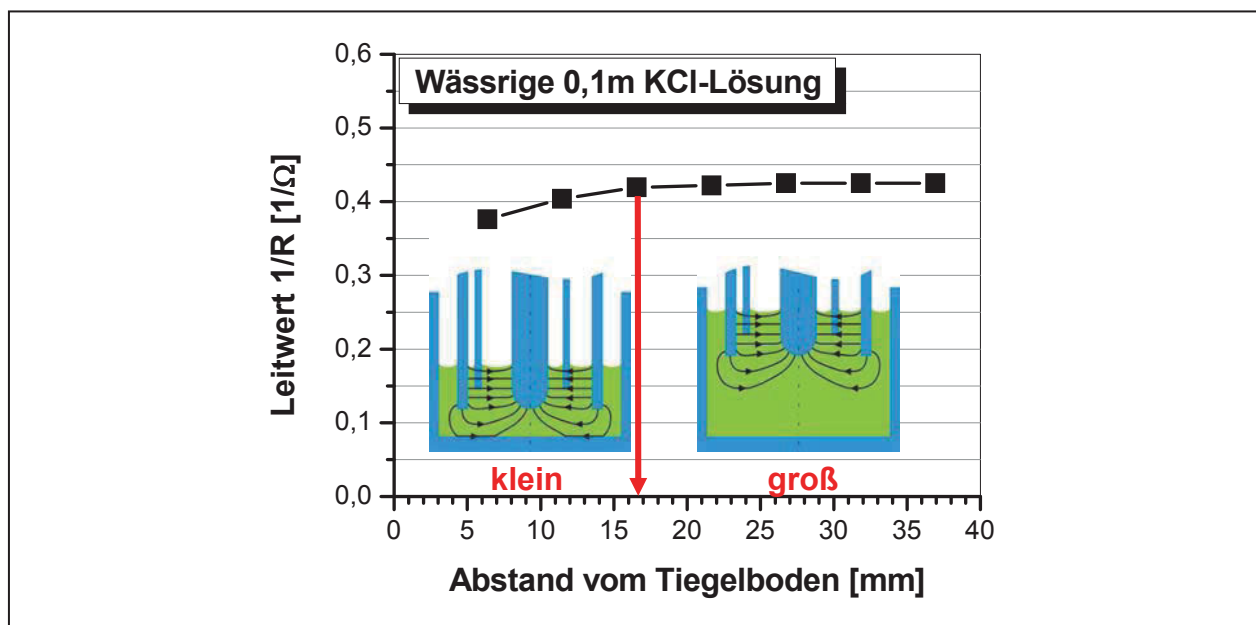
Aufgrund des geringen Volumens der Messsonden kann der Anteil  $V_2$  vernachlässigt werden. Die Berechnung der Verdrängung berücksichtigt auch den Krümmungsradius am Übergang zwischen Tiegelboden und Tiegelwand bzw. das Benetzen der Elektrodenbauteile durch das Messmedium nicht, ermöglicht aber zum Einstellen einer definierten Eintauchtiefe eine Abschätzung ausreichender Genauigkeit. Da es sich bei der Ermittlung der Verdrängung um eine auf die Volumina bezogene Berechnung handelt, ist sie von der Dichte des zu messenden Mediums unabhängig und kann sowohl für die zur Eichung der Messzelle benötigten wässrigen Salzlösungen, als auch für die zu untersuchenden Schlacken verwendet werden.

### 3.1.3.2 Grenzen der Eintauchtiefe

Beim Eintauchen der Messzelle in den zu untersuchenden Elektrolyten können die Elektroden entweder zu wenig oder zu nahe an den Tiegelboden eingetaucht werden. Der Grund für eine Mindesteintauchtiefe sind Kapillareffekte an der Schlackenoberfläche, die zu verfälschten Messergebnissen führen. Ihr Einfluss wird aber bereits ab einer Eintauchtiefe von 1mm vernachlässigbar gering [87]. Dieses Erkenntnis stützt sich auf Untersuchungen einer NaCl-Lösung und an geschmolzenen Salzen wie NaCl, KCl,  $MgCl_2$  sowie  $CaF_2$  [87]. Nachdem bei der hier verwendeten Messzelle die Mittenelektrode kugelförmig abschließt und die Messung im radialsymmetrischen Feldlinienverlauf stattfinden soll, beträgt die Eintauchtiefe mindestens 5mm. Die Gefahr einer zu geringen Eintauchtiefe ist daher nicht gegeben. Anders ist dies für die Situation zu nahe an den Tiegelboden gebrachter Elektroden, die sich durch einen Parallelstromkreises Ringelektrode-Tiegelboden-Mittenelektrode

bemerkbar macht. Dieser Grenzfall ist nicht auszuschließen, weshalb der Mindestabstand zu ermitteln war.

Hierfür wurde für unterschiedliche Volumina einer 0,1m KCl-Lösung der Leitwert bei stets gleicher Eintauchtiefe bestimmt. Nach Rückrechnung auf die verbleibende Distanz zum Tiegelboden und des darüber aufgetragenen Leitwerts zeigt sich bis zu welcher Entfernung der Leitwert konstant bleibt (siehe **Abb. 3-6**). Unter diesem Mindestabstand fällt der Leitwert ab, was auf das Auftreten eines Parallelstromkreises Ringelektrode-Tiegel-Mittenelektrode hinweist. Der Mindestabstand beträgt für die 0,1m KCl-Lösung etwa 17mm, und ist für die besser leitenden ESU-Schlacken bei größeren Distanzen zu erwarten. Für die Leitfähigkeitsbestimmung der Schlacken wurde daher ein Mindestabstand von ca. 30mm festgelegt.



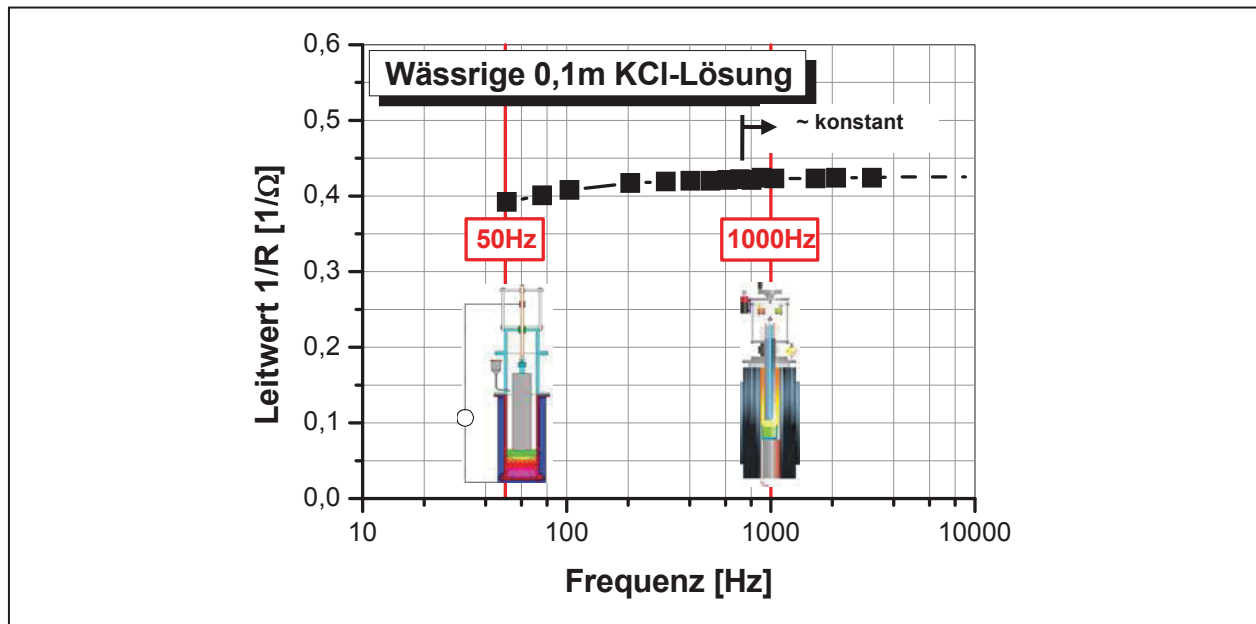
**Abb. 3-6:** Bestimmung des Mindestabstandes zum Tiegelboden anhand von Leitwertmessungen an einer 0,1m KCl-Lösung mit einer Temperatur von 20°C

### 3.1.4 Frequenzverhalten der Messzelle und Auswahl der Messfrequenz

Eine korrekte Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ist bei Wechselstrommessungen nur dann möglich, wenn die Spannungsmessung im frequenzunabhängigen Bereich vorgenommen wird. Dieser liegt bei polarisierten Spannungselektroden bei mehreren kHz. Da aber bei Messzellen mit 4 Elektroden Polarisierung umgangen wird, sind nicht so hohe Frequenzen (bis ca. 10<sup>6</sup>Hz) erforderlich



und die Messungen können bei wesentlich niedrigeren Schwingungszahlen vorgenommen werden. Niedrige Frequenzen, wie sie beim Betrieb der DESU-Anlage vorliegen (50Hz), wären für die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf das Betriebsaggregat besonders wünschenswert. Aus diesem Grund wurde der Leitwert am Beispiel einer 0,1m KCl-Lösung auf seine Frequenzabhängigkeit geprüft, wobei ein Frequenzspektrum von 50Hz bis 4000Hz durchlaufen wurde (siehe **Abb. 3-7**).

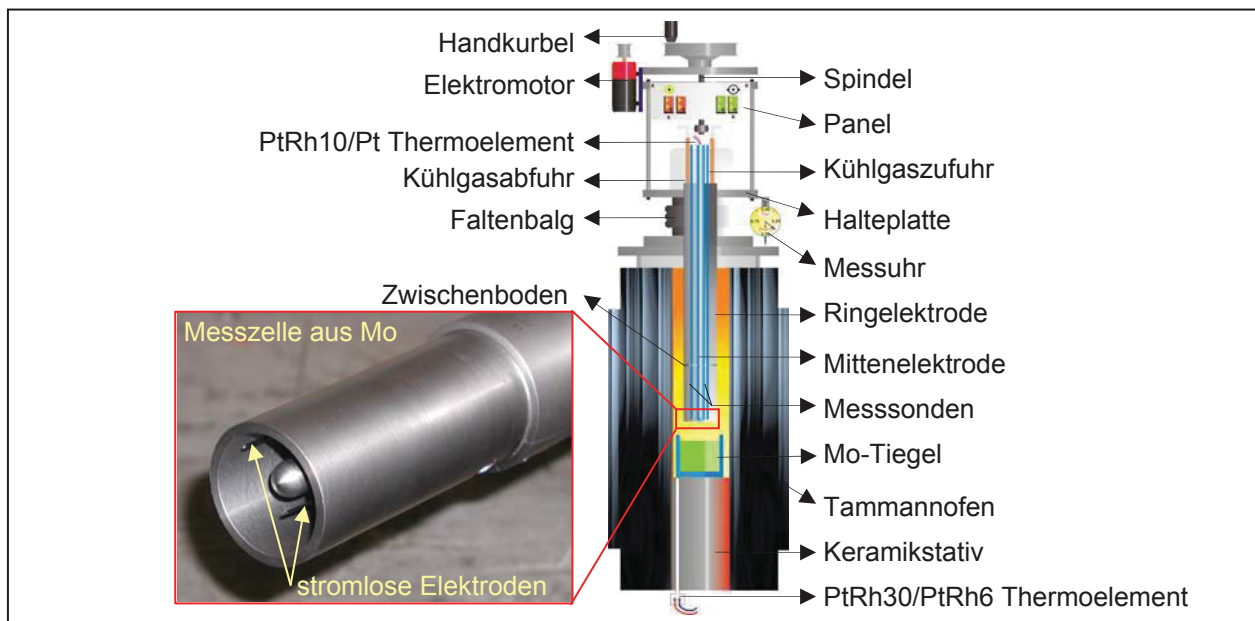


**Abb. 3-7:** Frequenzabhängigkeit des Leitwertes anhand von Messwerten einer 0,1m KCl-Lösung mit einer Temperatur von 20°C

Es zeigt sich, dass die Frequenzunabhängigkeit erst ab 800Hz beginnt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von Mitchell [87], der für seine koaxial angeordnete 4-Elektrodenzelle ebenfalls 800Hz als untere Frequenzgrenze ermittelt. Demnach ist es zweckmäßig die Messungen bei Frequenzen oberhalb von 800Hz vorzunehmen. Daher wurde als Messfrequenz aller weiteren Messungen 1000Hz festgelegt, da unter dieser Bedingung auch andere oft zitierte Autoren [87, 159] ihre Messungen durchführten.

### 3.2 Heizaggregat

Das Aufheizen der Schlacke erfolgt mit einem in **Abb. 3-8** schematisch gezeichneten gasdichten Tammannofen der Type Ruhstrat HTRK 32 Sond unter Schutzgas. Den Ofenraum isoliert ein Tonerderohr (= Arbeitsrohr) gegen das Graphitheizrohr, wodurch Kurzschlüsse bei unerwünschtem Kontakt des Tiegels mit dem Heizrohr vermieden werden. Die zu untersuchende Schlacke befindet sich in einem Molybdäntiegel, welcher von einem in der Höhe verstellbaren, keramischen Stativ aus dichtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  innerhalb der temperaturkonstanten Zone des Ofens gehalten wird. Zur Steuerung des Ofens ist seitlich neben dem Stativ, auf Höhe des Tiegelbodens, ein geeichtes PtRh30/PtRh6-Thermoelement positioniert. Den Abschluss an der Oberseite bildet der Ofendeckel, auf dem die Messzelle mit deren Absenkvorrichtung und dem Panel für Signalverstärker und diverser Anschlüsse (Thermoelemente, Frequenzgenerator etc.) montiert sind.



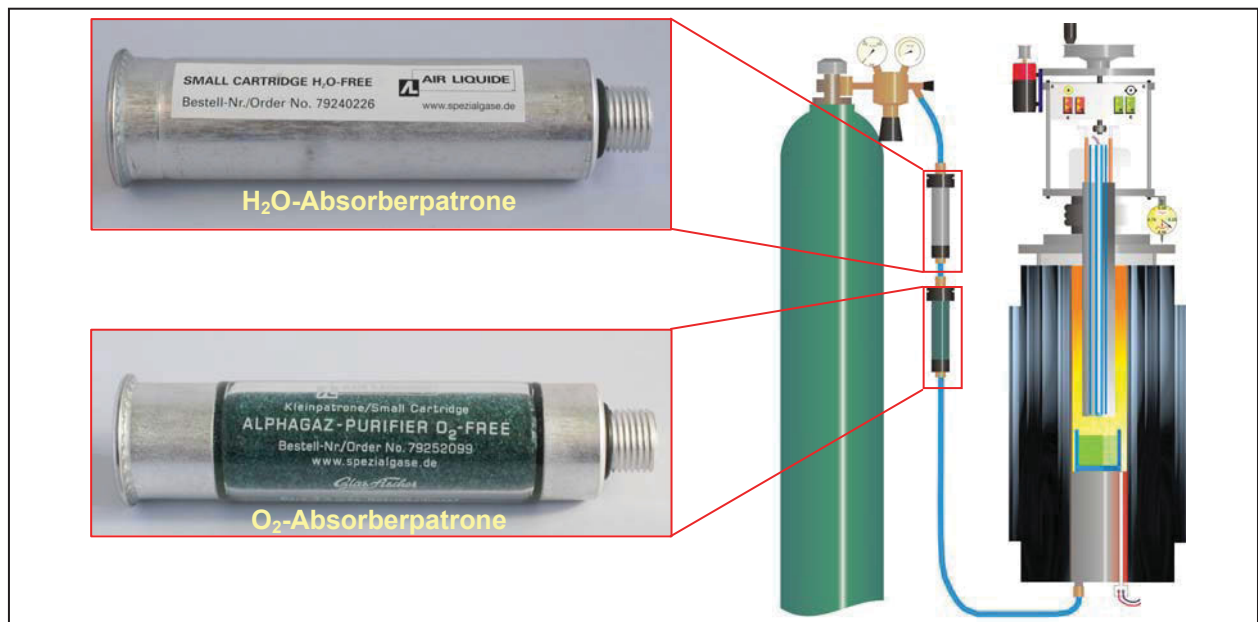
**Abb. 3-8:** Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsmeseinrichtung

#### 3.2.1 Gasversorgung des Heizaggregates

Als Schutzgas dient Argon 4.8. Damit der Sauerstoff- und Feuchtegehalt des Gases möglichst klein ist, wird dieses, bevor es in den Arbeitsraum des Ofens gelangt, durch Gasnachreinigungssystem mit Hydrosorb- und Oxysorbpatronen geleitet, womit  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf Restwerte unter  $\text{O}_2 < 5\text{ppb}$  [201] bzw.  $\text{H}_2\text{O} < 20\text{ppb}$  [201] gebracht werden

(siehe **Abb. 3-9**). Die Entfernung des Restsauerstoffes ist einerseits eine Maßnahme zum Schutz vor Oxidation der im Ofen befindlichen Mo-Teile und andererseits eine Sicherstellung konstant niedriger Sauerstoffpartialdrücke, damit keine Beeinflussung der Messung durch gasförmigen Sauerstoff erfolgen kann, wie das von Morinaga et al. in [202] bei flüssigen  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ -Schmelzen festgestellt wurde. Das Entfeuchten erfolgt zur Unterbindung der nach **Glg. 2-4** ablaufenden Umsetzung von  $\text{CaF}_2$  zu  $\text{CaO}$  wodurch sich die Schlackenzusammensetzung verändern würde.

Damit das Aufheizen von Beginn an unter Schutzgas erfolgt, wird der Ofenraum vor Beginn der Heizphase für ca. 30min stufenweise gespült. Dabei ist die Spülrate so bemessen, dass sich das Ofenvolumen innerhalb dieser Zeit mindestens 40 Mal erneuert (siehe **Kapitel 4.1.1**).

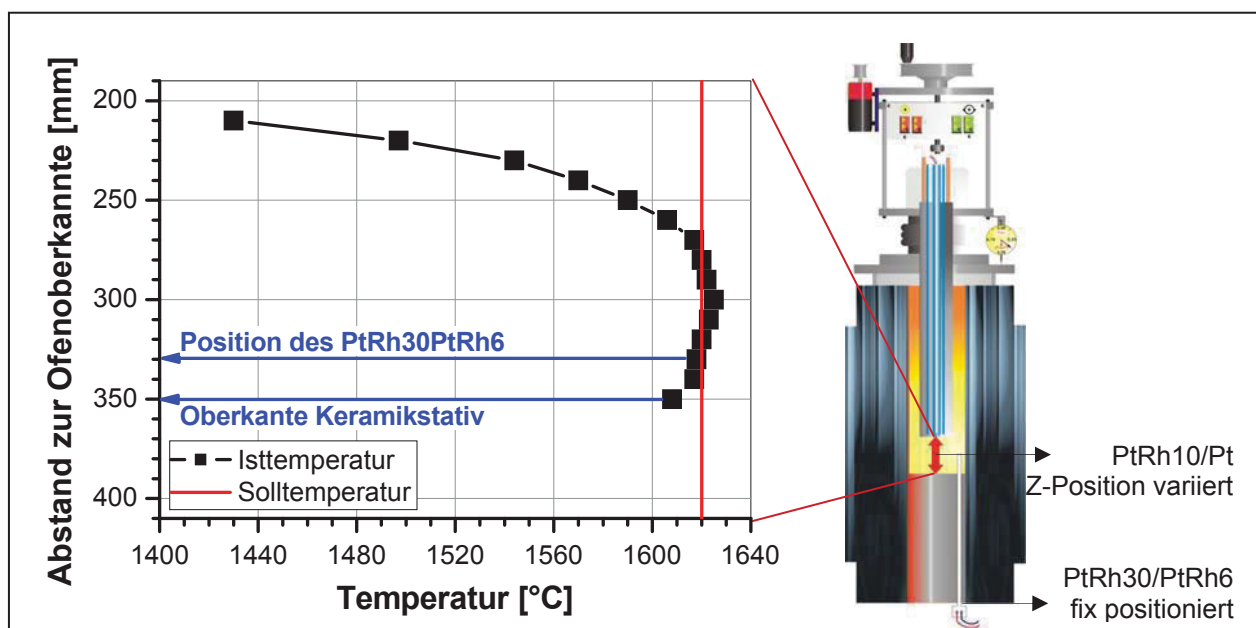


**Abb. 3-9:** Schematische Darstellung der Gasversorgung

### 3.2.2 Temperaturprofil des Ofens

Die Adaptierung des Tammannofens zu der beschriebenen Leitfähigkeitsmesseinrichtung erforderte den Einbau eines separat angefertigten Arbeitsrohres, das gegenüber den Standardarbeitsrohren einen größeren Innendurchmesser ( $r_1 = 60\text{mm}$ ) aufweist. Der größere Innendurchmesser ist notwendig, damit die Mo-Tiegel ( $AD = 56\text{mm}$ ) einerseits problemlos eingesetzt bzw. aus dem Ofen

gehoben werden können und andererseits zwischen Tiegel und Arbeitsrohr genügend Spiel bleibt, damit infolge der thermischen Ausdehnung keine Spannungen auftreten. Wegen des veränderten Arbeitsraumes musste die temperaturkonstante Zone des Ofeninnenraumes neu bestimmt werden. Um diesen Vorgang unter versuchsähnlichen Bedingungen vorzunehmen, blieb das in der Höhe verstellbare Keramikstativ im Ofengefäß. Der ansonst mit Schlacke gefüllte Tiegel konnte bei diesem Test jedoch nicht eingesetzt werden. Diese Abweichung von den späteren Versuchsbedingungen lässt aber aufgrund der vergleichsweise guten Wärmeleitfähigkeit von Mo (Tiegelmaterial) gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Keramikstativ) keine nennenswerte Auswirkung auf die Temperaturverteilung im Ofenraum erwarten. Anschließend wurde das PtRh30/PtRh6-Steuerungsthermoelement auf jene Position gebracht, bei der erfahrungsgemäß die höchste Temperatur auftritt (bei eingesetztem Keramikstativ 2cm unter der Mitte des Heizrohres). Danach erfolgt das Aufsetzen der Ofendeckelkonstruktion mit der in der Höhe verstellbaren Messzelle, welche in der Mittenelektrode das PtRh10/Pt-Thermoelement enthält. Nach dem Aufheizen des Ofens auf die Solltemperatur von  $1620^\circ\text{C}$  wurde diese gehalten und die Messzelle cm für cm in ihrer Z-Position bis zur Oberkante des etwas tiefer gestellten Keramikstativs verfahren. Auf diese Weise konnte die Temperatur entlang des Ofenraumes zu werden (siehe **Abb. 3-10**).

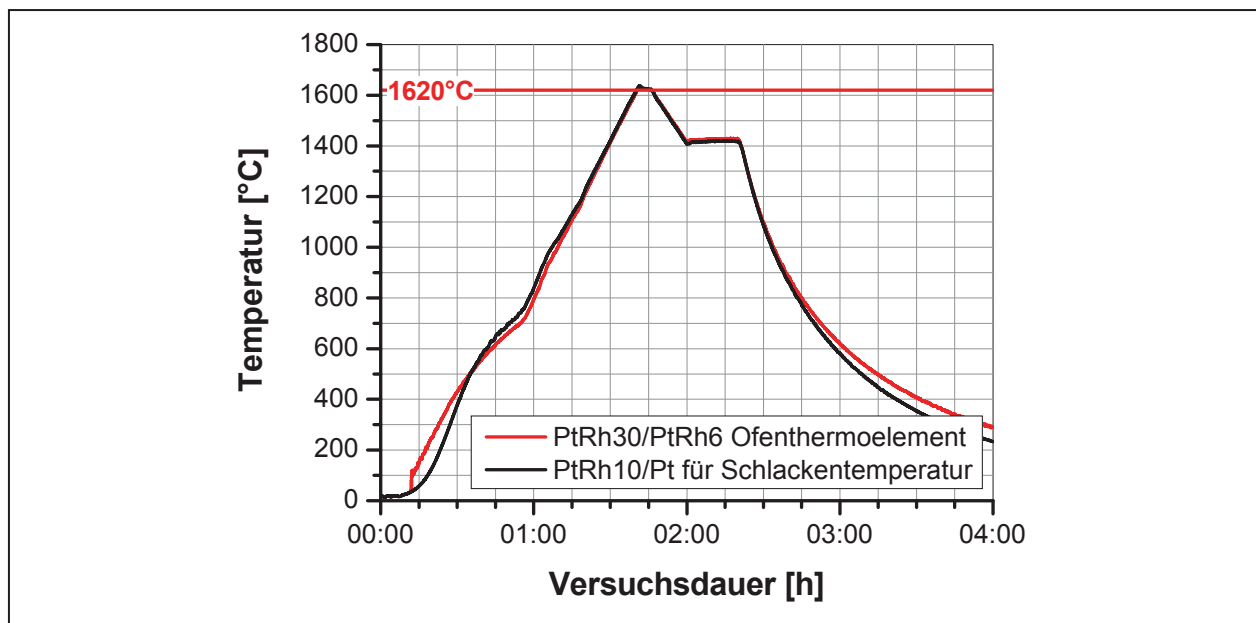


**Abb. 3-10:** Temperaturprofil im Arbeitsraum des Tammannofens

Entsprechend der Auswertung erstreckt sich die temperaturkonstante Zone über 60mm von ca. 270mm bis etwa 330mm von der Ofenoberkante abwärts. Bei dieser Gelegenheit erfolgte auch ein Abgleich der beiden Thermoelemente. Dabei wurde das für die Bestimmung der Schlackentemperatur vorgesehene PtRh10/Pt-Thermoelement exakt auf das Niveau des geeichten PtRh30/PtRh6-Ofenthermoelements abgesenkt, und dann der Ofen nach dem Abkühlen nochmals auf 1620°C gebracht, währenddessen die Temperatur aufgezeichnet wurde (siehe **Abb. 3-11**).

Der Vergleich der Temperatureaufzeichnungen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, so dass von einer korrekten Bestimmung der Schlackentemperatur mit dem PtRh10/Pt-Thermoelement ausgegangen werden kann.

Zur Quantifizierung des Einflusses von Messfehlern auf die ermittelte Temperatur wäre eine Fehlerrechnung durchzuführen. Allerdings würde diese aufgrund vieler unbekannter und daher abzuschätzender Einflussgrößen (Einfluss der Wärmestrahlung, ungleichmäßige Gasströmungen im Arbeitsraum, Kontaktwiderstände etc.) auch wieder fehlerbehaftet sein, so dass davon Abstand genommen wurde. Außerdem hatte das Literaturstudium gezeigt, dass ein Messfehler von  $\pm 10^\circ\text{C}$  zumindest bei gut leitenden  $\text{CaF}_2$ -reichen Schlacken keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit hat.



**Abb. 3-11:** Vergleich der gemessenen Temperatur zwischen dem PtRh30/OtRh6-Ofenthermoelement und dem zur Bestimmung der Schlackentemperatur verwendeten PtRh10/Pt-Thermoelement

## 4 Durchgeführte Untersuchungen

Der Versuchsplan besteht aus Laborversuchen und Betriebsversuchen. Im Rahmen der im Labor vorgenommenen Experimente erfolgte die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf den spezifischen Energieverbrauch beim Umschmelzen in einer Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage wurde anhand von Betriebsversuchen verifiziert.

### 4.1 Laborversuche

#### 4.1.1 Durchführung der Laborversuche

In **Tab. 4-1** wird ein Überblick über die wesentlichen Details des konzipierten Versuchsaufbaues gegeben. Dessen fachgerechte Bedienung setzt sich aus den Arbeitsschritten Probenvorbereitung, Kalibrieren der Messzelle, Schmelzen und Messen und das Reinigen von Elektrode und Tiegel zusammen.

**Tab. 4-1:** Zusammenfassung der technischen Merkmale für die angewandte Leitfähigkeitsbestimmung

Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit	
<b>Heizaggregat</b>	Gasdichter Tammannofen der Type Ruhstrat HTRK 32 Sond.
<b>Atmosphäre</b>	Sauerstofffreies, getrocknetes Ar 4.8
<b>Messmethode</b>	Strom-/Spannungsmessung nach der 4-Elektroden-Messmethode
<b>Elektroden</b>	Ring-, Zentral- und Stabelektroden aus Mo
<b>Tiegel</b>	Konischer Mo-Tiegel mit 50x80mm ID <sub>Oberkante</sub> xHöhe, AD = 56mm
<b>Messfrequenz</b>	1kHz
<b>Eintauchtiefe</b>	11,4mm inklusive Verdrängung
<b>Zellkennzahl</b>	Mit wässriger 0,1m KCl-Lösung experimentell bestimmt
<b>Schlackenproben</b>	210g Schlacke, gemischt aus Reinkomponenten von SIGMA ALDRICH

#### Probenherstellung und –einsatz

Die untersuchten Schlacken wurden aus den in **Tab. 4-2** aufgelisteten pulverförmigen Reinstoffen der SIGMA ALDRICH AG zusammengemischt.

**Tab. 4-2:** Artikelbezeichnung und Reinheit der Reinstoffe von SIGMA-ALDRICH

	Reinkomponenten der SIGMA-ALDRICH AG						
	$\text{CaF}_2$	MgO	CaO	SrO	$\text{BaO}_{95\%}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$
<b>Artikelnr.</b>	01123	342793	12047	415138	11425	234745	L4000
<b>Reinheit</b>	> 99%	> 99%	96 - 100%	99,9%	95%	99%	> 99,9%

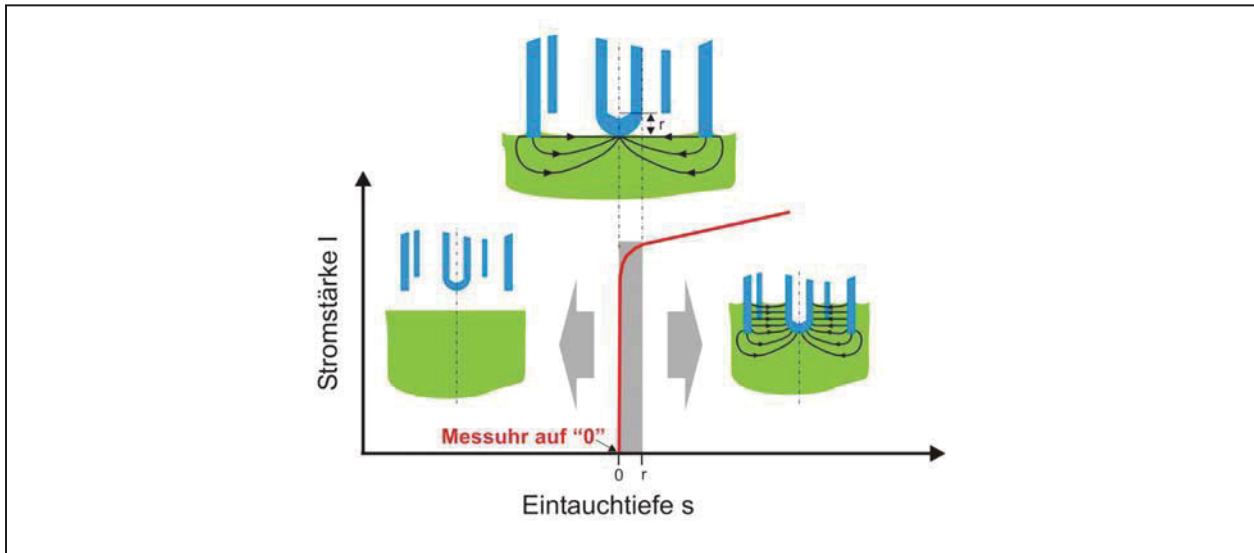
Mit Ausnahme von BaO, dessen Reinheit nur 95% betrug (Rest BaO<sub>2</sub>), lag die der restlichen Schlackenkomponenten bei mindestens 99%. Für die Untersuchungen wurden insgesamt auf 210g eingewogen, was nach dem Schmelzen und Erstarren einer Füllstandshöhe von ca. 40 - 45mm entsprach und den festgelegten 30mm Mindestabstand zum Tiegelboden sicherstellte. Die Füllstandshöhe von 40mm sowie der 30mm Mindestabstand zum Tiegelboden wurden auch bei anderen Untersuchungen [159] erfolgreich zur Anwendung gebracht. Nach dem Einwiegen der zur Lagerung luftdicht verpackten Einzelkomponenten wurde das Gemenge für ca. 5min mit einem Rührer intensiv vermischt und in einen konisch geformten Mo-Tiegel gefüllt. Anschließend wurde dieser in den Tammannofen eingesetzt. Ein separates Vorschmelzen der Schlacken erfolgte nicht, da die Einzelkomponenten sehr fein aufgemahlen und daher gut durchmischbar waren.

#### Kalibrieren der Messzelle

Die Messzelle wurde nach jedem Versuch zerlegt, gereinigt und neu zusammengesetzt. Da zur Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung die Keramikführungen mit Toleranzen versehen waren, ergab sich daraus ein Führungsspiel. Es war daher nicht sichergestellt, dass die Mittel- und Spannungselektroden immer die exakt selbe Position einnehmen, weshalb auch die Zellkennzahl, wenn auch nur in geringem Ausmaß, variieren konnte. Aus diesem Grund wurde trotz der für die gewählte Messzelle berechenbaren Zellkennzahl diese vor jedem Versuch experimentell ermittelt.

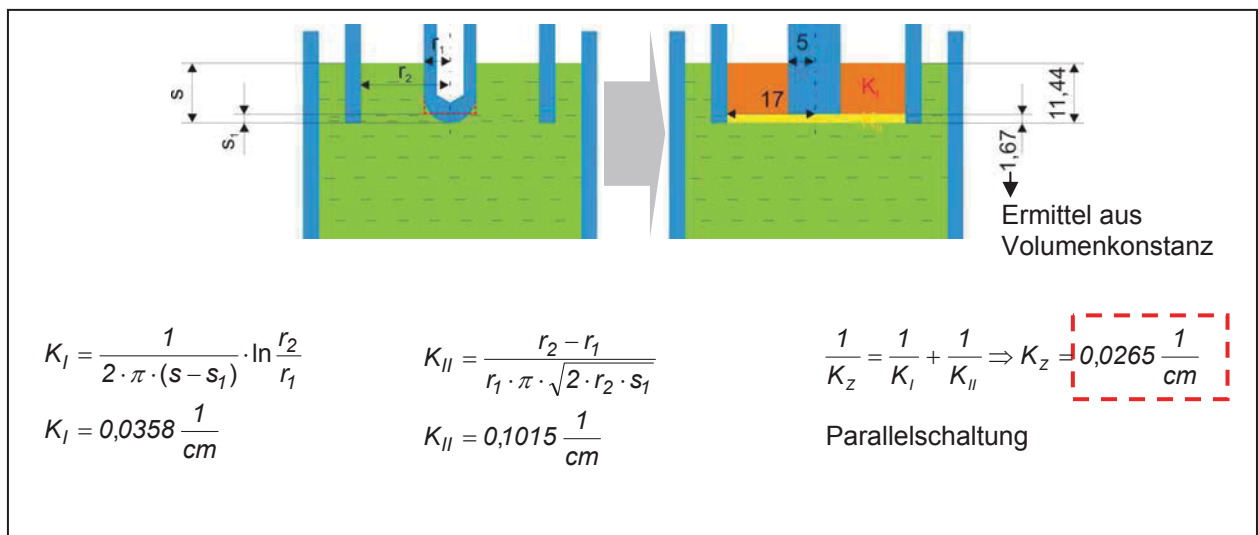
Zum Kalibrieren der Messzelle kam eine 0,1 molare KCl-Lösung zum Einsatz. Das Erreichen ihrer Oberfläche signalisierte beim Absenken der Elektrode ein deutlicher Anstieg der Stromstärke, was in **Abb. 4-1** schemenhaft wiedergegeben ist. An dieser charakteristischen Position wurde die Messuhr auf 0 gestellt und die Messzelle 9mm in die Kalibrierlösung abgesenkt. Infolge der durch das Eintauchen der Elektrode erzwungenen Verdrängung ergab sich daraus eine tatsächliche Eintauchtiefe von 11,4mm. Danach erfolgten die Einstellung der Messfrequenz auf 1kHz und der Start des Messvorgangs. Dabei bildeten 30 Einzelmessungen eine Messreihe, aus welcher der arithmetische Mittelwert gebildet wurde. Dieser repräsentierte die Zellkennzahl für die folgende Schlackemessung. Der Betrag der gemittelten Zellkennzahl lag bei  $K_Z = 0,027 \pm 0,001 \text{cm}^{-1}$ .





**Abb. 4-1:** Schematische Darstellung des Stromverlaufs beim Eintauchen der Elektrodenkonstruktion in den Elektrolyten

Im Vorfeld fand als zusätzliche Absicherung zur experimentell ermittelten Zellkennzahl noch eine rechnerische Überprüfung statt. Hierfür wurden für eine relativ einfache mathematische Behandlung (siehe **Abb. 4-2**) geringe, nicht signifikante Fehler zur elektrotechnischen Strömungstheorie bewusst in Kauf genommen.



**Abb. 4-2:** Ergebnis zur rechnerischen Abschätzung der Zellkennzahl für die konstruierte Messzelle

Diese Vorgehensweise (Beschreibung siehe **Kapitel 2.3.6.1**) ergab mit  $0,0265 \text{cm}^{-1}$  eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen  $K_Z$ -Werten. Die

Vertrauenswürdigkeit der Experimentaldaten war damit nachgewiesen, was eine grundlegende Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse darstellt.

### Schmelzen und Messen

Nach dem Aufsetzen der am Ofendeckel integrierten Messzelle wurde zunächst für 2min eine Stoßspülung ( $> 100\text{lh}^{-1}$ ) des Ofenraums durchgeführt, an die eine weitere Spülphase für 30min mit  $70\text{lh}^{-1}$  anknüpfte. Hierfür kam sauerstofffreies, entfeuchtetes Ar zur Anwendung, um eine trockene Schutzgasatmosphäre einzustellen. Das anschließende Aufheizen des Ofens erfolgte unter konstantem Gasdurchfluss des Arbeitsraumes ( $\sim 20\text{lh}^{-1}$ ). Bevor bei Erreichen der Zieltemperatur von  $1620^\circ\text{C}$  die Messzelle in die flüssige Schlacke eintauchte, wurde ihr Zellwiderstand bestimmt. Vorversuche außerhalb des eigentlichen Versuchsprogramms zeigten keine signifikante Temperaturabhängigkeit dieses Widerstandes, der somit ohne Temperaturfunktion von den späteren Schlackemesswerten abgezogen werden konnte. Absenken und Eintauchen der Messzelle erfolgten analog zum Kalibriervorgang. Aufgrund des Wärmeschluckvermögens der Messzelle wurde der Ofen erst nach Einstellen des thermischen Gleichgewichts abgeschaltet und der Messvorgang gestartet. Das entspricht unter anderem der Vorgehensweise von Sveshkov et al. [131] und Evseev et al. [203]. Ofenbedingte Störsignale waren dadurch ausgeschlossen. Während der Ofen abkühlte erfolgte eine kontinuierliche Messung von Schlackentemperatur, Stromstärke und Spannung, woraus die spezifische elektrische Leitfähigkeit ableitete. Mögliche Fehler infolge unterschiedlicher Benetzbarkeit zwischen Molybdänelektrode und Schlacke (die Literatur enthält hierzu keine konkreten Angaben), blieben unberücksichtigt. Betrug die Schlackentemperatur  $1450^\circ\text{C}$  wurde der Messvorgang unterbrochen und der Ofen erneut auf  $1620^\circ\text{C}$  gebracht. Jede Messung wird auf diese Weise 3 Mal durchgeführt, so dass die so erhaltenen 3 Einzelmessungen zu einem Gesamtmesswert zusammengefasst werden. Sobald im 3. Messdurchlauf die Schlacke auf  $1450^\circ\text{C}$  abkühlte, war der Messvorgang beendet und die Messzelle konnte aus der Schlacke gefahren werden, da diese Temperatur die Liquidustemperatur der Schlacken noch nicht erreicht. Die Schlackenprobe kühlte dann im geschlossenen Ofen unter ständiger Argonspülung bis auf unter  $50^\circ\text{C}$  ab. Nach der Entnahme aus dem abgekühlten Ofen wurden die Schlacken zwecks nachträglicher Analyse in Kunststoffsäckchen eingeschweißt.

### Reinigen der Elektrode

Nach Erreichen einer Temperatur von weniger als 50°C konnte die Messzelle vom Ofendeckel abgenommen, zerlegt und Elektroden und Tiegel gereinigt werden. Anhaftende Schlackerückstände wurden dabei in einem ersten Schritt abgekratzt oder abgeschliffen, und in einem zweiten Schritt, gemäß der Vorgehensweise in [154], eine chemische Behandlung anknüpfte. In **Tab. 4-3** sind die Zusammensetzungen der hierzu verwendenden Lösungen aufgelistet, deren Anfertigung in der gegebenen Reihenfolge vorgenommen wurde.

**Tab. 4-3:** Lösungen für die chemische Reinigung von Mo

	Lösung A	Lösung B	Lösung C
Anteile	6 Vol.-% Leitungswasser 13 Vol.-% konzentrierte HNO <sub>3</sub> 1 Vol.-% HF	65ml H <sub>2</sub> O <sub>dest.</sub> 20g CrO <sub>3</sub> 35ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18 Vol.-% Leitungswasser 2 Vol.-% NH <sub>4</sub> (OH)

### Vorgehensweise:

1. Die Mo-Teile in Lösung A bis zu einem leichten Aufschäumen eintauchen und anschließend mit Leitungswasser abspülen
2. Die Mo-Teile in Lösung B für ca. 30s eintauchen und in Bewegung halten
3. Gut Abtropfen lassen und sofort mit heißem fließenden Wasser abspülen
4. Die Mo-Teile für etwa 5min in Lösung C kochen
5. Gut Abtropfen lassen und mit Leitungswasser abspülen
6. Mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> nochmals abspülen
7. Die Mo-Teile 10min in destilliertem Wasser kochen
8. Mit Alkohol abspülen
9. Mit Acteon abspülen
10. So gut wie möglich abtropfen lassen und anschließend nicht über 80°C trocknen

Nach einer erfolgreichen Reinigung erschienen die Mo-Teile silbrig hell. Für den Umgang mit den Chemikalien war jedoch zu beachten, dass ein zu langes Eintauchen in Lösung A die Mo-Oberfläche stark anätzt und beim Ätzen explosive Dämpfe entstehen konnten. Weiters wurde befolgt, dass wenn sich Lösung B grün anfärbte, keine Wirksamkeit mehr gegeben war und daher entsorgt werden musste. Der Kontakt zu organischen Lösungsmitteln wie Alkohol oder Aceton wurde dabei vermieden.

Vor dem Zusammenfügen der gereinigten Elektroden zur Messzelle erfolgte noch ein Erhitzen der Isolierkeramiken in einer offenen Gasflamme. Dadurch wurde niedergeschlagener C, der vom Heizrohr des Tammannofens stammt, abgebrannt. Verbliebe der C an der Oberfläche, wären die Isolierkeramiken bedingt leitend, woraus sich störende Effekte wie Kriechströme ergeben würden. Das Zusammenbauen der Messzelle erfolgte mit Laborhandschuhen, damit auf den gereinigten Mo-Teilen keine Fingerabdrücke zurückbleiben konnten. Dadurch aufgebrachtetes Körperfett hätte die Benetzungseigenschaften verändert, wodurch beim Kalibrieren der Messzelle verfälschte Werte für die Zellkonstante die Folge wären.

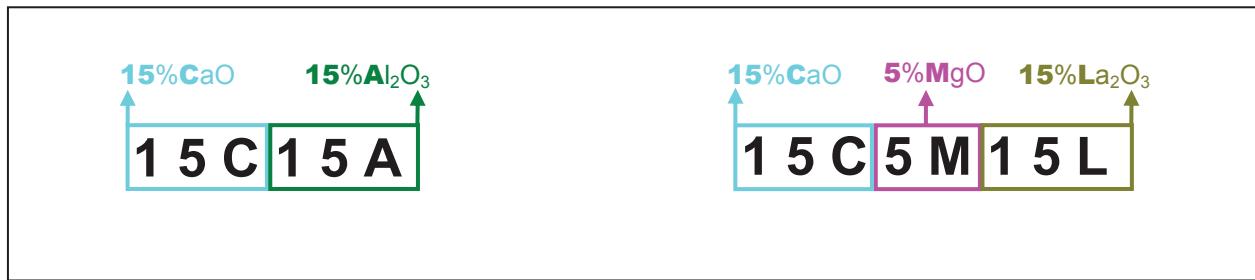
#### 4.1.2 Schlacken für die Laborversuche

In Anlehnung an die Zusammensetzungen gebräuchlicher bzw. alternativer ESU-Schlacken wurden 1- bis 4-Komponentensysteme auf  $\text{CaF}_2$ -Basis untersucht. Begonnen wurde bei reinem  $\text{CaF}_2$ , gefolgt von den Binärsystemen  $\text{CaF}_2$ -CaO und  $\text{CaF}_2$ -MgO und dem sich daraus ergebenden Ternärsystem  $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO. An den Ergebnissen dieser Untersuchungen orientierten sich die Entscheidungen für die Zusammensetzung weiterer zu untersuchenden Schlacken. Das heißt, die endgültige Festlegung der genauen Zusammensetzung für die 4-Komponentensysteme erfolgte erst nach Vorlage der Ergebnisse von den Schlacken mit  $\text{CaF}_2$ , MgO und CaO. Da diese relativ hohe Leitfähigkeitswerte lieferten, wurde die Zugabe von Additiven vorgesehen, von denen anzunehmen war, dass sie die Leitfähigkeit senken. Zugegeben wurden  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BaO und SrO.

Für die Bezeichnungen der Schlacken, welche einen Hinweis auf die Zusammensetzung enthalten sollten, wurde folgende Nomenklatur eingeführt.

##### Nomenklatur der Schlacken

Die Benennung der Schlacken (siehe **Abb. 4-3**) erfolgte mit einem Zahlen-Buchstaben-Code, bei dem die Zahlenangaben den beigemengten Mass.-% der Schlackenkomponenten entsprechen, welche als Buchstabe hinter die Zahlenwerte gestellt wurden. Dabei steht C für CaO, M für MgO, L für  $\text{La}_2\text{O}_3$ , A für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B für BaO und S für SrO. Der Rest auf 100% entspricht der  $\text{CaF}_2$ -Konzentration und wird nicht separat angeführt.



**Abb. 4-3:** Beispiele zur Nomenklatur der zu untersuchenden Schlackenzusammensetzungen

Wie aus **Tab. 4-4** hervorgeht, lag der Schwerpunkt der Leitfähigkeitsbestimmungen mit Ausnahme der 33%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Schlacken auf der Untersuchung von CaF<sub>2</sub>-reichen Schlacken. Als Richtmaß für alle weiteren Leitfähigkeitsmessungen diene reines CaF<sub>2</sub>, welches auch die Basiskomponente der restlichen Schlacken darstellte.

Die Zugabe von MgO, CaO und BaO erfolgte bei den Binärschlacken in 2,5% Schritten bis zum Erreichen der maximalen Konzentration von 15%. Davon ausgenommen waren die CaF<sub>2</sub>-SrO-Schlacken. Da über den Einfluss von SrO auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit bislang nichts bekannt ist, wurden für diese Messungen vorab nur geringe Zugabemengen bis maximal 7,5% realisiert. Nachdem bei 2,5%SrO eine relativ geringe Leitfähigkeit festgestellt worden war, wurden die SrO-Binärschlacken um zwei weitere Untersuchungen mit 1% und 1,75%SrO ergänzt. Bei den CaF<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken erfolgte die Additivzugabe in systematischen 5% Schritten bis die Maximalkonzentration von 30%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht war. Die Größenordnung der maximalen Additivzugabe orientierte sich an Angaben in der Literatur [131].

Für die Untersuchungen im CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-System erfolgte eine Variation von MgO bzw. CaO in 5% Schritten. Auch hier betrug die maximale Additivkonzentration der Einzelkomponenten 15%, wobei eine Komponente stets konstant blieb, während die zweite variiert wurde.

Nachdem aus vorangegangenen Messungen an den Binär- und Ternärsystemen bekannt war, dass MgO stärker wirkt als CaO, und die beiden ohnehin chemisch verwandt sind, wurde im CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System die CaO-Komponente satzweise durch MgO substituiert. Dies erfolgte in 3%-Schritten bis maximal 15%MgO, wobei der CaF<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil mit 34% bzw. 33% unverändert blieb. Noch bevor mit Parameteranalyse der MgO/CaO-Substitution begonnen wurde, war noch die MgO-freie 15C15A-Schlacke untersucht worden. Diese Schlacke stellte zum einen eine Referenz zur

15C15M-Schlacke dar, zum anderen war diese auch für einen später folgenden Betriebsversuch vorgesehen.

Der Einfluss der Additive  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$  im 4-Komponentensystem wurde anhand einer 15%igen Zugabe in ein Basissystem bestehend aus 65% $\text{CaF}_2$ , 15% $\text{CaO}$ , 5% $\text{MgO}$  ermittelt. Die Zusammensetzung des Basissystems beruhte auf der Lage im  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -System, wo im Interesse der Anwendbarkeit für das Umschmelzen die Nähe zur tief schmelzenden eutektischen Rinne aus dem  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ -Randsystem aufgesucht wurde. Weitere Details sind in **Kapitel 4.2.3.2** angeführt.

**Tab. 4-4:** Anfangszusammensetzung der chemisch reinen Laborschlacken

		Zielzusammensetzung Mass.-%						
		$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}_{95\%}$	$\text{SrO}$
<b>1-Komp.</b>	100% $\text{CaF}_2$	100						
<b>2-Komp.</b>	3A	97				3		
	2,5C-15C	Rest	2,5 - 15					
	2,5M-15M	Rest		2,5 - 15				
	5L-30L	Rest			5 - 30			
	2,5B-15B 1S-7,5S	Rest Rest					2,5 - 15	1; 1,75; 2,5 - 7,5
<b>3-Komp.</b>	5C5M	90	5	5				
	10C5M	85	10	5				
	15C5M	80	15	5				
	20C5M	75	20	5				
	5C10M	85	5	10				
	10C10M	80	10	10				
	15C10M	75	15	10				
	5C15M	80	5	15				
	10C15M	75	10	15				
	15C15M	70	15	15				
	15C15A	70	15			15		
33C33A	34	33			33			
<b>4-Komp.</b>	30C3M33A	34	30	3		33		
	27C6M33A	34	27	6		33		
	24C9M33A	34	24	9		33		
	21C12M33A	34	21	12		33		
	18C15M33A	34	18	15		33		
	15C5M15L	65	15	5	15			
	15C5M15B	65	15	5			15	
	15C5M15S	65	15	5				15

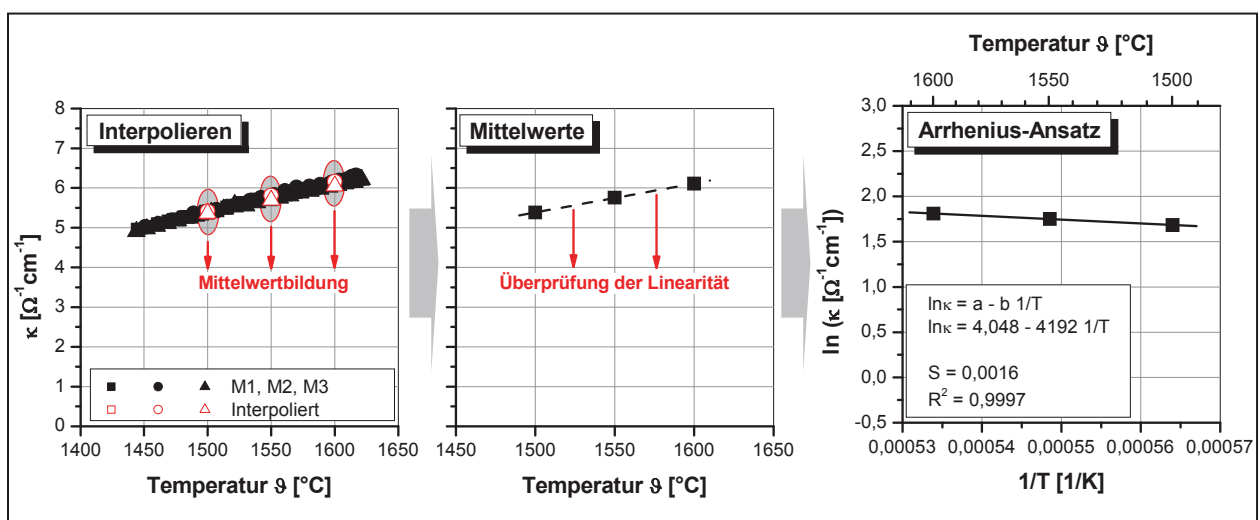
#### 4.1.3 Auswertung der Laborversuche

Während die Schlacke von 1620°C auf 1450°C abkühlte, wurde die spezifische elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich bestimmt. Dies führte zu einer Reihe von

Temperatur-Leitfähigkeits-Wertepaaren, aus welchen sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit für genau 1500, 1550 und 1600°C durch Interpolieren ableiten ließ. Da sich zwecks Kontrolle der Reproduzierbarkeit jeder Messdurchlauf innerhalb eines Versuches 3 Mal wiederholte, konnte aus den verfügbaren Leitfähigkeitswerten das arithmetische Mittel mit der dazugehörigen Standardabweichung gebildet werden. Bis auf wenige Ausnahmen bei den Untersuchungen der CaF<sub>2</sub>-BaO- und CaF<sub>2</sub>-SrO-Schlacken erfolgte eine Absicherung eines jeden Versuches durch 2 weitere unabhängige Versuche, so dass insgesamt 3 Versuche mit jeweils 3 Messungen durchgeführt worden sind. Bei den Ergebnissen zeichnete sich ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit und der Temperatur ab, welcher mit einem logarithmierten Arrhenius-Ansatzes (siehe **Glg.-4-1**) überprüft und als Grafik der Form  $\ln \kappa$  gegen  $1/T$  dargestellt wurde. Die Beschreibungen von  $\kappa_\infty$ ,  $E_\kappa$  und  $R^*$  wurden bereits in **Kapitel 2.3.7.1** gebracht.

$$\ln \kappa = \ln \kappa_\infty - \frac{E_\kappa}{R^* \cdot T} \quad \text{mit } \ln \kappa_\infty = a \quad \text{und} \quad \frac{E_\kappa}{R^*} = b \quad 4-1$$

Die Anwendung der linearen Regression ermöglichte den Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten. Zur Beschreibung der Korrelation wurden neben den Variablen a und b, die Standardabweichung und das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  angegeben. Die Ergebnisse dieser Vorgehensweise sind in **Anhang A** in den Tabellen **Tab. A-1** bis **Tab. A-9** und den Abbildungen **Abb. A-1** bis **Abb. A-55** gegeben.

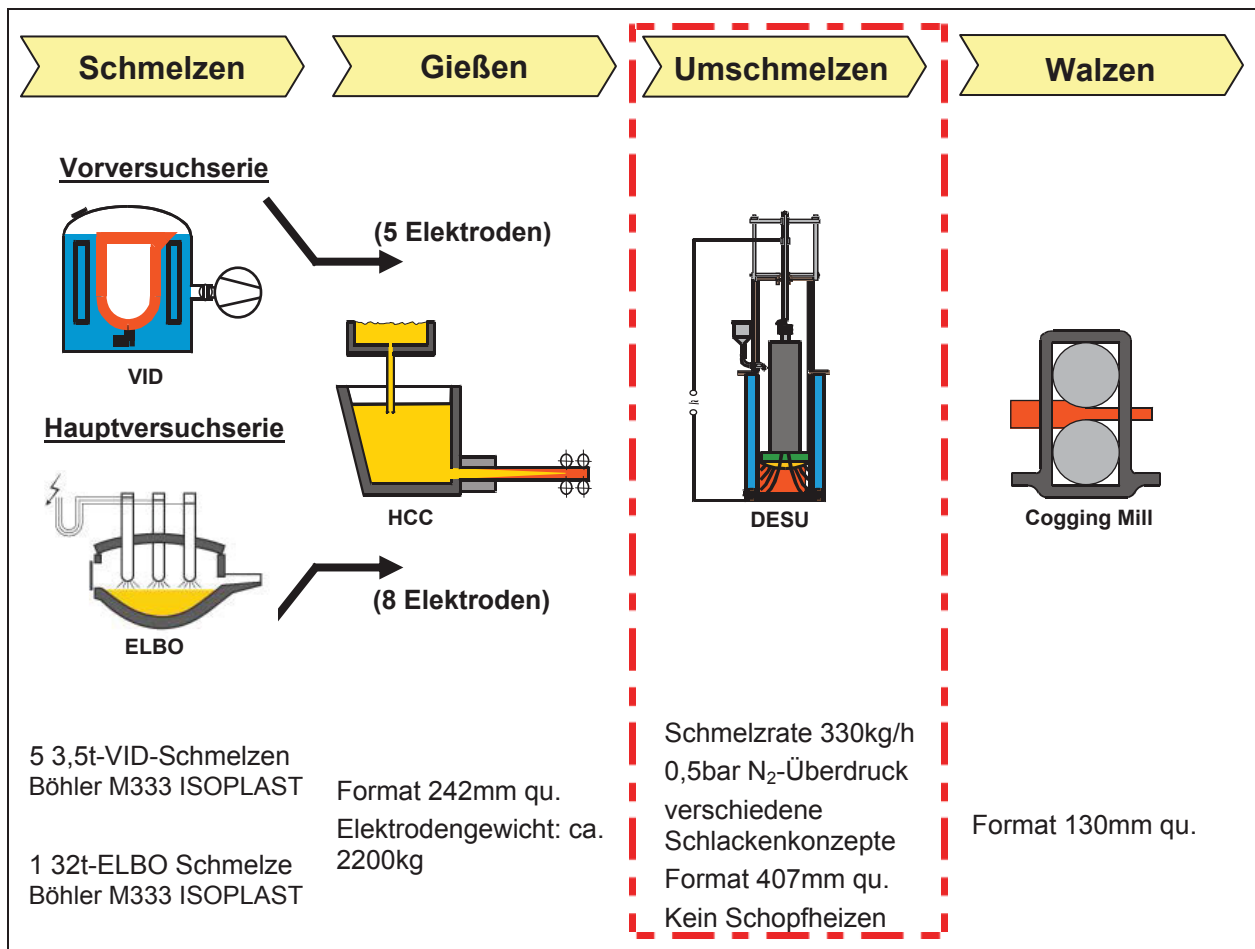


**Abb. 4-4:** Darstellung über die Vorgehensweise bei der Auswertung der Laborversuche am Beispiel einer Einzelmessung an reinem CaF<sub>2</sub>



## 4.2 Betriebsversuche an einer Druck-ESU-Anlage

Die Betriebsversuche erfolgten entsprechend der Elektrodenherstellung in 2 Serien, in einer Vorversuchserie und einer Hauptversuchserie (siehe **Abb. 4-5**). Der umzuschmelzende Werkstoff war stets derselbe Stahlgüte - ein Kunststoffformenstahl der Marke BÖHLER M333 ISOPLAST, welcher in **Kapitel 4.2.3.1** noch näher beschrieben wird.



**Abb. 4-5:** Schematische Darstellung der Prozessfolge bei den Betriebsversuchen

### Umschmelzelektroden aus der Vorversuchsserie

Die Vorversuchserie bestand aus 5 umzuschmelzenden Elektroden, wobei zur Elektrodenherstellung ein 3,5t VID-Ofen (Vacuum Induction Degasing) als Primärschmelzaggregat zur Anwendung kam. Die Vorversuche wurden im VID fertig behandelt und anschließend in einer Horizontalstranggussanlage (HCC – Horizontal Continuous Casting) zu je einer □242mm Umschmelzelektrode vergossen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Desoxidation bei den Kleinschmelzen starken Schwankungen unterlag, was sich in unterschiedlichen Endsauerstoffgehalten widerspiegelte (siehe **Anhang B**), war angesichts der ungleichen Versuchsbedingungen keine eindeutige Vergleichbarkeit der Energieverbrauchskurven möglich. Dies war der Grund bei den Hauptversuchen gleiche Ausgangsbedingungen anzustreben. Die Elektrodenherstellung erfolgte daher entsprechend den üblichen Produktionsbedingungen als Großschmelze, wofür ein Elektrolichtbogenofen (ELBO) als Primärschmelzaggregat zum Einsatz kam (Hauptversuche).

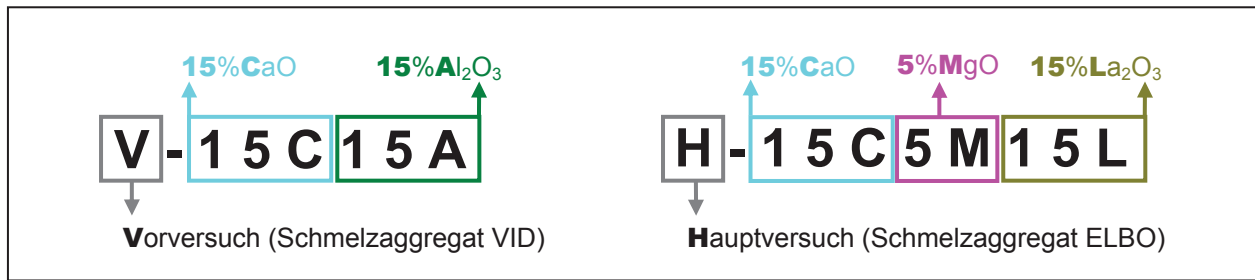
#### Umschmelzelektroden aus der Hauptversuchesserie

Das Böhler M333 ISOPLAST Versuchsmaterial der Hauptversuchserie bestand aus einer im Horizontalstrangguss vergossenen 32t Elektrolichtbogenofenschmelze. Aus den vom Strang entnommen Elektroden waren 8 für die Umschmelzversuche vorgesehen. Das Vergießen erfolgte wie bei den Vorversuchen in einer quadratischen Kokille mit einer Seitenlänge von 242mm.

Nach den Prozessschritten im Stahlwerk folgte das Umschmelzen der Elektroden in einer Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage zu Blöcken mit quadratischem Querschnitt bei einer Seitenlänge von 407mm. Dabei kamen verschiedene Schlackenkonzepte zur Anwendung (siehe **Kapitel 4.2.3.2**), wobei die Umschmelzversuche stets auf derselben Anlage erfolgten, um gleiche anlagenspezifische Bedingungen garantieren zu können. Entsprechend der Standardproduktion wurden die DESU-Blöcke auf quadratische Knüppel mit 130mm Seitenlänge gewalzt. Der Fokus der vorgenommenen Betriebsversuche lag jedoch gemäß der gegebenen Themenstellung beim ESU in der Druck-ESU-Anlage, weshalb das Umformen auch nicht weiter behandelt wird.

#### Nomenklatur der Betriebsversuche

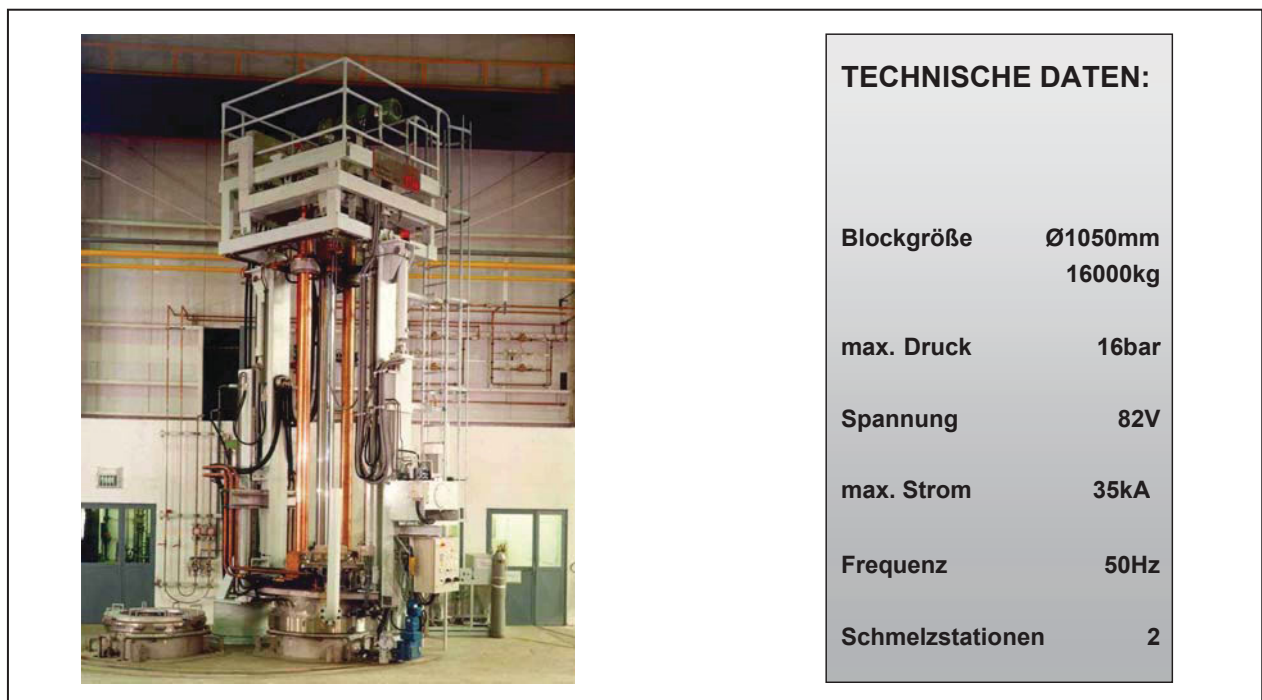
In der Benennung der Betriebsversuche ist für die Differenzierung zwischen Vor- und Hauptversuchen der Buchstabe V für Vorversuch oder der Buchstabe H für Hauptversuch an den Anfang gestellt. Nach einem Bindestrich folgt die Angabe der verwendeten Schlacke entsprechend der in **Kapitel 4.1.2** beschriebenen Nomenklatur (siehe **Abb. 4-6**).



**Abb. 4-6:** Beispiele zur Nomenklatur der Betriebsversuchsbezeichnungen nach den verwendeten Schlackenkonzepten

#### 4.2.1 Aufbau der Druck-ESU-Anlage

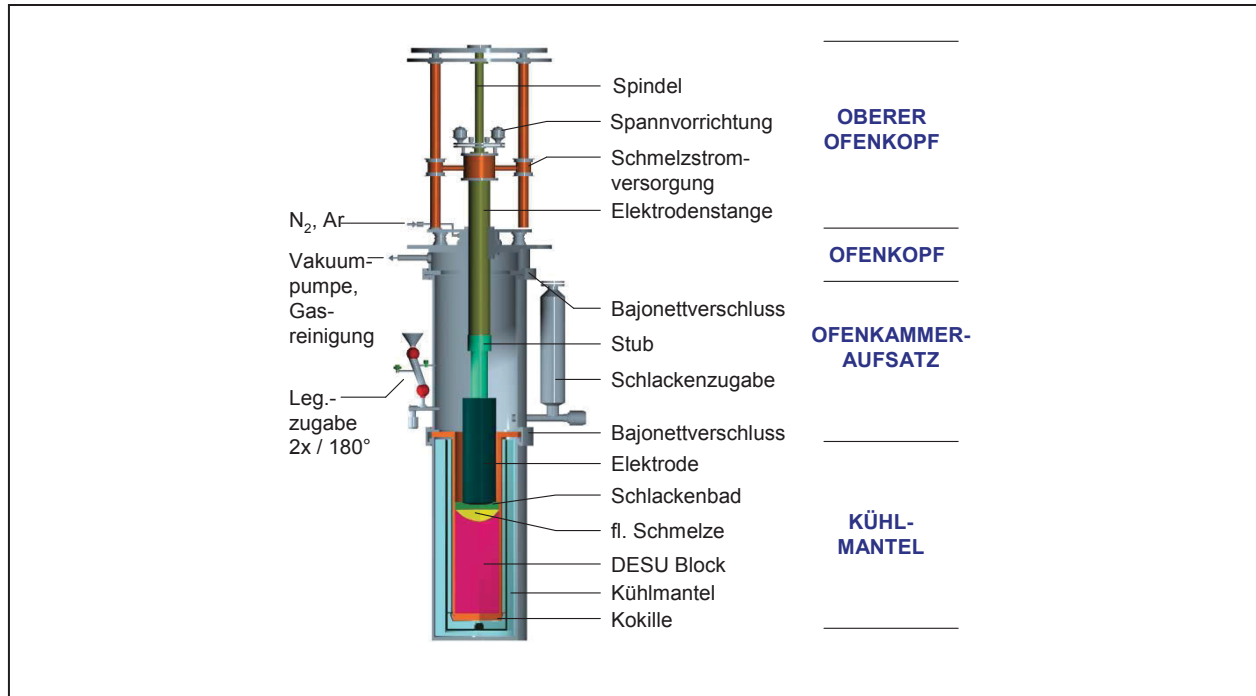
Die Umschmelzversuche wurden an der in **Abb. 4-7** und **Abb. 4-8** dargestellten 16t Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage vorgenommen.



**Abb. 4-7:** 16t Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG mit einem Maximaldruck von 16bar

Die Anlage ist als zweigeteilter Druckkessel konstruiert und verfügt im unteren feststehenden Teil (Kühlmantel, Ofenkammeraufsatz) über zwei Schmelzstationen, in denen abwechselnd das Umschmelzen der Blöcke erfolgt. Beide Schmelzstationen sind in einem Winkel von 90° angeordnet und für die Kokillenformate □400mm, Ø480mm,

Ø540mm, Ø700mm und Ø1050mm ausgelegt. Die Kokille, die Schlackenzugabe sowie die beiden um 180° versetzten Legierungsmittelzugabeeinrichtungen sind ebenfalls im feststehenden Teil der Anlage untergebracht.



**Abb. 4-8:** Aufbau der Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage

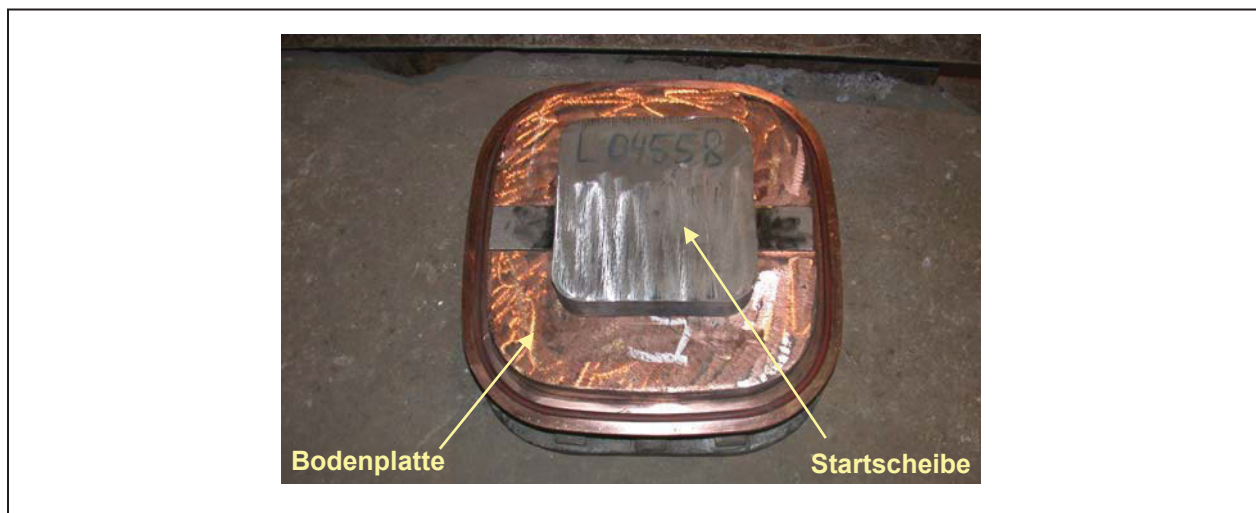
Das bewegliche Oberteil (Ofenkopf, oberer Ofenkopf) ist als Portal ausgeführt und kann elektromechanisch zwischen den Schmelzstationen hin- und hergefahren werden. Seine Funktion ist einerseits die Sicherstellung eines gasdichten Abschlusses mit Hilfe eines Bajonettverschlusses und andererseits die Platzierung des Elektrodenvorschubsystems mit den integrierten Gewichtsmessdosen. Neben dem Vakuumpumpsatz und der Gasreinigungseinrichtung bilden die Stickstoff- und Argonversorgung die Hauptkomponenten des Gassystems. Je nach Anforderung kann die Anlage entweder unter Schutzgas-/Druckbetrieb oder nur unter Schutzgasbetrieb gefahren werden. Die Betriebsart richtet sich nach der zu erzeugenden Stahlsorte. In der Regel werden N-legierte Stähle und Stähle mit hohen Anforderungen an Reinheitsgrad, Korrosionsbeständigkeit, Polierbarkeit und Zähigkeit in der DESU erzeugt.

## 4.2.2 Durchführung der DESU-Betriebsversuche

Die Arbeitsabfolge beim ESU entsprach einem standardisierten Vorgang, der sich auf Vorbereitungsarbeiten, die Startphase, die Hauptschmelzphase aufteilte. Das ansonsten gegen Prozessende übliche Schopfheizen (Hot-Topping) [204] kam im gegebenen Fall nicht zur Anwendung, um die dadurch bedingten, schwer kalkulierbaren Auswirkung auf den Energieverbrauch zu vermeiden.

### Vorbereitungen

Zur Gewährleistung einer zunderfreien Oberfläche wurden die Elektroden geschliffen. Anschließend erfolgte das stirnseitige Anschweißen der Elektrodenhalter (Stub). Während dessen war, wie in **Abb. 4-9** dargestellt, die Befestigung einer Startscheibe an der Bodenplatte (gleiches Format und gleiche Legierung wie die Elektrode) vorgenommen worden, um so den Verschleiß in der Prozessstartphase zu verringern.

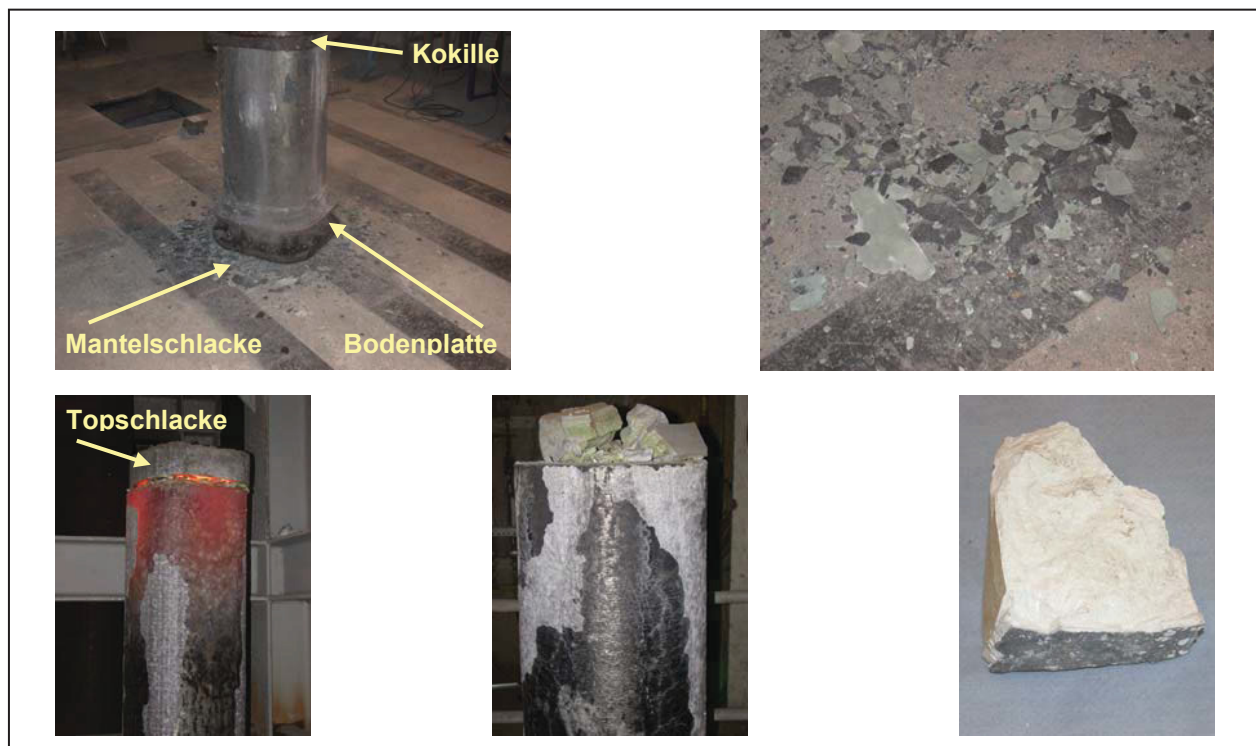


**Abb. 4-9:** Bodenplatte mit befestigter Startscheibe

Das Verschrauben der Bodenplatte mit der Kokille bildete einen Tiegel, den im Anschluss ein Kran in die Anlage hob. Danach folgten das Einsetzen und exakte Ausrichten der Elektrode sowie das Anklemmen an die Elektrodenstange. Den nächsten Arbeitsgang stellte das Einfüllen der aus technisch reinen Komponenten zusammengesetzten Schlacke in den Schlackenbehälter dar. Zuletzt wurde die betriebsbereite Anlage verschlossen, evakuiert und der Innerraum mit  $N_2$  bis zu einem Überdruck von 0,5bar geflutet.

### Start- und Schmelzphase

Nach dem Zuschalten des Stromes und in Kontaktbringen der Elektrode mit der Startscheibe bildete sich infolge eines Kurzschlusses ein Lichtbogen, der die Elektrodenspitze erhitze. Dann folgten die Schlackenzugabe, und das Hochfahren der Anlage nach einem im Anlagen-PC gespeicherten Startphasenprofil, welches für alle Blöcke trotz unterschiedlicher Schlacken gleich war. Sobald die Schlacke vollständig geschmolzen war, stabilisierte sich die unruhige Anfangsphase des Kaltstarts (siehe **Anhang D**, starke Schwankungen von Spannung und Stromstärke). Ab diesem Zeitpunkt konnte auf eine elektrodengewichtsabhängige Schmelzratenregelung umgeschaltet werden wodurch die Prozessregelung nach dem vorgegeben Schmelzratensollwert von 330kg/h erfolgte. Während des Umschmelzens wurden die Parameter wie Spannung, Stromstärke, Leistung, Schmelzrate etc. laufend angezeigt, abgespeichert und protokolliert. Das Prozessende stellte das Unterbinden der Stromzufuhr und anschließende Nachkühlen des fertigen Blockes dar. Nach dem Herausheben der Kokillen aus der Anlage folgte das Ablösen der Bodenplatte. Danach wurde die Kokille per Kran angehoben, was als Strippen bezeichnet wird. Nach dem Strippen des Blockes kam die Probennahme von Mantel- und Topschlacke (siehe **Abb. 4-10**).



**Abb. 4-10:** Entnahme von Schlackenproben nach dem Strippen des Blockes



## 4.2.3 Verwendete Stoffe (Umschmelzblöcke)

### 4.2.3.1 Böhler M333 ISOPLAST

Bei den Betriebsversuchen wurde der Kunststoffformenstahl Böhler M333 ISOPLAST umgeschmolzen. Dabei handelt es sich um einen korrosionsbeständigen martensitischen Cr-Stahl, dessen Analyse in **Tab. 4-5** angeführt ist.

**Tab. 4-5:** Chemische Zusammensetzung des Böhler M333 ISOPLAST

	Zusammensetzung Mass.-%										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	Nb	N
<i>Min</i>	0,25	0,20	0,20	-	-	13,00	-	-	-	-	0,080
<i>Max</i>	0,30	0,40	0,40	0,025	0,0030	14,00	0,35	0,005	0,020	0,005	0,120

Dieser Stahl zeichnet sich vor allem durch seine besonderen mechanischen Eigenschaften, seine gute Korrosionsbeständigkeit und die hervorragende Polierbarkeit aufgrund einer äußerst homogenen Gefügestruktur mit geringsten Gehalten an nichtmetallischen Einschlüssen aus. Der Böhler M333 ISOPLAST ist ein bei der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entwickelter und patentierter Stahl, zu dem keine internationale Werkstoffkennnummer existiert. Zu Vergleichszwecken wird jedoch sehr häufig der X42Cr13 mit der Werkstoffkennnummer 1.2083 herangezogen.

Der Grund für die Auswahl dieses Stahles liegt gemäß der Standardproduktion im vergleichsweise hohen Energieverbrauch beim Umschmelzen in der DESU-Anlage.

### 4.2.3.2 Schlacken für die Betriebsversuche

Bei den Betriebsversuchen wurden ausschließlich jene Schlackenkonzepte erprobt, die zuvor im Labor untersucht worden waren. Die Konzepte der Laborschlacken und Schlacken für die Betriebsversuche sind grundsätzlich identisch, jedoch ergeben sich aus der unterschiedlichen Reinheit der Komponenten kleinere Differenzen in der Schlackenzusammensetzung von Labor- und Betriebsversuchen. Während die Laborschlacken aus chemisch reinen Stoffen zusammengesetzt wurden, verfügten die einzelnen Komponenten der Betriebsschlacken nur über technische Reinheit.

Die für die Betriebsversuche herangezogenen Schlackenzusammensetzungen gliedern sich in kommerziell vertriebene ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltig) und selbst konzipierte ESU-Schlacken



(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-frei). Für die spätere Bewertung des erzielten Energieverbrauchs ist daher in **Tab. 4-6** vorab eine entsprechende Aufteilung vorgenommen.

**Tab. 4-6:** Unterteilung der Schlacken für die Betriebsversuche in kommerziell vertriebene und selbstkonzipierte ESU-Schlacken

	Kommerziell vertriebene Schlacken (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -haltig)	Selbst konzipierte Schlacken (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -frei)
Bezeichnung	3A (WACKER ESR 2052) 15C15 (WACKER ESR 2027) 30C3M33A (WACKER ESR 2015)	20C5M, 10C5M, 10C10M, 15C5M15B, 15C5M15

### CaF<sub>2</sub>-Schlacke: H-3A

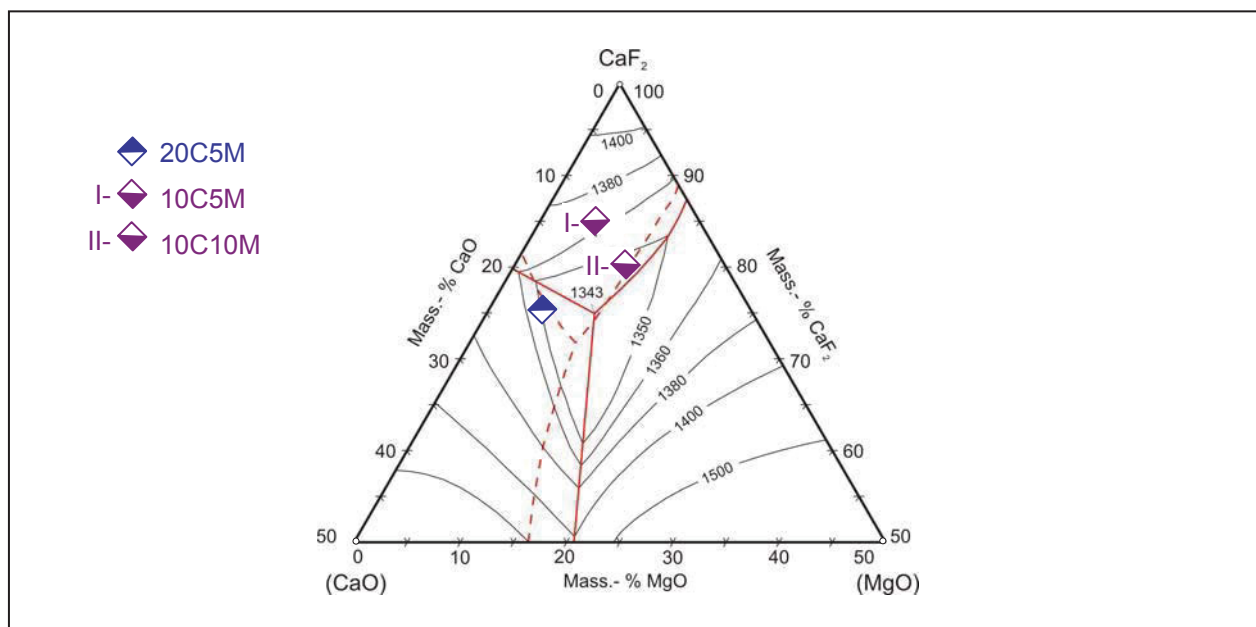
Dieser Versuch repräsentierte einen von zwei Grenzfällen, bei dem aufgrund der guten Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> ein besonders hoher Energieverbrauch zu erwarten war. Die damit erhaltene Referenz gab Aufschluss über die Größenordnung des höchsten zu erwartenden Energieverbrauchs. Des Weiteren wurde damit ein Richtmaß für spätere Bewertungen alternativer Schlackenkonzepte ermittelt. Die Schlacke bestand aus ca. 97%CaF<sub>2</sub> und anderen Verunreinigung von den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den Hauptanteil ausmachte. Da diese Schlacke nicht nur CaF<sub>2</sub> beinhaltete, wurde sie separat auf ihre Leitfähigkeit untersucht und ergab eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\kappa_{1600^\circ\text{C}} = 5,01\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Der gegenüber reinem CaF<sub>2</sub> ( $\kappa_{1600^\circ\text{C}} = 6,28\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) niedrigere Leitfähigkeitswert ist mit der stark leitfähigkeitssenkenden Wirkung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Binärsystem zu begründen.

### CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken: V-15C15A, H-30C3M33A

Die Versuche V-15C15A und H-30C3M33A wurden mit Standardschlacken durchgeführt. Beide verfügen über Anteile von CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der gleichen Größenordnung, wobei für Versuch H-30C3M33A wegen des hohen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteils ein besonders niedriger Energieverbrauch zu erwarten war, was den zweiten Grenzfall darstellte. Diese Schlacke diente somit als Referenz für Schlacken mit niedriger Leitfähigkeit (hohem Widerstand). Im Rahmen der Vorversuchserie wurde mit der Schlacke 15C15A auch eine CaF<sub>2</sub>-reichere Variante mit 15%CaO und 15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erprobt. Diese Schlacke lag entsprechend ihrer Zusammensetzung in der Mitte der beiden Grenzfälle, was auch in Hinblick auf den Energieverbrauch und die Leitfähigkeit hinterfragt werden soll.

### CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Schlacken: V-20C5M, H-10C5M, H-10C10M, H-20C5M

Die selbst konzipierten Betriebsversuchsschlacken des Systems CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO sind in der CaF<sub>2</sub>-reichen Ecke nahe dem ternären Eutektikum angesiedelt. Von hohen MgO-Konzentrationen weit außerhalb dieses Bereiches wurde Abstand genommen, da nicht das Risiko periodisch stabiler Lichtbögen [118] und damit verbundener Beschädigungen der Kokille eingegangen werden sollte. Außerdem waren auch zu hohe CaO-Konzentrationen bewusst vermieden worden, da diese Zusammensetzungen in höher schmelzenden Bereich zu liegen kommen, wo auch erste feste Ausscheidungen zu erwarten sind. Die Schlacken 20C5M und 10C10M wurden daher nahe an die tief schmelzenden eutektischen Rinnen aus dem CaF<sub>2</sub>-CaO- bzw. CaF<sub>2</sub>-MgO-Randsystem gelegt (siehe **Abb. 4-11**). Nachdem die Laborversuche des CaF<sub>2</sub>-MgO-Systems bei Konzentrationen über 10%MgO Unsicherheiten der Messergebnisse zeigten, sollte bei den Hauptversuchen kein Risiko eingegangen werden, weshalb die Entscheidung auf eine geringere MgO-Konzentration fiel. Das Resultat war eine CaF<sub>2</sub>-Schlacke mit 10%CaO und 5%MgO. Nach dem zu diesem Zeitpunkt die hoch CaF<sub>2</sub>-haltige 3A-Schlacke bereits erfolgreich getestet war, konnte auch von dieser hoch CaF<sub>2</sub>-haltigen Schlacke ein stabiler Prozessverlauf erwartet werden.



**Abb. 4-11:** Lage der selbst konzipierten CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Betriebsversuchsschlacken 20C5M, 10C5M und 10C10M im Dreistoffsystem

Bei diesen Schlacken wurde bewusst auf das leitfähigkeitsregulierende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verzichtet, um auf diese Weise Erfahrungen zum Energieverbrauch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien ESU-Schlacken zu sammeln. Umschmelzschlacken ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können zukünftig besonders bei der Erzeugung hochreiner Stähle eine brauchbare alternative zu den sonst  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen kommerziellen Standardschlacken darstellen.

#### La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und BaO-Schlacken: H-15C5M15L, V-15C5M15B, H-15C5M15B

Die Absicht, das  $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO-System nicht zu verlassen und den Energieverbrauch trotzdem weiter abzusenken, sollte durch Zugabe leitfähigkeitsreduzierender Additive erzielt werden. Hierzu wurden die bereits im Labor getesteten Oxide  $\text{La}_2\text{O}_3$  und BaO beigemischt, wobei die Zugabe von 15% auf Kosten von  $\text{CaF}_2$  und CaO erfolgte. Die 15% orientierten sich an Hinweisen aus der Literatur, wonach mit einer  $\text{CaF}_2$ -25%CaO-15% $\text{La}_2\text{O}_3$ - [118] und  $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO-15%BaO-Schlacke [1, 2] gute Erfolge erzielt werden konnten.

## 4.2.4 Auswertung der DESU-Betriebsversuche

### 4.2.4.1 Energieverbrauchskurven und spezifischer Energieverbrauch

Während des Betriebes der DESU-Anlage wurde von der Steuerungssoftware ein Schmelzprotokoll aufgezeichnet. Die Darstellungen in **Anhang B** von **Abb. B-1** bis **Abb. B-13** repräsentieren einen Auszug dieser Schmelzprotokolle. Gemeinsam mit Spannung, Stromstärke und Schmelzrate ist die Schmelzleistung, über der Schmelzdauer aufgetragen. Die Fläche unter der Leistungskurve entspricht der verbrauchten Energie, die, bezogen auf das erzeugte Blockgewicht, den spezifischen elektrischen Energieverbrauch ergibt. Als zusätzliche Informationen sind noch die Verläufe von Spannung, Strom und Schmelzrate angeführt. Um die Versuche untereinander besser vergleichen zu können, wurde von den annähernd konstanten Größen Strom und Schmelzrate die arithmetischen Mittelwerte gebildet.

Der Versuch H-15C5M15B (siehe **Abb. B-12**) stellt hierzu eine Ausnahme dar, da hier wegen eines Steuerungsdefekts kein Protokoll aufgezeichnet werden konnte. Das Anlagenpersonal führt für derartige Zwischenfälle einen handschriftlichen Schmelzbericht, der Eckdaten wie Gesamtenergieverbrauch und Blockgewicht beinhaltet. Mit diesen Aufzeichnungen konnte auch für die Schmelze H-15C5M15B der spezifische elektrische Energieverbrauch ermittelt werden.

In **Anhang B, Tab. B-1** ist der spezifische Energieverbrauch gemeinsam mit dem Sauerstoffgehalt der Elektrode und der Schlackenzusammensetzung dargestellt.

#### 4.2.4.2 Schlackenanalysen

Die Schlackenproben wurden im chemischen Labor der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG analysiert. Es erfolgte die Bestimmung nur jener Elemente, die entsprechend der Anfangsschlackenzusammensetzung auch nach dem Umschmelzen in der Schlacke zu erwarten waren. Bei diesen Ergebnissen handelte es sich um Elementanalysen. Um auf den Oxid- bzw. Fluoridgehalt zu kommen, musste daher auf die Verbindungen stöchiometrisch rückgerechnet werden. Die Fluorkonzentration war dabei gänzlich dem Ca zur Bildung von  $\text{CaF}_2$  zugeschrieben worden. Durch verunreinigte Schlackenkomponenten oder als Desoxidationsprodukt eingebrachte Begleitelemente wurden nicht separat analysiert und sind daher im Rest zusammengefasst (siehe **Anhang C, Tab. C-1**).

## 5 Ergebnisse

In den Anhängen sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Untersuchungsergebnisse in Abhängigkeit der wesentlichen Parameter dokumentiert. Die folgenden Darstellungen repräsentieren eine kompakte Zusammenfassung dieser Einzelergebnisse, zu deren Nachvollziehbarkeit alle erforderlichen Daten in der erwähnten Dokumentation enthalten sind.

### 5.1 Ergebnisse der Labormessungen

Die Auswertungen der Laborversuche richten ihren Fokus auf die Beeinflussung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  durch basische Oxide in binären und Mehrkomponentensystemen. Ergänzend hierzu wird auch kurz der Einfluss der Temperatur behandelt. In einem weiteren Punkt ist die Einbindung der Ergebnisse in die Leitfähigkeitsberechnung nach Ogino dargestellt.

#### 5.1.1 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung

Werden Additive in eine Schlacke zugegeben, bewirken diese eine Erhöhung oder Senkung ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Diesbezüglich wird in diesem Teil der Ergebnisdarstellung der Einfluss einzelner Schlackenkomponenten auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -Schmelzen ermittelt. Dabei sind zur leichteren Vergleichbarkeit die Ergebnisse in einheitlichen Maßstäben dargestellt, wobei die eingetragenen Messwerte dem Mittelwert aus mindestens 3 unabhängigen Versuchsreihen entsprechen.

Die Auswertungen der Leitfähigkeitsbestimmung beziehen sich auf eine Temperatur von  $1600^\circ\text{C}$ , was in Analogie zum Großteil der Untersuchungen anderer Autoren steht. Ein direkter Vergleich mit der Mehrheit verfügbarer Literaturwerte ist daher grundsätzlich möglich.

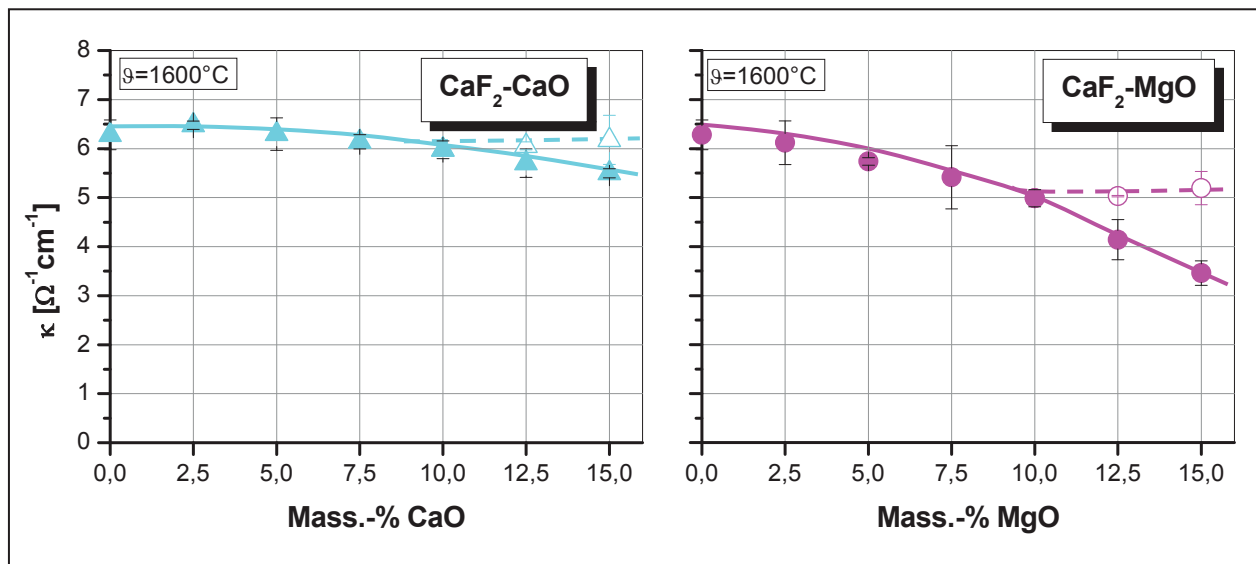
### 5.1.1.1 Binärschlacken

Um die Auswirkung der einzelnen Additivzugaben explizit darzustellen, ist bei den untersuchten Schlackensystemen in **Abb. 5-1** bis **Abb. 5-3**  $\kappa$  über der Additivkonzentration in Mass.-% aufgetragen. Abgesehen von der Gemeinsamkeit einer stets festzustellen gewesenen Leitfähigkeitsabnahme bei geringen Oxidkonzentrationen, zeigen die aus den Auswertungen resultierenden Kurvenverläufe bei höheren Oxidgehalten ebenfalls Parallelen. Vor allem die Vergleiche zwischen den Systemen  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$  bzw.  $\text{CaF}_2\text{-BaO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-SrO}$  zeigen gegenüber den zu erwartenden Leitfähigkeitswerten dieselben Anomalien. Aus diesem Grund werden diese Systeme gemeinsam dargestellt und abgehandelt.

#### $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ und $\text{CaF}_2\text{-MgO}$

Gemäß den vorgenommenen Untersuchungen des  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -Systems bleibt die spezifische elektrische Leitfähigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit innerhalb der ersten 5%CaO nahezu unverändert. Erst bei 7,5%CaO ist ein leichter Rückgang der Leitfähigkeit festzustellen, der sich dann bis 15%CaO fortsetzt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 15%CaO beträgt  $\kappa_{1600^\circ\text{C}} = 5,48\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , was einem 13%igen Rückgang gegenüber reinem  $\text{CaF}_2$  entspricht. Allerdings zeigt sich bei den Auswertungen der höher konzentrierten  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -Schlacken kein eindeutiger Trend. Ein Teil der vorgenommenen Versuche ergibt ein geringeres Leitfähigkeitsniveau, wie es die Weiterführung des Kurvenverlaufes vorangegangener Messungen erwarten lässt. Der andere, aus derselben Messperiode stammende Teil der durchgeführten Versuche ergibt ein höheres Leitfähigkeitsniveau, das außerhalb der bis dahin bekannten Streubreite liegt. Mehrfache Wiederholungen der Messungen bei 12,5% und 15%CaO brachten keine Klarheit dieses Sachverhalts. Daher sind zwecks Vollständigkeit der Ergebnisdarstellung diese nicht erwartenden Trends in **Abb. 5-1** dennoch dargestellt und durch Hohlsymbole kenntlich gemacht.

Im System  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ , in **Abb. 5-1**, nimmt die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  ( $\kappa = 6,28\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) mit steigender MgO-Konzentration kontinuierlich ab. Anscheinend fällt dabei bis ca. 10%MgO die Leitfähigkeit weniger stark ab, als bei den Schlacken mit über 10%. Des Weiteren zeigen sich ähnlich den Untersuchungen der  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -Schlacken bei 12,5% und 15%MgO einzelne deutlich erkennbare Abweichungen zu jenen Messergebnissen, wie sie aus der Fortführung des Kurvenverlaufes zu erwarten wären.



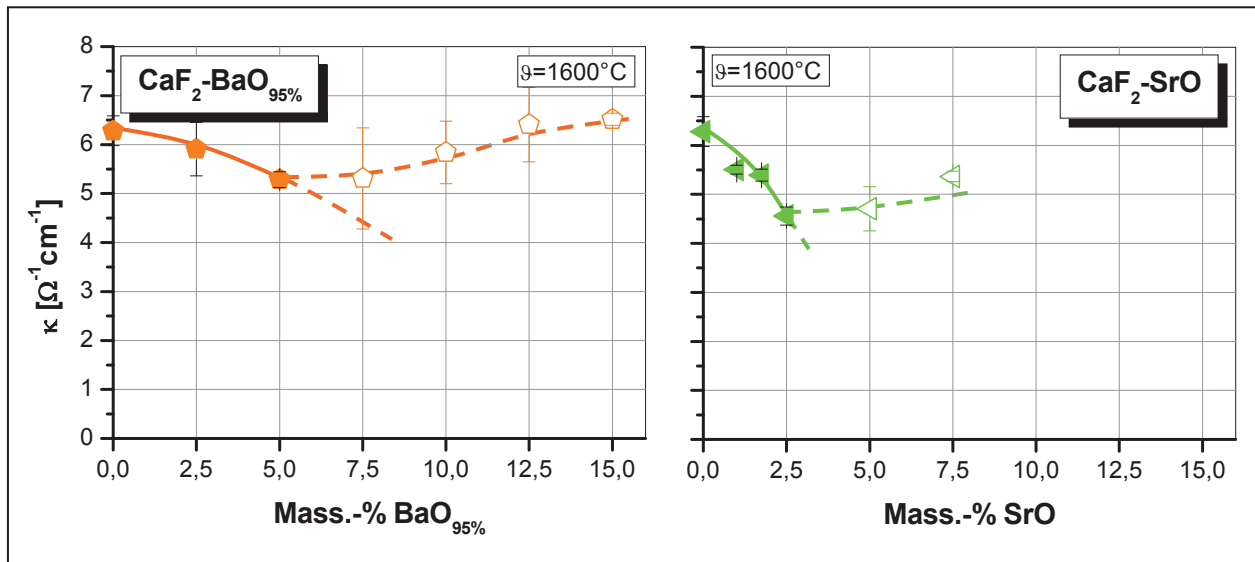
**Abb. 5-1:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-Binärschlacken in Abhängigkeit der CaO- und MgO-Konzentration bei 1600°C (Vollsymbole mindestens 3 Messreihen, Hohlsymbole nur 2 Messreihen)

### CaF<sub>2</sub>-BaO<sub>95%</sub> und CaF<sub>2</sub>-SrO

Entsprechend den Untersuchungen im System CaF<sub>2</sub>-BaO nimmt mit steigendem BaO-Gehalt bis ca. 5% die spezifische elektrische Leitfähigkeit ab (siehe **Abb. 5-2**). Höhere BaO-Gehalte erhöhen entgegen den Erwartungen die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Bei 7,5%BaO ergaben sich gewisse Unsicherheiten, die sich in der verhältnismäßig großen Streubreite widerspiegeln. Die Ergebnisse bei 10%, 12,5% und 15%BaO gelten mit nur 2 unabhängigen Messreihen als unzureichend abgesichert und sind auch als solche durch hohle Symbole gekennzeichnet.

Das CaF<sub>2</sub>-SrO-System in **Abb. 5-2** zeigt anfangs einen markanten Rückgang der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (bis  $\kappa = 4,56 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Ab etwa 2,5%SrO wurde ebenfalls wie bei den höheren BaO-Konzentrationen eine Trendumkehr festgestellt. Nachdem die erste Messung an einer 2,5%SrO-Schlacke vorgenommen wurde, und sich ein starker Abfall der Leitfähigkeit ergab, erfolgten zwei einzelne Kontrollmessungen bei 1% und 1,75%SrO. Die Ergebnisse dieser zusätzlichen Messungen bestätigen den deutlichen Abwärtstrend der Leitfähigkeit. Der bei höheren SrO-Gehalten festgestellte Leitfähigkeitsanstieg ist aber für eine aussagekräftige Interpretation bislang durch Messungen noch unzureichend abgesichert (nur 2 unabhängige Messreihen).

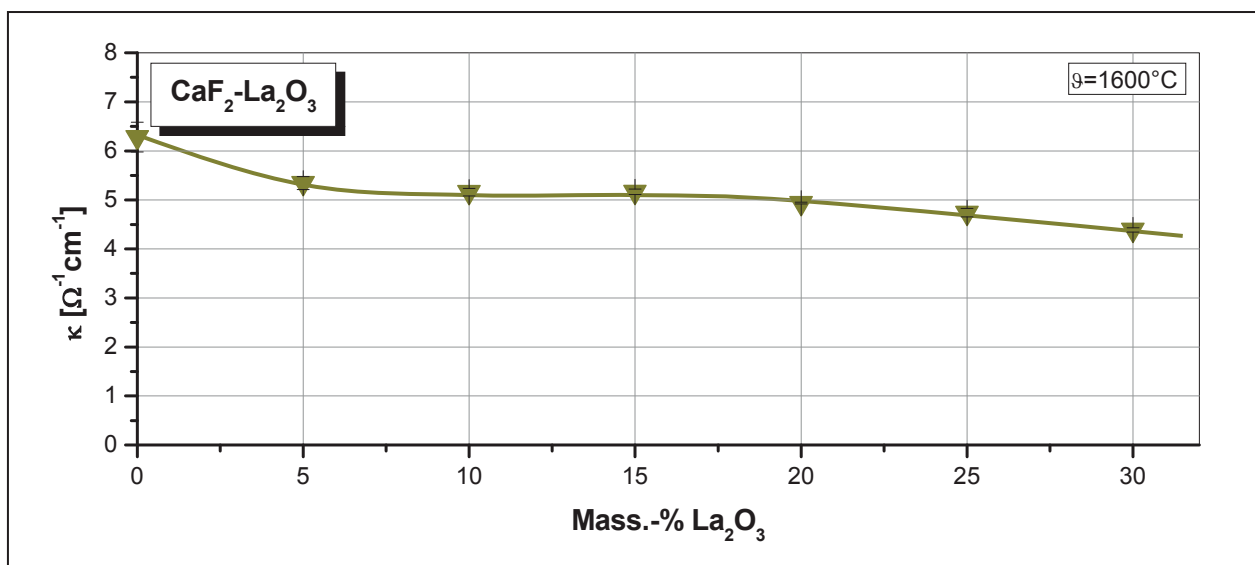




**Abb. 5-2:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-Binärschlacken in Abhängigkeit der BaO<sub>95%</sub>- und SrO-Konzentration bei 1600°C (Vollsymbole mindestens 3 Messreihen, Hohlsymbole nur 2 Messreihen)

### CaF<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Untersuchungen im CaF<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System ergaben mit zunehmendem La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt einen Rückgang der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (siehe **Abb. 5-3**).



**Abb. 5-3:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-Binärschlacken in Abhängigkeit der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration bei 1600°C

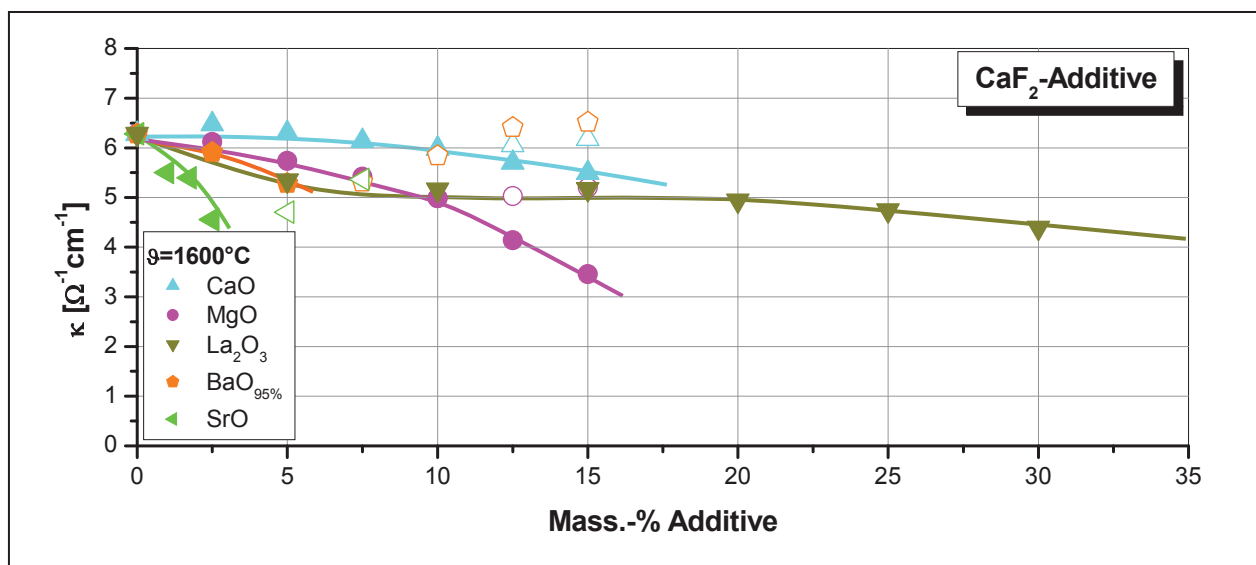
Bis ca. 5% ist die Abnahme stärker ausgeprägt, scheint dann zu stagnieren und setzt sich erst wieder zwischen 15% und 20% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fort. Bei 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1600°C beträgt

die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa = 4,39\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , was gegenüber reinem  $\text{CaF}_2$  mit  $\kappa = 6,28\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  einer Leitfähigkeitsabnahme von etwa 30% entspricht.

Die im Vergleich zu den vorherigen Oxiden höheren Konzentrationen orientieren sich zum Einen an der Literatur [131], zum Anderen waren per Versuchsplan ca. 10Mol-% erwünscht, was infolge des molaren Gewichts von  $\text{La}_2\text{O}_3$  derart hohe Zugabemengen erforderte.

#### Wirkungsweise der Additive im Vergleich

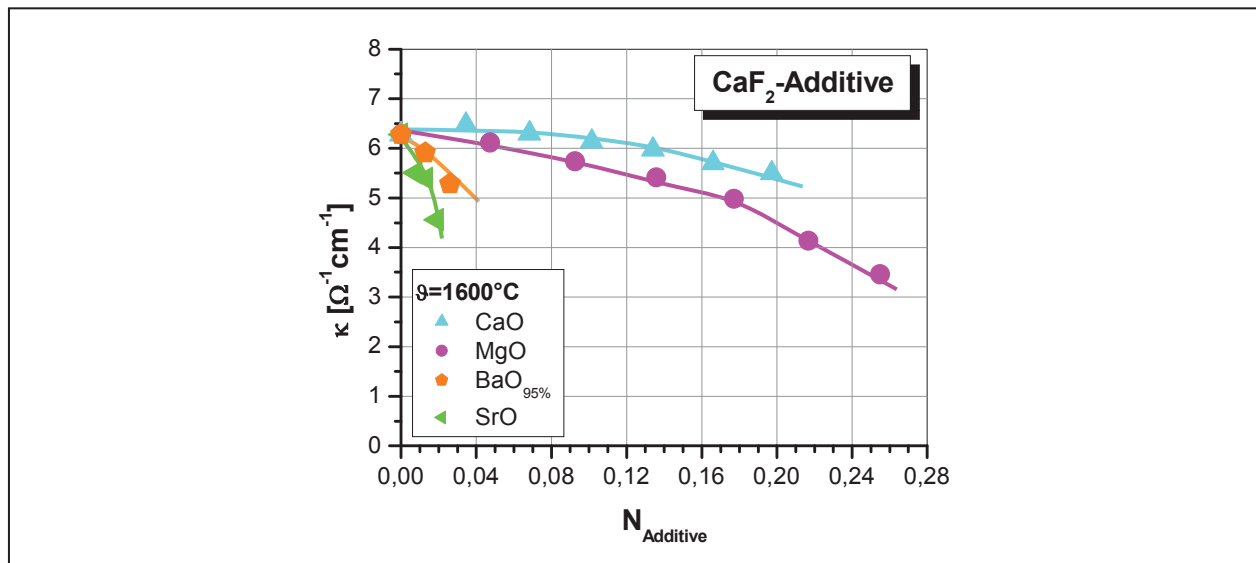
Die Zusammenfassung der untersuchten Binärschlacken in **Abb. 5-4** zeigt, dass abgesehen von den unzureichend abgesicherten Ergebnissen die zugegebenen Additive eine Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bewirken – zumindest innerhalb der untersuchten Zugabemengen. Ein Vergleich dieser Ergebnisse lässt auf die Wirksamkeit der einzelnen Additive schließen.



**Abb. 5-4:** Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken in Abhängigkeit der Additivkonzentration in Mass.-% bei  $1600^\circ\text{C}$

Daraus geht hervor, dass die Zugabe von SrO die Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  am stärksten senkt. Die Additive  $\text{La}_2\text{O}_3$  und BaO sind in ihrer Wirkung bis etwa 10% ähnlich. MgO und CaO wirken schwächer, wobei CaO den geringsten Einfluss ausübt. Der Umgang mit Mass.-% ist zwar praktikabel, allerdings sind darauf basierende Schlussfolgerungen aus physikalischer und chemischer Sicht nicht sehr gut auf die Vorstellung der Ionenleitung übertragbar. Für derartige Betrachtungen ist die Leitfähigkeit mit der

molaren Konzentration in Beziehung zu bringen. In **Abb. 5-5** ist daher  $\kappa$  über dem Molenbruch  $N$  aufgetragen.



**Abb. 5-5:** Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken in Abhängigkeit der molaren Additivkonzentration bei  $1600^\circ\text{C}$

Da diesem Vergleich die Beziehung aus **Glg. 2-47** mit  $\frac{z_A \cdot z_K}{(r_A + r_K)^2}$  zu Grunde liegt,

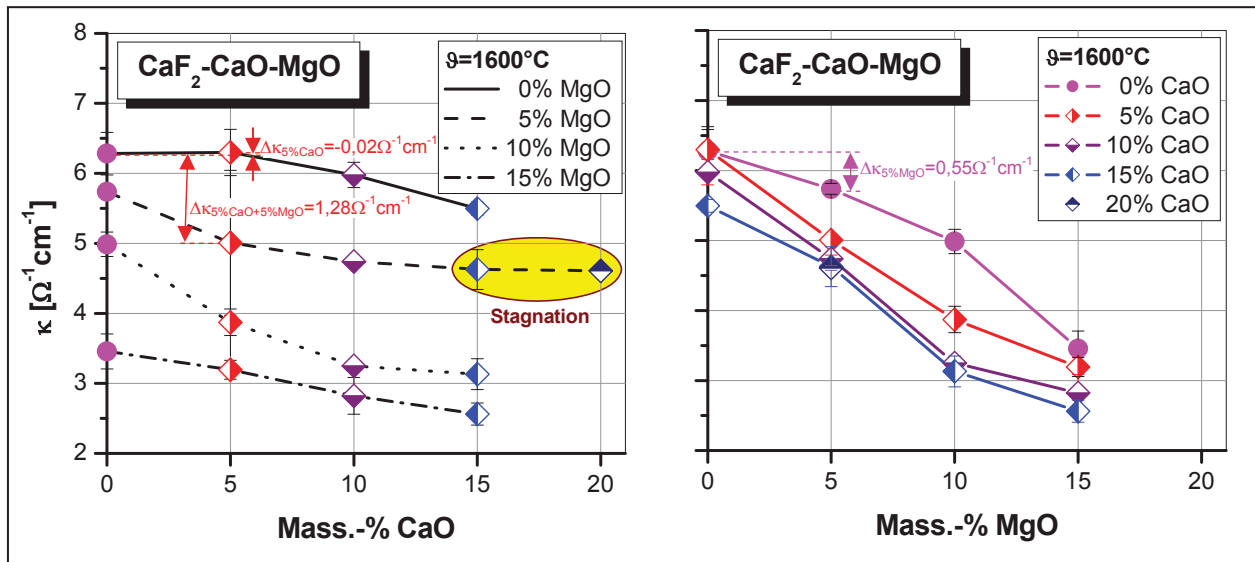
welche die vollständige Dissoziation in Anionen und Kationen voraussetzt, blieb  $\text{La}_2\text{O}_3$  in diesem Vergleich unberücksichtigt. Zu begründen ist dies mit der Ionentheorie, nach der  $\text{La}_2\text{O}_3$  anstatt zu dissoziieren Komplexe bildet und sich auf diese Weise von den 2-wertigen Metalloxiden unterscheidet. Somit ergibt sich für die verbleibenden Additive folgende Reihung für die Wirksamkeit:  $\text{SrO} > \text{BaO} > \text{MgO} > \text{CaO}$ .

### 5.1.1.2 Mehrkomponentenschlacken

Da der Großteil von ESU-Schlacken mehr als nur 2 Komponenten enthält, ist es wissenswert, ob die leitfähigkeitsreduzierende Wirkung jedes einzelnen Additivs nutzbar gemacht werden kann, oder ob Wechselwirkungen zwischen den Additiven die Wirkung der anderen schwächen oder verstärken. In den folgenden Auswertungen wird daher der Einfluss einzelner Komponenten gezielt hervorgehoben, um dessen Wirkung in Mehrkomponentensystemen aufzeigen zu können.

### CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO

In **Abb. 5-6** ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit für das System CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO einmal abhängig von der CaO- und einmal von der MgO-Konzentration in Mass.-% dargestellt.

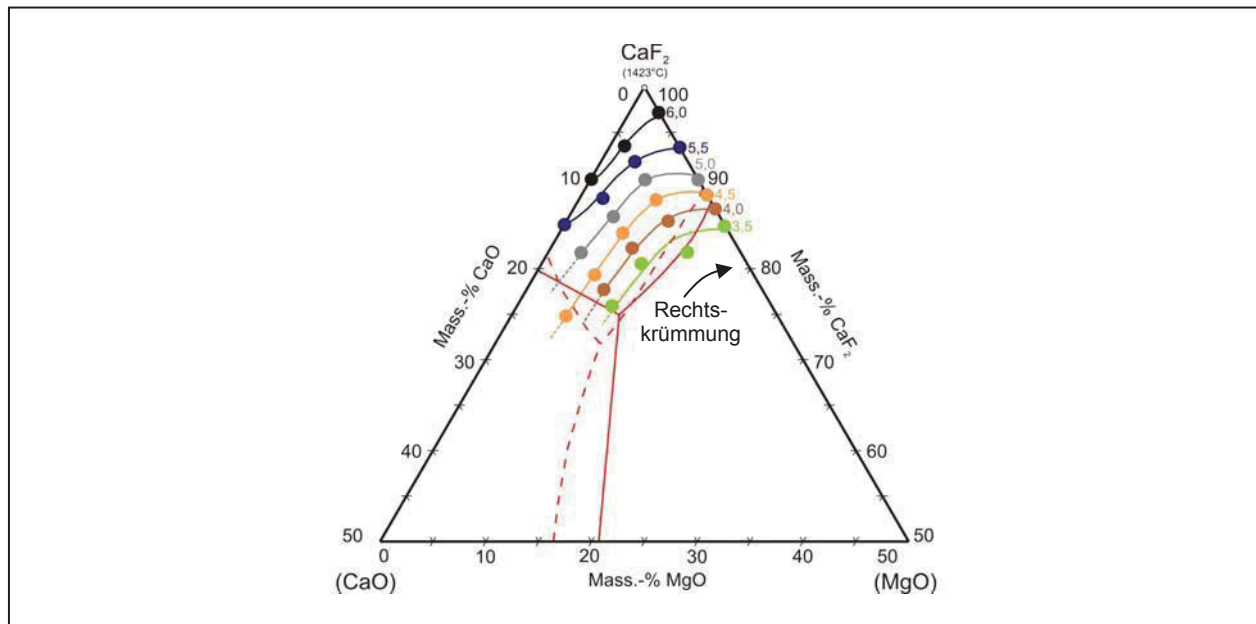


**Abb. 5-6:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Schlacken in Abhängigkeit der CaO- und MgO-Konzentration bei 1600°C

Dabei zeigt sich, dass innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches, der bis max. 15%CaO und 15%MgO reicht, beide Additive zu einer Senkung der Leitfähigkeit beitragen. Grundsätzlich entspricht das dem Prinzip der Superposition, wobei aber Tendenzen zu erkennen sind, dass sich die Auswirkungen der Additive nicht nur aufaddieren, sondern in manchen Bereichen noch verstärken. So ergibt sich z.B. bei der Addition der 5%-Additiv-Ergebnisse aus den CaF<sub>2</sub>-CaO- und CaF<sub>2</sub>-MgO-Binärsystemen in Summe eine Absenkung von  $\Delta\kappa_{\text{Ges.}} = \Delta\kappa_{5\%MgO} + \Delta\kappa_{5\%CaO} = 0,53\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Hingegen beträgt im ternären CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-System bei 5%iger Zugabe von CaO und MgO  $\Delta\kappa = 1,28\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Entsprechend den Darstellungen mit Bezug auf gleiche Massen ist weiters zu erkennen, dass MgO den größeren Anteil an der von CaO und MgO gemeinsam erzielten Leitfähigkeitssenkung liefert. Weder bei gesteigerten CaO- noch bei gesteigerten MgO-Zusätzen konnte eine gleichmäßige Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet werden (nicht lineare Leitfähigkeitsabnahme steigender Konzentration linkes als auch rechtes

Teilbild). Viel mehr zeigen sich bei hohen CaO-Konzentrationen Tendenzen einer Stagnation der Leitfähigkeitsabnahme.

Mit den Ergebnisse aus **Abb. 5-6** lassen sich die Isoleitfähigkeitslinien für die CaF<sub>2</sub>-Ecke des CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Systems konstruieren. Der Linienvorlauf in **Abb. 5-7** ist annähernd parallel, wobei sich hier der aus dem Vergleich der Binärsysteme ersichtliche Trend widerspiegelt. Folglich ist MgO das wirksamere der beiden Additive.



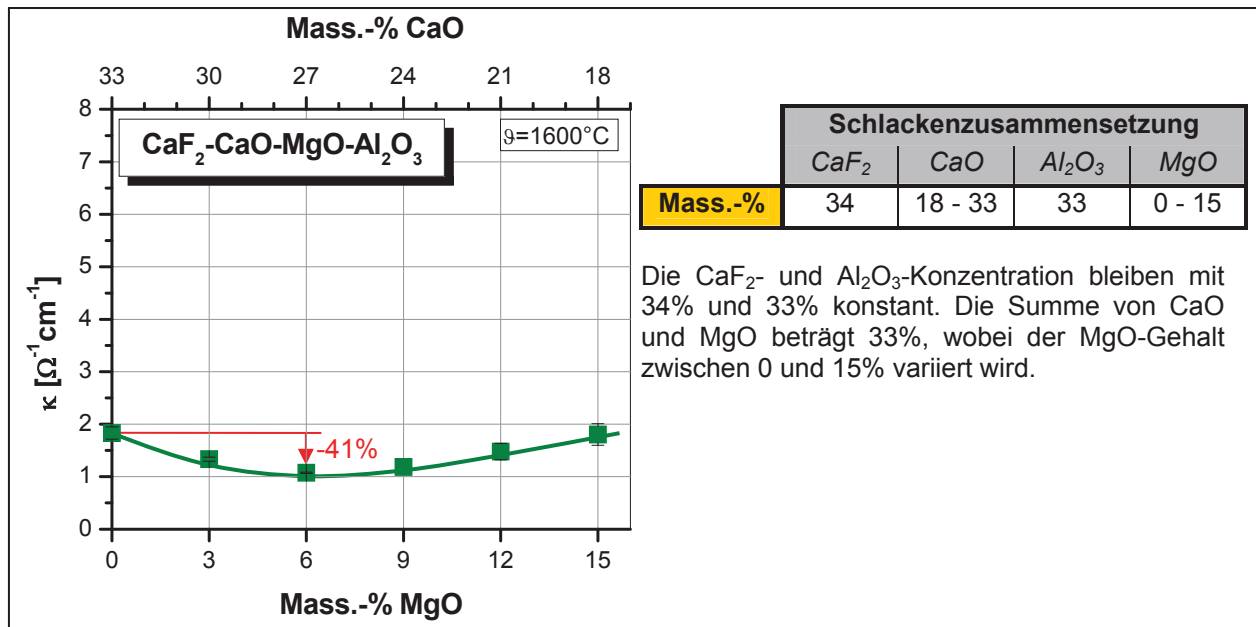
**Abb. 5-7:** Isoleitfähigkeitslinien im CaF<sub>2</sub>-reichen Bereich des Systems CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO bei 1600°C

### CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

Im System CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO mit 34%CaF<sub>2</sub> und 33%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde CaO schrittweise durch MgO ersetzt. Die Auswirkungen auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  werden in **Abb. 5-8** zum Ausdruck gebracht, wobei  $\kappa$  über der systematisch gesteigerten MgO-Konzentration in Mass.-% aufgetragen ist.

Dabei ist festzustellen, dass beim Austausch von 6%CaO durch MgO ein Minimum von  $\kappa$  erreicht wird. Bei dieser Zusammensetzung ergibt sich eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\kappa = 1,08\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , was gegenüber der 33C33A-Schlacke einem 41%igen Rückgang entspricht. Noch höhere Austauschgehalte bewirken eine Zunahme der Leitfähigkeit, und zwar in einem etwas geringeren Ausmaß wie es der vorhergegangenen Abnahme entspricht. So wurde bei 15%MgO und 18%CaO eine

spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\kappa = 1,80\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  festgestellt, was in etwa dem Ausgangswert mit  $\kappa = 1,83\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  gleicht.



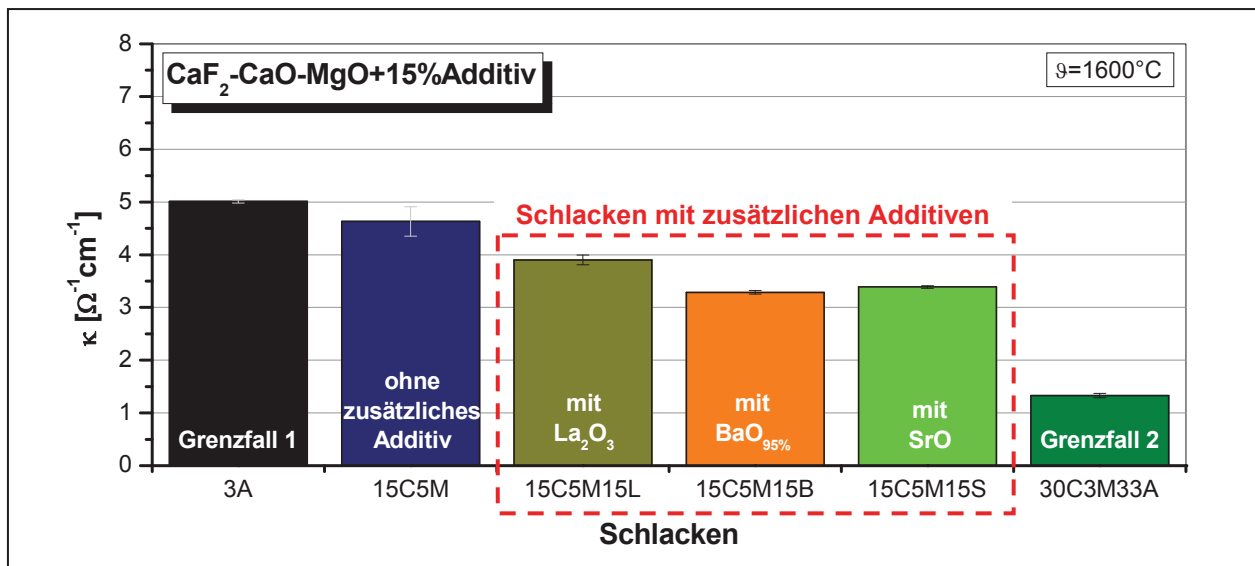
**Abb. 5-8:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Schlacken in Abhängigkeit der MgO-Konzentration bei 1600°C

### Mehrkomponentenschlacken mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO und SrO

Da bei den Mehrkomponentenschlacken mit den zusätzlich beigemengten Additiven La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO und SrO immer nur eine Zusammensetzung untersucht wurde, ist eine parametrisierte Ergebnisdarstellung, wie bei den vorigen Abbildungen, nicht möglich. In **Abb. 5-9** sind daher die Schlacken vergleichend gegenübergestellt, wobei zur besseren Bewertung der erzielten Leitfähigkeitssenkung die beiden Grenzfälle der 3A-Schlacke (besonders hohe Leitfähigkeit) und der 30C3M33A-Schlacke (besonders geringe Leitfähigkeit) als Orientierungshilfe eingetragen sind. Um bei den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freien Schlacken, den Einfluss von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO und SrO unmissverständlich zeigen zu können, enthalten diese Schlacken jeweils die gleichen Gehalte von 15%CaO und 5%MgO. Von höheren MgO-Konzentrationen wurden in Hinblick auf das Umschmelzen und die dabei mögliche Gefahr stabiler Lichtbögen (siehe **Kapitel 2.2.2.2**) Abstand genommen.

Gegenüber der hohen CaF<sub>2</sub>-haltigen 3A-Schlacke verfügen Schlacken mit geringerem CaF<sub>2</sub>-Anteil, wie ternäre CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO- und Mehrkomponentenschlacken, über eine

geringere Leitfähigkeit. Die Substitution von  $\text{CaF}_2$  durch  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$  führt zu einer noch tieferen Absenkung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Gemäß den vorgenommenen Versuchen ist von den betrachteten Oxiden  $\text{BaO}$  am wirksamsten ( $\kappa = 3,29\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), während  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit  $\kappa = 3,90\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  weniger stark wirkt. Wie sich aber zeigt, kann trotz Zugabe der vergleichsweise teuren Additive die niedrige Leitfähigkeit der sonst oft genutzten 30C3M33A-Schlacke nicht erreicht werden.



**Abb. 5-9:** Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des durch Zugabe spezieller Additive erhaltenen Schlackentyps bei  $1600^\circ\text{C}$

### 5.1.2 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

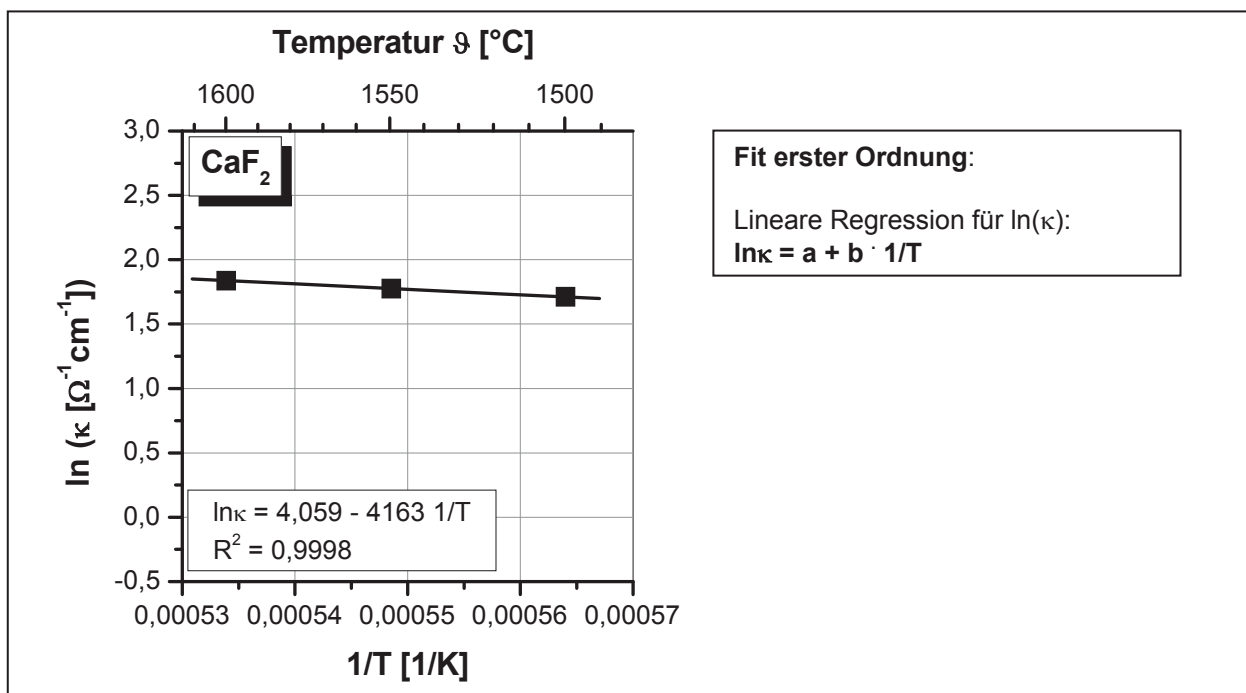
Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird mit dem Gesetz von Rasch und Hinrichsen [172] vorgenommen. Da bei den untersuchten Schlacken  $\text{CaF}_2$  die Hauptkomponente darstellt, ist in **Abb. 5-10** dessen Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  von der Temperatur beispielhaft dargestellt.

Wie sich zeigt, nimmt mit abnehmender Temperatur  $\kappa$  gleichmäßig proportional ab. Folglich bietet sich die Anwendung der linearen Regression an, die im gezeigten Beispiel mit  $R^2 = 0,9998$  ein hohes Bestimmtheitsmaß aufweist. Auch die anderen in **Anhang A** dokumentierten Schlacken liefern Ergebnisse mit ähnlich hohem Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , welches bis auf zwei Messungen immer über 0,995 liegt.

Die aus der linearen Temperaturabhängigkeit abgeleiteten Geradensteigungen und daraus ermittelbaren Aktivierungsenergien variieren abhängig vom zugegebenen Additiv



und dessen Konzentration. In der gegenständlichen Arbeit spielen die ausgewerteten Temperaturabhängigkeiten jedoch nur eine untergeordnete Rolle (rein quantitativ betrachtet). Dies liegt in einem durch das Abkühlen der Schlacke (was der Arbeitsweise in dieser Arbeit entspricht) bedingten und kaum kalkulierbaren Temperaturgradienten, der der tatsächlichen Temperaturabhängigkeit von  $\kappa$  überlagert ist. Die Ergebnisse vermitteln daher nur ein verzerrtes Bild der realen Zusammenhänge. Aus diesem Anlass wird von weiteren Auswertungen zur Temperaturabhängigkeit Abstand genommen. Die Begründung der Fehlerursache ist im Diskussionsteil wiedergegeben.

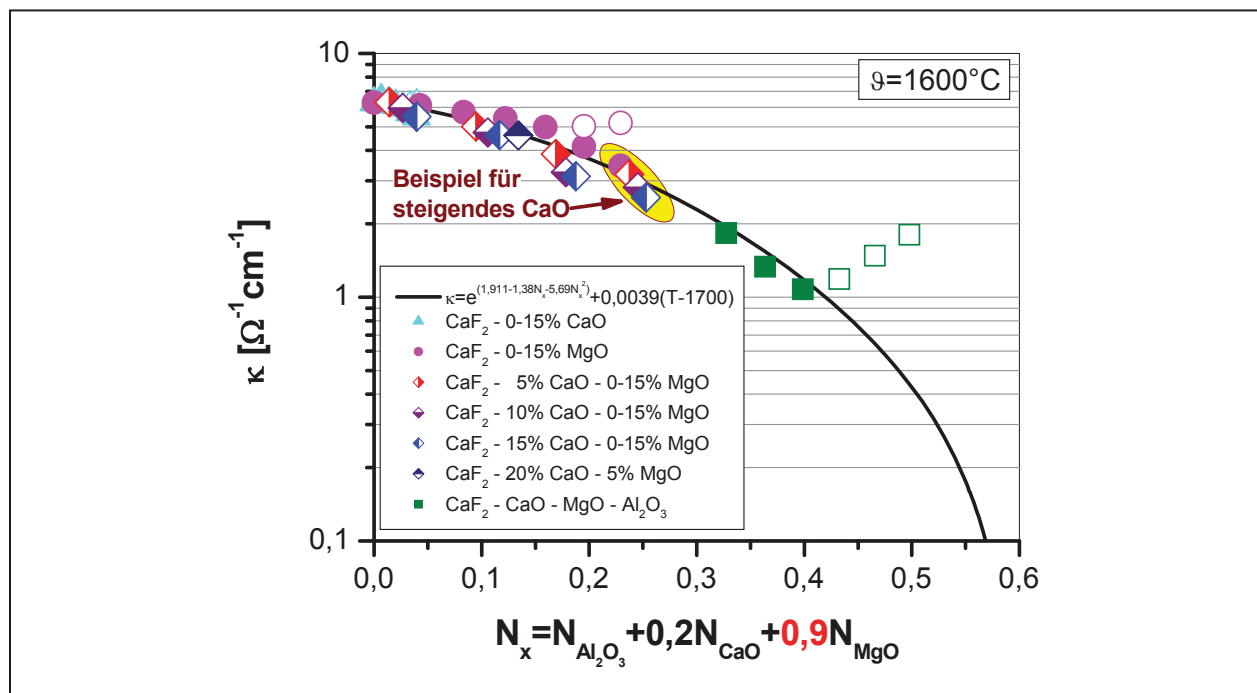


**Abb. 5-10:** Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit am Beispiel von reinem  $\text{CaF}_2$

### 5.1.3 Einbindung der eigenen Messergebnisse in die Leitfähigkeitsberechnung nach Ogino

Ursprünglich ist die Leitfähigkeitsberechnung nach Ogino [79] für eine Temperatur von 1700°C ausgelegt. Bei Abweichungen wird dies durch einen angehängten Korrekturterm  $(0,0039 \cdot (\vartheta - 1700))$  mit  $\vartheta$  in °C; siehe **Glg. 2-50**) erster Ordnung kompensiert. Diese Korrekturmaßnahme findet auch beim nachstehenden Vergleich zwischen den Rechenergebnissen von Ogino mit den eigenen Messwerten statt, dem eine Schlackentemperatur von 1600°C zu Grunde liegt. Die MgO-Komponente ist dabei

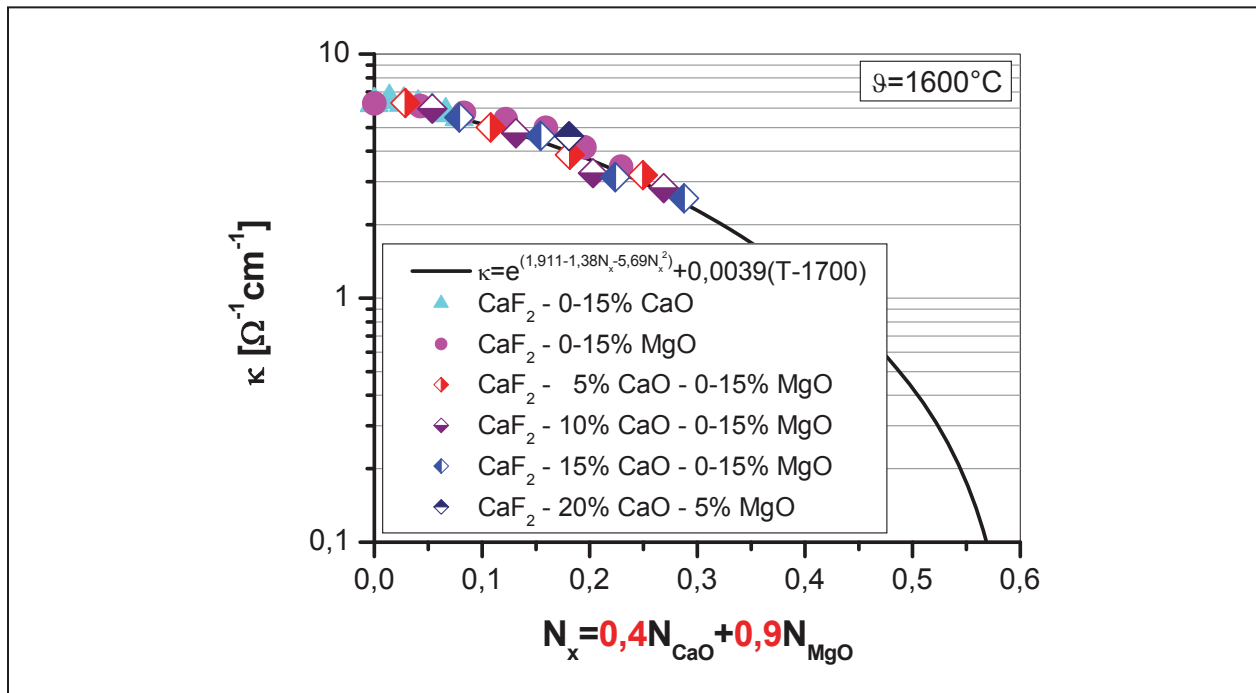
erstmalig mit dem aus den umfangreichen Messungen an MgO-haltigen Schlacken durch Variieren ermittelten Faktor von 0,9 im Original von Ogino berücksichtigt (siehe **Abb. 5-11**). Die Einbindung erfolgte in Analogie zu den bereits enthaltenen Komponenten nach dem Superpositionsprinzip. Demnach blieben Wechselwirkungen mit den anderen Schlackenbestandteilen unbeachtet.



**Abb. 5-11:** Einbindung der Ergebnisse von CaO-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und MgO-haltigen Schlacken in die Formel von Ogino

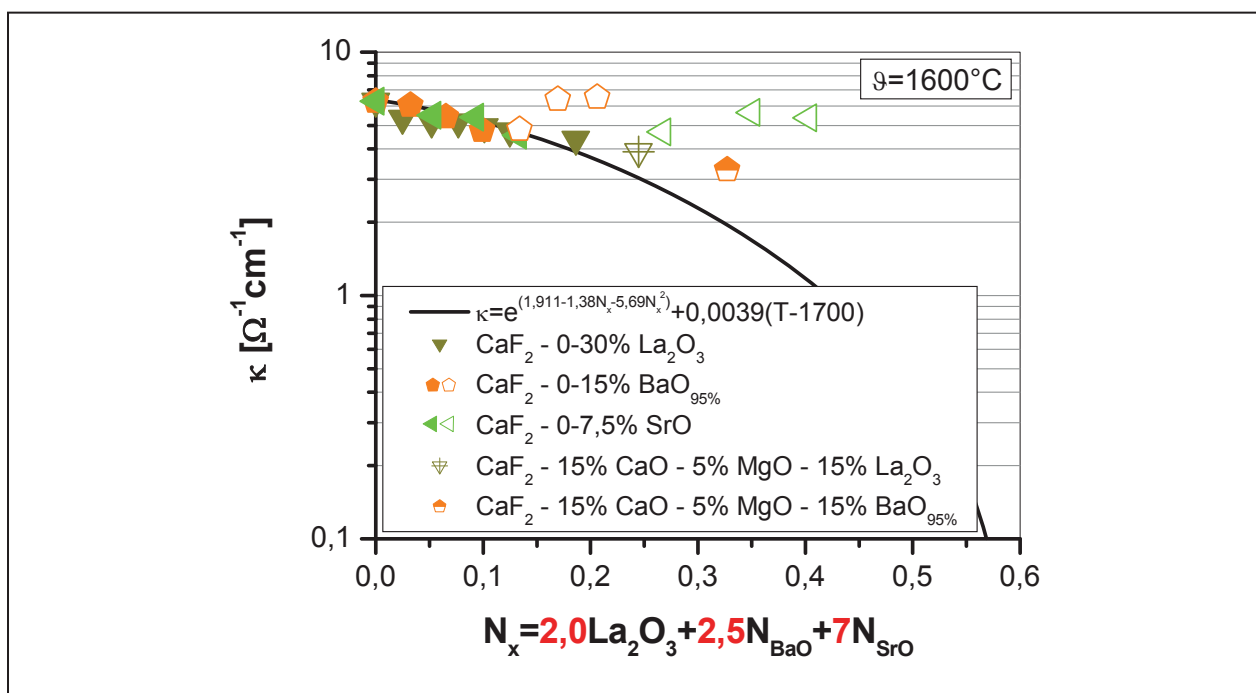
Die ermittelten eigenen Leitfähigkeitswerte stimmen mit den über die Formel von Ogino berechneten Werten sehr gut überein. Nur 4 von 29 berücksichtigten Messwerten weisen eine Abweichung größer als 10% auf. Allerdings sind dabei die als Hohlsymbol eingetragenen (unzureichend abgesicherten) Messwerte nicht mit einbezogen.

Bei den ternären CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Schlacken fällt auf, dass bei höheren MgO-Gehalten mit steigendem CaO-Gehalt die Leitfähigkeitswerte unter dem berechneten Kurvenverlauf zu liegen kommen. Dies lässt darauf schließen, dass in solchen Fällen der Einfluss der CaO-Komponente zu gering bemessen ist. In **Abb. 5-12** ist daher für die rechnerische Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Schlacken die CaO-Komponente mit 0,4 stärker bewertet als in der Originalformel von Ogino (ursprünglich 0,2). Damit ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung der praktischen mit den berechneten Leitfähigkeitswerten.



**Abb. 5-12:** Einbindung der Ergebnisse von rein basischen CaO- und MgO-haltigen Schlacken in die optimierte Formel von Ogino

Im nächsten Erweiterungsschritt der ursprünglichen Formel von Ogino, erfolgte die Einpassung die Komponenten  $\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO und SrO (siehe **Abb. 5-13**).



**Abb. 5-13:** Einbindung der Ergebnisse von  $\text{La}_2\text{O}_3$ - BaO- und SrO-haltigen Schlacken in die Formel von Ogino

Diese zunächst nur als Richtwert zu behandelnden Wirkfaktoren wurden durch Variation mit dem Fokus auf geringe Zugabemengen, wo eine starke Leitfähigkeitssenkung nachgewiesen wurde, eruiert. Für diese Bereiche konnten zumindest für die binären Systeme brauchbare Werte für die Wirkfaktoren bestimmt werden, was sich in der guten Korrelation zwischen Experimental- und Rechenwerten abbildet. Allerdings sind die Faktoren mit 2 für  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 2,5 für BaO und 7 für SrO außerordentlich hoch, was im Fall der ursprünglichen Ogino-Gleichung der 2-, 2,5- und 7-fachen Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gleichkommt. Die Trendumkehr bei den höher konzentrierten BaO- und SrO-Binärschlacken kann mit dem Ansatz von Ogino nicht abgebildet werden, weshalb diese Messwerte deutlich von den Rechenwerten abweichen.

Aus Gründen der Vollständigkeit sind noch die Ergebnisse der vorgenommenen Einzeluntersuchungen mit den  $\text{La}_2\text{O}_3$ - und BaO-haltigen Mehrkomponentenschlacken ergänzend eingetragen. Da in diesen Schlacken die  $\text{La}_2\text{O}_3$ - und BaO-Komponente im Vergleich zu den niedrig konzentrierten Binärschlacken in deutlich höheren Mengen zugegeben wurden, ergeben sich auch hier Abweichungen.

## **5.2 Ergebnisse der DESU-Betriebsversuche**

Bei den Betriebsversuchen richtete sich das Hauptaugenmerk auf das Umschmelzen mit verschiedenen Schlackenzusammensetzungen und den daraus resultierenden Energieverbräuchen. Mit Ausnahme der kommerziellen Standardschlacken lagen im Sonderstahlwerk der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG keine Erfahrungswerte im Umgang mit den alternativen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien Schlacken bzw.  $\text{La}_2\text{O}_3$  und BaO vor. Aus diesem Grund richtet sich der erste Punkt der folgenden Ergebnisdarstellung auf einige grundlegende Aspekte für die betriebliche Anwendbarkeit dieser Schlacken.

### **5.2.1 Anwendbarkeit der erprobten Schlackenkonzeppte**

Die störungsfreie Durchführung der Betriebsversuche weist auf die grundsätzliche Anwendbarkeit der erprobten Schlacken hin, wenngleich auch mit teilweise sehr hohem spezifischem Energieverbrauch (max.  $\sim 2200\text{kWh t}^{-1}$ ). Speziell bei den Versuchen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien Schlacken auf Basis  $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO ergeben sich brauchbare Details für

die betriebliche Anwendbarkeit. Diese sind seitens der chemischen Zusammensetzung folgende Punkte:

- Die Zusammensetzungen haben, wie in **Tab. 5-1** gezeigt, einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt als es der Liquidustemperatur des umgeschmolzenen martensitischen Kunststoffformenstahles Böhler M333 ISOPLAST (Smp.  $\sim 1479^\circ\text{C}$  Berechnung mit der TCFE 3 Datenbank von THERMO-CALC [205]) entspricht.

**Tab. 5-1:** Schmelzpunkte der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien  $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO-Additiv-Schlacken

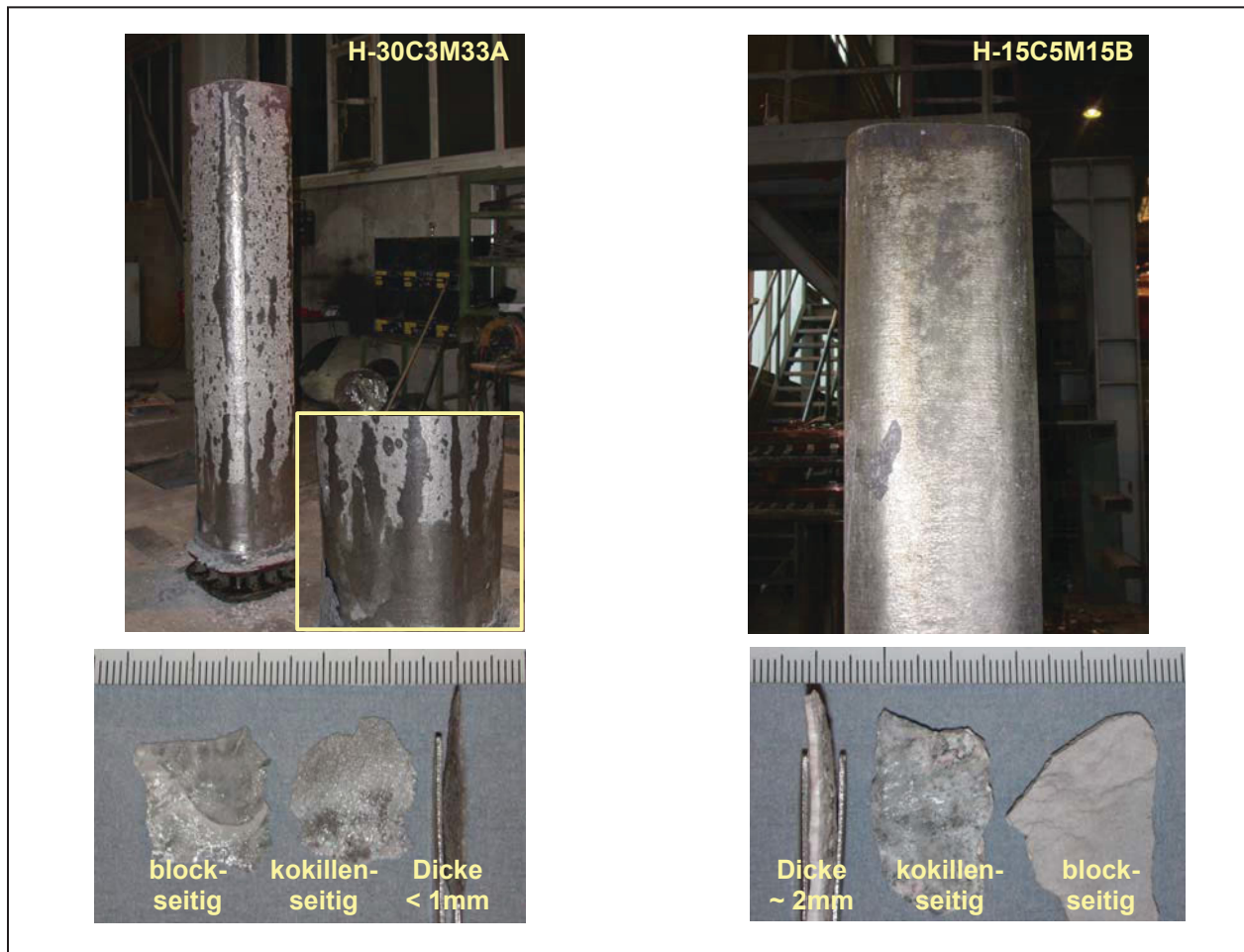
	Schlackenzusammensetzungen				
	10C5M	10C10M	20C5M	15C5M15L	15C5M15B
Schmelzpunkt [ $^\circ\text{C}$ ]	$\sim 1370$	$\sim 1350$	$\sim 1345$	$< 1479^*$	$< 1479$

\* Als Vergleich der aus [118] anhand des Phasendiagramms abgeschätzte Schmelzpunkt der 15C15L-Schlacke mit  $< 1390^\circ\text{C}$

- Da die Forderung einer festen Mantelschlacke durch höher schmelzende MgO-reiche Primärausscheidungen erfüllt wurde (fraktionierte Kristallisation [119-121]), zeigten die Blöcke durchwegs eine gute Blockoberflächenqualität (siehe **Kapitel 2.2.1.4**). Indikatoren für das Auftreten höher schmelzender Primärausscheidungen sind die in **Abb. 5-14** am Beispiel der 15C5M15B-Schlacke deutlich erkennbaren farblichen Phasenunterschiede zwischen Kokillenseite und Blockseite der Mantelschlacke. Die dunklere an der Kokille anliegende Seite ist stark an MgO angereichert und ist von der mittleren nasschemisch bestimmten MgO-Konzentration 10 Mal höher als die helle an der Blockseite.
- Bei den  $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO-Schlacken lag die Dicke der Schlackehaut durchwegs in einer Größenordnung zwischen 1 - 2mm (siehe **Tab. 5-2**). Die Zugabe von  $\text{La}_2\text{O}_3$  führte zu einer mittleren Dicke von etwa 1mm mit der Tendenz zu noch kleineren Dicken. Dem gegenüber führte die Zugabe von BaO zu einer Zunahme der Mantelschlackendicke und ergab Werte zwischen 2 - 4mm. Aus welcher Blockzone (z.B. Bodenbereich oder Schopfbereich) die dickeren Mantelschlackenanteile stammten war nach dem Strippen des Blockes nicht mehr zu eruieren.

**Tab. 5-2:** Dicke der Mantelschlacke von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien  $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO-Additiv-Schlacken

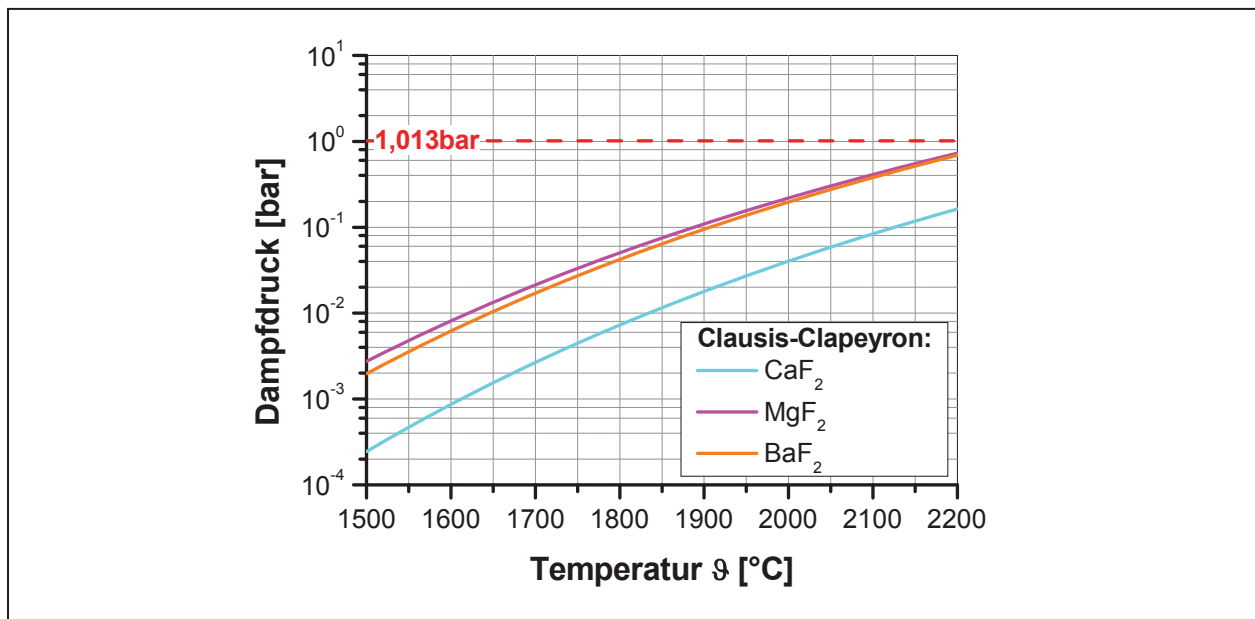
	Schlackenzusammensetzungen				
	10C5M	10C10M	20C5M	15C5M15L	15C5M15B
Mantelschlacke [mm]	1 - 2	1 - 2	1 - 2	$\sim 1$	2 - 4



**Abb. 5-14:** Erzielte Blockoberfläche und Mantelschlacke am Beispiel der 30C3M33A- und 15C5M15B-Schlacke

- Eine weitere Erkenntnis im Umgang mit  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$ -Schlacken ist, dass die Zugabe zusätzlicher Additive wie  $\text{La}_2\text{O}_3$  oder  $\text{BaO}$  die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei  $1600^\circ\text{C}$  bis auf unter  $4\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  absenkt, was sich im Folgenden an den im Vergleich zur 3A-Schlacke geringeren Energieverbrauch bemerkbar macht. Dadurch ist die Forderung einer nach [118] adäquaten Leitfähigkeit von  $1 - 4\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (bei der Liquidustemperatur der Schlacke) erfüllt.
- Nennenswertes Abdampfen infolge flüchtiger Fluoride wurde nicht festgestellt. Daher ist von einem weitgehend chemisch stabilen Verhalten der Schlacken auszugehen. Die rechnerische Überprüfung des Dampfdruckes von den Fluoriden der 2-wertigen Metalle  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , deren Ergebnisse in **Abb. 5-15** gezeigt sind, bestätigt, dass bis  $2200^\circ\text{C}$  keine Verflüchtigung auftreten dürfte. Die Berechnungen mit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung (siehe **Anhang D**) orientieren sich an der

Ausführungen in [88]. Eine detaillierte Beschreibung zu den einzelnen Rechenschritten ist im genannten Anhangteil ausgeführt.



**Abb. 5-15:** Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von flüssigem CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> berechnet mit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

- Die Analyse der in den Schmelzprotokollen registrierten Strom- und Spannungsverläufe ergab keinerlei Hinweise auf periodisch stabile Lichtbögen. Das in [118] beschriebene Phänomen derartiger Störungen als Folge zu hoher Mg<sup>2+</sup>-Konzentrationen war somit nicht nachweisbar.

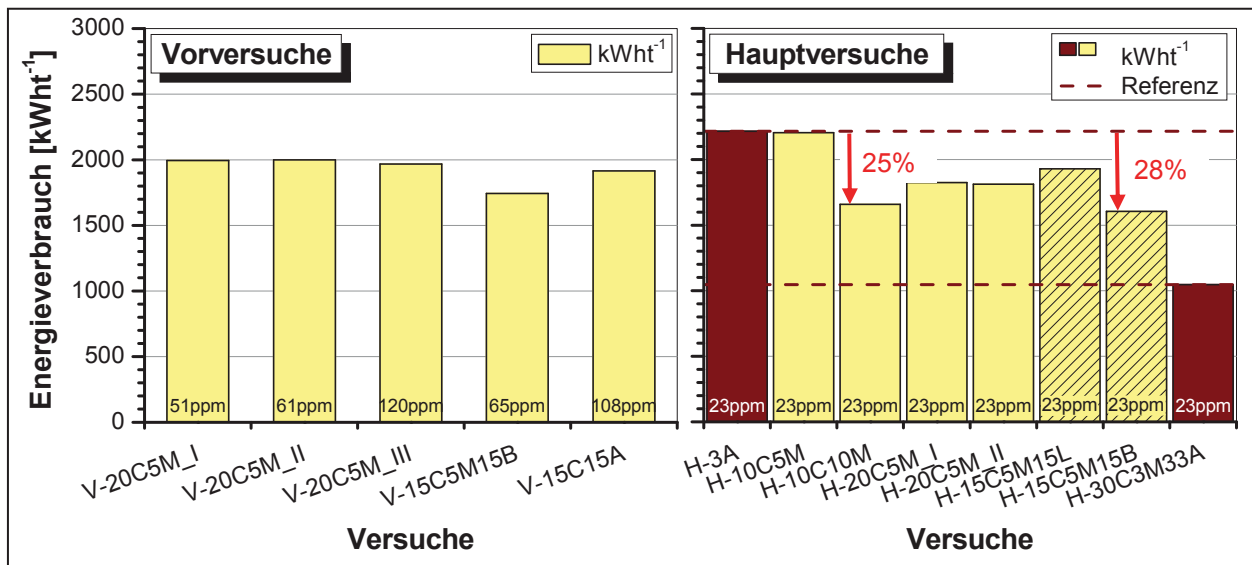
## 5.2.2 Spezifischer Energieverbrauch

Die folgenden Betriebsversuchsauswertungen konzentrieren sich auf den Zusammenhang zwischen der Schlackenzusammensetzung und dem zum Umschmelzen erforderlichen Energiebedarf.

Damit die Auswirkung der Schlackenzusammensetzung auf den Energieverbrauch ersichtlich wird, sind in **Abb. 5-16** die spezifischen Energieverbräuche vergleichend einander gegenübergestellt. Da die Betriebsversuche in zwei Serien (eine Vorversuchsserie und eine Hauptversuchsserie) durchgeführt wurden, welche sich im



Primärschmelzaggregat und in der Desoxidation unterscheiden, ist als Ergänzung noch der Sauerstoffgehalt der Elektroden (in ppm) angegeben.



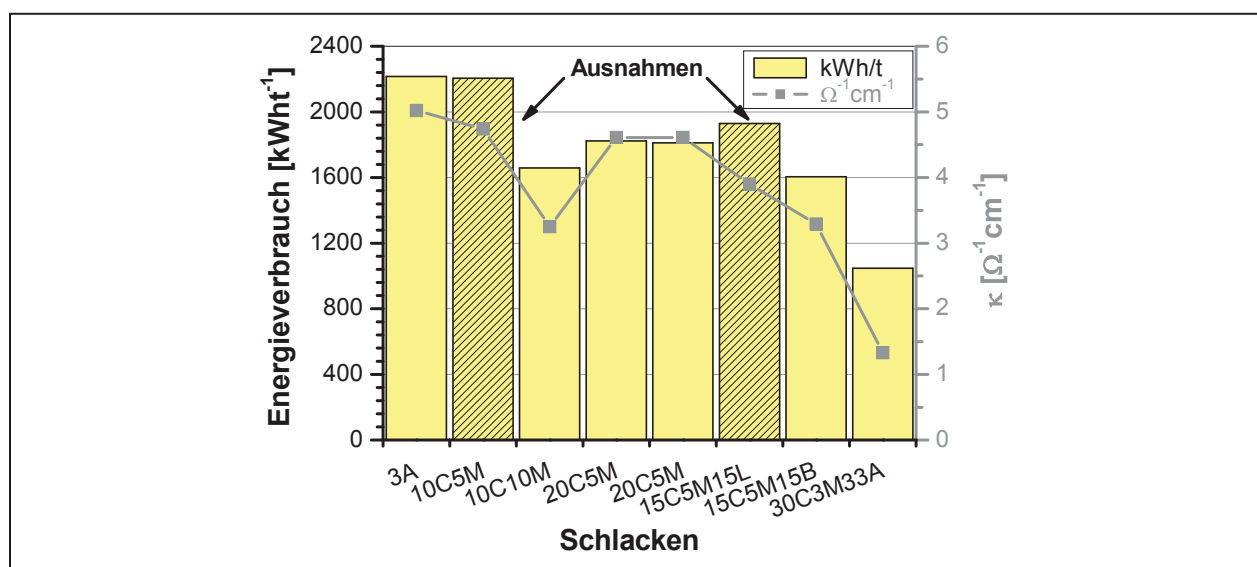
**Abb. 5-16:** Gegenüberstellung der Ergebnisse zum spezifischen elektrischen Energieverbrauch der Betriebsversuche (Sauerstoffgehalt in ppm)

Bei einer vergleichenden Betrachtung der Vorversuche deuten die Differenzen im Sauerstoffgehalt der Elektroden auf nicht identische Versuchsbedingungen hin. Da aber der Einfluss vom Sauerstoff im Stahl auf den Energieverbrauch nicht genau bekannt ist, liegt eine eingeschränkte Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse vor. Trotz ähnlicher Resultate bei den ersten 3 Vorversuchen (V-20C5M-I bis V-20C5M-III) wird eine genauere Auswertung nur an der Hauptversuchsserie durchgeführt. Dennoch liefern die Ergebnisse der Vorversuchsserie einen entscheidenden Anhaltspunkt, für das Festlegen welche Schlackenkonzepte im Rahmen der Hauptversuchsserie weiter verfolgt werden. Demnach wurde die 15C5M15B-Schlacke wegen des geringeren spezifischen Energieverbrauchs für die Hauptversuche erneut herangezogen. Hingegen kam die 15C15A-Schlacke wegen des in Bezug auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt unerwartet hohen Energieverbrauchs kein weiteres Mal zur Anwendung. Die im Labor ermittelte spezifische elektrische Leitfähigkeit ist mit  $\kappa = 3,98\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  als relativ hoch zu bewerten und bekräftigt diese Entscheidung. Die Hauptversuche sind entsprechend ihrer Schlackenkonzepte in Referenzschlacken (H-3A, H-30C3M33A), Ternärschlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$  und Mehrkomponentenschlacken mit speziellen Additiven (H-15C5M15L, H-15C5M15B) gruppiert. Grundsätzlich stimmen die Tendenzen der

Energieverbräuche gut mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen zu erwartenden Ergebnissen überein, wie im Folgekapitel noch separat dargestellt wird. Bis auf eine Ausnahme zeigen sich keine Auffälligkeiten, weshalb von vertrauenswürdigen, reproduzierbaren Werten ausgegangen werden kann. Ein Beleg hierfür sind die nahezu identischen Ergebnisse der Versuche H-20C5M-I und H-20C5M-II, welche den Energieverbrauch im Vergleich zur 3A-Schlacke merklich absenken. Diesbezüglich sind die 10C10M- und die 15C5M15B-Schlacke besonders hervorzuheben, da diese eine Senkung von 25% bzw. 28% bewirkten. Die vorhin angesprochene Ausnahme repräsentiert der unerwartet hohe Energieverbrauch bei Versuch H-10C5M in der Größenordnung der 3A-Schlacke. Allerdings ist bei diesem Versuch ein anlagentechnisches Problem aufgetreten, das einen Anstieg im Energieverbrauch bedingt durch einen Kontaktfehler der Elektrode vermuten lässt.

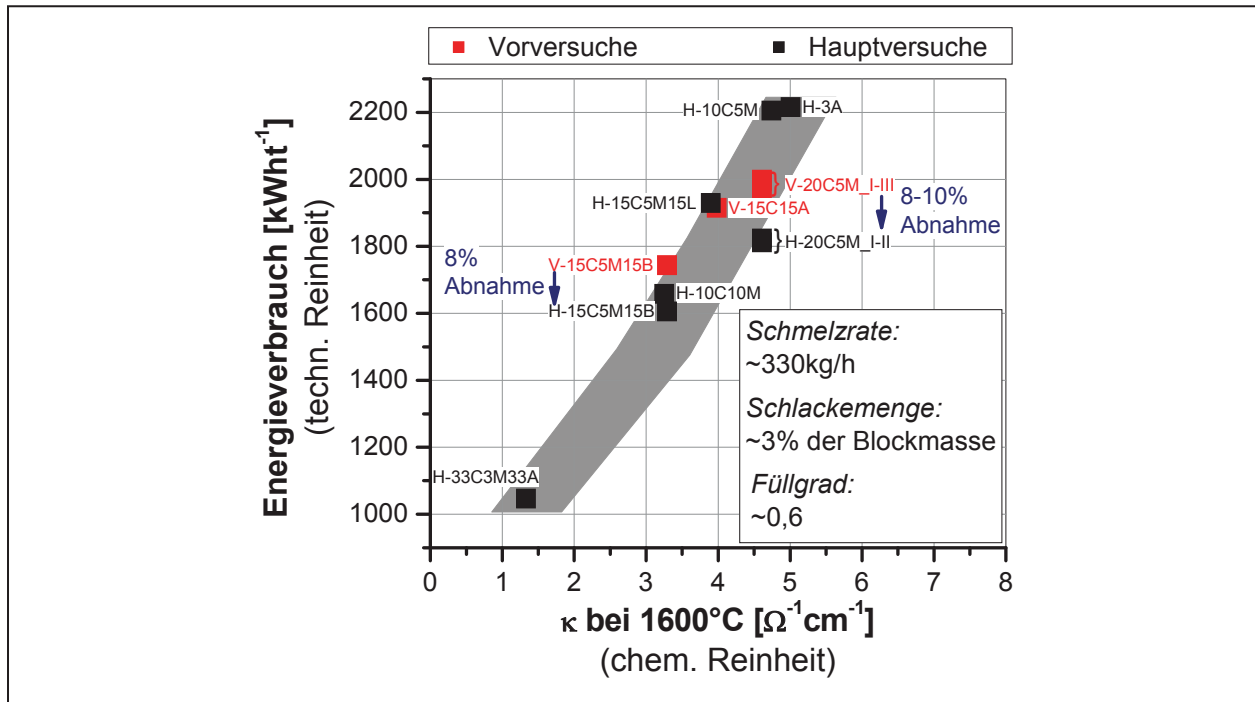
### 5.3 Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf Betriebsverhältnisse

Die ermittelte spezifische elektrische Leitfähigkeit spiegelt sich gemäß **Abb. 5-17** in groben Zügen im spezifischen Energieverbrauch der Betriebsversuche wider. Entgegen dieses Trends verhält sich neben der 10C5M- auch die 15C5M15L-Schlacke. Ihr Abweichen ist aber durch den Einfluss der vergleichsweise dünneren Mantelschlacke (siehe **Tab. 5-2**) und der dadurch verringerten Isolationswirkung ansatzweise erklärbar.



**Abb. 5-17:** Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit aus den Laborversuchen mit dem spezifischen Energieverbrauch aus den Betriebsversuchen

Ungeachtet dieser Ausnahmen können die spezifische elektrische Leitfähigkeit und der spezifische Energieverbrauch in Relation gebracht werden. Hierzu ist in **Abb. 5-18** der spezifische Energieverbrauch der technisch reinen Schlacken über der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der chemisch reinen Schlacken dargestellt.



**Abb. 5-18:** Korrelation zwischen der spezifischen Leitfähigkeit aus den Laborversuchen und dem spezifischen Energieverbrauch bei den DESU-Betriebsversuchen

Das Einhüllen der aus der Darstellung erhaltenen Punktwolke führt zu dem eingezeichneten Korrelationsbereich. Folglich ergibt eine hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit zwangsläufig einen höheren spezifischen Energieverbrauch. Darüber hinaus wird aus **Abb. 5-18** die Wirkung des Desoxidationsgrades ersichtlich. Die gut desoxidierten Umschmelzelektroden der Hauptversuchsserie liegen im Energieverbrauch bei identisch zusammengesetzter Anfangsschlacke bis zu 10% unter jenen der Vorversuchsserie.

## 6 Diskussion

Im Theorieteil wurden verschiedene Methoden der Strom/Spannungsmessung vorgestellt, die bislang für die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von flüssigen Schlacken zur Anwendung kamen. Mittels einer vergleichenden Gegenüberstellung der Zellentypen nach Elektrodenanzahl und Feldgeometrie war eine Klassifizierung in Messzellen mit 2 oder 4 Elektroden und Messmethoden mit definiertem Strompfad (erhöhte Genauigkeit) bzw. undefiniertem Strompfad (geringere Genauigkeit) möglich. Sowohl 2- als auch 4-Elektroden-Messzellen können der Klasse von Methoden höherer Genauigkeit angehören, wobei die 4-Elektroden-Messzellen den 2-Elektroden-Messzellen überlegen sind. Seitens der Messtechnik ist eine Zelle mit 4 Elektroden und definiertem Strompfad am hochwertigsten (siehe **Kapitel 2.3.4**).

Entsprechend diesen Erkenntnissen wurde im Rahmen der gegenständlichen Arbeit eine 4-Elektroden-Messzelle mit koaxial angeordneten Stromelektroden konstruiert, wobei als innovative Verbesserung bisheriger Konzepte eine an der Spitze abgerundete Mittenelektrode zur Anwendung kam. Die Vor- und Nachteile der getätigten Konstruktion sind in **Tab. 6-1** zusammengefasst.

**Tab. 6-1:** Vor- und Nachteile der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Messzelle

	Beschreibung	Vorteil	Nachteil
Charakteristika der konstruierten Messzelle	4-Elektroden-Messzelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Umgehen von Polarisation</li> <li>• Im Vergleich zu 2-Elektroden-Zellen sind Messungen auch bei geringeren Frequenzen möglich</li> </ul>	
	Koaxial angeordnete Stromelektroden	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Definierter Strompfad</li> <li>• Rechnerische Abschätzung der Zellkonstante wird möglich</li> </ul>	
	Abgerundete Mittenelektrode	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Homogenerer Feldlinienverlauf</li> <li>• Homogener Feldlinienverlauf erlaubt genauere Abschätzung der Zellkonstanten</li> </ul>	
	Positionierung des Thermo-elementes zur Bestimmung der Schlackentemperatur in hohl gebohrter, zentrisch angeordneter Mittenelektrode	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mittenelektrode fungiert als Schutzrohr gegen chemisch aggressive Schlacke</li> <li>• Vertikale Position des Thermo-elementes entspricht etwa der der Spannungselektroden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Horizontale Position des Thermo-elementes entspricht nicht der der Spannungselektroden</li> <li>• Bei inhomogener Temperaturverteilung der Schlacke werden den Strom-Spannungswertepaaren zu hohe Temperaturen zugewiesen (mehr in <b>Kapitel 6.2</b>)</li> </ul>

Das entwickelte Zellenkonzept vereint die Vorteile einer 4-Elektrodenmessung mit den Vorteilen eines definierten Strompfades. Daraus resultiert eine Messzelle, die den Ansprüchen einer qualitativ hochwertigen Messtechnik gerecht wird, und reproduzierbare Ergebnisse innerhalb geringer Fehlergrenzen liefern kann.

Zur Bewertung der eigenen Messwerte werden in den folgenden Ausführungen vor allem Vergleiche mit qualitativ gleichwertigen Messwerten von 4-Elektroden-Messzellen angestellt. Jedoch ist dies wegen der mangelnden Verfügbarkeit derartiger Vergleichswerte nicht immer möglich.

### 6.1 Mechanismen zur Beeinflussung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken

Die Auswirkungen einer veränderten Zusammensetzung von  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken auf die Leitfähigkeitseigenschaften werden in der Literatur von Autor zu Autor mit unterschiedlichen Erklärungsansätzen begründet. In **Tab. 6-2** sind die beiden am häufigsten herangezogenen Theorien übersichtsmäßig zusammengefasst.

**Tab. 6-2:** Mechanismen zur Beschreibung der Leitfähigkeitsbeeinflussung von  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken

	Maßnahme	Effekt	$\kappa$	Beispiel
Ogino et al. [79]	Substitution von $2\text{F}^-$ durch $\text{O}^{2-}$	Anion-Kation-Anziehungskräfte steigen Mobilität der Ladungsträger sinkt	sinkt	$\text{CaF}_2 + \text{MeO}$
	Substitution von $\text{Ca}^{2+}$ durch kleinere 2-wertige Kationen wie z.B. $\text{Mg}^{2+}$	Anion-Kation-Anziehungskräfte steigen Mobilität der Ladungsträger sinkt	sinkt	$\text{CaF}_2 + \text{MgO}$
	Substitution von $\text{Ca}^{2+}$ durch größere 2-wertige Kationen wie z.B. $\text{Ba}^{2+}$	Anion-Kation-Anziehungskräfte sinken Mobilität der Ladungsträger steigt	steigt	$\text{CaF}_2 + \text{BaO}$
Mitchell [87]	Zugabe netzwerksbildender Oxide	Einbindung beweglicher $\text{F}^-$ -Anionen in große unbewegliche Komplexe $(\text{Al}_x\text{-O}_y\text{-F}_z)^{n-}$ , $(\text{La}_x\text{-O}_y\text{-F}_z)^{n-}$	sinkt	$\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaF}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$
	Zugabe netzwerkswandelnder Oxide in netzwerkshaltige Schlacken	Freisetzung der in den Komplexen abgebundenen $\text{F}^-$ -Anionen $(\text{AlO}_4^{3-}) + 2(\text{O}^{2-}) = (\text{AlO}_3^{3-}) + 4(\text{F}^-)$	steigt	$\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\text{CaO}$

Der von Ogino et al. [79] beschriebene Mechanismus bezieht sich auf die Substitution von  $\text{CaF}_2$  durch basische Oxide wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  oder  $\text{BaO}$ . Die Auswirkungen der Austauschvorgänge der Anionen sind denen der Kationen überlagert und kommen bei der Leitfähigkeitsbestimmung nur gemeinsam zum Ausdruck. Eine differenzierte

Aussage mit klarer Trennung zwischen dem Anion- und Kationenanteil kann anhand einer einzelnen Messung nicht getroffen werden.

Bei der Zugabe basischer Oxide zu  $\text{CaF}_2$  werden seitens der Anionen zwei  $2\text{F}^-$ -Ionen ( $r = 1,36\text{\AA}$ ) durch ein nahezu gleich großes aber doppelt geladenes  $\text{O}^{2-}$ -Ion ( $r = 1,40\text{\AA}$ ) ersetzt. Die Doppelladung des Sauerstoffs bewirkt, dass sich die  $\text{O}^{2-}$ -Anionen im Vergleich zu den einfach geladenen  $\text{F}^-$ -Anionen aufgrund der Elektrostatik (siehe **Glg. 2-49**) stärker an die umgebenden Kationen binden – die Anion-Kation-Anziehungskräfte nehmen zu. Damit sinkt die Mobilität des am Ladungstransport beteiligten  $\text{O}^{2-}$  und die spezifische elektrische Leitfähigkeit nimmt ab.

Bei der Zugabe basischer Oxide zu  $\text{CaF}_2$  (z.B.  $\text{MgO}$  oder  $\text{BaO}$ ) werden seitens der Kationen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ( $r = 0,99\text{\AA}$ ) durch um ca. ein Drittel kleinere  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen ( $r = 0,65\text{\AA}$ ) ersetzt. Das bewirkt gemäß **Glg. 2-49** eine Zunahme der Anion-Kation-Anziehungskräfte – die Mobilität der Ionen und damit auch die Leitfähigkeit sinken [79]. Diesem Effekt steht aber der Aspekt von Evseev [94] gegenüber. Nach dessen Meinung sollte die Mobilität wegen der geringeren Größe und Masse von  $\text{Mg}^{2+}$  zunehmen. Eine Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wäre damit nicht zu erklären.

Im Fall eines Austauschs von  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,99\text{\AA}$ ) durch das um ein ca. Drittel größere  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 1,35\text{\AA}$ ) nehmen die Anion-Kation-Anziehungskräfte ab, weshalb nach Ogino et al. [79]  $\text{Ba}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Mg}^{2+}$  weniger stark wirkt. Folglich senkt  $\text{BaO}$  zwar seitens der Anionen die Leitfähigkeit, seitens der Kationen erfolgt aber eine Zunahme. In Kontrast hierzu stehen Größe und Gewicht von  $\text{Ba}^{2+}$ , die im Unterschied zu  $\text{Ca}^{2+}$  eine höhere Trägheit erwarten lassen.

Gegenüber den rein basischen, entsprechend der Ionentheorie vollständig dissoziierten  $\text{CaF}_2$ -MeO-Systemen (keine Ionenkomplexe), treten bei Schlacken mit Netzerksbildnern ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) große, kaum mobile Ionenkomplexe auf. Diese haben freie, mobile  $\text{F}^-$ -Ionen an sich gebunden (siehe **Glg. 2-5** bis **Glg. 2-7**). Nach Mitchell [87] ist damit der starke leitfähigkeitssenkende Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erklären. Zusätze von Netzwerkwandlern (z.B.  $\text{CaO}$  oder  $\text{MgO}$ ) setzen die gebundenen  $\text{F}^-$ -Ionen wieder frei (siehe **Glg. 2-8** bis **Glg. 2-12**) - die Leitfähigkeit steigt.  $\text{La}_2\text{O}_3$  verhält sich ähnlich dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wirkt aber wegen des geringeren Komplexbildungsgrades weniger stark [206].

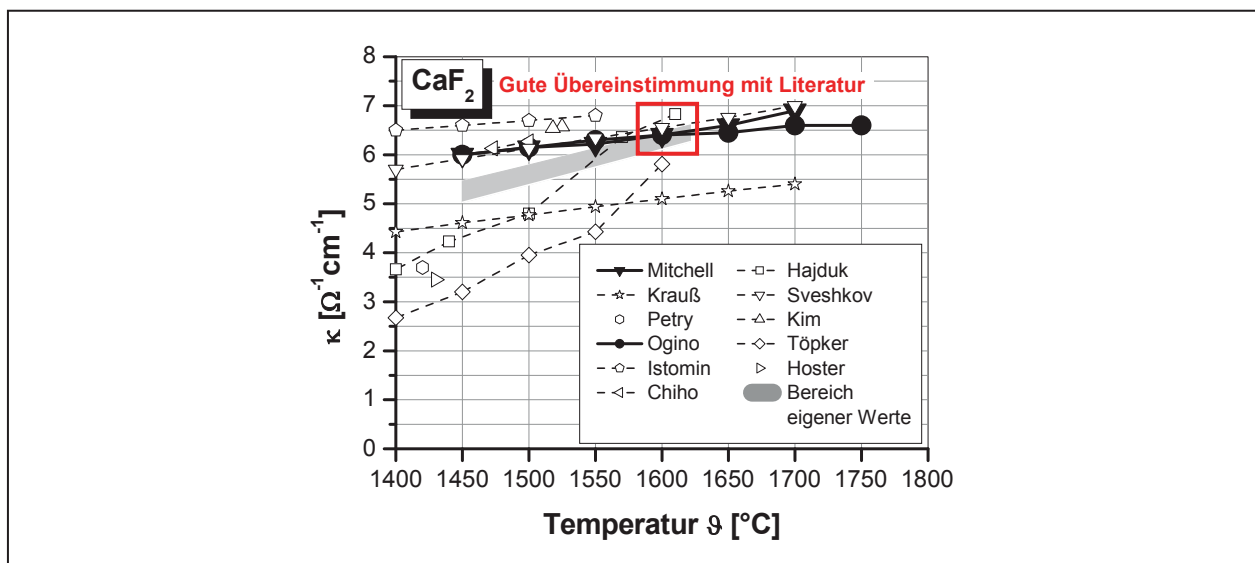
Neben diesen Theorien existieren noch weitere jedoch weniger häufig publizierte Erklärungsmodelle für Leitfähigkeitsphänomene. So wird z.B. der vereinzelt beobachtete Leitfähigkeitsanstieg von  $\text{CaF}_2$  bei geringen Mengen  $\text{CaO}$ , in [90] mit einer der Annäherung an die eutektische Zusammensetzung und der dadurch bewirkten

Überhitzung (Mobilität der Ionen steigt) in Beziehung gebracht. Der beschriebene Mechanismus müsste aber auch bei anderen eutektischen Binärschlacken analog dem  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -System zu beobachten sein. Gemäß den dargestellten Ergebnissen in [108] ist das aber nicht der Fall. Die Zunahme von  $\kappa$  im System  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  wurde an anderer Stelle von Morinaga et al. [202] mit dem Sauerstoffpartialdruck in Beziehung gebracht. Demnach steigert ein hoher Sauerstoffpartialdruck über der Schlacke ihre Leitfähigkeit. Erklärt wird dieses Phänomen mit der Existenz von Lehrstellen in der Schlackenstruktur. Beide Theorien spielen bei der Erklärung der Wirkung von Additiven aber nur eine untergeordnete Rolle, da sich die Mehrheit der Leitfähigkeitsergebnisse durch die von Ogino et al. [79] und Mitchell [87] gebrachten Mechanismen deuten lassen.

## 6.2 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ und $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken und ihre Einflussfaktoren

### Reines $\text{CaF}_2$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  ist des Öfteren intensiv untersucht worden. Die Literatur [65, 89, 90, 108] enthält umfangreiche Zusammenfassungen. In **Abb. 6-1** sind einige dieser gut bekannten aber auch weniger oft zitierten und jüngeren Literaturwerte den Ergebnissen aus eigenen Messungen gegenübergestellt.



**Abb. 6-1:** Vergleich der ermittelten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit Ergebnissen aus der Literatur (*Quellen:* Hajduk [65], Mitchell [87], Chiho [91], Krauß und Neuhof [100], Sveshkov [131], Petry [143], Kim [148], Ogino [159], Töpker [161], Istomin [177], Hoster [195])



Die Ergebnisse von Mitchell [87] und Ogino et al. [159] sind dabei hervorgehoben, da sie als besonders vertrauenswürdig gelten und in [108] mit Referenzstatus behandelt sind. Gemäß **Tab. 6-3** verwendeten beide Autoren eine 4-Elektroden-Messzelle, wobei Mitchells Konstruktion infolge der verwendeten Ringelektrode, noch den Vorzug eines definierten Strompfades aufweist.

**Tab. 6-3:** Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an  $\text{CaF}_2$ -Schlacken mit der 4-Elektroden-Messmethode

	Tiegel (IDxIH mm)	Elektroden	Messung	f [Hz]	E.-Tiefe [mm]	Kalibrierung	$\vartheta$ [°C]
<b>Mitchell [87]</b>	Mo beschichteter C-Tiegel (k. A.)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	$10^3$	10	NaCl-Lös. NaCl KCl MgCl <sub>2</sub>	1450-1700
<b>Ogino [159]</b>	Mo (39x50)	4 W-Elek.	I/U	$10^3$	10	0,01m KCl-Lös. 0,1m KCl-Lös. 1,0m KCl-Lös. KCl	1450-1750
<b>Töpker [161]</b>	Mo (k. A.)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	0,01-1 2-5x10 <sup>3</sup>	6	0,01m KCl NaCl-Lös. <sub>satt.</sub> NaCl Berechnet	1400-1600
<b>eigene Messung</b>	Mo (50x76)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	$10^3$	11,44	0,01m KCl	1500-1600

k. A. = keine Angabe

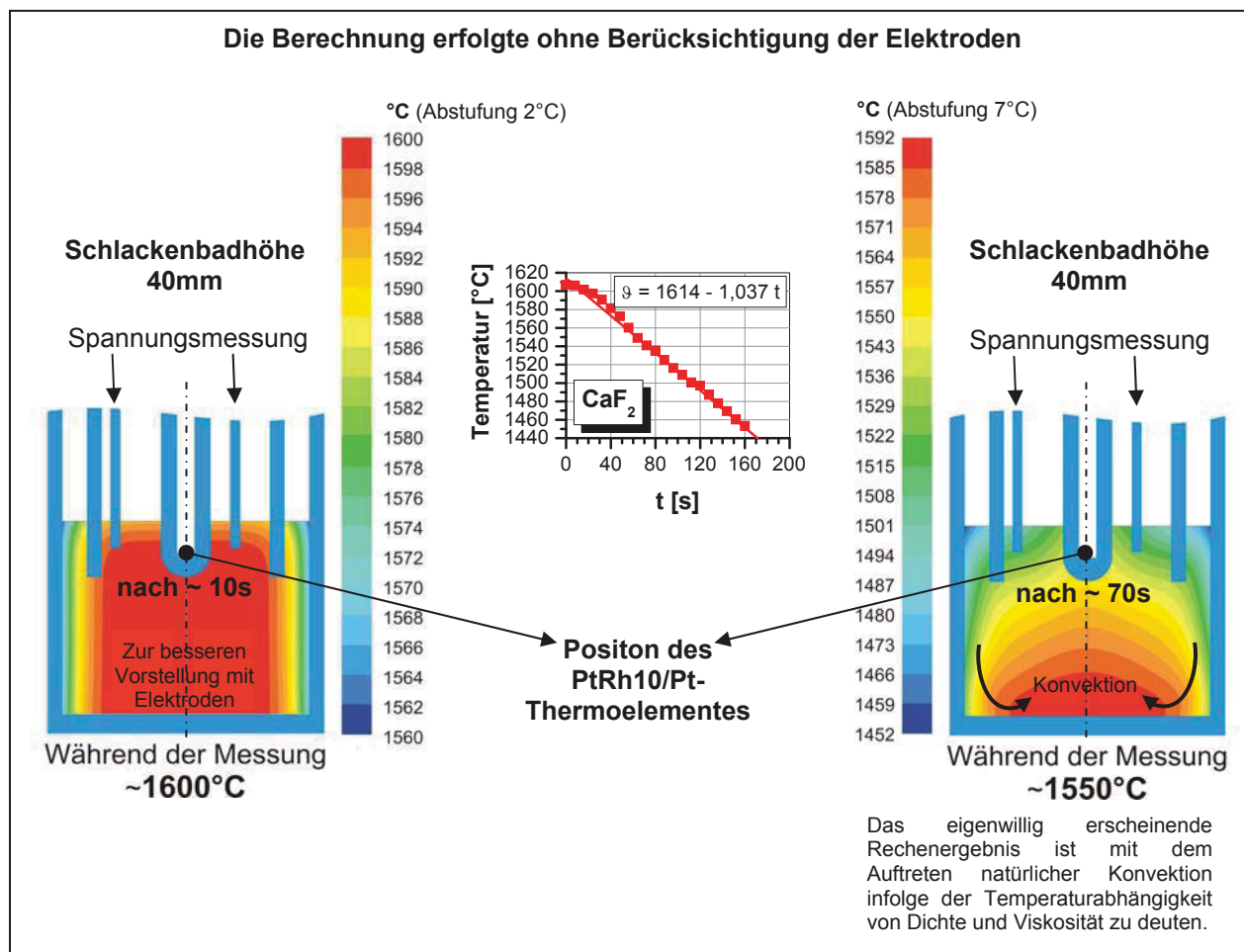
Die Ergebnisse von Mitchell [87] decken sich bis ca. 1600°C mit den Ergebnissen von Ogino et al. [159], weichen jedoch ab etwa 1650°C geringfügig ab. Während die Werte in [159] über den untersuchten Temperaturbereich von 1450°C - 1750°C nahezu linear ansteigen, ergibt sich bei den Werten in [87] ab ca. 1600°C mit zunehmender Temperatur ein leicht degressiver Anstieg der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit.

Töpker [161] verwendete für seine Untersuchungen ähnlich wie Mitchell [87] eine 4-Elektroden-Messzelle mit Ringelektrode (siehe **Tab. 6-3**). Trotz des prinzipiell gleichen Messaufbaues, stimmen die Ergebnisse in [161] nicht mit jenen von Mitchell [87] oder Ogino et al. [159] überein. Bei 1600°C wurde mit  $\kappa_{1600^\circ\text{C}} = 5,8\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  eine um  $0,6\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  niedrigere spezifische elektrische Leitfähigkeit ermittelt als in den Arbeiten [87] und [161]. Mit abnehmender Temperatur weichen die Ergebnisse noch weiter von den empfohlenen Referenzwerten ab. Aufgrund der in [161] verwendeten Schlackenmenge von nur 80g bei einer Eintauchtiefe von 6mm liegt die begründete Vermutung vor, dass die Ursache dieser Diskrepanzen in einem zu geringen Abstand

zum Tiegelboden liegen könnte, wodurch, wie schon in **Kapitel 2.3.4** erwähnt, ein Parallelstromkreis Elektrode-Tiegel-Elektrode verursacht wird. Entsprechend dieses Versuchsaufbaus würde nur ein Teil des gemessenen Stromes durch die Schlacke fließen, was eine zu geringe spezifische elektrische Leitfähigkeit zur Folge hätte.

Die restlichen zitierten Ergebnisse stammen von Messzellen, die nicht die messtechnisch günstigere stromlose Spannungsmessung aufweisen. Auf diese Untersuchungen wird daher nicht weiter eingegangen.

Die eigenen Messergebnisse stimmen im Bereich um  $1600^{\circ}\text{C}$  und darüber sehr gut mit den empfohlenen Werten von Mitchell [87] und Ogino et al. [159] überein. Ähnlich der Beobachtung in [159] wurde auch hier mit steigender Temperatur eine lineare Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit festgestellt. Allerdings wurden bei Temperaturen unter  $1600^{\circ}\text{C}$  niedrigere Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Einen Hinweis zur Klärung dieses Sachverhalts liefert ein Blick auf die numerisch simulierte Temperaturverteilung in der Schlacke während der Abkühlphase (siehe **Abb. 6-2**).



**Abb. 6-2:** Darstellung der Temperaturverteilung in der Schlacke während des Abkühlens

Die Berechnung der dargestellten Temperaturverteilungen erfolgte am Lehrstuhl für Modellierung und Simulation metallurgischer Prozesse der Montanuniversität Leoben mit der Software FLUENT [207]. Dabei kam ein zum Abschätzen sehr einfaches aber dennoch interpretierbares Modell zum Einsatz, welches für die Anwendung akzeptable Ergebnisse liefern sollte. Demnach wurde der Wärmeaustausch der Schlacke mit der Umgebung über die Mantelfläche des Tiegels und an der oben offenen Seite ohne Berücksichtigung der eingetauchten Elektroden angenommen. Über den Tiegelboden sollte kein Wärmeaustausch stattfinden, nach dem dieser auf einer gut isolierenden Keramik steht. Als weitere Vorgabe ist das Abkühlen an der oben offenen Schlackeoberfläche durch einen eigens ermittelten Zeit-Temperaturverlauf beschrieben, der innerhalb des Temperaturfensters von ca. 1615 – 1450°C der linearen Funktion in **Glg. 6-1** gehorcht.

$$\vartheta = 1614 - 1,037 \cdot t \quad 6-1$$

$\vartheta$  Schlackentemperatur [°C]                       $t$  Abkühlzeit vom Zeitpunkt des Ofenabschaltens [s]

Wegen der vollständigen Verfügbarkeit der zur Berechnung erforderlichen Stoffdaten wie Dichte, Viskosität und Wärmeleitfähigkeit sowie der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit dieser Größen wurde reines CaF<sub>2</sub> für die Simulation herangezogen (Stoffdaten aus [108]). Andere CaF<sub>2</sub>-haltige Schlacken sind weniger intensiv untersucht worden. Folglich liegen ihre Stoffeigenschaften nur unvollständig vor.

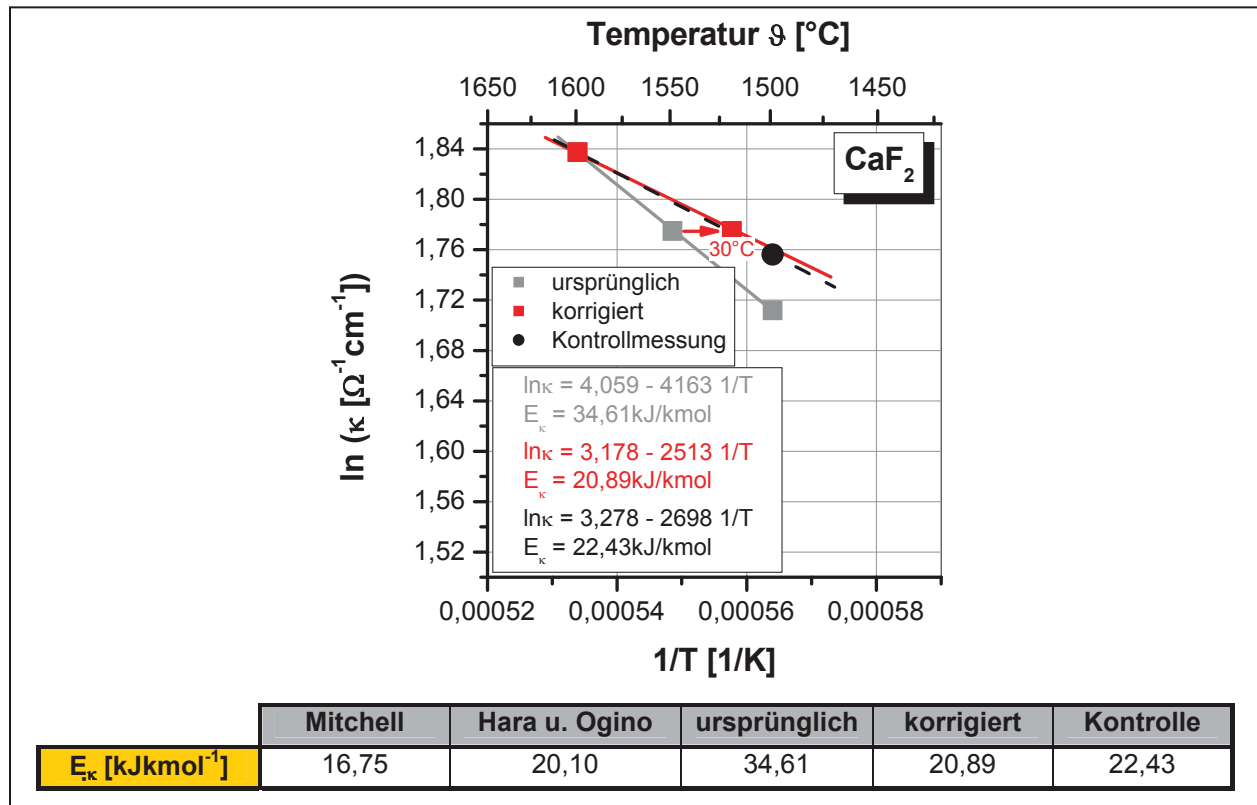
Die Visualisierung der Temperaturverteilung erfolgte stets nach einer Farbskala mit 20 verschiedenen Farben. Demnach ist bei einem größeren dargestellten Temperaturgradienten die Schrittweite der Temperaturabstufungen ebenfalls, was bei den Vergleichen zwischen den Simulationsergebnissen zu berücksichtigen ist. Das Wärmebild der Schlacke nach etwa 70s vom Zeitpunkt des Ofenausschaltens (rechtes Teilbild) resultiert aus einer im Zentrum aufwärts gerichteten Strömung. Diese ist bedingt durch natürliche Konvektion, da sich die Wärme im Zentrum konzentriert und am Rand abkühlt.

Wie die Betrachtung des rechten Teilbildes zeigt, könnte ein Nachteil der eigenen Leitfähigkeitsmessung darin liegen, dass durch das Abschalten des Ofens keine Wärme von Außen nachgeliefert wird und daher die Randbereiche ein geringeres Temperaturniveau aufweisen als es in der Mitte vorherrscht. Nachdem aber die Temperatur im Zentrum, die Spannungsdifferenz jedoch an der Oberfläche und

außermittig ermittelt wurde, war der Spannung eine zu hohe Temperatur zugewiesen worden. Dies würde erklären, weshalb die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur stärker abfällt, als es von Mitchell [87] und Ogino et al. [159] beobachtet wurde, die ihre Messungen bei konstanter Ofenraumtemperatur (eingeschaltetem Ofen) vorgenommen hatten. Die Übereinstimmung mit den empfohlenen Leitfähigkeitswerten bei Temperaturen um 1600°C und darüber (siehe **Abb. 6-1**) ergibt sich daraus, dass zum Zeitpunkt des Abschaltens des Ofens die Schlackentemperatur noch homogen verteilt ist, und daher der gemessenen Spannung die richtige Temperatur zugewiesen wird.

Aus der Temperaturverteilung im rechten Teilbild in **Abb. 6-2** wird ersichtlich, dass zwischen Mittenelektrode und Spannungselektroden während des Abkühlens möglicherweise Temperaturgradienten von 30°C (bei gemessenen 1550°C) und höher auftreten können. Dies würde zu einer deutlichen Verfälschung des Verlaufes von  $\ln \kappa$  über  $1/T$  führen, bei dem sich der steilere Verlauf in einer höheren Aktivierungsenergie  $E_{\kappa}$  äußert (siehe **Abb. 6-3**). Mitchell [87] hatte aus seinen Messergebnissen eine Aktivierungsenergie von  $E_{\kappa} = 4,0 \text{ kcal} (= 16,75 \text{ kJ kmol}^{-1})$  abgeleitet. Hara und Ogino hatten diese in [92] mit  $E_{\kappa} = 4,8 \text{ kcal} (= 20,10 \text{ kJ kmol}^{-1})$  beziffert. Die bei den eigenen Versuchen aus den ursprünglich aufgenommenen Messwerten ermittelte Aktivierungsenergie liegt mit  $E_{\kappa} = 34,61 \text{ kJ kmol}^{-1}$  deutlich über den Angaben in [87] und [92]. Wird jedoch die Temperatur mit dem aus der Simulation abgeschätzten Temperaturgradienten berichtigt, so ergibt sich mit  $E_{\kappa} = 20,89 \text{ kJ kmol}^{-1}$  eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie, die in sehr guter Übereinstimmung mit der Angabe von Hara und Ogino [92] steht.

Zur Überprüfung dieser Erklärung wurde eine separate Kontrollmessung durchgeführt, bei der die Schlacke nur bis 1500°C erhitzt und unmittelbar nach dem Ausschalten des Ofens, wo noch kein nennenswerter Temperaturgradient vorliegt, die spezifische elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Für diese Temperatur passt der Leitfähigkeitswert von  $5,79 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  wesentlich besser zu den Ergebnissen von Mitchell [87] und Ogino [159] und auch die durch diesen Messpunkt ermittelte Aktivierungsenergie nähert sich mit  $E_{\kappa} = 20,89 \text{ kJ kmol}^{-1}$  deutlich weiter an die genannten Referenzen an.



**Abb. 6-3:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  ohne und mit Nachkorrektur der Temperatur (Quellen: Mitchell [87], Hara und Ogino [92])

Da die Leitfähigkeiten bei einer Schlackentemperatur um  $1600^\circ\text{C}$  korrekt bestimmt wurden, ist für diese Temperatur ein Vergleich mit Absolutwerten voll gewährleistet. Die Abweichungen bei niederen Temperaturen sind bei jeder Messung in Richtung und Größe vergleichbar. Grundlegende Tendenzen bleiben dadurch erhalten, sodass die Messwerte den Anforderungen eines relativen Vergleiches immer noch genügen.

### $\text{CaF}_2\text{-CaO}$

Ein Überblick zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -Schlacken ist in der Literatur [89], [90] und [108] gegeben. Dabei sind die von Mitchell [87] und Ogino et al. [79] gelieferten Ergebnisse als Empfehlung angeführt. Evseev [94] ist neben Ogino et al. [79] der einzige Autor, der innerhalb eines Versuchsprogramms die spezifische elektrische Leitfähigkeit weiterer binärer Systeme wie  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-BaO}$  bestimmt hatte. Deshalb wurden in Hinblick auf die weitere Diskussion auch diese Ergebnisse in den Vergleich mit aufgenommen, obwohl hierfür eine Messzelle geringerer Genauigkeit verwendet wurde. Die experimentellen Details der genannten Untersuchungen sind in **Tab. 6-4** zusammengefasst.

**Tab. 6-4:** Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an  $\text{CaF}_2$ -CaO-Schlacken

	Tiegel (IDxIH mm)	Elektroden	Messung	f [Hz]	E.-Tiefe [mm]	Kalibrierung	$\vartheta$ [°C]
<b>Ogino [79]</b>	Mo (39x50)	4 W-Elek.	I/U	$10^3$	10	0,01m KCl-Lös. 0,1m KCl-Lös. 1,0m KCl-Lös. KCl	1450 - 1750
<b>Mitchell [87]</b>	Mo beschichteter C-Tiegel (k. A.)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	$10^3$	10	NaCl-Lös. NaCl KCl MgCl <sub>2</sub>	1450 - 1700
<b>Evseev [94, 203]</b>	Mo (40xk. A.)	1 Mo (Tiegelzelle)	I/U	$0,5 - 5 \times 10^3$	5 und 10	0,1m KCl	1400 - 1800
<b>eigene Messung</b>	Mo (50x76)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	$10^3$	11,44	0,01m KCl	1500 - 1600

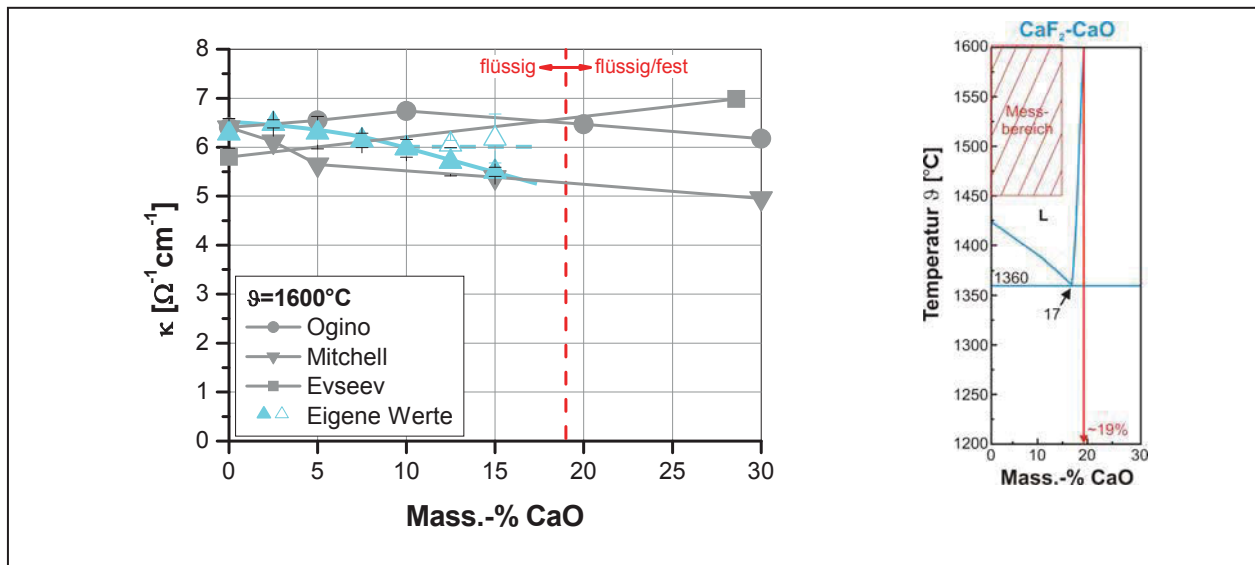
k. A. = keine Angabe

Die Literaturwerte für das  $\text{CaF}_2$ -CaO-System stehen widersprüchlich zueinander (**Abb. 6-4**). Während Ogino et al. [79] und Mitchell [87] bei hohen CaO-Konzentrationen von über 25%CaO eine Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit beobachteten, wurde von Evseev [94] eine Zunahme festgestellt. Aus dem  $\text{CaF}_2$ -CaO-Phasendiagramm geht hervor, dass sich dieser Vergleich auf Messwerte im Zweiphasengebiet bezieht, wo neben flüssiger Schmelze bereits feste CaO-Primärausscheidungen vorliegen. Eine Beeinträchtigung der Strom-/Spannungsmessung ist daher nicht auszuschließen, was die Qualität der Messergebnisse herabsetzt. Die Wirkung von CaO auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit nach [94] ist auch aufgrund einer nur einzigen vorliegenden Messung innerhalb des Zweiphasengebietes nur sehr eingeschränkt zu interpretieren

Obwohl bei hohen CaO-Konzentrationen die Ergebnisse von Ogino et al. [79] und Mitchell [87] tendenziell übereinstimmenden, zeigen diese bis 10%CaO eine gegenläufige Wirkungen von CaO. Während Ogino et al. [79] bis dahin eine leichte Zunahme feststellte, hatte Mitchell [87] eine Abnahme der Leitfähigkeit registriert. Diese Effekte werden in der Literatur wie folgt begründet.

Die geringfügige Leitfähigkeitszunahme in [79] wird in [89, 90] mit der Annäherung der Zusammensetzung an das Eutektikum in Beziehung gebracht. Relativ betrachtet, ist die Überhitzung an der eutektischen Zusammensetzung am größten, wodurch die Mobilität der Ionen ansteigt und die elektrische Leitfähigkeit zunimmt. Hätte dieser Effekt aber tatsächlich einen signifikanten Einfluss, müsste dies auch bei anderen Systemen (z.B.  $\text{CaF}_2$ -MgO) festzustellen sein, was aber nicht der Fall ist.

Die Leitfähigkeitsabnahme in [79] wird durch den von der CaO-Zugabe bedingten Austausch von  $2F^-$  ( $r = 1,36\text{\AA}$ ) gegen  $O^{2-}$  ( $r = 1,40\text{\AA}$ ) erklärt. Dabei werden zwei am Ladungstransport maßgebend beteiligte  $F^-$ -Ionen durch ein nahezu gleich großes aber doppelt geladenes  $O^{2-}$ -Ion ersetzt. Durch die Doppelladung werden die  $O^{2-}$ -Ionen stärker an die umliegenden  $Ca^{2+}$ -Kationen gebunden (Ionenclustering [87]), weshalb die Mobilität eingeschränkt wird. Die Folge ist eine Abnahme der Leitfähigkeit.



**Abb. 6-4:** Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ -Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur (Quellen: Ogino [79], Mitchell [87], Evseev [94]; Phasendiagramm: Abb. 2-21)

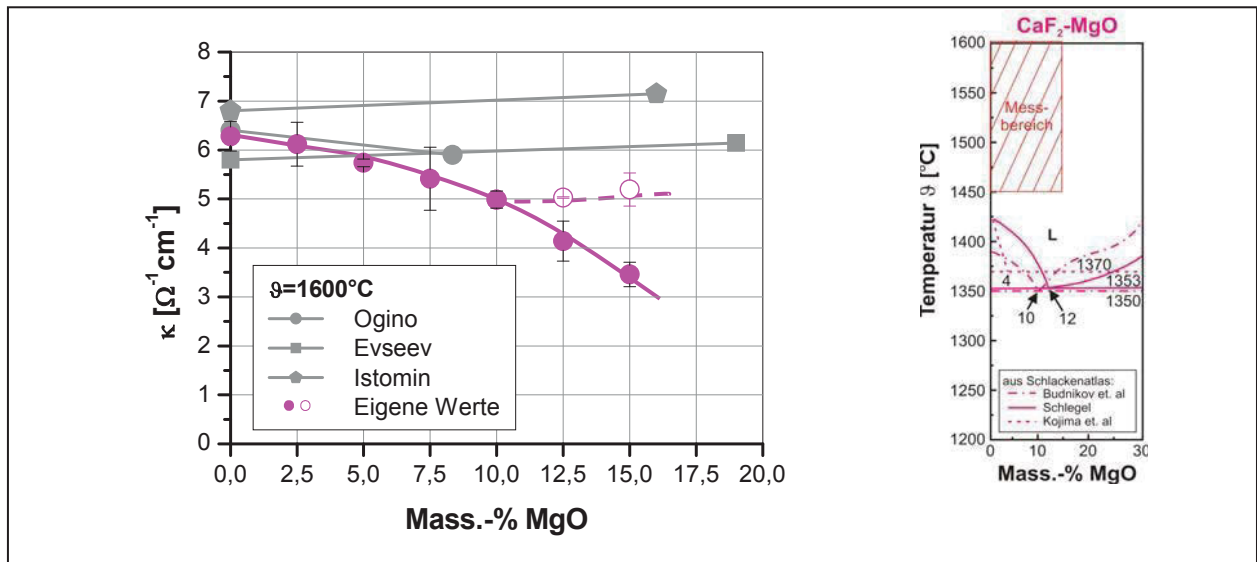
Gemäß den eigenen Messungen nimmt mit steigendem CaO-Gehalt die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  im Rahmen der Messgenauigkeit kontinuierlich ab. In Anbetracht des vorhin gebrachten Erklärungsmodells erscheint dieser Verlauf absolut plausibel, und auch die festgestellte Größenordnung der Messergebnisse wird durch die Werte von Ogino et al. [79] und Mitchell [87] grundlegend bestätigt, wonach davon ausgegangen werden kann, dass CaO die spezifische elektrische Leitfähigkeit senkt.

Die möglichen Ursachen für die als Hohlsymbol dargestellten Messunsicherheiten bei 12,5%CaO und 15%CaO werden nachfolgend am Beispiel des Systems  $\text{CaF}_2$ -MgO erklärt.

### CaF<sub>2</sub>-MgO

In **Abb. 6-6** werden die Messwerte von Ogino et al. [79], Evseev [94] und Istomin et al. [177] mit den eigenen verglichen.





**Abb. 6-5:** Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-MgO-Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur (Quellen: Ogino [79], Evseev [94], Istomin [177]; Phasendiagramm: **Abb. 2-21**)

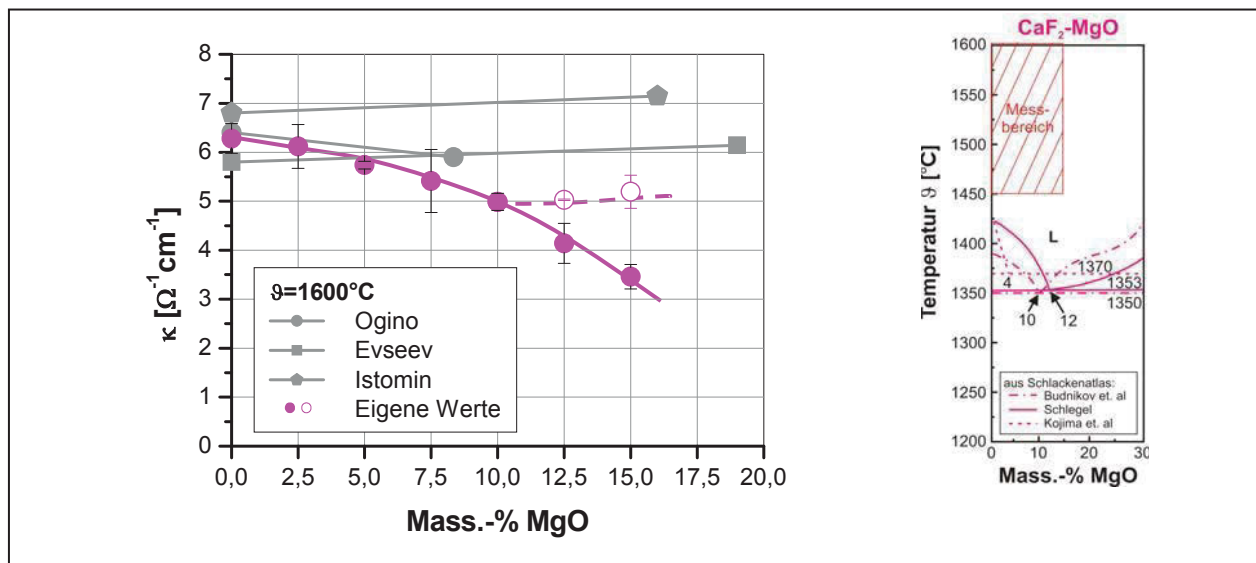
Die Ergebnisse in [79] stammen von einer in **Tab. 6-5** beschriebenen 4-Elektrodenmesszelle und stellen gegenüber den anderen Werten die vertrauenswürdigste Referenz dar. Evseevs Untersuchungen [94] wurden mit der selben Begründung wie im System CaF<sub>2</sub>-CaO berücksichtigt. Da die Beobachtungen von Ogino et al. [79] jedoch im Widerspruch zu denen von Evseev [94] stehen, wurden als zusätzliche Vergleichswerte noch die Ergebnisse von Istomin et al. [177] in die Gegenüberstellung mit aufgenommen.

**Tab. 6-5:** Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an CaF<sub>2</sub>-MgO-Schlacken

	Tiegel (IDxIH mm)	Elektroden	Messung	f [Hz]	E.-Tiefe [mm]	Kalibrierung	$\vartheta$ [°C]
<b>Ogino [79, 159]</b>	Mo (39x50)	4 W-Elek.	I/U	10 <sup>3</sup>	10	0,01m KCl-Lös. 0,1m KCl-Lös. 1,0m KCl-Lös. KCl	1450 - 1750
<b>Istomin [177]</b>	k. A.						1400 - 1600
<b>Evseev [94, 203]</b>	Mo (40xk. A.)	1 Mo (Tiegelzelle)	I/U	0,5 - 5x10 <sup>3</sup>	5 und 10	0,1m KCl	1400 - 1800
<b>eigene Messung</b>	Mo (50x76)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	10 <sup>3</sup>	11,44	0,01m KCl	1500 - 1600

k. A. = keine Angabe

Die erwähnten Literaturstellen enthalten nur Ergebnisse von punktuell vorgenommenen Untersuchungen, weshalb nur eine tendenzielle Aussage über die Wirkung von MgO in CaF<sub>2</sub>-Schlacken möglich ist. Gemäß Ogino et al. [79] senkt MgO die spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>, während nach Evseev [94] und Istomin et al. [177] die spezifische elektrische Leitfähigkeit zumindest bei Gehalten über 15%MgO zunimmt.



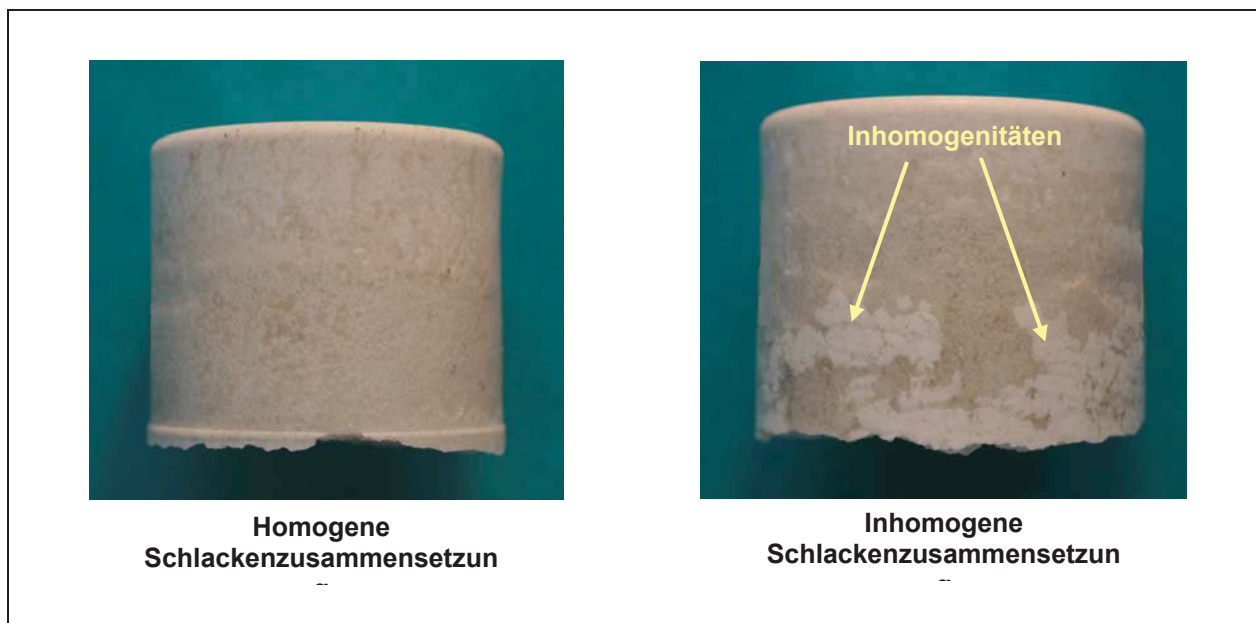
**Abb. 6-6:** Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-MgO-Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur (*Quellen:* Ogino [79], Evseev [94], Istomin [177]; *Phasendiagramm:* Abb. 2-21)

Die Ergebnisse von Ogino et al. [79] sind im Vergleich zu jenen von Evseev [94] und Istomin et al. [177] vertrauenswürdiger und werden daher bevorzugt behandelt. Die in [79] festgestellte Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit lässt sich mit dem Austausch von Ca<sup>2+</sup> ( $r = 0,99\text{\AA}$ ) und 2F<sup>-</sup> ( $r = 1,36\text{\AA}$ ) durch Mg<sup>2+</sup> ( $r = 0,65\text{\AA}$ ) und O<sup>2-</sup> ( $r = 1,40\text{\AA}$ ) und den dadurch erhöhten Anion-Kation-Anziehungskräften erklären. Im Gegensatz zu den CaF<sub>2</sub>-CaO-Schlacken erfolgt bei der Zugabe von MgO nicht nur ein Austausch der Anionen, sondern auch der Kationen, die sich in ihrer Größe klar unterscheiden. Dadurch werden neben dem eingebrachten O<sup>2-</sup>-Ionen auch die kleineren Mg<sup>2+</sup>-Ionen stärker in die Schlackenstruktur eingebunden, wodurch die Viskosität steigt, und damit die Mobilität der Ionen und somit auch die Leitfähigkeit sinken.

Die eigenen Messwerte stehen bis 7,5%MgO qualitativ und quantitativ in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ogino et al. [79]. Eine Fortführung dieser

Gegenüberstellung bis 15%MgO ist aber aufgrund des Mangels an brauchbaren Vergleichsdaten nicht durchführbar.

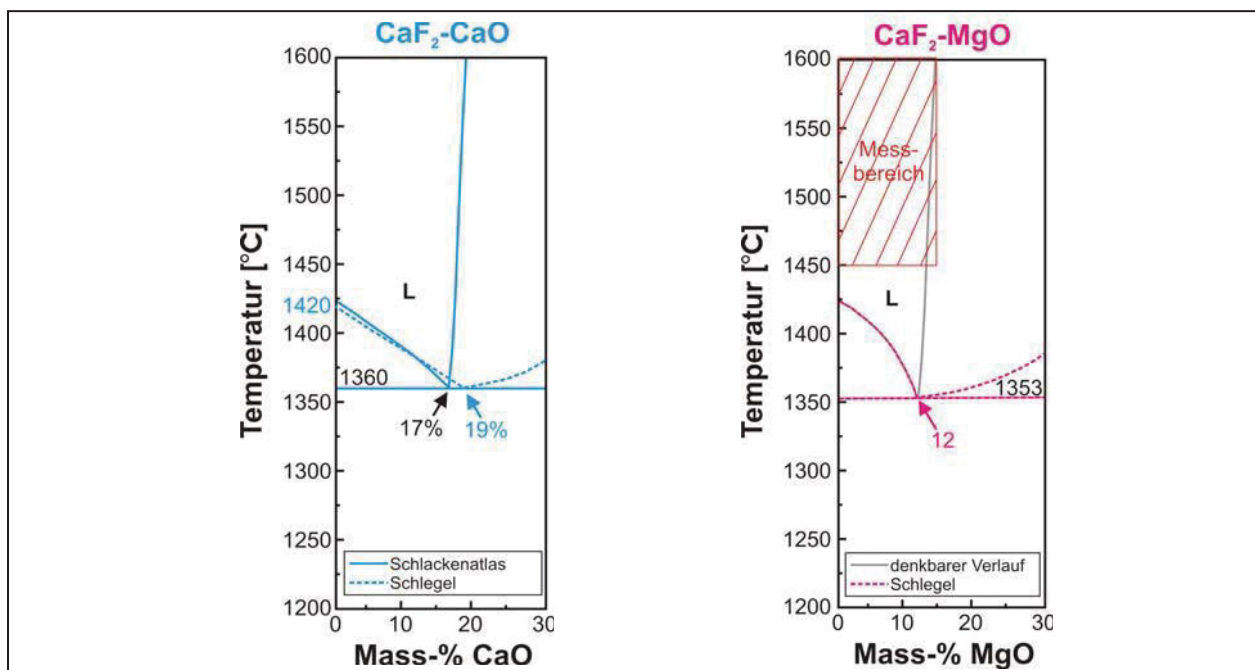
Die unsicheren nicht reproduzierbaren Messergebnisse (obere strichlierte Kurvenast mit Hohlsymbolen) bei MgO-Konzentrationen von 12,5% und 15,0%MgO sind höchst wahrscheinlich auf teilweise nachgewiesene Inhomogenitäten in der Schlackenzusammensetzung zurückzuführen (**Abb. 6-7**). Ungelöstes MgO innerhalb der Schlacke kommt einer  $\text{CaF}_2$ -Anreicherung gleich, weshalb die Leitfähigkeit nicht weiter abfällt.



**Abb. 6-7:** Vergleichende Gegenüberstellung einer homogenen und inhomogenen Schlacke aus  $\text{CaF}_2$  mit 12,5%MgO

Die Ursache für ein unvollständiges Lösen von MgO liegt wahrscheinlich in einer nicht ausreichend homogen durchmischten Schlacke, die dann beim automatisierten und daher stets gleich durchgeführten Aufheizvorgang im Tammannofen nicht die Bedingungen für vollständiges Lösen vorfand. Eine weitere Ursache könnten aber auch Ausscheidungen in der Abkühlphase des Messvorgangs sein. Da die Schlacke bis auf  $1450^\circ\text{C}$  abkühlt und dabei auch die MgO-Löslichkeit sinkt, wäre dies grundsätzlich möglich. In Bezug zu den vorliegenden  $\text{CaF}_2$ -MgO-Phasendiagrammen ist aufgrund der Lage des Messbereiches diese Annahme auf den ersten Blick nicht weiter verfolgenswert. Es sei aber erwähnt, dass beim  $\text{CaF}_2$ -MgO-System im Vergleich zum doch sehr ähnlichen  $\text{CaF}_2$ -CaO-System nach [108] die Liquiduslinie auf der

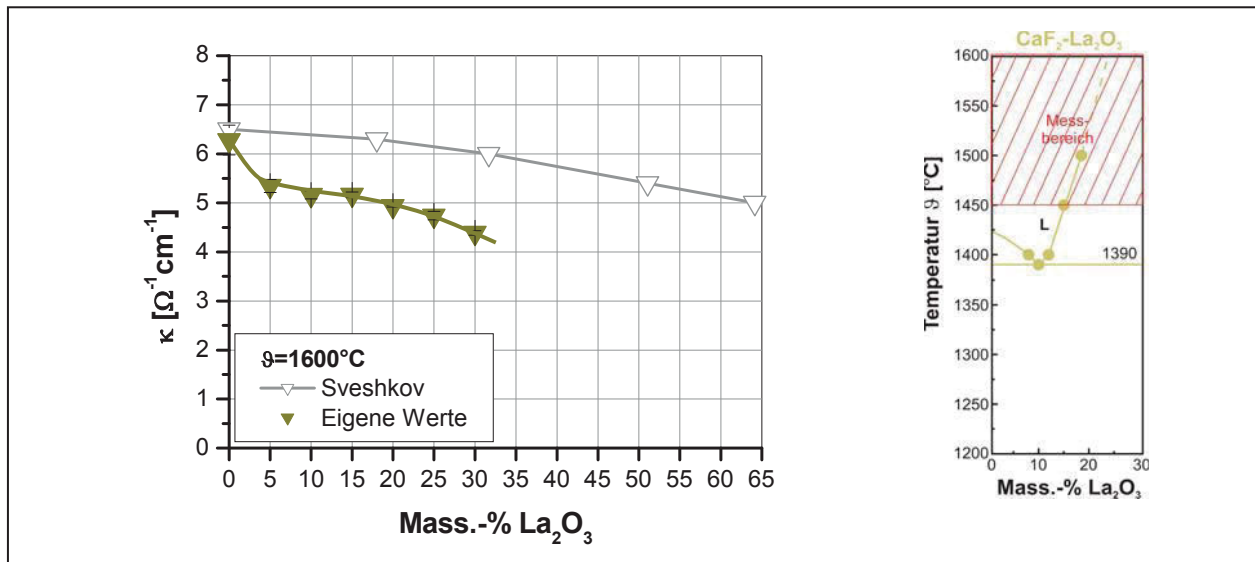
Oxid-reichen Seite einen sonderbaren flachen Anstieg zeigt. Die Gegenüberstellung des in [108] empfohlenen  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -Phasendiagramms mit den Ergebnissen von Schlegel [126], der einer der wenigen Autoren des  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ -Phasendiagramms ist, zeigt gravierenden Differenzen im Anstieg der Liquidustemperatur. In Anbetracht dessen wäre es denkbar, dass beim  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ -System ein wesentlich steilerer Anstieg analog dem  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ -System vorliegen könnte. Wie aus **Abb. 6-8** hervorgeht, könnten in einem solchen Fall die Messungen bei 12,5% und 15%MgO zumindest teilweise im 2-Phasengebiet vorgenommen worden sein, was die inhomogene Schlackenzusammensetzung ebenfalls erklären könnte.



**Abb. 6-8:** Vergleichende Gegenüberstellung der Phasendiagramme  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  und  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$

### $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

Sveshkov et al. [131] untersuchten die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ -Schlacken, und haben dabei mit zunehmenden  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Gehalt eine Abnahme der Leitfähigkeit festgestellt (siehe **Abb. 6-9**). Diese Erkenntnis findet in den Ergebnissen dieser Arbeit zwar Bestätigung, jedoch wurde im Vergleich zu den Werten in [131] eine wesentlich stärkere Abnahme beobachtet.



**Abb. 6-9:** Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ -Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur (Quelle: Sveshkov et al. [131]; Phasendiagramm: abgeleitet aus dem  $\text{CaF}_2\text{-CaO-La}_2\text{O}_3$ -System aus **Abb. 2-23**)

Der Grund für die relativ hohen Differenzen der Ergebnisse liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in den in **Tab. 6-6** aufgezeigten Unterschieden des Versuchsaufbaus.

**Tab. 6-6:** Messtechnische Details zu der als Vergleich herangezogenen Untersuchung an  $\text{CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ -Schlacken

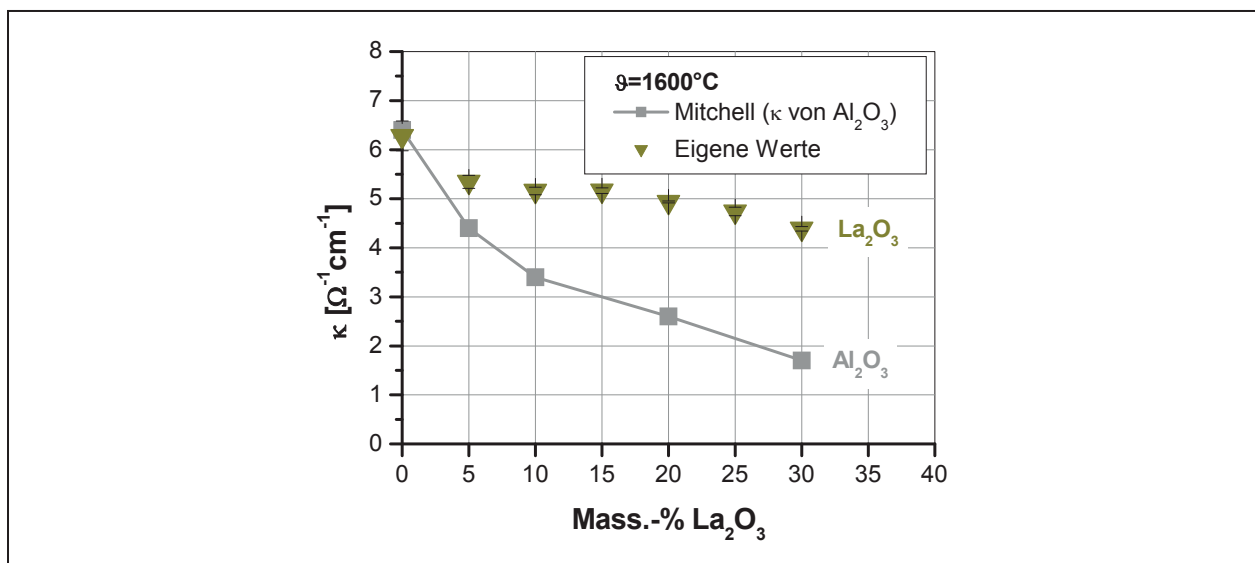
	Tiegel (IDxIH mm)	Elektroden	Messung	f [Hz]	E.-Tiefe [mm]	Kalibrierung	$\vartheta$ [°C]
<b>Sveshkov [131]</b>	BCN (k. A.)	2 Kapillar-Elek. (BCN+Mo)	Brücke	$5 \times 10^3$	k. A.	$\text{CaF}_2$	1300 - 1700
<b>eigene Messung</b>	Mo (50x76)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	$10^3$	11,44	0,01m KCl	1500 - 1600

k. A. = keine Angabe

Sveshkov et al. [131] benutzten eine Messzelle mit 2 Kapillarelektroden aus Borkarbonitrid. Auffallend ist dabei die ungewöhnlich große Zellkennzahl ( $K_z = 82,0 \text{cm}^{-1}$ ), die auf sehr kleine Messsignale seitens der Schlacken hindeutet. Die Messung reagiert daher besonders sensibel auf etwaige Messfehler wie z.B. Polarisierungseffekte. Da die Messfrequenz nur 5kHz betrug, sind für die eben genannten Polarisierungseffekte günstige Bedingungen geschaffen. Beim Kalibrieren kann dadurch leicht eine zu große Zellkennzahl bestimmt werden, welche dann bei der zu untersuchenden Schlacke eine zu hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit liefert.

Weitere Unsicherheiten der Untersuchungen in [131] ergeben sich aus den Verwendungen von  $\text{CaF}_2$  als Eichsubstanz und von BCN als Kapillaren- und Tiegelmateriale.  $\text{CaF}_2$ , das ohnehin bei der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit große Streuungen aufweist (**Abb. 6-1**), bildet in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit  $\text{CaO}$  was die Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  senkt und so bei der Kalibrierung ebenfalls eine zu große Zellkennzahl ergibt. Bei der Verwendung von BCN ist zudem vorauszusetzen, dass es für korrekte reproduzierbare Messungen absolut inert sein müsste und nicht in Lösung gehen sollte, was aber nicht immer der Fall ist [87].

Trotz der genannten Nachteile ist zu bemerken, dass die Werte von reinem  $\text{CaF}_2$  sehr gut mit den Werten von Ogino et al. [79] und Mitchell [87] übereinstimmen, und die Messergebnisse der  $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schlacken gleichmäßiger verlaufen als die eigenen Ergebnisse. Der starke Leitfähigkeitsabfall bei geringen Mengen  $\text{La}_2\text{O}_3$  gefolgt von einer Stagnation und der anschließend mäßigen Leitfähigkeitsabnahme ergeben einen ungleichmäßigen Verlauf der eigenen Leitfähigkeitsergebnisse. Vor allem die anfangs bei 5% $\text{La}_2\text{O}_3$  stark abnehmende spezifische elektrische Leitfähigkeit erscheint erklärungsbedürftig. Hierzu hilft ein Vergleich mit dem in seiner Strukturformel ähnlichem und nach demselben leitfähigkeitssenkenden Mechanismus agierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der anfangs starke Rückgang sowie der darauf folgende flachere Verlauf sind qualitativ mit der von Mitchell [87] bei Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  noch wesentlich stärker festgestellten Leitfähigkeitsabnahme vergleichbar (siehe **Abb. 6-10**).



**Abb. 6-10:** Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  Schlacken mit den Ergebnissen von Mitchell [87] für  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schlacken bei  $1600^\circ\text{C}$

Die Differenz in der Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  ist auf das unterschiedliche Ausmaß der Komplexbildung zurückzuführen. Demnach neigt  $\text{La}_2\text{O}_3$  weniger zur Bildung von Komplexen, weshalb auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit weniger stark abnimmt [208].

Der Mechanismus zur Leitfähigkeitssenkung ist die Einbindung von  $\text{F}^-$ -Ionen in große Anionenkomplexe, wodurch einerseits die Schlacke an mobilen  $\text{F}^-$ -Ionen verarmt und andererseits die ebenfalls am Ladungstransport nennenswert beteiligten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in ihrer Bewegungsfreiheit durch die gebildeten größeren Komplexe eingeschränkt werden. Die  $\text{F}^-$ -Ionen- und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionenkonzentration ist aber nach der Additivzugabe ohnehin schon anteilmäßig reduziert. Als mögliche Anionenkomplexe bei der Zugabe von  $\text{La}_2\text{O}_3$  werden in [118]  $\text{LaF}_4^-$ ,  $\text{LaF}_6^{3-}$  und andere  $(\text{La}_x\text{-O}_y\text{-F}_z)^{n-}$ -Verbindungen erwähnt.

### CaF<sub>2</sub>-BaO

Die messtechnischen Details von Leitfähigkeitsuntersuchungen an  $\text{CaF}_2$ -BaO-Schlacken sind in **Tab. 6-7** in kompakter Form zusammengefasst.

**Tab. 6-7:** Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an  $\text{CaF}_2$ -BaO-Schlacken

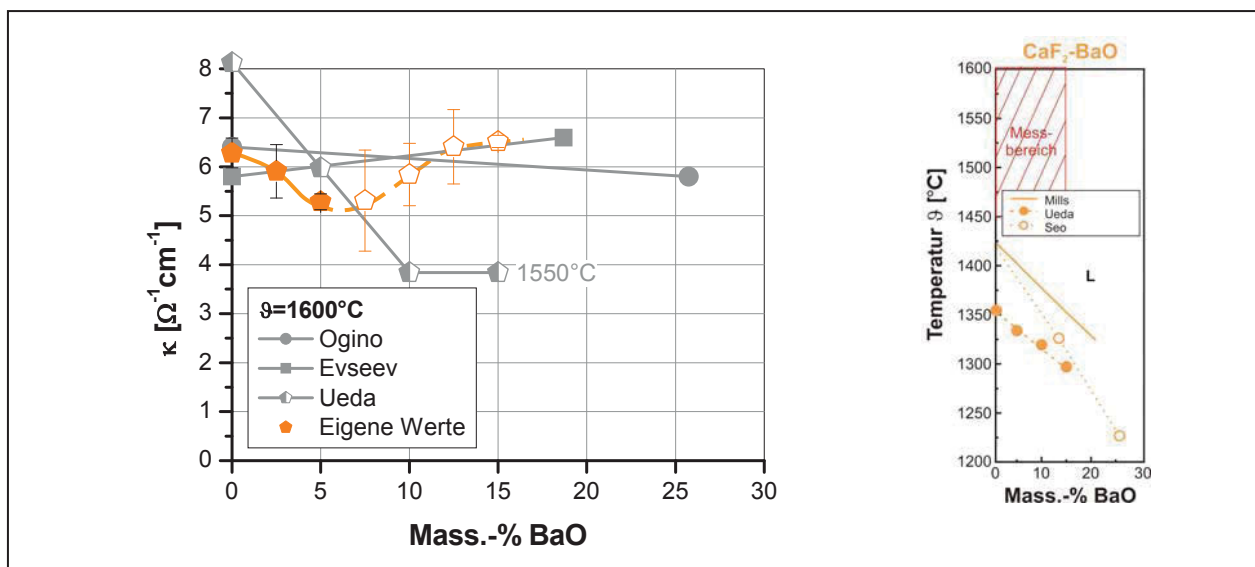
	Tiegel (IDxIH mm)	Elektroden	Messung	f [Hz]	E.-Tiefe [mm]	Kalibrierung	θ [°C]
<b>Ogino</b> [79, 159]	Mo (39x50)	4 W-Elek.	I/U	$10^3$	10	0,01m KCl-Lös. 0,1m KCl-Lös. 1,0m KCl-Lös. KCl	1450 - 1750
<b>Evseev</b> [94, 203]	Mo (40xk. A.)	1 Mo (Tiegelzelle)	I/U	$0,5 - 5 \times 10^3$	5 und 10	0,1m KCl	1400 - 1800
<b>Ueda</b> [1]	k. A.						1400 - 1550
<b>eigene Messung</b>	Mo (50x76)	4 Mo-Elek. (Ringelektrode)	I/U	$10^3$	11,44	0,01m KCl	1500 - 1600

k. A. = keine Angabe

Die teilweise nur punktuell vorgenommenen Untersuchungen sind in **Abb. 6-11** den eigenen Ergebnissen gegenübergestellt. Da das  $\text{CaF}_2$ -BaO-System nur wenig untersucht ist, wurden aus Gründen der Vollständigkeit auch die bei  $1550^\circ\text{C}$  von Ueda [1] gemachten Beobachtungen berücksichtigt. Allerdings kommt den Absolutwerten dieser Messungen nur eine untergeordnete Bedeutung zu, da die bei  $1550^\circ\text{C}$  bestimmte sehr hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  die Qualität



der gesamten Messwerte fragwürdig erscheinen lässt. Abgesehen von den quantitativen Ergebnissen, hat qualitativ betrachtet, Ueda [1] bei der Wirkung von BaO einen nennenswerten Rückgang der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  festgestellt. Von Ogino et al. [79] wurde ebenfalls eine Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, jedoch nur in geringem Ausmaß und für sehr hohe BaO-Gehalte, beobachtet. In Kontrast zur leitfähigkeitsenkenden Wirkung führt gemäß den Untersuchungen von Evseev [94] die Zugabe von BaO zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ , wobei auch hier analog dem in [94] untersuchten  $\text{CaF}_2$ -CaO- und  $\text{CaF}_2$ -MgO-System nur ein Wert bei relativ hoher Konzentration vorliegt.



**Abb. 6-11:** Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -BaO-Schlacken mit den Ergebnissen aus der Literatur (Quellen: Ogino [79], Evseev [94], Ueda [1]; Liquiduslinien: Abb. 2-24)

Die leitfähigkeitsreduzierende Wirkung von BaO wird durch den Ersatz von  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 99\text{\AA}$ ) und  $2\text{F}^-$  ( $r = 1,36\text{\AA}$ ) durch  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 1,35\text{\AA}$ ) und  $\text{O}^{2-}$  ( $r = 1,40\text{\AA}$ ) erklärt. Aufgrund der dadurch verstärkten Anion-Kation-Anziehungskräfte infolge der Substitution von  $2\text{F}^-$  durch  $\text{O}^{2-}$  wird die Leitfähigkeit gesenkt und durch die Substitution von  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{Ba}^{2+}$  geringfügig erhöht. Im Gesamten resultiert daraus eine leichte Abnahme der Leitfähigkeit.

Die eigenen Messwerte können mit diesem Mechanismus nicht vollständig in Einklang gebracht werden und finden auch in den praktischen Ergebnissen der anderen Autoren keine einheitliche Bestätigung. Der starke Leitfähigkeitsrückgang im linken, gut abgesicherten Kurvenast steht zumindest qualitativ nicht im Widerspruch zu Uedas [1]

Messwerten, die innerhalb dieses Konzentrationsbereiches ebenfalls einen starken Leitfähigkeitsabfall aufweisen.

Die Leitfähigkeitswerte im rechten, unzureichend abgesicherten Kurvenast, stimmen in ihrer Größenordnung bei 12,5% und 15%BaO mit den Ergebnissen von Evseev [94] überein. Die Betrachtung, der bislang gebrachten Vorschläge für die Liquiduslinie der CaF<sub>2</sub>-reichen Seite im CaF<sub>2</sub>-BaO-System weist auf eine starke Überhitzung und eine dadurch möglicherweise verbesserte Beweglichkeit der Ladungsträger hin. Ein derart massiver Leitfähigkeitsanstieg erscheint aber mit dieser Argumentation nicht plausibel, da dieser Sachverhalt auch bei den CaF<sub>2</sub>-CaO- und CaF<sub>2</sub>-MgO-Schlacken zu beobachten sein hätte müssen. Und auch das Argument einer inhomogenen Schlackenzusammensetzungen oder die nur 95%ige Reinheit des BaO (die restlichen 5% waren BaO<sub>2</sub>) kann derartige Zunahmen nicht erklären, zumal bei über 700°C der Sauerstoff in Bariumperoxid (BaO<sub>2</sub>) entbunden wird und BaO zurück bleibt [209].

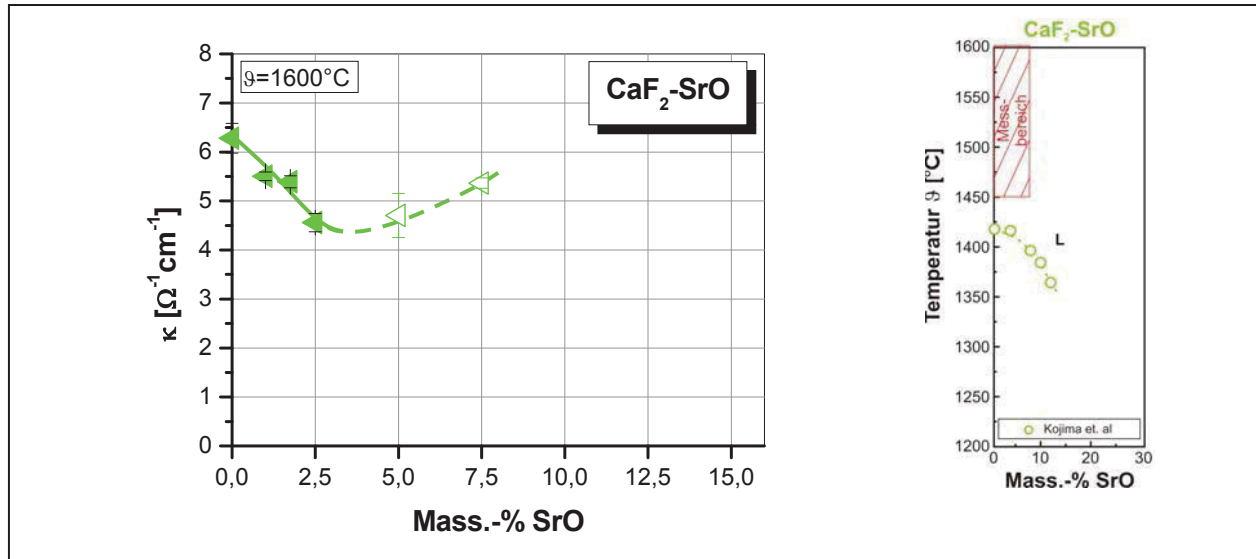
Eine auf physikalischen Ansätzen basierende Erklärung über die Wirkung von BaO kann daher mit den verfügbaren Untersuchungsergebnissen noch nicht gegeben werden.

### CaF<sub>2</sub>-SrO

Zum System CaF<sub>2</sub>-SrO wurden in der Literatur keinerlei Aufzeichnungen über die Durchführung von Leitfähigkeitsuntersuchungen gefunden. Eine vergleichende Gegenüberstellung mit bekannten Literaturdaten ist daher nicht möglich.

Der Vergleich mit dem in dieser Arbeit untersuchten System CaF<sub>2</sub>-BaO zeigt jedoch gewisse Parallelen. So führt die Zugabe geringerer Mengen an SrO zu einer starken Abnahme der Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>. Höhere SrO-Konzentrationen heben die spezifische elektrische Leitfähigkeit tendenziell wieder an (siehe **Abb. 6-12**). Das Ausmaß der Absenkung ist mit dem von Ogino et al. [79] verwendeten Mechanismus der Substitution von Ca<sup>2+</sup> (r = 99Å) und 2F<sup>-</sup> (r = 1,36Å) durch Sr<sup>2+</sup> (r = 1,13Å) und O<sup>2-</sup> (r = 1,40Å) und der daraus resultierenden Bindungskräften innerhalb der Schlackenstruktur jedoch nicht alleine erklärbar. Es muss daher wie schon beim BaO noch weitere leitfähigkeitssenkende Mechanismen geben, zumal die stark leitfähigkeitsreduzierende Wirkung von SrO auch an anderer Stelle durch die deutlich geringere spezifische Leitfähigkeit der 15C5M15S-Schlacke ( $\kappa_{1600^\circ\text{C}} = 3,39\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gegenüber der 15C5M-Schlacke ( $\kappa_{1600^\circ\text{C}} = 4,29\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bestätigt wird.

Analog zum  $\text{CaF}_2$ -BaO-System kann auch hier mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen keine auf physikalischen Ansätzen beruhende Erklärung für die beobachtete Wirkung von SrO gegeben werden.

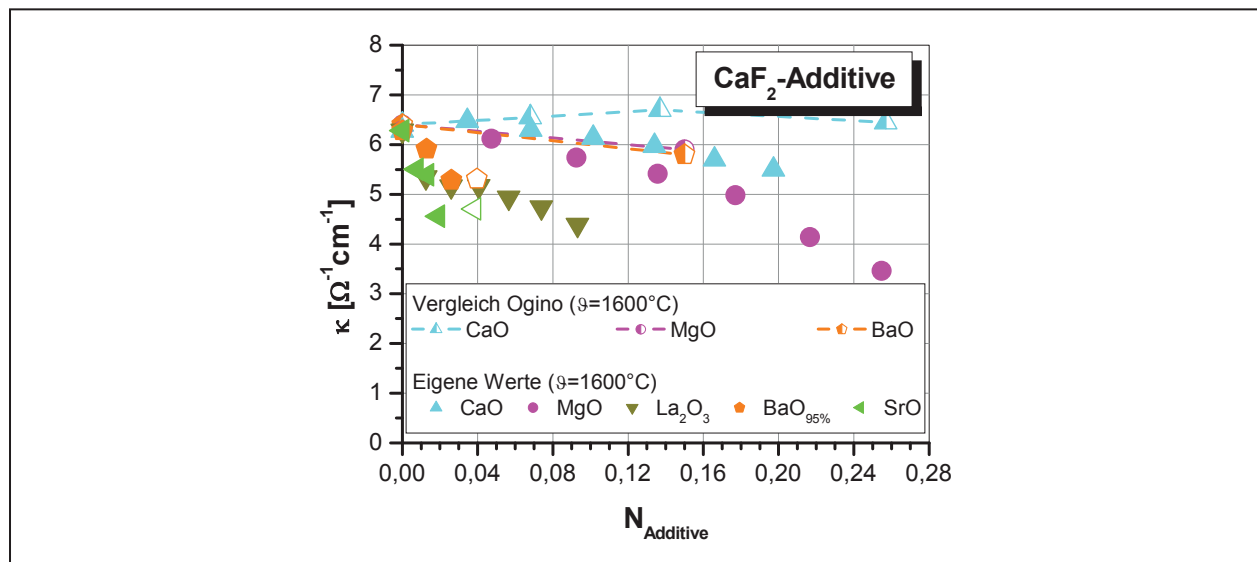


**Abb. 6-12:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -SrO-Schlacken (*Liquiduslinie:* Kojima [210])

### Wirkung der Additive in $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken im Vergleich

Für die Senkung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich für die vereinzelt Zugaben bis zu max. 15Mass.-% folgende Reihung:  $\text{SrO} > \text{La}_2\text{O}_3 \geq \text{BaO} > \text{MgO} > \text{CaO}$ .

Diese Reihung entspricht aber nicht der tatsächlichen physikalischen Wirksamkeit, da innerhalb des in der Messzelle untersuchten Schlackevolumens die molare Konzentration der verglichenen Additive variiert, was sich wiederum auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit überträgt (**Glg. 2-34**). Für einen physikalisch korrekten Vergleich wäre die unter Einbeziehung des molaren Volumens  $V_M$  ermittelbare molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  (**Glg. 2-35**) in Abhängigkeit der molaren Konzentration heranzuziehen. Im Hinblick auf die Konzeption neuer ESU-Schlacken mit geregelten Additivgehalten ist es jedoch praktikabler anstatt der molaren Leitfähigkeit mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zu arbeiten, wie es in **Abb. 6-13** praktiziert wurde.



**Abb. 6-13:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -MeO-Schlacken (Me: Ca, Mg, Ba, Sr) in Abhängigkeit der molaren Additivkonzentration im Vergleich zu den Ergebnissen von Ogino et al. [79] bei  $1600^\circ\text{C}$

Ein Vergleich der ermittelten Reihung mit Ergebnissen von Untersuchungen unter Anwendung der höherwertigen 4-Elektroden-Messmethode ist aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit vertrauenswürdiger Messungen nur mit den Messwerten von Ogino et al. [79] möglich. Aus den in [79] untersuchten Schlackensystemen leitet sich ebenfalls die Reihung  $\text{BaO} > \text{MgO} > \text{CaO}$  ab. Dies stimmt zwar grundsätzlich mit der Erkenntnis in dieser Arbeit überein, basiert aber gegenüber den eigenen Messungen auf den Ergebnissen in anderen (höheren) Konzentrationsbereichen (siehe **Abb. 6-13**). Dies trifft im Speziellen auf das BaO-Additiv zu, dessen leitfähigkeitssenkende Wirkung in [79] bei 15 Mol-% (25,74 Mass.-% BaO) nur knapp stärker als jene des MgO ermittelt wurde. Im Vergleich zu den eutektischen Zusammensetzungen im System  $\text{CaF}_2$ -CaO ( $\sim 17\% \text{CaO}$ ) und  $\text{CaF}_2$ -MgO ( $\sim 12\% \text{MgO}$ ) wäre es möglich, dass die bei ca. 26% BaO von Ogino vorgenommene Messung im 2-Phasengebiet stattfand, was dieses Ergebnis fragwürdig erscheinen lässt. Da aber vom Binärsystem  $\text{CaF}_2$ -BaO kein vollständiges Phasendiagramm vorliegt, ist dies nicht eindeutig nachzuweisen.

Die festgestellte Wirkung der 2-wertigen Metalloxide kann mit dem Erklärungsmodell von Ogino et al. [79] beschrieben werden - nachdem die Substitution von  $2\text{F}^-$ -Ionen mit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen und den daraus resultierenden Anion-Kation-Anziehungskräfte für die Leitfähigkeitssenkung verantwortlich gemacht wird. Der starke Rückgang der Leitfähigkeit bei Zusätzen bis 5% BaO oder 5% SrO kann mit diesem

Erklärungsansatz jedoch nicht vollständig geklärt werden, hier müssen noch andere bislang in der Literatur nicht beschriebene Mechanismen wirken.

Die Wirkung von  $\text{La}_2\text{O}_3$  ist in Anlehnung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem von Mitchell in [87] gebrachten Erklärungsmodell ganz gut zu begründen. Demnach werden die am Ladungstransport maßgebende beteiligten  $\text{F}^-$ -Ionen an Komplexe gebunden, wodurch sie ihre Mobilität verlieren.

Für die Umschmelzpraxis bedeutet diese Reihung, dass mit einer gezielten jedoch mengenmäßig noch zu optimierenden Zugabe von  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  oder  $\text{SrO}$  die Leitfähigkeit von alternativen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien ESU-Schlacken gesenkt werden kann. Teilweise wird dies in der Industrie bereits praktiziert, wie aus Beiträgen über die Nutzung von  $\text{BaO}$  - als zusätzliches Additiv von ESU-Schlacken - in [1] und [2] hervorgeht. Auch bei  $\text{La}_2\text{O}_3$  wurden diesbezüglich Umschmelzversuche erfolgreich durchgeführt [118, 132]. Hinsichtlich der Verwendung von  $\text{SrO}$  in ESU-Schlacken wurde bislang noch nichts veröffentlicht.

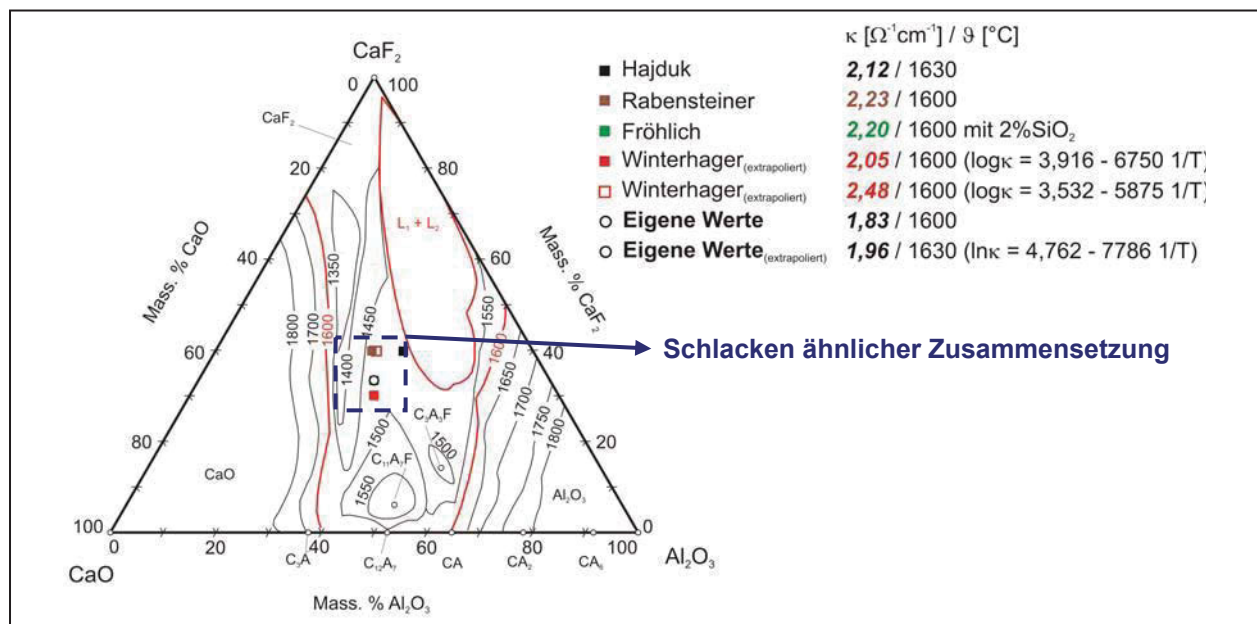
Die angeführten Literaturstellen weisen darauf hin, dass das Leitfähigkeitssenkungspotential von  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{BaO}$  industriell bereits genutzt wird. Im Vergleich zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist deren Wirkung zwar gering, gewinnt aber an Bedeutung, wenn das Umschmelzen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien Schlacken vorgenommen wird. Praktiziert wird diese Vorgehensweise z.B. bei der Erzeugung von hochreinem ESU-Material [1].

### MgO in ternären und Multikomponenten Schlacken

In  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - und  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -Schlacken senkt die Zugabe von  $\text{MgO}$  gemäß den vorgenommenen Untersuchungen die spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Im Fall der  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -Schlacken wurde  $\text{CaF}_2$  durch  $\text{MgO}$  ersetzt, wodurch dieselben leitfähigkeitssenkenden Effekte wie im  $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ -Binärsystem zum Tragen kommen. Ein weiteres Argument zur Erklärung der erzielten Leitfähigkeitsabnahme ist die mit steigendem  $\text{MgO}$ -Gehalt zunehmende Viskosität [108], wodurch die Mobilität der Ionen und somit die Leitfähigkeit sinkt. Wie die Untersuchungen dieses Systems zeigten, wirkt  $\text{MgO}$  gegenüber  $\text{CaO}$  stärker, was auf den kleineren Radius des  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions ( $r = 0,65\text{\AA}$ ) und die dadurch höheren Bindungskräfte zurückzuführen ist. Die eigenen Messergebnisse sind mit den zuvor gebrachten Argumenten zwar gut und plausibel zu begründen, eine endgültige Bestätigung mit Experimentaldaten anderer Autoren bleibt jedoch offen, da die Literatur keinerlei Aufzeichnungen über Leitfähigkeitsuntersuchungen  $\text{CaF}_2$ -reicher  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -Schlacken enthält.

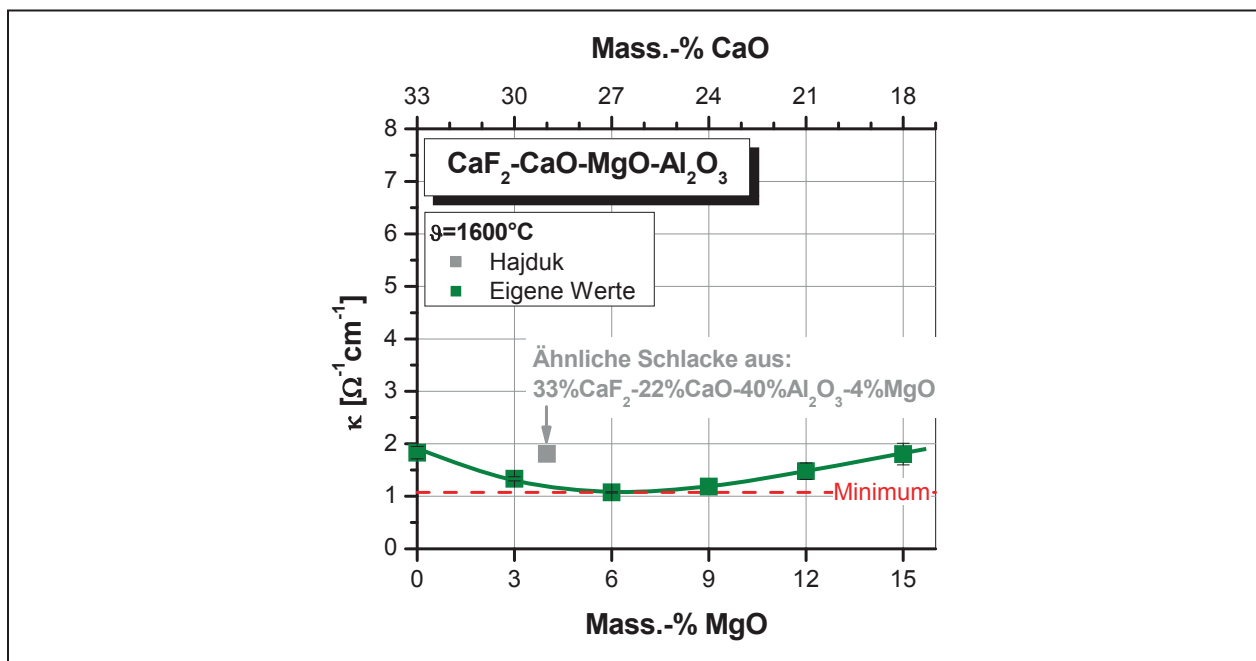
Schlacken des Systems  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  wurden mehrfach auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Da bei den eigenen Untersuchungen an  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacken die 33C33A-Schlacke die Basis darstellte, sind für diese Zusammensetzung die eigenen Messwerte den Ergebnissen anderer Autoren gegenübergestellt (siehe **Abb. 6-14**). Allerdings hatte keiner der Autoren eine exakt übereinstimmende Schlackenzusammensetzung untersucht. Des Weiteren entspricht keine der verwendeten Apparaturen der zu bevorzugenden 4-Elektroden-Messzellen. Davon abgesehen und in Anbetracht der bei 40% $\text{CaF}_2$ -30% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Winterhager [42] und Rabensteiner [211] in **Abb. 6-14**) 34% $\text{CaF}_2$ -33% $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erwartenden höheren spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, zeigt sich eine größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.



**Abb. 6-14:** Literaturvergleich von Ergebnissen zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacken (Quellen: Winterhager [42], Hajduk [65], Fröhlich [212], Rabensteiner [211])

Aufgrund des systematischen Ersatzes von  $\text{CaO}$  durch  $\text{MgO}$  im  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -System findet ein Austausch der größeren  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ( $r = 99\text{\AA}$ ) durch die kleineren  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen ( $r = 0,65\text{\AA}$ ) statt. Da der Austausch in stets gleichen Massen erfolgte, 1 mol  $\text{MgO}$  (40,30g) aber weniger wiegt als 1 mol  $\text{CaO}$  (56,08g), wurden überproportional mehr  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen eingebracht. Gegenüber den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ist die Mobilität der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen wegen der gesteigerten Anion-Kation-Anziehungskräfte gehemmt, was für

eine Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit spricht. Parallel dazu erhöht sich aber mit dem Ersatz des schwereren CaO durch das leichtere MgO auch die Konzentration an freien  $O^{2-}$ -Ionen. Diese setzen gemäß **Glg. 2-8** und **Glg. 2-9**  $F^-$ -Ionen aus den  $AlO_2F_2^{3-}$ - und  $AlOF_2^-$ -Komplexen frei, welche den Ladungstransport infolge geringerer Anion-Kation-Anziehungskräfte fördern und daher die Leitfähigkeit erhöhen. Aus den beiden überlagerten und gegenläufig wirkenden Mechanismen ergibt sich ein Extremwert, bei dem die spezifische elektrische Leitfähigkeit, wie in **Abb. 6-15** erkenntlich gemacht, ein Minimum aufweist. Die als Vergleich herangezogene Einzelmessung aus [157] passt grundsätzlich in das Bild der selbst ermittelten Leitfähigkeiten, liegt aber trotz des höheren  $Al_2O_3$ -Gehaltes überraschend höher.



**Abb. 6-15:** Literaturvergleich von Ergebnissen zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $CaF_2$ -CaO- $Al_2O_3$ -MgO-Schlacken (Quelle: Hajduk [157])

Der Kurvenverlauf in **Abb. 6-15** bedeutet für das ESU, dass in  $CaF_2$ -CaO- $Al_2O_3$ -MgO-Schlacken der Ersatz von 6%CaO durch 6%MgO wesentlich zu einer Energieverbrauchseinsparung beitragen kann. Da aber in Standardschlacken wie der 30C3M33A (WACKER ESR 2015 [124]) bereits 3%CaO durch MgO ersetzt wurden, wird ohnehin der überwiegende Teil dieses Energieeinsparungspotenzials bereits genutzt. Eine zusätzliche Substitution verspricht daher keine weitere nennenswerte Auswirkung auf den Energieverbrauch.



### Abschätzung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit der Formel von Ogino

Die Abschätzung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit der Formel von Ogino beruht auf einem empirischen Ansatz, der physikalisch nicht zu erklären ist. Die Anwendbarkeit ist daher nur für gewisse Konzentrationsbereiche gegeben, wo die Einbindung der Komponenten anhand praktischer gut abgesichert Messergebnisse erfolgte. Für die im Rahmen dieser Arbeit erstmals integrierten Komponenten ist eine Differenzierung zwischen Schlacken aus  $\text{CaF}_2$  mit nur netzwerkswandelnden Oxiden ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ) und Schlacken aus  $\text{CaF}_2$  mit netzwerkswandelnden und netzwerksbildenden Oxiden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu empfehlen, was am Beispiel der Integration von  $\text{MgO}$  sehr gut sichtbar ist. Während mit 0,9 der Gewichtungsfaktor für  $\text{MgO}$  in Schlacken aus  $\text{CaF}_2$  und ausschließlich netzwerkswandelnden Oxiden bis zu 15% $\text{MgO}$  ( $N_{\text{MgO}} = 0,25$ ) anwendbar ist, reicht die Anwendbarkeit für Schlacken aus  $\text{CaF}_2$  mit Netzwerkswandlern und Netzwerksbildner nur bis 6% $\text{MgO}$  ( $N_{\text{MgO}} = 0,11$ ). Das Begrenzung der Gewichtungsfaktoren auf die in **Tab. 6-8** angeführten Gültigkeitsbereiche bezieht sich auf die Auswertungen in **Kapitel 5.1.3**.

**Tab. 6-8:** Gewichtungsfaktoren und Gültigkeitsbereiche der neu eingebundenen Schlackenkomponenten  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$

	<b>MgO</b>	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>BaO</b>	<b>SrO</b>
<b>Gewichtungsfaktoren</b>	0,9	2	2,5	7
<b>N<sub>x</sub> (nur Netzwerkswandler)*</b>	0 ~ 0,25	-	0 ~ 0,03	0 ~ 0,03
<b>N<sub>x</sub> (auch Netzwerksbildner)*</b>	0 ~ 0,11	0 ~ 0,09	-	nicht untersucht

\* Die  $N_x$ -Werte repräsentieren die Molenbrüche und sind daher dimensionslos

Ein zusätzlicher Hinweis für eine Differenzierung der Schlacken ist der Gewichtungsfaktor für  $\text{CaO}$ . Während in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Schlacken der Gewichtungsfaktor 0,2 eine sehr gute Übereinstimmung liefert, ergeben sich mit dem Faktor 0,4 bei den  $\text{CaF}_2$ -Schlacken und ausschließlich netzwerkswandelnden Oxiden geringere Fehlergrenzen.

Die Gewichtungsfaktoren für  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$  beziehen sich auf die besser abgesicherten Messwerte der binären Schlacken, die im Fall von  $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$  bis 5% bzw. 2,5% reichen. Im Vergleich zu der in [139] als Bezugsgröße mit 1 bewerteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponente ergeben sich daraus mit 2 für  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 2,5 für  $\text{BaO}$  und 7 für  $\text{SrO}$  sehr hohe Zahlenwerte für die Gewichtungsfaktoren. Diese sind vorerst nur als erste

Richtwerte zu betrachten und gelten nur innerhalb des Konzentrationsbereiches sicherer Messungen.

### **6.3 Einfluss der Temperatur auf die in dieser Arbeit ermittelte spezifische elektrische Leitfähigkeit**

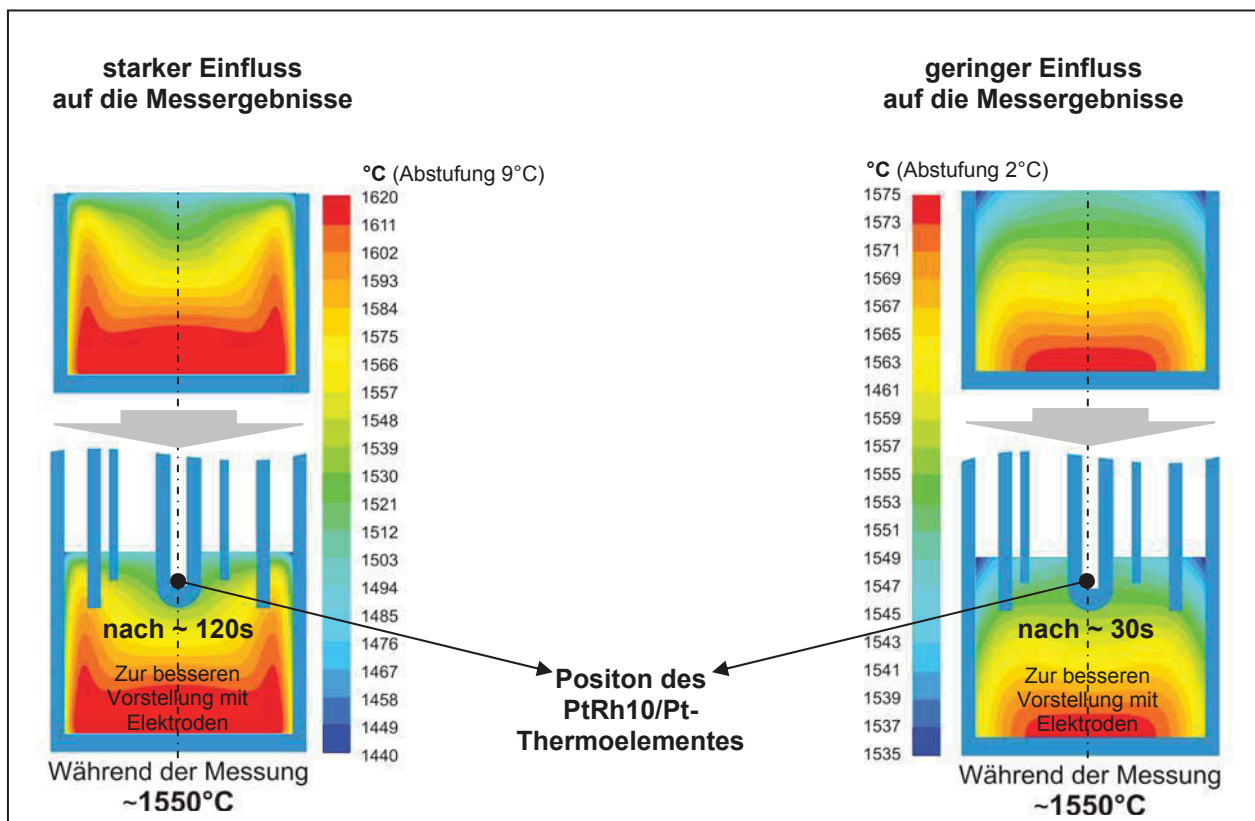
Die Diskussion der Leitfähigkeitsergebnisse von reinem  $\text{CaF}_2$  hat ergeben, dass in der gegenständlichen Arbeit infolge des nicht berücksichtigten Temperaturgradienten der Schlacke die Aktivierungsenergie zu hoch bestimmt wurde. Ein Vergleich mit Absolutwerten aus der Literatur war daher als nicht sinnvoll zu erachten. Da es sich aber um einen systematischen Fehler handelt, bleiben physikalische Beziehungen davon unbeeinflusst. Die Vergleichbarkeit der eigenen Messwerte untereinander ist daher trotzdem aussagekräftig, vorausgesetzt alle Schlacken haben die selbe Wärmeleitfähigkeit und ergeben die gleiche Temperaturverteilung.

Bei den Versuchen konnte jedoch beobachtet werden, dass die Schlacken unterschiedlich lang für das Abkühlen von  $1620 - 1450^\circ\text{C}$  benötigten. Dieser Umstand weist auf Differenzen der Wärmeleitfähigkeit hin. Eine lange Abkühlzeit entspricht einer geringen Wärmeleitfähigkeit (gute Isolationswirkung) sowie hohen Temperaturgradienten und umgekehrt. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes sind in **Abb. 6-16** zwei hypothetische Extremfälle schematisch dargestellt. Einer repräsentiert eine Schlacke mit sehr niedriger Wärmeleitfähigkeit (Abstufung der Temperaturskala:  $9^\circ\text{C}$ ), der andere repräsentiert eine Schlacke mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit (Abstufung der Temperaturskala:  $2^\circ\text{C}$ ).

Aus dem linken Teilbild der Gegenüberstellung geht hervor, dass aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Schlacke ein hoher Temperaturgradient vorliegen kann. In einem solchen Fall herrscht an den Spannungselektroden eine deutlich niedrigere Temperatur als mit dem PtRh10/Pt-Thermoelement im Zentrum der zu untersuchenden Schlacke gemessen wird. Den Strom-/Spannungsmesswerten wird daher eine viel zu hohe Temperatur zugewiesen.

Bei Schlacken mit höherer Wärmeleitfähigkeit tritt dieser aufgrund der Arbeitsweise unvermeidbare Effekt zwar ebenfalls auf, jedoch in weit geringerem Ausmaß. Die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wird nur geringfügig beeinflusst.

Der ermittelte Zusammenhang zwischen spezifischer elektrischer Leitfähigkeit und der Schlackentemperatur bildet daher nicht nur den Einfluss der Schlackenzusammensetzung, sondern auch den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit ab. Damit sind Vergleiche der eigenen Messwerte bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit unsicher, weshalb diese Zusammenhänge auch nicht weiter diskutiert werden.



**Abb. 6-16:** Vergleichende Gegenüberstellung der Temperaturverteilung einer Schlacke mit geringer Wärmeleitfähigkeit und einer Schlacke mit hoher Wärmeleitfähigkeit

#### 6.4 Optionen zur Verbesserung der Leitfähigkeitsbestimmung an Schlacken

Die Diskussion der Leitfähigkeitsergebnisse zeigte zwei Mängel der praktizierten Arbeitsweise auf.

Ein Manko liegt in der Vorbereitung der Schlackenproben. Bei hohen Additivkonzentrationen und ungleichmäßiger Durchmischung wurden teilweise Inhomogenitäten in der Schlackenzusammensetzung festgestellt. Diese können durch Vorschmelzen der zubereiteten Schlackenkomposition umgangen werden. Das

erhaltene Schlackenpulver sollte anschließen erneut aufgemahlen und analysiert werden. Weiters sollte nur getrocknetes  $\text{CaF}_2$  zur Anwendung kommen, damit gemäß **Glg. 2-4** kein zusätzliches  $\text{CaO}$  eingebracht wird. Durch Trocknen des  $\text{CaF}_2$  mit HF-Gas kann der unerwünschte  $\text{CaO}$ -Anteil minimiert werden, da das Gleichgewicht auf die  $\text{CaF}_2$ -Seite verschoben wird [208]. Diese Maßnahmen tragen zur Sicherstellung einer homogenen Schlackenmischung bekannter Zusammensetzung bei.

Das zweite Manko liegt im Messen während dem Abkühlen der zu untersuchenden Schlacke. Das Abkühlen führt zwangsläufig zu einem inhomogenen Temperaturfeld, wodurch je nach Lage des Thermoelementes verfälschte Temperaturen den Strom-/Spannungsmesswerten zugeordnet werden. In dieser Hinsicht empfiehlt es sich die Messungen bei konstanter Schlackentemperatur durchzuführen. Anfänglich wurde dies auch praktiziert, allerdings waren den Schlackenmesssignalen seitens der Ofensteuerung nicht kalkulierbare Einstreuung überlagert die die ermittelte spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  verfälschten. Die Störungen konnten zwar durch einen im Auswerteprogramm programmierten Filter beseitigt werden, jedoch ergaben sich infolge der Dämpfung zu geringe Werte für  $\kappa$ . Aus diesem Grund wurde diese Methodik nicht weiter verfolgt und der Variante mit Abschalten des Heizaggregates der Vorzug gegeben.

### ***6.5 Diskussion zur Übertragbarkeit der Laborversuche auf die Betriebsverhältnisse beim Elektroschlacke Umschmelzen***

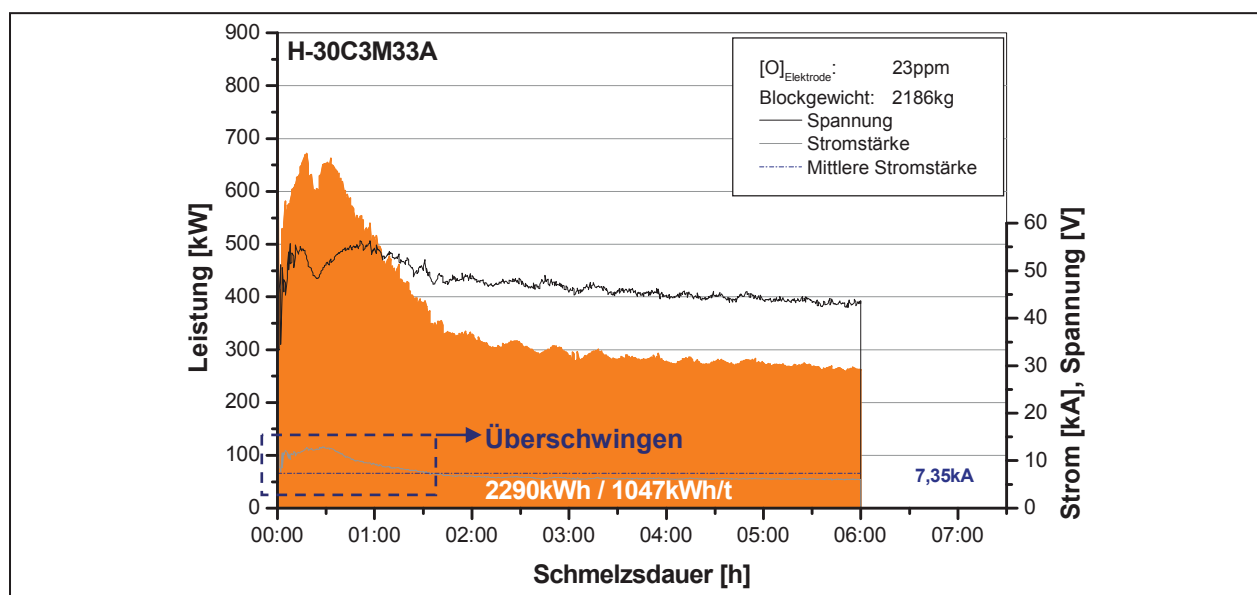
Aus den Ergebnissen in **Kapitel 5, Abb. 5-18** geht hervor, dass sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Schlacke bei stets gleicher Schlackenmenge und gleichem Füllgrad im Wesentlichen im spezifischen Energieverbrauch widerspiegelt. Eine hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit der Schlacke ist daher ein Indikator für einen beim Umschmelzen hohen Energieverbrauch und umgekehrt. Diese Beziehung ist jedoch nur mit Bedacht vorzunehmen, was im Folgenden begründet wird.

Seitens der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit existieren zwischen den in Korrelation gebrachten Labor- und Betriebsbedingungen grundlegende Differenzen. Unterschiede ergeben sich bei der Betriebsfrequenz mit 1000Hz an der Laboranlage und 50Hz an der Betriebsanlage. Die Leitfähigkeit der Schlacke ist zwar in beiden Fällen die selbe, jedoch ist die Signifikanz des Frequenzeinflusses unterschiedlich. Ein

weiterer Aspekt der angedeuteten Differenzen ist, dass im Labor das Messmedium die reine Schlacke darstellt, während im Betrieb die Schlacke permanent mit Metalltropfen durchsetzt ist, wodurch die Leitfähigkeit dieser Metall/Schlacke-Emulsion aufgrund des Metallanteils erheblich steigt [64]. Weitere Unterschiede existieren in der Temperaturverteilung der Schlacke sowie der Reinheit ihrer Einzelkomponenten.

Trotz der genannten Differenzen sind die Labormessungen eine wertvolle Entscheidungshilfe bei der Konzeption neuer ESU-Schlacken. Zu argumentieren ist dies, dass für die Entwicklung neuer Schlackenkonzepte ohnehin die absolute spezifische elektrische Leitfähigkeit nicht so sehr von Interesse ist, wie ihr relatives Leitfähigkeitsverhalten im Vergleich zu anderen Schlacken.

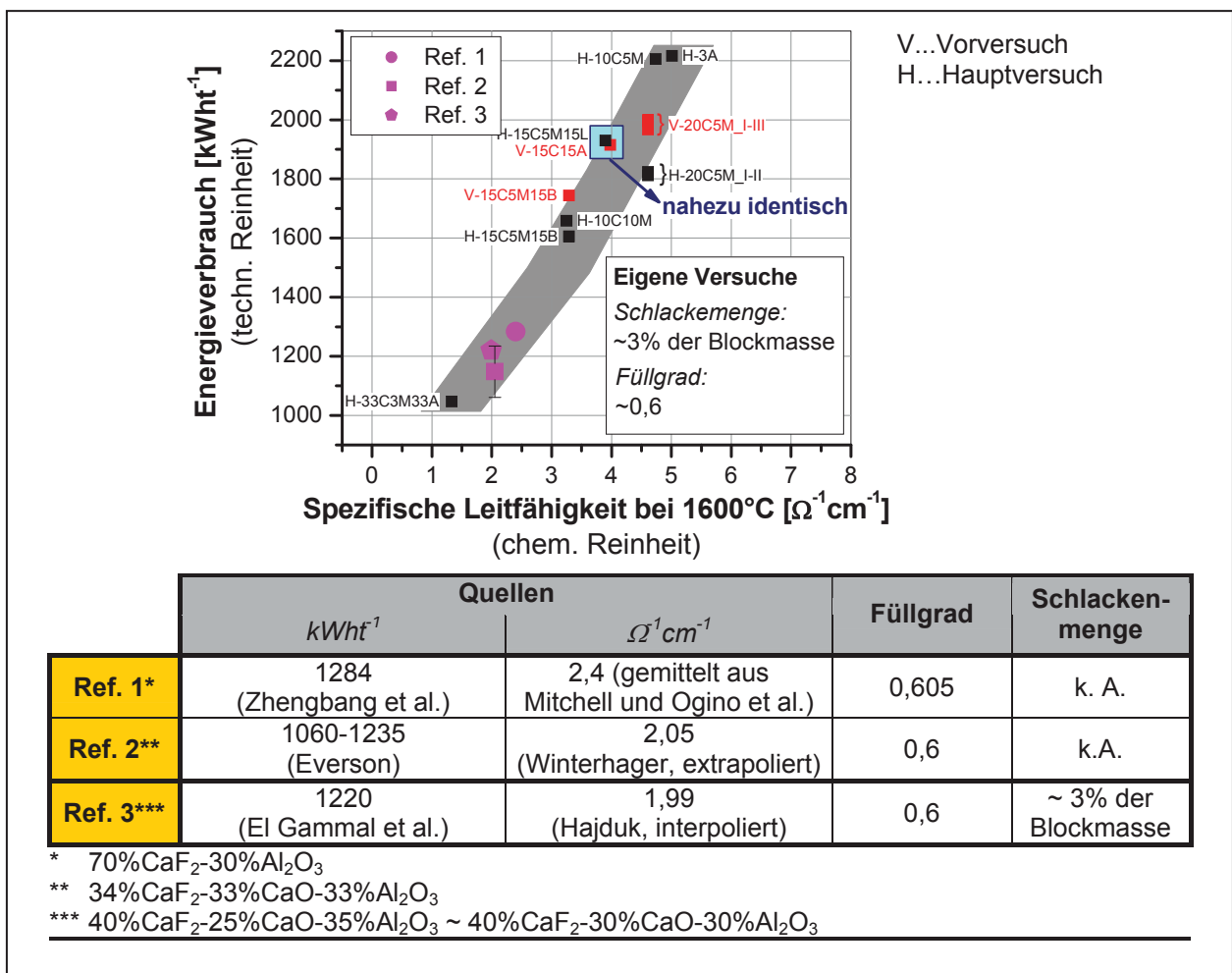
Seitens des im Betrieb ermittelten Energieverbrauchs ist zu bedenken, dass dieser nicht nur von der Leitfähigkeit der Schlacke, sondern auch von Einflussfaktoren wie der Wärmeleitfähigkeit und den durch die Dicke der Mantelschlacke bestimmten Wärmeübergangskoeffizienten beeinflusst wird. Außerdem entspricht der ermittelte spezifische elektrische Energieverbrauch nur einem Näherungswert, der die Unterschiede der zugeführten Energiemenge während der Startphase nicht differenziert berücksichtigt. So wurde bei den vorgenommenen Versuchen das Starten bei Schlacken niedriger Leitfähigkeit wie der 30C3M33A mit dem selben Rezept vorgenommen, wie es ansonsten bei Schlacken mit höherer Leitfähigkeit üblich ist. In diesem Fall wurde mehr Energie als erforderlich zugeführt, was sich im starken Überschwingen des erforderlichen Schmelzstromes zeigt (siehe **Abb. 6-17**).



**Abb. 6-17:** Energieverbrauchskurve von Versuch H-30C3M33A

Die Vergleichbarkeit des spezifischen Energieverbrauchs der eigenen Versuche mit den Ergebnissen anderer Arbeiten wird neben den vorhin genannten Faktoren noch durch die selten übereinstimmenden metallurgischen Parameter der Schlackenmenge [37], des Füllgrades [58] und der Zusammensetzung des Umschmelzmaterials erschwert. Auf anlagentechnischer Seite ergibt sich ein weiterer Parameter des Energieverbrauchs durch die Art der Stromzufuhr (Hochstromverkabelung oder Hochstromverschienung), wobei sich die Hochstromverschienung durch geringere Blindleistungsverluste und einem dadurch geringeren Energieverbrauch auszeichnet [51].

Nicht jedes Vergleichbarkeitskriterium kann daher vollständig erfüllt werden. Davon abgesehen, passen die ermittelten Vergleichswerte sehr gut in den in **Abb. 6-18** dargestellten Korrelationsbereich, der damit zumindest für eine spezifische elektrische Leitfähigkeit bis etwa  $3\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  Bestätigung findet.



**Abb. 6-18:** Vergleichende Gegenüberstellung des ermittelten Korrelationsbereiches zwischen spezifischer elektrischer Leitfähigkeit und spezifischem Energieverbrauch mit Ergebnissen aus der Literatur (Quellen: El Gammal et al. [37], Winterhager [42], Zhengbang et al. [58], Hajduk [65], Ogino et al. [79], Mitchell [87], Everson [213])

Für Schlackenzusammensetzungen höherer Leitfähigkeit waren in der gesammelten Literatur keine Angaben zum Energieverbrauch verfügbar, weshalb für diesen Bereich kein Absolutvergleich vorgenommen werden konnte. Allerdings führt Mitchell in [118] an, dass die 15C15A-Schlacke in ihrer Anwendung der 25C15L-Schlacke gleicht, die wiederum der in dieser Arbeit untersuchten 15C5M15L-Schlacke sehr ähnelt. Nachdem auch bei den eigenen Untersuchungen die 15C15A- und die 15C5M15L-Schlacke nahezu identische Ergebnisse lieferten, ist dies eine Andeutung für die Brauchbarkeit des dargestellten Korrelationsbereiches.



## 7 Zusammenfassung

Ziel der Dissertation war einerseits die experimentelle Untersuchung der Wirkung basischer Oxide auf die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken und andererseits eine Untersuchung der Beeinflussung des Energieverbrauchs durch den Schlackewiderstand beim ESU mit alternativen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien Umschmelz-Schlacken.

Für die Realisierung der Zielsetzung stellte die Entwicklung einer Leitfähigkeitsmesseinrichtung, welche belast- und reproduzierbare Ergebnisse innerhalb geringer Fehlergrenzen liefern kann, eine unabdingbare Notwendigkeit dar.

Der Literaturteil enthält drei fachliche Themenschwerpunkte. Diese widmen sich dem Kenntnisstand zum ESU-Prozess mit Fokus auf den Energieverbrauch und den wesentlichen Aspekten zu dessen Beeinflussung, den Standard- und alternativen Schlacken für das ESU sowie der elektrischen Leitfähigkeit von flüssigen Schlacken und ihrer Bestimmung. In Letzterem ist eine Klassifizierung bislang verwendeter Strom-Spannungsmesszellen in Zelltypen mit geringerer bzw. erhöhter Genauigkeit inkludiert. Die Zellenkonzepte erhöhter Genauigkeit wurden anschließend einer kritischen Bewertung unterzogen, woraus sich die entscheidenden Vorgaben für die zu tätige Zellenkonstruktion ableiteten. Folglich war in Hinblick auf Präzision und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse eine Zelle mit koaxial angeordneten Stromelektroden und stromlos geführten Spannungselektroden (4-Elektroden-Messmethode mit definiertem Strompfad) zu empfehlen.

Zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von den zu untersuchenden Schlacken wurde eine Leitfähigkeitsmesseinrichtung (Labormaßstab) mit koaxial angeordneten Stromelektroden und stromlos geführten Spannungselektroden (4-Elektroden-Messmethode mit definiertem Strompfad) unter Verwendung eines bestehenden Tammannofens entwickelt. Innovativ ist dabei die Anwendung einer abgerundeten Mittenelektrode, die im Vergleich zu ähnlichen Zellentypen eine Annäherung an ein homogenes Feldlinienfeld erwarten lässt, was sich in der verbesserten Qualität der Messergebnisse widerspiegelt. Mit dieser Konstruktion erfolgte die Durchführung der im Anhang dokumentierten Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{CaF}_2$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{BaO}$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrO}$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -,  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{BaO}$ - und

CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-SrO-Schlacken. Im Weiteren wurde durch Betriebsversuche an einer Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf den Energieverbrauch ermittelt, und die Wirkung einzelner Schlackenkomponenten im betrieblichen Maßstab verifiziert. Umgeschmolzen wurde ein Kunststoffformenstahl der Marke Böhler M333 ISOPLAST.

Die durchgeführten Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse:

- In CaF<sub>2</sub>-Binärschlackensystemen senkt die Zugabe basischer Oxide die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  von CaF<sub>2</sub>. Innerhalb von bis zu 15Mass.-% Additivzugabe wurde für einen gut abgesicherten Gültigkeitsbereich die Wirksamkeit in folgender Reihung festgestellt:



- In Mehrkomponentensystemen addiert sich die Wirkung der Einzelkomponenten.
- Zur Erweiterung der Möglichkeit einer rechnerischen Abschätzung von  $\kappa$  wurden die bislang unberücksichtigten Oxide MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und BaO in der empirisch aufgestellten Formel von Ogino integriert. Die Einbindung der MgO-Komponente basiert auf einem gut abgesicherten Wert, für die anderen basischen Oxide La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO und SrO konnten erste Richtwerte für die Wirkfaktoren geliefert werden.
- Die ergänzend durchgeführten Betriebsversuche ergaben, dass die im Labor ermittelten Leitfähigkeitswerte von CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-, CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-BaO-Schlacken mit dem spezifischen Energieverbrauch sehr gut korrelieren. (Die binären Schlacken bestehend aus CaF<sub>2</sub> und einem basischen Oxid wurden großtechnisch nicht erprobt.)
- Die Betriebsversuche zeigten, dass das Umschmelzen mit den untersuchten alternativen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freien ESU-Schlacken ohne weiters beherrschbar ist, ohne Rückschritte in der Oberflächengüte hinnehmen zu müssen.
- Darüber hinaus ist mit der Anwendung von CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO- bzw. CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-BaO-Schlacken eine Absenkung des Energieverbrauches gegenüber reinem CaF<sub>2</sub> möglich. BaO wirkt dabei am stärksten.
- Energetisch betrachtet stellen die untersuchten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freien ESU-Schlacken jedoch keine vergleichbare Alternative zu den gebräuchlichen Standardschlacken des Systems CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dar.

## 8 Praktische Verwertbarkeit und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Bezug auf die industrielle Nutzung in mehrerer Hinsicht praktisch verwertbar.

So wurde mit der entwickelten Leitfähigkeitsmesseinrichtung die apparative Voraussetzung geschaffen, zukünftig für spezielle Anwendungen zu konzipierende ESU-Schlackenzusammensetzungen auf ihre elektrischen Eigenschaften untersuchen zu können.

Mit der um die MgO-Komponente erweiterten Formel von Ogino, ist nun erstmals die rechnerische Abschätzung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für den Grossteil der gängigen und alternativen ESU-Schlacken möglich. (Die Wirkung von MgO blieb bisher unberücksichtigt.)

Die erfolgreich durchgeführten Betriebsversuche belegen, dass der Umschmelzprozess auch ohne die stark leitfähigkeitssenkende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlackenkomponente gut beherrschbar ist, ohne Qualitätseinbußen zumindest bei der Oberflächengüte hinnehmen zu müssen. Die Anwendbarkeit dieser Schlacken ist für die Erzeugung von hochreinen Al-geregelten Umschmelzgütern (z.B. Stähle für Luft- und Raumfahrt oder Reaktorbaustähle) von eminentem Interesse.

Die gegenständliche Arbeit eröffnet neue Perspektiven für zukünftige Forschungsaktivitäten.

Seitens der grundlagenorientierten Forschung über die elektrischen Eigenschaften von Schlacken müssten für eine auf gut abgesicherten Messwerten basierende Beschreibung der Wirkmechanismen von BaO und SrO in  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken weitere Experimente folgen. Im konkreten Fall wäre aber in einem ersten Schritt die Ermittlung der bislang unbekanntenen Phasendiagramme der Binärsysteme  $\text{CaF}_2$ -BaO und  $\text{CaF}_2$ -SrO in Erwägung zu ziehen. An diese experimentellen Arbeiten müssten theoretisch ausgerichtete Arbeiten ankoppeln.

Seitens der praxisorientierten Zweckforschung sind in Hinblick auf die Schlackenmetallurgie in erster Linie alternative  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freie ESU-Schlacken mit Zusätzen von BaO verfolgenswert. Dies ergibt sich aus dem Vergleich mit den anderen untersuchten monobasischen Oxiden, wo in Bezug auf eine Energieverbrauchssenkung BaO am effizientesten war. Der erzielte Erfolg beim Umschmelzen mit diesem Additiv ist ein Beweis für das Energieeinsparungspotential BaO-haltiger Schlacken. Im Rahmen

der vorliegenden Arbeit wurde jedoch nur eine spezielle Zusammensetzung mit 15%BaO getestet. Dies lässt Freiräume für Spekulationen über eine noch größere Absenkung des spezifischen Energieverbrauchs offen. Für eine optimierte Anwendung dieser Schlackentechnologie sind daher noch umfangreiche Tests an Betriebsschmelzen erforderlich. Diese müssten sich auf das Verhalten von BaO bei unterschiedlichen Zugabemengen konzentrieren.

Gemäß den vorliegenden Laborergebnissen ist von SrO eine ähnlich effektvolle Wirkung zu erwarten. Da eine Verifizierung im betrieblichen Maßstab noch nicht durchgeführt wurde, bleibt dieses spezielle Additiv zunächst großtechnisch unbewertet. Es sollte daher versucht werden, die Laborergebnisse mit Betriebsversuchen zu korrelieren.

Ein Entscheidungskriterium für die praktische Nutzung der genannten Schlackenkonzepte ist die Auswirkung auf Stahlreinheit und Blockstruktur infolge der durch die speziellen Additive bedingten Schlackeneigenschaften. Die Komplexität des ESU-Prozesses und im Speziellen dessen Raffination mit den Wechselwirkungen zwischen Metall/Schlacke, Schlacke/NME (nichtmetallische Einschlüsse), Metall/NME, Atmosphäre/Metall und Atmosphäre/Schlacke verlangt für eine unmissverständliche Beschreibung weitere wissenschaftliche Ansätze und Untersuchungsmethoden. Fragestellungen zu dieser Thematik könnten lauten:

- Auf welchen Vorgängen beruht der Hauptanteil der Raffination. Auf Vorgängen physikalischer oder chemischer Natur und wie erfolgt ihre Beeinflussung durch die Zugaben spezieller Additive?
- Wo findet bei den alternativen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien Schlacken mehrheitlich Raffination statt (Elektrode/Schlacke, Metalltropfen/Schlacke oder Pool/Schlacke) und kann dies quantifiziert werden?
- Wie sehr ist die Raffinationswirkung an die Schlackentemperatur und -menge gekoppelt? (Die Schlackentemperatur ist an den Schlackewiderstand dieser wiederum an die Zusammensetzung gebunden.)

## Formelzeichen

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\Delta C_p$	$C_{p(\text{Dampf})} - C_{p(\text{Flüssigkeit})}$ Wärmekapazität	$[\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$
$\Delta H_{298}^V$	Verdampfungswärme bei 298K	$[\text{Jmol}^{-1}]$
$\Delta H_T^V$	Verdampfungswärme bei der Temperatur T	$[\text{Jmol}^{-1}]$
A	Querschnitt des elektrischen Feldes	$[\text{m}^2]$
$a_{(\text{CaO})}$	(CaO)-Aktivität	[-]
$a_{(\text{CaS})}$	(CaS)-Aktivität	[-]
$a', b', a, b$	Gleichungsvariablen	
C	Integrationskonstante	[Pa]
$C_D$	Doppelschichtkapazität	[F]
$c_l$	Molarität	$[\text{molm}^{-3}]$
$C_S$	Sulfidkapazität	[Mass.-%]
d	Durchmesser ESU-Elektrode	[m]
D	Durchmesser ESU-Block	[m]
$e_0$	Elementarladung $1,602 \cdot 10^{-19}\text{C}$	[C]
$E_K$	Aktivierungsenergie	$[\text{Jmol}^{-1}]$
$\vec{E}$	lokale elektrische Feldstärke	$[\text{Vm}^{-1}]$
F	Fläche über die der Ladungstransport erfolgt	$[\text{m}^2]$
F	Faradaykonstante	$[\text{Asmol}^{-1}]$
$f_{(\text{CaS})}$	Aktivitätskoeffizient der (CaS)-Komponente	[-]
g	Erdbeschleunigung	$[\text{ms}^{-2}]$
G	Leitfähigkeit des Elektrolyten	$[\Omega^{-1}]$ , [S]
I	Stromstärke	[A]
k	Empirische Konstante	
K	temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante	[-]
$K_Z$	Zellkennzahl bzw. Zellkonstante	$[\text{m}^{-1}]$
L	Abstand der Elektrode zum Block	[m]
$l$	Länge des für den Durchtritt der Feld bzw. Stromlinien zur Verfügung stehenden Raumes	[m]
N	Molenbruch	[-]
p	Dampfdruck	[Pa]
$p_{\text{O}_2}$	Sauerstoffpartialdruck	[Pa]
$p_{\text{S}_2}$	Schwefelpartialdruck	[Pa]
R	Elektrischer Widerstand	$[\Omega]$

$R'$	Elektrischer Widerstand der Kalibrierlösung	$[\Omega]$
$r$	Tropfenradius	$[m]$
$r_1$	Radius der Mittenelektrode	$[m]$
$r_2$	Innenradius der Ringelektrode	$[m]$
$r_A, r_K$	Anionen-, Kationenradius	$[m]$
$r_{El}$	Radius der Elektrode	$[m]$
$r_i$	Ionenradius	$[m]$
$R^*$	ideale Gaskonstante $8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$[\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
$R_D$	Durchtrittswiderstand	$[\Omega]$
%S	Massengehalt an S in der Schlacke	$[\text{Mass.-%}]$
$s$	Tatsächliche Eintauchtiefe	$[m]$
$s_0$	Abgesenkte Weglänge der Elektrode	$[m]$
$s_V$	Verdrängungsanteil der tatsächlichen Eintauchtiefe	$[m]$
$T$	Absoluttemperatur	$[K]$
$U$	Spannung	$[V]$
$u_i$	Ionenbeweglichkeit	$[\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
$v$	Sinkgeschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
$V$	Volumen	$[\text{m}^3]$
$V_D$	Volumen des Dampfes	$[\text{m}^3]$
$V_{Fl}$	Volumen der flüssigen Phase	$[\text{m}^3]$
$v_i$	Wandergeschwindigkeit der Ionen	$[\text{ms}^{-1}]$
$V_M$	Molare Volumen	$[\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}]$
$W_{MS}$	Adhäsionsarbeit zwischen Metall/Schlacke	$[\text{Nm}^{-1}]$
$Y, Z$	Impedanzen	$[\Omega]$
$z$	Ionenwertigkeit	$[-]$
$z_A, z_K$	Anionen-, Kationenladung	$[-]$
$\vartheta$	Temperatur	$[^\circ\text{C}]$
$\Lambda$	molare Leitfähigkeit	$[\text{m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
$\Theta$	Grenzflächenwinkel	$[^\circ]$
$\Psi$	lokales elektrisches Potential	$[V]$
$\eta$	dynamische Viskosität	$[\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}],$ $[\text{Pas}]$
$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit	$[\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}]$
$\kappa_\infty$	Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur (repräsentiert eine temperaturunabhängige Materialkonstante)	$[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
$\kappa'$	spezifische elektrische Leitfähigkeit der Kalibrierlösung	$[\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}]$

---

$\rho$	spezifischer Widerstand des Schlackebades	$[\Omega\text{m}^{-1}]$
$\rho_M$	Dichte des Metalls	$[\text{kgm}^{-3}]$
$\rho_{\text{Schl.}}$	Dichte der Schlacke	$[\text{kgm}^{-3}]$
$\sigma_M$	Oberflächenspannung des Metalls	$[\text{Nm}^{-1}]$
$\sigma_S$	Oberflächenspannung der Schlacke	$[\text{Nm}^{-1}]$
$\sigma_{MS}$	Grenzflächenspannung zwischen Metall/Schlacke	$[\text{Nm}^{-1}]$
$\bar{o}$	lokale elektrische Stromdichte	$[\text{Am}^{-2}]$
$\omega$	Kreisfrequenz	$[\text{Hz}]$



## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Prinzipbild des ESU-Prozesses in Anlehnung an [31] .....	7
Abb. 2-2:	Anlagenkonzepte für das ESU in Anlehnung an [31].....	9
Abb. 2-3:	Einfluss der Spannung auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [16, 60] .....	12
Abb. 2-4:	Einfluss der Stromstärke auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [59] .....	13
Abb. 2-5:	Einfluss des Füllgrads auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch ( <i>linkes Teilbild</i> : [62, 63], <i>rechtes Teilbild</i> : [61]).....	14
Abb. 2-6:	Einfluss der aufgetragenen Schlackenmenge bei gegebener elektrischer Leistung (U mit ca. 30V, I variiert) auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [37].....	17
Abb. 2-7:	Schematische Darstellung der Wärmebilanz beim ESU für unterschiedliche Füllgrade (Füllgrade nicht definiert) [30] .....	19
Abb. 2-8:	Einfluss der Schmelzrate auf die Sumpftiefe nach Ballantyne und Mitchell [69] .....	20
Abb. 2-9:	Darstellung der Wärmeabgabenseite und der Sumpftiefe in Abhängigkeit elektrischer und geometrischer Bedingungen.....	20
Abb. 2-10:	Schematische Darstellung der Temperaturverteilung einer ESU- Schlacke (experimentell bestimmt) [74].....	22
Abb. 2-11:	Numerisch berechnete Temperaturverteilung einer ESU-Schlacke [75].....	23
Abb. 2-12:	Phasendiagramme des Systems $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ nach Nafziger [27] und Chatterjee und Zhmoydin [86] .....	27
Abb. 2-13:	Isothermer Schnitt des Phasendiagramms $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ bei 1600°C nach Ries [88].....	28
Abb. 2-14:	Richtwerte physikalischer Eigenschaften von Schlacken des Systems $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ in Anlehnung an [76] .....	29

Abb. 2-15: Viskosität und spezifische elektrische Leitfähigkeit CaO gesättigter CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlacken in Abhängigkeit der CaF <sub>2</sub> -Konzentration [93] .....	31
Abb. 2-16: Isoaktivitäten von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach Hino und CaO nach Alibert im CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -System [108].....	34
Abb. 2-17: Linien gleicher Sulfidkapazitäten bei 1500°C für CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlacken (C <sub>S</sub> ×10 <sup>3</sup> ) [114] .....	35
Abb. 2-18: Wasserstoffgehalt in Schlacke und Schmelzsumpf in Abhängigkeit des CaO- und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehaltes bei CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlacken bei einem mittleren Wasserstoffgehalt der Elektroden von 2ppm [117] .....	37
Abb. 2-19: Linien gleicher Verteilungskoeffizienten (H)/[H] im System CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei 1730°C in Anlehnung an [117].....	38
Abb. 2-20: <i>Linkes Teilbild:</i> Ausschnitt aus dem „Quasi“-Binärsystem CaF <sub>2</sub> -6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO; <i>rechtes Teilbild:</i> Schematische Darstellung der Erstarrungszone im ESU-Prozess, Mantelschlacke aus primär ausgeschiedenem 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO [32, 121].....	39
Abb. 2-21: CaF <sub>2</sub> -reiche Ecke aus den Phasendiagrammen der Systeme CaF <sub>2</sub> -MgO und CaF <sub>2</sub> -CaO ( <i>Quellen:</i> Schlackenatlas [108], Seo [125]).....	42
Abb. 2-22: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems CaF <sub>2</sub> -CaO-MgO [108].....	43
Abb. 2-23: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems CaF <sub>2</sub> -CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [118] .....	45
Abb. 2-24: Liquiduslinie in der CaF <sub>2</sub> -reiche Ecke des Systems CaF <sub>2</sub> -BaO ( <i>Quellen:</i> Mills [89], Seo [125], Ueda [1]).....	46
Abb. 2-25: Modell zur Dissoziation von CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlacken bei der Zugabe von CaF <sub>2</sub> [97] .....	50
Abb. 2-26: Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsbestimmung in homogenen und inhomogenen Strömungsfeldern [154].....	53
Abb. 2-27: Wechselstrom-Ersatzschaltbild einer Halbzelle in Anlehnung an [150] .....	55
Abb. 2-28: Schematischer Aufbau einer Doppelschicht abgeleitet aus den Darstellungen in [152].....	57

---

Abb. 2-29: Impedanzkurve einer $\text{CaF}_2$ -Schmelze bei $1420^\circ\text{C}$ in einer 2-Elektroden-Tiegelzelle mit Ersatzschaltbild [153] .....	58
Abb. 2-30: Konvertieren einer Parallelschaltung in eine Serienschaltung .....	59
Abb. 2-31: Klassifizierung üblicher Messzellen für die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit an Schlacken .....	61
Abb. 2-32: Die Admittanz von Messzelle und Schlacke in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen [164] .....	62
Abb. 2-33: Ersatzschaltbild der 4-Elektroden-Messmethode im eingetauchten Zustand der Messzelle mit Ring- und Mittenelektrode zur Stromzufuhr und den Messsonden zur Spannungsmessung [161] .....	63
Abb. 2-34: Schematische Darstellung des Potentialverlaufes zwischen a.) zwei parallelen Elektroden, b.) Ring- und Mittenelektrode in Anlehnung an [161] .....	64
Abb. 2-35: Messzelle mit koaxial angeordneten Elektroden bestehend aus Ringelektrode und rückversetzter Mittenelektrode [65] .....	70
Abb. 2-36: Schematische Darstellung zur Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit .....	73
Abb. 2-37: Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ -, $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - und $\text{CaF}_2$ - $\text{BaO}$ -Schlacken bei $1600^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Oxidkonzentration ( <i>Quellen:</i> Ogino [79], Mitchell [87], Evseev [94], Krauß [100], Ueda [1], Töpker [161], Goncharov [176], Istomin [177], Zhmoydin [178]) .....	76
Abb. 2-38: Beziehung zwischen der molaren Leitfähigkeit $\Lambda_m$ und der Anziehung zwischen Anionen und Kationen für $\text{CaF}_2$ -Oxid-Schlacken mit 15Mol-% Oxidadditiv [79] .....	77
Abb. 2-39: Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{SiO}_2$ -, $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schlacken bei $1600^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Oxidkonzentration ( <i>Quellen:</i> Ogino [79], Mitchell [87], Evseev [94], Krauß [100], Sveshkov [131], Töpker [161], Istomin [177], Zhmoydin [178], Koval [179]) .....	78

---

Abb. 3-1:	Schematische Darstellung zur Elektrodenanordnung der konstruierten Messzelle.....	83
Abb. 3-2:	Konstruktion der Halteplatte mit eingehängten Elektroden und integrierter Messuhr.....	84
Abb. 3-3:	Schematische Darstellung des Spitzeneffektes.....	85
Abb. 3-4:	Darstellung der freien Bildungsenthalpien von Metalloxiden (berechnet mit FACTSAGE [197]) .....	87
Abb. 3-5:	Darstellung für eine Elektrodenkonfiguration beim Eintauchen in den mit Schlacke gefüllten Tiegel.....	89
Abb. 3-6:	Bestimmung des Mindestabstandes zum Tiegelboden anhand von Leitwertmessungen an einer 0,1m KCl-Lösung mit einer Temperatur von 20°C.....	91
Abb. 3-7:	Frequenzabhängigkeit des Leitwertes anhand von Messwerten einer 0,1m KCl-Lösung mit einer Temperatur von 20°C .....	92
Abb. 3-8:	Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsmesseinrichtung .....	93
Abb. 3-9:	Schematische Darstellung der Gasversorgung .....	94
Abb. 3-10:	Temperaturprofil im Arbeitsraum des Tammannofens.....	95
Abb. 3-11:	Vergleich der gemessenen Temperatur zwischen dem PtRh30/OtRh6-Ofenthermoelement und dem zur Bestimmung der Schlackentemperatur verwendeten PtRh10/Pt-Thermoelement.....	96
Abb. 4-1:	Schematische Darstellung des Stromverlaufs beim Eintauchen der Elektrodenkonstruktion in den Elektrolyten.....	99
Abb. 4-2:	Ergebnis zur rechnerischen Abschätzung der Zellkennzahl für die konstruierte Messzelle .....	99
Abb. 4-3:	Beispiele zur Nomenklatur der zu untersuchenden Schlackenzusammensetzungen .....	103
Abb. 4-4:	Darstellung über die Vorgehensweise bei der Auswertung der Laborversuche am Beispiel einer Einzelmessung an reinem CaF <sub>2</sub> .....	105
Abb. 4-5:	Schematische Darstellung der Prozessfolge bei den Betriebsversuchen.....	106

Abb. 4-6:	Beispiele zur Nomenklatur der Betriebsversuchsbezeichnungen nach den verwendeten Schlackenkonzepten .....	108
Abb. 4-7:	16t Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG mit einem Maximaldruck von 16bar.....	108
Abb. 4-8:	Aufbau der Schutzgas-/Druck-ESU-Anlage .....	109
Abb. 4-9:	Bodenplatte mit befestigter Startscheibe .....	110
Abb. 4-10:	Entnahme von Schlackenproben nach dem Strippen des Blockes.....	111
Abb. 4-11:	Lage der selbst konzipierten $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO-Betriebsversuchsschlacken 20C5M, 10C5M und 10C10M im Dreistoffsystem.....	114
Abb. 5-1:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken in Abhängigkeit der CaO- und MgO-Konzentration bei 1600°C ( <i>Vollsymbole mindestens 3 Messreihen, Hohlsymbole nur 2 Messreihen</i> ).....	119
Abb. 5-2:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken in Abhängigkeit der $\text{BaO}_{95\%}$ - und SrO-Konzentration bei 1600°C ( <i>Vollsymbole mindestens 3 Messreihen, Hohlsymbole nur 2 Messreihen</i> ).....	120
Abb. 5-3:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken in Abhängigkeit der $\text{La}_2\text{O}_3$ -Konzentration bei 1600°C .....	120
Abb. 5-4:	Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken in Abhängigkeit der Additivkonzentration in Mass.-% bei 1600°C.....	121
Abb. 5-5:	Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ -Binärschlacken in Abhängigkeit der molaren Additivkonzentration bei 1600°C.....	122
Abb. 5-6:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO-Schlacken in Abhängigkeit der CaO- und MgO-Konzentration bei 1600°C .....	123
Abb. 5-7:	Isoleitfähigkeitslinien im $\text{CaF}_2$ -reichen Bereich des Systems $\text{CaF}_2$ -CaO-MgO bei 1600°C .....	124

Abb. 5-8: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -Schlacken in Abhängigkeit der $\text{MgO}$ -Konzentration bei $1600^\circ\text{C}$ .....	125
Abb. 5-9: Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des durch Zugabe spezieller Additive erhaltenen Schlackentyps bei $1600^\circ\text{C}$ .....	126
Abb. 5-10: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit am Beispiel von reinem $\text{CaF}_2$ .....	127
Abb. 5-11: Einbindung der Ergebnisse von $\text{CaO}$ -, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{MgO}$ -haltigen Schlacken in die Formel von Ogino .....	128
Abb. 5-12: Einbindung der Ergebnisse von rein basischen $\text{CaO}$ - und $\text{MgO}$ -haltigen Schlacken in die optimierte Formel von Ogino .....	129
Abb. 5-13: Einbindung der Ergebnisse von $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ - und $\text{SrO}$ -haltigen Schlacken in die Formel von Ogino .....	129
Abb. 5-14: Erzielte Blockoberfläche und Mantelschlacke am Beispiel der 30C3M33A- und 15C5M15B-Schlacke .....	132
Abb. 5-15: Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von flüssigem $\text{CaF}_2$ , $\text{MgF}_2$ und $\text{BaF}_2$ berechnet mit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung .....	133
Abb. 5-16: Gegenüberstellung der Ergebnisse zum spezifischen elektrischen Energieverbrauch der Betriebsversuche (Sauerstoffgehalt in ppm) .....	134
Abb. 5-17: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit aus den Laborversuchen mit dem spezifischen Energieverbrauch aus den Betriebsversuchen .....	135
Abb. 5-18: Korrelation zwischen der spezifischen Leitfähigkeit aus den Laborversuchen und dem spezifischen Energieverbrauch bei den DESU-Betriebsversuchen.....	136
Abb. 6-1: Vergleich der ermittelten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ mit Ergebnissen aus der Literatur ( <i>Quellen:</i> Hajduk [65], Mitchell [87], Chiho [91], Krauß und Neuhof [100], Sveshkov [131], Petry [143], Kim [148], Ogino [159], Töpker [161], Istomin [177], Hoster [195]).....	140

Abb. 6-2:	Darstellung der Temperaturverteilung in der Schlacke während des Abkühlens.....	142
Abb. 6-3:	Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ ohne und mit Nachkorrektur der Temperatur ( <i>Quellen:</i> Mitchell [87], Hara und Ogino [92]).....	145
Abb. 6-4:	Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ -Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur ( <i>Quellen:</i> Ogino [79], Mitchell [87], Evseev [94]; <i>Phasendiagramm:</i> Abb. 2-21).....	147
Abb. 6-5:	Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ -Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur ( <i>Quellen:</i> Ogino [79], Evseev [94], Istomin [177]; <i>Phasendiagramm:</i> Abb. 2-21).....	148
Abb. 6-6:	Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ -Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur ( <i>Quellen:</i> Ogino [79], Evseev [94], Istomin [177]; <i>Phasendiagramm:</i> Abb. 2-21).....	149
Abb. 6-7:	Vergleichende Gegenüberstellung einer homogenen und inhomogenen Schlackenprobe aus $\text{CaF}_2$ mit 12,5% $\text{MgO}$ .....	150
Abb. 6-8:	Vergleichende Gegenüberstellung der Phasendiagramme $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ und $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ .....	151
Abb. 6-9:	Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schlacken mit Ergebnissen aus der Literatur ( <i>Quelle:</i> Sveshkov et al. [131]; <i>Phasendiagramm:</i> abgeleitet aus dem $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -System aus Abb. 2-23).....	152
Abb. 6-10:	Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ Schlacken mit den Ergebnissen von Mitchell [87] für $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Schlacken bei 1600°C.....	153
Abb. 6-11:	Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{BaO}$ -Schlacken mit den Ergebnissen aus der Literatur ( <i>Quellen:</i> Ogino [79], Evseev [94], Ueda [1]; <i>Liquiduslinien:</i> Abb. 2-24).....	155
Abb. 6-12:	Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2$ - $\text{SrO}$ -Schlacken ( <i>Liquiduslinie:</i> Kojima [210]).....	157



Abb. 6-13: Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2\text{-MeO}$ -Schlacken (Me: Ca, Mg, Ba, Sr) in Abhängigkeit der molaren Additivkonzentration im Vergleich zu den Ergebnissen von Ogino et al. [79] bei $1600^\circ\text{C}$ .....	158
Abb. 6-14: Literaturvergleich von Ergebnissen zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacken ( <i>Quellen:</i> Winterhager [42], Hajduk [65], Fröhlich [212], Rabensteiner [211]).....	160
Abb. 6-15: Literaturvergleich von Ergebnissen zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacken ( <i>Quelle:</i> Hajduk [157]).....	161
Abb. 6-16: Vergleichende Gegenüberstellung der Temperaturverteilung einer Schlacke mit geringer Wärmeleitfähigkeit und einer Schlacke mit hoher Wärmeleitfähigkeit.....	164
Abb. 6-17: Energieverbrauchskurve von Versuch H-30C3M33A .....	166
Abb. 6-18: Vergleichende Gegenüberstellung des ermittelten Korrelationsbereiches zwischen spezifischer elektrischer Leitfähigkeit und spezifischem Energieverbrauch mit Ergebnissen aus der Literatur ( <i>Quellen:</i> El Gammal et al. [37], Winterhager [42], Zhengbang et al. [58], Hajduk [65], Ogino et al. [79], Mitchell [87], Everson [213]).....	167

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Schematische Zusammenhänge zwischen der elektrischen Leitfähigkeit von ESU-Schlacken, der Blockstruktur und dem Energieverbrauch beim ESU .....	1
Tab. 2-1: Prozesse mit Elektroschlacke-Technologie [3] .....	4
Tab. 2-2: Einfluss der Energiezufuhr auf Schmelzrate und Energieverbrauch beim ESU [56] .....	10
Tab. 2-3: Einflüsse auf die Schmelzrate und den spezifischen elektrischen Energieverbrauch .....	11

Tab. 2-4:	Schmelzrate und spezifischer Energieverbrauch beim Umschmelzen eines G20CrNi2MoA in eine 360mm Rundkokille in Abhängigkeit des Füllgrades und der Schlackenzusammensetzung .....	15
Tab. 2-5:	Einfluss der Schlackebadhöhe auf Schmelzrate und spezifischen Energieverbrauch [56] .....	17
Tab. 2-6:	Wärmebilanz einer ESU-Anlage mit einer Ø360mm Standkokille [58] .....	18
Tab. 2-7:	Einfluss des spezifischen Schlackewiderstandes auf die max. Schlackentemperatur [70].....	23
Tab. 2-8:	Gebräuchliche Schlackensysteme für das ESU [28, 29] .....	24
Tab. 2-9:	Invariante Punkte im CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlackensystem [86].....	29
Tab. 2-10:	Vergleichswerte (Richtwerte) des Durchtrittswiderstandes [149].....	60
Tab. 2-11:	Eckdaten zum Versuchsaufbau der Leitfähigkeitsbestimmung an Schlacken mit den Methoden erhöhter Genauigkeit .....	65
Tab. 2-12:	Größenordnung der Zellkennzahlen verschiedener Messzelltypen .....	69
Tab. 2-13:	Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von 0,1m KCl, einer gesättigten NaCl-Lösung, geschmolzenem KCl und geschmolzenem NaCl abhängig von der Temperatur .....	71
Tab. 2-14:	Pauling´schen Radien r <sub>i</sub> ausgewählter Ionen [140].....	75
Tab. 2-15:	Anwendbarkeitsbereiche für die Leitfähigkeitsberechnung mit der Formel von Ogino [92] .....	79
Tab. 3-1:	Physikalische und chemische Eigenschaften von Molybdän [196] .....	86
Tab. 4-1:	Zusammenfassung der technischen Merkmale für die angewandte Leitfähigkeitsbestimmung .....	97
Tab. 4-2:	Artikelbezeichnung und Reinheit der Reinstoffe von SIGMA-ALDRICH.....	97
Tab. 4-3:	Lösungen für die chemische Reinigung von Mo .....	101
Tab. 4-4:	Anfangszusammensetzung der chemisch reinen Laborschlacken .....	104
Tab. 4-5:	Chemische Zusammensetzung des Böhler M333 ISOPLAST .....	112
Tab. 4-6:	Unterteilung der Schlacken für die Betriebsversuche in kommerziell vertriebene und selbstkonzipierte ESU-Schlacken .....	113

---

Tab. 5-1:	Schmelzpunkte der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -Additiv-Schlacken .....	131
Tab. 5-2:	Dicke der Mantelschlacke von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freien $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ -Additiv-Schlacken.....	131
Tab. 6-1:	Vor- und Nachteile der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Messzelle.....	137
Tab. 6-2:	Mechanismen zur Beschreibung der Leitfähigkeitsbeeinflussung von $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken .....	138
Tab. 6-3:	Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an $\text{CaF}_2$ -Schlacken mit der 4-Elektroden-Messmethode.....	141
Tab. 6-4:	Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ -Schlacken .....	146
Tab. 6-5:	Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ -Schlacken.....	148
Tab. 6-6:	Messtechnische Details zu der als Vergleich herangezogenen Untersuchung an $\text{CaF}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schlacken .....	152
Tab. 6-7:	Messtechnische Details zu den als Vergleich herangezogenen Untersuchungen an $\text{CaF}_2$ - $\text{BaO}$ -Schlacken .....	154
Tab. 6-8:	Gewichtungsfaktoren und Gültigkeitsbereiche der neu eingebundenen Schlackenkomponenten $\text{MgO}$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{BaO}$ und $\text{SrO}$ .....	162

## Literaturverzeichnis

- [1] Ueda, S., et al.: *36Ni-Fe ingot with high cleanliness with ESR process*. Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Forgemaster Meeting, Kobe (2003), 94-101.
- [2] Ueda, S.: *36Ni-Fe ingot with high cleanliness by ESR process*. CAMP - ISIJ 16 (2003), 120.

- [3] Holzgruber, W.: *Electroslag Technologies - Overview and Outlook*. Proceedings of the INTECO - Symposium on Special Melting Technologies, Düsseldorf (1999), 14-22.
- [4] Saenko, V. Y.: *Medovar Boris Israilevick - A Person, Scientist and Citizen*. Medovar Memorial Symposium, Kiev (2001), 5-14.
- [5] Shul'te, Y. A., et al.: *The electroslag remelting of ball-bearing and chromium-nickel-tungsten construction steels*. STAL in English (1960), 37-41.
- [6] Zabaluev, Y. I. und G. A. Buryakovskii: *Development and improvement of ESR steelmaking*. Metallurgist 26 (1982), 327-329.
- [7] Holzgruber, W. und H. Holzgruber: *ESR Development at INTECO*. Medovar Memorial Symposium, Kiev (2001), 41-47.
- [8] Schneider, R., et al.: *DESU-Prozessoptimierung zur Herstellung stickstofflegierter Stähle mit höchsten Reinheitsgraden*. BHM 147 (2002), 1-6.
- [9] Pant, P., et al.: *Eine neue Technologie der Massivaufstickung - ein Weg zur deutlichen Eigenschaftsverbesserung austenitischer Stähle*. Technische Mitteilungen Krupp Forschungsberichte 43 (1985), 67-82.
- [10] Holzgruber, W.: *New ESR-technology for new and improved products*. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Metallurgy, Tokyo (1982), 1452-1459.
- [11] Stein, G. und J. Menzel: *High pressure electroslag remelting - a new technology of steel refining*. International Journal of Materials and Product Technology 10 (1995), 478-488.
- [12] Menzel, J., W. Kirschner und G. Stein: *High Nitrogen Containing Ni-free Austenitic Steels for Medical Applications*. ISIJ International 36 (1996), 893-900.
- [13] Stein, G.: *Pressure Electroslag Remelting - A New Technology for the Production of High Nitrogen Steels*. Proceedings of the 4<sup>th</sup> Symposium on Advanced Technologies and Processes for Metals and Alloys, Frankfurt (1999), 73-78.

- 
- [14] Schneider, R., F. Koch und P. Würzinger: *Metallurgical advances in Pressure-Electroslag-Remelting (PESR)*. Proceedings of the 2001 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, Santa Fe, New Mexico (2001), 105-117.
- [15] Jauch, R., et al.: *Herstellung und Verarbeitung von ESU-Blöcken bis zu 160t*. Stahl und Eisen 101 (1981), 685-688.
- [16] Holzgruber, W. und E. Plöckinger: *Metallurgische und verfahrenstechnische Grundlagen des Elektroschlacke Umschmelzens von Stahl*. Stahl und Eisen 88 (1968), 638-648.
- [17] Jäger, H. und G. Kühnelt: *Die Herstellung von ESU-Blöcken geringen Wasserstoff- und Aluminiumgehaltes*. BHM 120 (1975), 423-429.
- [18] Scholz, H.: Persönliches Gespräch zum Thema "*PESR-Referenzen von ALD*". harald.scholz@ald-vt.de, (2007).
- [19] Holzgruber, W. und H. Holzgruber: *Production of high quality billets with the new electroslag rapid remelting process*. MPT International -Metallurgical Plant and Technology 19 (1996), 48-50.
- [20] Holzgruber, W. und H. Holzgruber: *Recent innovations in electroslag remelting*. Iron and Steelmaker 25 (1998), 107-112.
- [21] Alfhisi, D.: *From ESR to CC-ESRR: Continuous operation of Electro Slag Rapid Remelting (ESRR)*. Proceedings of the 2002 International Symposium on Electroslag Remelting Technologies, Chicago, Illinois (2002), 1-20.
- [22] Holzgruber, H. und W. Holzgruber: *New ESR concepts for improves control of solidification*. Proceedings of the 2002 International Symposium on Electroslag Remelting Technologies, Chicago, Illinois (2002), 1-15.
- [23] Medovar, L. B., et al.: *ESR with Two Power Sources and Process Control*. Proceedings of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, Santa Fe (2005), 131-135.

- [24] Medovar, L. B.: Persönliches Gespräch zum Thema "*Anwendung einer stromführenden Kokille für das Elektroschlacke Umschmelzen*". medovar@roll.kiev.ua, (2007).
- [25] Scheriau, A.: Persönliches Gespräch zum Thema "*ESR Plants - References*". alexander.scheriau@inteco.at, (2007).
- [26] Duckworth, W. E. und G. Hoyle: *Electroslag Refining*. Chapman and Hall Ltd., London, (1969).
- [27] Nafziger, H. a. o.: *The Electroslag Melting Process*. U.S. Bureau of Mines, Washington, (1976).
- [28] Hoyle, G.: *Electroslag Processes Principles and Practice* Applied Science Publisher, London and New York, (1983).
- [29] Jäger, H.: *Electroslag Remelting Processes*. In *Gmelin Durrer (Metallurgie des Eisens)*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1988), 220a-258a, 178b-208b.
- [30] Mitchell, A.: *Electroslag and Vacuum Arc Remelting Processes*. In *Electric Furnace Steelmaking*, AIME Iron and Steel Society, Chelsea, (1985), 191-236.
- [31] Meyer, W. und F. Koch: *Elektroschlacke Umchmelzverfahren*. In *Elektrostahl-Erzeugung*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1997), 776-784.
- [32] Mitchell, A.: *The Chemistry of ESR Slags*. Canadian Metallurgical Quarterly 20 (1981), 101-112.
- [33] Topilin, V. V., et al.: *Elektroschlacke Umschmelzen von warmfesten nichtrostenden Stählen*. *STAL in Deutsch* (1964), 40-45.
- [34] Klujev, M. M. und J. M. Mironov: *Über die Größe der Reaktionsfläche beim Elektroschlackenumschmelzverfahren*. *STAL in Deutsch* (1967), 964-968.
- [35] Kammel, R. und H. Winterhager: *Raffination von Metallen durch Elektroschlacke Umschmelzen*. *Erzmetall* 21 (1968), 399-448.
- [36] Korousic, B.: *Tropfenbildung beim Elektroschlacke Umschmelzverfahren*. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 47 (1976), 283-288.

- [37] El Gammal, T. und I. von Hagen: *Grundlagen der Raffination eines einfachen Baustahles nach dem Elektroschlacke Umschmelzverfahren*. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2565, (1976).
- [38] Mitchell, A.: *Oxide inclusion behaviour during consumable electrode remelting*. Ironmaking and Steelmaking 1 (1974), 172-179.
- [39] Garewskich, I. A.: *Vorteile und Fragen der Vervollkommnung des Elektroschlacke Umschmelzens von Stahl*. STAL in Deutsch (1962), 643-645.
- [40] Paton, B. A.: *Gegenwärtiger Stand und weitere Perspektiven des Elektroschlacke Umschmelzens*. STAL in Deutsch (1963), 487-492.
- [41] Gabuev, G. C.: *Erhöhung der Güte des nach dem Elektroschlacke Umschmelzverfahren erzeugten Wälzlagerstahles*. STAL in Deutsch (1964), 1045-1047.
- [42] Winterhager, H., R. Kammel und A. Gad: *Elektrische Leitfähigkeit, Dichte und Oberflächenspannung fluoridhaltiger Schlacken für das Elektroschlacke Umschmelzen*. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2115, (1970).
- [43] Diedrichs, R. und H. Valentin: *Möglichkeiten zur Beeinflussung des oxidischen Einschlussgehaltes beim Elektroschlacke Umschmelzverfahren*. DEW Technische Berichte 13 (1971), 219-221.
- [44] Kljuev, M. M. und V. M. Spicberg: *Abscheidung und Bildung nichtmetallischer Einschlüsse im Metall beim Elektroschlacke Umschmelzverfahren*. STAL in Deutsch (1969), 590-594.
- [45] Fraser, M. E. und A. Mitchell: *Mass transfer in the electroslag process: Part 1 - mass-transfer coefficients*. Ironmaking and Steelmaking 3 (1976), 279-287.
- [46] Fraser, M. E. und A. Mitchell: *Mass transfer in the electroslag process: Part 2 - mass-transfer model*. Ironmaking and Steelmaking 3 (1976), 288-301.
- [47] Mitchell, A.: *Some observations on the surface quality of electroslag ingots*. Journal of The Iron and Steel Institute 209 (1971), 658-660.



- [48] Mitchell, A. und S. Joshi: *Some Observations on the Electrical and Thermal Properties of the Slag-Skin Region in the Electroslag Remelting Process*. Metallurgical Transactions 2 (1971), 449-455.
- [49] Jauch, R., et al.: *Herstellung großer Schmiedeböcke nach dem Elektroschlacke Umschmelzverfahren*. Stahl und Eisen 95 (1975), 408-413.
- [50] Fleischer, H.-J.: *Stand und Metallurgie des ESU-Verfahrens*. Stahl und Eisen 104 (1984), 727-735.
- [51] Scheriau, A. und H. Holzgruber: *Developments and Operational Experiences of Three Most Modern ESR-furnaces*. Proceedings of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, Santa Fe (2005), 121-129.
- [52] Heilig, H. und S. Wienecke: *Rechnergestützte Prozessführung an der ESU-Anlage von Arbed Saarstahl*. Stahl und Eisen 106 (1986), 57-62.
- [53] Jue, J. und L. Zongtang: *The Construction and Operation of the 200 ton ESR Furnace in China*. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Vacuum Metallurgy Conference on Special Melting, San Diego (1988), 632-648.
- [54] Medovar, B. I., et al.: *Arc-Slag Remelting of Steel and Alloys*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, (1996).
- [55] Medovar, B. I.: *State of the Art and Prospects of Electroslag Technology Development*. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Vacuum Metallurgy Conference on Special Melting, San Diego (1988), 566-571.
- [56] Dewsnap, P. und R. Schlatter: *Process and Product Characteristics of DC Electroslag Remelting of Alloy Steels*. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Electroslag and other Special Melting Technologies, Pittsburgh (1974), 91-114.
- [57] Mitchell, A.: *Theory and Practice of Electroslag Melting*. Journal of Vacuum Science and Technology 7 (1970), 63-73.
- [58] Zhengbang, L. und Z. Jiawen: *Influence of slag composition and fill ratio on power consumption of electroslag remelting*. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Metallurgy, Tokyo (1982), 1486-1494.

- [59] Holzgruber, W.: *Das Elektroschlacke Umschmelzverfahren*. Dissertation, Montanuniversität Leoben, (1967).
- [60] Holzgruber, W. und E. Plöckinger: *Das Elektroschlacke Umschmelzen ein neues Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Edelstählen*. BHM 113 (1968), 83-93.
- [61] Machner, P.: *Die Hauptparameter des ESU-Prozesses und deren Einfluss auf den Blockaufbau und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens*. BHM 118 (1973), 365-372.
- [62] Holzgruber, W.: *Möglichkeiten und Grenzen der Beeinflussung des Erstarrungsgefüges legierter Stähle beim Elektroschlacke Umschmelzen*. Radex-Rundschau (1975), 409-421.
- [63] Holzgruber, W.: *Possibilities and Limitations to Influence the Structure of ESR Ingots and Properties of ESR Products*. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Electroslag and other Special Melting Technologies, Pittsburgh (1974), 70-90.
- [64] Ryabtsev, A. D., et al.: *About Electrical Conductivity of Fluxes of CaF<sub>2</sub>-Ca System*. Advances in Electrometallurgy 1 (2003), 2-3.
- [65] Hajduk, M.: *Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken und ihr Einfluss auf das Elektroschlacke Umschmelzen*. Dissertation, RWTH Aachen, (1977).
- [66] Choudhary, M. und J. Szekely: *Modelling of fluid flow and heat transfer in industrial-scale ESR system*. Ironmaking and Steelmaking 8 (1981), 225-232.
- [67] Jäger, H. und F. Koch. *Untersuchungsbefund der Vereinigten Edelstahlwerke AG (VEW) Nr. 50/84*, (1984).
- [68] Paton, B. E., et al.: *Study of Heat Exchange in Electroslag Remelting According to Different Routes (Schemes)*. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Electroslag and other Special Melting Technologies, Pittsburgh (1974), 410-424.

- [69] Ballantyne, A. S. und A. Mitchell: *Modelling of ingot thermal fields in consumable electrode remelting processes*. Ironmaking and Steelmaking 4 (1977), 222-239.
- [70] Viswanathan, S., et al.: *Effect of Processing Parameters on Temperature Profiles, Fluid Flow, and Pool Shape in the ESR Process*. Proceedings of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, Santa Fe (2005), 145-154.
- [71] Kusamichi, T.: *Effect of slag composition on heat transfer and electrical characteristics in electroslag remelting process*. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Metallurgy, Tokyo (1982), 1503-1510.
- [72] Bhat, G. K.: *The Technology and Comercial Exploitation Aspects of the Electroslag Remelting Process*. Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Electroslag Consumable Electrode Remelting and Casting Technology, Pittsburgh (1967), Part 1.
- [73] Mitchell, A.: *Electrode Temperature Gradients in the Electroslag Process*. Metallurgical Transactions 2 (1971), 561-567.
- [74] Mitchell, A. und S. Joshi: *The thermal Characteristics of the Electroslag Process*. Metallurgical Transactions 4 (1973), 631-642.
- [75] Kreyenberg, J. und K. Schwerdtfeger: *Stiring velocities and temperature field in the slag during electroslag remelting*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 50 (1979), 1-6.
- [76] Koch, K. und D. Janke: *Schlacken in der Metallurgie*. Verlag Stahleisen G.m.b.H., Düsseldorf, (1984).
- [77] Mitchell, A.: *Slag Functions in the ESR Process*. Proceedings of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, Santa Fe (2005), 195-200.
- [78] Bacon, G.: *Electroslag remelting with all-fluoride low conductivity slags*. Metallurgical Transactions 3 (1972), 631-635.
- [79] Ogino, K., S. Hara und H. Hashimoto: *Study of the Conduction Mechanism of Molten Fluxes for Electroslag Remelting*. Tetsu to Hagane 64 (1978), 48-55.

- [80] Pateisky, G.: *The application of a fluoride-free slag in a production ESR-plant*. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Metallurgy and Electroslag Remelting Processes, München (1976), 145-147.
- [81] El Gammal, T. und M. Hajduk: *The use of CaF<sub>2</sub>-free slags in the Electroslag Remelting process*. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Metallurgy and Electroslag Remelting Processes, München (1976), 141-144.
- [82] Allibert, M., J. F. Wadier und A. Mitchell: *Use of SiO<sub>2</sub>-containing slags in electroslag remelting*. Ironmaking and Steelmaking 5 (1978), 211-216.
- [83] Brückmann, G. und K. Schwerdtfeger: *Änderungen in der Betriebsweise des ESU-Verfahrens: Verwendbarkeit Calciumfluorid-freier Schlacken und Schmelzen unter nichtoxidierender Atmosphäre*. Stahl und Eisen 103 (1983), 387-393.
- [84] Medved, J., V. Gontarev und L. Kosec: *Fourspar free slags for the Electroslag Remelting Process*. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Clean Steel Balatonfured (1997), 196-203.
- [85] Mills, K. C.: *The Physicochemical Properties of Slags*. NPL Report Chem. 100, (1979).
- [86] Chatterjee, A. K. und G. I. Zhmoydin: *The Phase Equilibrium Diagram of the System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>*. Journal of Materials Science 7 (1972), 93-97.
- [87] Mitchell, A. und J. Cameron: *The Electrical Conductivity of Some Liquids in the System CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Metallurgical Transactions 2 (1971), 3361-3366.
- [88] Ries, R.: *Transportvorgänge bei der Emission fluorhaltiger Verbindungen aus CaF<sub>2</sub>-haltigen Schlacken und Untersuchungen am Dreistoffsystem CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, (1979).
- [89] Mills, K. C. und B. J. Keene: *Physicochemical properties of molten CaF<sub>2</sub>-based slags*. International Metals Reviews 1 (1981), 21-69.
- [90] Mills, K. C. und J. S. Powell: *The Physicochemical Properties of Slags*. NPL Report Chem. 103, (1979).

- [91] Chiho, W. und X. Shunhua: *Electrical conductivity of molten slags of  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  systems for ESR*. ISIJ International 33 (1993), 239-244.
- [92] Hara, S., H. Hashimoto und K. Ogino: *Electrical Conductivity of Molten Slags for Electroslag Remelting*. Transactions ISIJ 23 (1983), 1053-1058.
- [93] Park, J. H., D. J. Min und H. S. Song: *Structural investigation of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  slags via Fourier Transformation infrared spectrass*. ISIJ International 42 (2002), 38-43.
- [94] Evseev, P. P.: *The Physical Properties of Industrial  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  System Slags*. Automatic Welding 11 (1967), 42-47.
- [95] Ogino, K. und S. Hara: *Density, Surface Tension and Electrical Conductivity of Calcium Fluoride Based Fluxes for Electroslag Remelting*. Tetsu to Hagane 63 (1977), 2141-2151.
- [96] Ogino, K., H. Shibaie und S. Hara: *Density and Surface Tension of  $\text{CaF}_2$ -based Binary Melts*. Tetsu to Hagane 66 (1980), 169-178.
- [97] Hara, S. und K. Ogino: *Density of  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  melts for Electroslag Remelting*. Canadian Metallurgical Quarterly 20 (1981), 113-116.
- [98] Hara, S. und K. Ogino: *The Densities and the Surface Tension of Fluoride Melts*. ISIJ International 29 (1989), 477-485.
- [99] Povolotskii, D. Y., V. A. Voronov und B. M. Nikitin: *Removal of non-metallic inclusions during electroslag remelting*. Steel in the USSR 1 (1971), 952-954.
- [100] Krauß, S. und G. Neuhof: *Physikalische Eigenschaften von Schlacken des Systems  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  im flüssigen Zustand*. Dissertation, Bergakademie Freiberg, (1973).
- [101] Muu, B. V., S. Krauß und H. Burghardt: *Untersuchungen der Grenzflächenspannung zwischen Schlacken des Systems  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Stahlschmelzen aus 100Cr6 und X 85 WMoCo6 5 5*. Neue Hütte 21 (1976), 335-340.

- [102] Keene, B. J.: *The physicochemical properties of Slags. Part IV Survey of data on interfacial properties between molten metals and molten slags containing CaF<sub>2</sub>* NPL Report Chem. 99, (1979).
- [103] Hara, S., H. Shibaïke und K. Ogino: *The Molar Volumes and the Surface Tensions of Melts in the Systems CaF<sub>2</sub>-MF (M: Li, Na) and CaF<sub>2</sub>-MF<sub>2</sub> (M: Mg, Sr, Ba)*. ISIJ International 30 (1990), 298-304.
- [104] Hino, M.: CAMP - ISIJ 7 (1994), 41.
- [105] Edmunds, D. M. und J. Taylor: *Reaction CaO + 3C = CaC<sub>2</sub> + CO and activity of lime in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> systems*. Journal of The Iron and Steel Institute 210 (1972), 280-283.
- [106] Allibert, M. und C. Chatillon: *Mass Spectrometry Measurements of CaF<sub>2</sub> and CaO Activities in CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags at 1700K*. Canadian Metallurgical Quarterly 18 (1979), 349-354.
- [107] Chattopadhyay, S. und A. Mitchell: *Thermochemistry of calcium oxide and calcium hydroxide in fluoride slags*. Metallurgical Transactions B 21B (1990), 621-627.
- [108] *Schlackenatlas*. Verlag Stahleisen G.m.b.H., Düsseldorf, (1995).
- [109] Korousic, B.: *Über die Oxidationsgleichgewichte beim Elektroschlacke Umschmelzen Teil 1*. BHM 122 (1977), 287-291.
- [110] Korousic, B. und W. Holzgruber: *Über die Oxidations-Reduktionsgleichgewichte beim Elektroschlacke Umschmelzen Teil 2*. BHM 123 (1978), 17-22.
- [111] Korousic, B.: *On the Thermodynamics of Reactions taking place in Electroslag Remelting*. PROBLEMY SPETSIAL'NOI ELEKTROMETALLURGII, Naukova Dumka Kiev (1980), 12-23.
- [112] Svajger M., B. K. u. A. R.: *Thermodynamisches und kinetisches Modell der Umschmelzung von ESU-Ingots aus Cr-Ni-Mo-V-Stählen*. Radex-Rundschau (1993), 388-402.



- [113] Wei, C.-H.: *Oxidation of Alloying Elements during ESR of Stainless Steel*. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Vacuum Metallurgy Conference on Special Melting, San Diego (1988), 706-721.
- [114] Kor, G. J. W. und F. D. Richardson: *Sulfide Capacities of Basic Slags Containing Calcium Fluoride*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME 245 (1969), 319-327.
- [115] Klingelhöfer, H. J., P. Mathis und A. Choudhury: *Ein Beitrag zur Metallurgie des Elektroschlacke Umschmelzverfahrens*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 42 (1971), 299-306.
- [116] *Blockfehlerkatalog*. Verlag Stahleisen G.m.b.H., Düsseldorf, (2003).
- [117] Schürmann, E., P. Maas und P. Mathis: *Verhalten des Wasserstoffs beim Elektroschlacke Umschmelzen in einer Versuchsanlage*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 52 (1981), 303-310.
- [118] Mitchell, A.: *The use of rare-earth oxides in electros slag remelting*. Report to: The Molybdenum Corporation of America, (1976).
- [119] Korousic, B.: *Technologische Merkmale der ESU-Schlacken - Teil 1: Chemische Heterogenität der in einem 10t Elektroofen erzeugten ESU-Schlacken*. Radex-Rundschau (1976), 764-769.
- [120] Korousic, B. und V. Osterc: *Technologische Merkmale der ESU-Schlacken - Teil 2: Mineralogische Analyse von ESU-Schlacken*. Radex-Rundschau (1976), 803-813.
- [121] Mitchell, A. und M. Etienne: *The Solidification of Electros slag Fluxes*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME 242 (1968), 1462-1464.
- [122] Reiter, G.: Persönliches Gespräch zum Thema "*Die Jahresproduktion von 2006 im Sonderstahlwerk der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG*". gerhard.reiter@bohler-edelstahl.at, (2007).
- [123] Brückmann, G.: *Beitrag zur Metallurgie des ESU-Verfahrens*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, (1981).



- [124] Werkstoffdatenblatt: *Vorgeschmolzene Schlacken - Die Erfolgskomponente im Elektroschlacke Umschmelzverfahren (ESU)*. WACKER (2007).
- [125] Seo, W.-G., D. Zhou und F. Tsukihashi: *Calculation of thermodynamic Properties and Phase Diagrams for the CaO-CaF<sub>2</sub>, BaO-CaO and BaO-CaF<sub>2</sub> Systems by Molecular Dynamics Simulation*. Materials Transactions 46 (2005), 643-650.
- [126] Schlegel, E.: *Das System CaO-MgO-CaF<sub>2</sub>*. Silikattechnik 20 (1969), 93-95.
- [127] Salt, D. J.: *Selection of Fluxes for Electroslag Remelting*. Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Electroslag Consumable Electrode Remelting and Casting Technology, Pittsburgh (1967), Part 1.
- [128] Bhat, G. K.: *A Manufacturing Program for the Electroslag Melting and Casting of Materials* National Technical Information Service U. S. Department of Commerce, (1971).
- [129] Akbari, F. und C. A. Pickles: *Carbonate capacities of CaF<sub>2</sub>-MgO and CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO slags*. Canadian Metallurgical Quarterly 39 (2000), 255-268.
- [130] Akbari, F. und C. A. Pickles: *Sulfide capacities of CaF<sub>2</sub>-MgO and CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO slags*. Iron and Steelmaker 29 (2002), 105-117.
- [131] Sveshkov, V. A., M. V. Kalmykov und V. K. Nasredinov: *Influence of Y, La and B Oxides on the Electrical Conductivity of Fused CaF<sub>2</sub>*. Inorganic Materials 13 (1977), 850-852.
- [132] Mitchell, A.: *An up-data on ESR slag material containing rare-earths*. Interner Bericht, (1977).
- [133] Medovar, L. B., et al.: *Prospects for the application of metallic calcium and rare earth metals in electroslag remelting*. Advances in Special Electrometallurgy 16 (2000), 206-214.
- [134] Hara, T. und T. Tanaka: *Role of Fluoride Ions in Molten Oxide-Fluoride Mixtures as Refining Fluxes for Molten Steel*. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Sydney (1997), 455-459.

- [135] Li, S., et al.: *Experimental Research on Refining Slag Systems Containing BaO for Ultra-Low Sulphur Steel*. Journal of Iron and Steel Research International 10 (2003), 11-14.
- [136] Kharicha, A., et al.: *Integrated Simulation of Advanced Protective Gas Electroslag Remelting for the Production of High Quality Steels*. R.o.t.R.P.o.t.R.F.f.C.a.S. RFS-CR-04027, (2005).
- [137] *Schlackenatlas*. Verlag Stahleisen G.m.b.H., Düsseldorf, (1981).
- [138] Froberg, M. G. und M. L. Kapoor: *Die elektrolytische Dissoziation flüssiger Schlacken und ihre Bedeutung für metallurgische Reaktionen*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 41 (1970), 209-212.
- [139] Vanovsek, W.: *Gmelin Durrer (Metallurgie des Eisens)*. In *Gmelin Durrer (Metallurgie des Eisens)*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1978), 51a-91a, 19b-51b.
- [140] Barrow, G. M. und G. W. Herzog: *Physikalische Chemie (Teil 2: Gase, Flüssigkeiten, Festkörper und Mischphasen)*. Bohmann Verlag, Wien, (1985).
- [141] Jiao, Q. und N. J. Themelis: *Correlations of electrical conductivity to slag composition and temperature*. Metallurgical Transactions B 19B (1988), 133-140.
- [142] Engell, H.-J. und P. Vygen: *Ionen- und Elektronenleitung in CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Schmelzen*. Berichte der Bunsengesellschaft 1 (1968), 5-12.
- [143] Petry, J.: *Spezifische elektrische Leitfähigkeit und Viskosität saurer Schlacken des Vierstoffsystems Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, (1981).
- [144] Kohlrausch, F. W.: *Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen*. Teubner, Leipzig, (1898).
- [145] Wien, M.: *Über die Abweichung vom Ohm'schen Gesetz bei Elektrolyten*. (1927).

- [146] Debye, P. und H. Falkenhagen: *Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante bei starken Elektrolyten*. Physikalische Zeitschrift 29 (1928), 121-132.
- [147] Debye, P. und H. Falkenhagen: *Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten starker Elektrolyte*. Physikalische Zeitschrift 29 (1928), 401-426.
- [148] Kim, K. B.: *Electrical conductivities of binary solutions of molten alkaline-earthfluorides*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, (1991).
- [149] Rommel, K.: *Die kleine Leitfähigkeits-Fibel*. Herausgegeben im Selbstverlag: Wissenschaftlich-Technische Werkstätten G.M.B.H, Weilheim i. OB, (1980).
- [150] Hamann, C. H. und W. Vielstich: *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Kg, (2005).
- [151] Holze, R.: *Leitfaden der Elektrochemie*. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, (1998).
- [152] Bockris, J. O. M. und A. K. N. Reddy: *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York, (1973).
- [153] Petry, J. und J. Pötschke: *Beitrag zur Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 53 (1982), 295-297.
- [154] Schiefelbein, S. L.: *A New Technique to Measure the Electrical Properties of Molten Oxides*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, (1996).
- [155] Keller, H.: *Tracer Diffusivity of Ca45 and electrical conductivity in CaO-SiO<sub>2</sub> melts*. Metallurgical Transactions B 10B (1979), 67-70.
- [156] Victorovich, G. S., C. Diaz und D. K. Vallabacka: *Electrical Conductivity of Ferromagnesia Silicates*. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe (1984), 907-924.

- [157] Hajduk, M. und T. El Gammal: *Schriftumszusammenstellung von Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlackenschmelzen*. Stahl und Eisen 99 (1979), 113-116.
- [158] Kim, K. B. und D. R. Sadoway: *Electrical Conductivity Measurements of Molten Alkaline-Earth Fluorides*. Journal of the Electrochemical Society 139 (1992), 1027-1033.
- [159] Ogino, K.: *Measurement of the Electrical Conductivity of ESR Fluxes Containing Fluoride by Four Electrodes Method with Alternating Current*. Tetsu to Hagane 64 (1978), 41-47.
- [160] Fried, N. A.: *Electrical Properties of Binary Solutions of Molten Titanium Dioxide-Barium Oxide*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, (1996).
- [161] Töpker, D.: *Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen von Schlacken des Dreistoffsystems  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$* . Dissertation, RWTH Aachen, (1982).
- [162] Berryman, R. A. und I. D. Sommerville: *Anionic modification of electrical conductivity in liquid silicates*. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Molten Slags and Fluxes, Glasgow (1988), 202-206.
- [163] Weiß, H.: Persönliches Gespräch zum Thema "*Induktionseffekte in Leitern, homogene und inhomogene Strömungsfelder*". [helmut.weiss@mu-leoben.at](mailto:helmut.weiss@mu-leoben.at), (2007).
- [164] El Gammal, T. und M. Hajduk: *Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 49 (1978), 235-239.
- [165] MacDonald, C. J., et al.: *Calibration-Free Electrical Conductivity Measurements for Highly Conductive Slags*. Sandia Reprot Sand2000-10965 Sandia National Laboratories, (2000).
- [166] Schiefelbein, S. L.: *A high accuracy, calibration-free technique for measuring the electrical conductivity of molten oxides*. Metallurgical Transactions B 28B (1997), 1141-1149.

- [167] Schiefelbein, S. L., et al.: *A high-accuracy, calibration-free technique for measuring the electrical conductivity of liquids*. Review of Science Instruments 69 (1998), 3308-3313.
- [168] Küster, F. W.: *Rechentafeln für die Chemische Analytik*. Berlin NewYork, (1985).
- [169] Kaufmann, D. W.: *Sodium Chloride: The Production and Properties of Salt and Brine*. Hafner Publishing Company, Inc., New York, (1968).
- [170] Brandes, E. A. und G. B. Brook: *Smithells Metals Reference Book*. Butterworth-Heinemann, Oxford, (1992).
- [171] Hofmann, H. und B. Marincek: *Die elektrische Leitfähigkeit der Schlacken im festen und flüssigen Zustand*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 25 (1954), 523-526.
- [172] Rasch, E. und F. W. Hinrichsen: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 14 (1908), 41-47.
- [173] Smekal, A.: *Elektrizitätsleitung und dielektrische Festigkeit isolierender Ionenkristalle*. Zeitschrift für technische Physik (1927), 561-586.
- [174] Seith, W.: *Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide*. Zeitschrift für technische Physik (1929), 802-808.
- [175] Fischer, W. A. und H. vom Ende: *Das elektrische Leitvermögen von Schlacken im flüssigen und festen Zustand*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 21 (1950), 217-224.
- [176] Goncharov, A. E., A. I. Manakov und P. K. Kovalev: *Surface Tension, Density, Viscosity and Electrical Conductivity of Calcium Fluoride Based Fluxes*. Tr. Inst. Met. Akademii Nauk SSSR Uralsk. Nauk Tsentr. (1972), 159-166.
- [177] Istomin, S. A., et al.: *Properties of Melts in the CaF<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-System*. Russian Metallurgy (1980), 60-63.
- [178] Zhmoydin, G. I.: *Electrical Conductivity of Fluoride Slags*. Russian Metallurgy (1970), 48-52.

- 
- [179] Koval, A. E., et al.: *Tietel übersetzt: Elektrische Leitfähigkeit von Schlacken auf Fluorbasis*. Izvestija VUZ Chernaya Metall 8 (1970), 71-74.
- [180] Perko, J.: *Projektierung und Inbetriebnahme einer Anlage zur Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit CaF<sub>2</sub>-haltiger Schlacken*. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, (2004).
- [181] Schaumberg, H.: *Keramik*. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, (1994).
- [182] Nagata, K.: *Electrical Conductivity Measurements on the Liquid PbO-PbCl<sub>2</sub>-PbS System*. Metallurgical Transactions B 8B (1977), 685-686.
- [183] Voronov, V. A., et al.: *Electrical Conductivity of Oxide-Fluoride Slags*. Russian Metallurgy (1979), 45-47.
- [184] Sarkar, S. B.: *Electrical conductivity of molten high alumina blast furnace slags*. ISIJ International 29 (1989), 348-351.
- [185] Pal, U. B.: *Behavior of Ceria as an Actinide Surrogate in Electroslag Remelting and Refining Slags*. Metallurgical Transactions B 32B (2001), 1119-1128.
- [186] Riebling, E. F. und P. C. Logel: *Dipping Electrode Electrical Conductance Instrument for Use to 1700°C*. The review of scientific instruments (1965), 425-428.
- [187] Kato, M. und S. Minowa: *Electrical Conductivity of Slag at Elevated Temperature*. Transactions ISIJ 9 (1969), 39-46.
- [188] Baucke, F. G. K. und W. A. Frank: *Conductivity cell for molten glasses and salts*. Glastechnische Berichte 49 (1976), 157-161.
- [189] Ziolk, B. und A. Bogacz: *Electrical Conductivity of Liquid Slags from the Flash-Smelting of Copper Concentrates*. Archives of Metallurgy 32 (1987), 631-643.
- [190] Baucke, F. G. K.: *Accurate conductivity cell for molten glasses and salts*. Glastechnische Berichte 62 (1989), 122-126.

- [191] Eric, R. H., A. A. Hejja und W. Stange: *Liquidus Temperature and Electrical Conductivities of Synthetic Ferromanganese Slags*. Minerals Engineering 4 (1991), 1315-1332.
- [192] Barati, M. und K. S. Coley: *Electrical and Electronic Conductivity of CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> Slags at Various Oxygen Potentials: Part 1 - Experimental Results*. Metallurgical Transactions B 37B (2006), 41-49.
- [193] Voropal, N. M., L. M. Belfor und T. Y. Fetisova: *Viscosity and electrical conductivity of welding flux slags of the TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-MgO system*. Welding International (1990), 264-267.
- [194] Werkstoffdatenblatt: *Wolfram - Werkstoffeigenschaften und Anwendungen*. Plansee (2007).
- [195] Hoster, T. und J. Pötschke: *Die elektrische Leitfähigkeit FeO-haltiger CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Schlacken mit Basizitäten < 1,5 bei 1450 bis 1650°C*. Archiv für das Eisenhüttenwesen 54 (1983), 389-394.
- [196] Werkstoffdatenblatt: *Molybdän - Werkstoffeigenschaften und Anwendungen*. Plansee (2007).
- [197] *Factsage 5.3*. GTT, Herzogenrath, Germany, (2003).
- [198] Jäger, H.: *Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektroofenschlacken*. Untersuchungsbefund der Vereinigten Edelstahlwerke AG (VEW) Nr. 50/82 Kapfenberg, (1982).
- [199] Fröhlich, R.: *Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektroofenschlacken*. Untersuchungsbefund der Vereinigten Edelstahlwerke AG (VEW) Nr. 47/83 Kapfenberg, (1983).
- [200] Richardson, F. D.: *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*. London, (1974).
- [201] Werkstoffdatenblatt: *Für höchste Reinheit: Alphagaz-Purifier Gasnachreinigungssysteme*. Air-Liquide (2007).



- [202] Morinaga, K., Y. Ohta und T. Yanagase: *Electrical Conductivity of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> Melts and its Dependence on the Oxygen Partial Pressure*. Journal of the Japan Institute of Metals 50 (1986), 907-914.
- [203] Evseev, P. P. und A. F. Filippov: *Electrical conductivity of fluoride slags*. Izvestija VUZ Chernaya Metall 3 (1965), 74-76.
- [204] Schmilinsky, E. und H. Scholz: *Hochreine Nickelbasislegierungen durch Elektroschlacke Umschmelzverfahren*. forum - Technische Mitteilungen ThyssenKrupp (2000), 14-19.
- [205] *Thermo-Calc Windows TCW 3*. Thermo-Calc Software, Stockholm, (2004).
- [206] Mitchell, A.: Persönliches Gespräch zum Thema "*Schlacken und Additive für das Elektroschlacke Umschmelzen*". alecm@interchange.ubc.ca, (2007).
- [207] *Fluent 6.3.26*. ANSYS-Fluent, Darmstadt, (2006).
- [208] Mitchell, A.: Persönliches Gespräch zum Thema "*Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-Schlacken und ausgewählten Additiven*". alecm@interchange.ubc.ca, (2005).
- [209] Römpp: *Chemie Lexikon - Band 1*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1996).
- [210] Kojima, H. und C. R. Masson: *Cryoscopic studies with molten fluorides. Part 1: Depression of the freezing point of calcium fluoride by alkaline-earth fluorides and oxides and calcium silicates*. Canadian Journal of Chemistry 47 (1969), 4221-4228.
- [211] Rabensteiner, G.: *Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> und Erstellung von Linien gleicher Leitfähigkeit bei bestimmten Temperaturen*. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, (1967).
- [212] Fröhlich, R.: *Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Schmelzintervalls von Schlacken im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>* Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, (1977).
- [213] Everson, H.: *Remelted steels; process, product and properties*. Steel Times 221 (1993), 427-429.

# Anhang A

**Spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der  
Temperatur**

**Tab. A-1:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> bzw. CaF<sub>2</sub>+3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

		CaF <sub>2</sub>							
Mess- werte	Mass.-% CaF <sub>2</sub>	1600°C		1550°C		1500°C			
		κ <sub>1600</sub>	S <sub>1600</sub>	κ <sub>1550</sub>	S <sub>1550</sub>	κ <sub>1500</sub>	S <sub>1500</sub>		
	100	6,28	0,30	5,90	0,32	5,54	0,39		
	97+3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,01	0,03	4,82	0,07	4,56	0,07		
Auswertung	Mass.-% CaF <sub>2</sub>	κ = a' + b'·9 Fehler		S	R <sup>2</sup>	lnκ = a - b·1/T Fehler		S	R <sup>2</sup>
		a'	b'			a	b		
	100	-5,57 0,19	0,00740 0,00012	0,0085	0,9997	4,059 0,031	4163 58	0,0012	0,9998
97+3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,50 0,21	0,00407 0,00013	0,0094	0,9990	3,131 0,046	2845 82	0,0017	0,9992	

**Tab. A-2:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-Schlacken

		CaF <sub>2</sub> -CaO							
Mess- werte	Mass.-% CaO	1600°C		1550°C		1500°C			
		κ <sub>1600</sub>	S <sub>1600</sub>	κ <sub>1550</sub>	S <sub>1550</sub>	κ <sub>1500</sub>	S <sub>1500</sub>		
	2,5	6,48	0,08	6,13	0,08	5,79	0,07		
	5,0	6,30	0,33	5,94	0,26	5,60	0,24		
	7,5	6,14	0,14	5,82	0,10	5,5	0,10		
	10,0	5,98	0,18	5,69	0,20	5,36	0,21		
	12,5	5,70	0,28	5,43	0,25	5,14	0,26		
	12,5*	6,06	0,08	5,78	0,10	5,47	0,11		
	15,0	5,49	0,09	5,24	0,09	4,96	0,08		
	15,0*	6,18	0,83	5,85	0,76	5,51	0,71		
Auswertung	Mass.-% CaO	κ = a' + b'·9 Fehler		S	R <sup>2</sup>	lnκ = a - b·1/T Fehler		S	R <sup>2</sup>
		a'	b'			a	b		
	2,5	-4,48 0,09	0,00685 0,00006	0,00424	0,9999	3,848 0,020	3710 31	0,00067	0,9999
	5,0	-4,82 0,15	0,00695 0,00001	0,00676	0,9998	3,800 0,023	3707 43	0,00091	0,9999
	7,5	-4,02 > 0,01	0,00635 -	0,00061	1	3,751 > 0,01	3626 5	0,00009	1
	10,0	-3,88 0,32	0,00617 0,00021	0,01482	0,9986	3,720 0,071	3617 122	0,00260	0,9989
	12,5	-3,36 0,23	0,00567 0,00015	0,01048	0,9993	3,599 0,055	3478 88	0,00186	0,9994
	12,5*	-3,25 0,33	0,00582 0,00022	0,01521	0,9986	3,595 0,072	3359 120	0,00255	0,9987
	15,0	-3,18 0,20	0,00543 0,00013	0,00918	0,9994	3,548 0,043	3453 79	0,00169	0,9995
15,0*	-4,45 0,07	0,00664 0,00004	0,00305	1	3,836 0,019	3775 27	0,00006	1	

\* Unsichere Messwerte

**Tab. A-3:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-MgO-Schlacken

		CaF <sub>2</sub> -MgO							
Messwerte	Mass.-% MgO	1600°C		1550°C		1500°C			
		$\kappa_{1600}$	$S_{1600}$	$\kappa_{1550}$	$S_{1550}$	$\kappa_{1500}$	$S_{1500}$		
	2,5	6,12	0,44	5,79	0,41	5,46	0,38		
	5,0	5,73	0,08	5,41	0,07	5,06	0,27		
	7,5	5,41	0,64	5,08	0,63	4,76	0,61		
	10,0	4,98	0,17	4,69	0,19	4,39	0,20		
	12,5	4,14	0,41	3,92	0,33	3,65	0,28		
	12,5*	5,03	0,01	4,74	0,01	4,39	0,05		
	15,0	3,46	0,25	3,27	0,24	3,02	0,25		
	15,0*	5,19	0,34	4,92	0,30	4,61	0,26		
Auswertung	Mass.-% MgO	$\kappa = a' + b' \cdot \vartheta$ Fehler		S	R <sup>2</sup>	$\ln \kappa = a - b \cdot 1/T$ Fehler		S	R <sup>2</sup>
		a'	b'			a	b		
	2,5	-4,44 0,09	0,00660 0,00006	0,00415	0,9999	3,836 0,022	4091 36	0,00077	0,9999
	5,0	-5,13 0,15	0,00679 0,00010	0,00679	0,9998	3,983 0,040	4186 69	0,00147	0,9997
	7,5	-5,13 0,05	0,00659 0,00003	0,00229	1	3,990 > 0,010	4310 9	0,00019	1
	10,0	-4,51 0,09	0,00593 0,00006	0,00415	0,9999	3,854 0,038	4209 52	0,00110	0,9999
	12,5	-3,64 0,40	0,00487 0,00026	0,01521	0,9986	3,643 0,132	4158 232	0,00494	0,9969
	12,5*	-5,22 0,50	0,00641 0,00032	0,02273	0,9975	4,039 0,136	4535 243	0,00518	0,9971
	15,0	-3,54 0,46	0,00438 0,00029	0,02076	0,9955	3,647 0,174	4502 316	0,00674	0,9951
15*	-4,08 0,21	0,00580 0,00014	0,00970	0,9994	3,748 0,059	3932 98	0,00208	0,9994	

\* Unsichere Werte

**Tab. A-4:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken

		CaF <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
Messwerte	Mass.-% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600°C		1550°C		1500°C			
		$\kappa_{1600}$	$S_{1600}$	$\kappa_{1550}$	$S_{1550}$	$\kappa_{1500}$	$S_{1500}$		
	5	5,34	0,13	5,11	0,11	4,86	0,11		
	10	5,16	0,08	4,92	0,07	4,69	0,07		
	15	5,17	0,06	4,96	0,04	4,75	0,06		
	20	4,94	0,02	4,72	0,02	4,49	0,02		
	25	4,74	0,09	4,51	0,09	4,28	0,08		
	30	4,39	0,04	4,19	0,04	3,96	0,04		
Auswertung	Mass.-% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\kappa = a' + b' \cdot \vartheta$ Fehler		S	R <sup>2</sup>	$\ln \kappa = a - b \cdot 1/T$ Fehler		S	R <sup>2</sup>
		a'	b'			a	b		
	5	-2,43 0,14	0,00486 0,00009	0,00641	0,9997	3,367 0,035	3166 52	0,00112	0,9997
	10	-2,35 0,07	0,00469 0,00005	0,00319	0,9999	3,331 0,023	3165 37	0,00079	0,9999
	15	-1,56 0,03	0,00420 0,00002	0,00147	1	3,146 > 0,010	2818 4	0,00008	1
	20	-2,25 0,25	0,00449 0,00016	0,01330	0,9987	3,291 0,062	3172 105	0,00226	0,9989
	25	-2,68 0,07	0,00464 0,00004	0,00302	0,9999	3,382 0,027	3419 28	0,00060	0,9999
30	-2,45 0,35	0,00428 0,00023	0,01615	0,9972	3,302 0,101	3411 178	0,00378	0,9973	

**Tab. A-5:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-BaO-Schlacken

		CaF <sub>2</sub> -BaO							
Messwerte	Mass.-% BaO	1600°C		1550°C		1500°C			
		$\kappa_{1600}$	$S_{1600}$	$\kappa_{1550}$	$S_{1550}$	$\kappa_{1500}$	$S_{1500}$		
	2,5	5,91	0,54	5,72	0,51	5,49	0,47		
	5,0	5,29	0,16	5,11	0,12	4,89	0,10		
	7,5*	5,31	1,03	5,13	1,00	4,90	0,97		
	10,0*	5,84	0,64	5,63	0,60	5,37	0,56		
	12,5*	6,41	0,76	6,19	0,68	5,91	0,62		
	15,0*	6,52	0,12	6,26	0,14	5,96	0,15		
Auswertung	Mass.-% BaO	$\kappa = a' + b' \cdot \vartheta$ Fehler		S	R <sup>2</sup>	$\ln \kappa = a - b \cdot 1/T$ Fehler		S	R <sup>2</sup>
		a'	b'			a	b		
	2,5	-1,88 0,33	0,00497 0,00021	0,01512	0,9982	3,090 0,091	2458 159	0,00341	0,9958
	5,0	-1,02 0,36	0,00394 0,00023	0,01651	0,9965	3,042 0,084	2576 140	0,00298	0,9971
	7,5*	-1,36 0,47	0,00384 0,00030	0,02148	0,9938	3,010 0,106	2676 173	0,00370	0,9958
	10,0*	-0,89 0,27	0,00370 0,00017	0,01237	0,9978	3,265 0,075	2807 130	0,00279	0,9978
	12,5*	-1,59 0,46	0,00501 0,00029	0,02099	0,9965	3,302 0,088	2702 148	0,00316	0,9970
	15,0*	-2,40 0,47	0,00558 0,00030	0,02131	0,99709	3,463 0,082	2973 151	0,00322	0,9974

\* Unsichere Werte

**Tab. A-6:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-SrO-Schlacken

		CaF <sub>2</sub> -SrO							
Messwerte	Mass.-% SrO	1600°C		1550°C		1500°C			
		$\kappa_{1600}$	$S_{1600}$	$\kappa_{1550}$	$S_{1550}$	$\kappa_{1500}$	$S_{1500}$		
	1,0	5,50	0,09	5,27	0,08	5,02	0,07		
	1,75	5,39	0,12	5,16	0,13	4,89	0,12		
	2,5	4,56	0,19	4,37	0,17	4,18	0,18		
	5,0*	4,71	0,45	4,47	0,46	4,26	0,46		
	7,5*	5,36	0,11	5,14	0,06	4,89	0,03		
Auswertung	Mass.-% SrO	$\kappa = a' + b' \cdot \vartheta$ Fehler		S	R <sup>2</sup>	$\ln \kappa = a - b \cdot 1/T$ Fehler		S	R <sup>2</sup>
		a'	b'			a	b		
	1,0	-2,15 0,16	0,00479 0,00010	0,00722	0,9995	3,319 0,033	3022 56	0,00120	0,9997
	1,75	-2,62 0,28	0,00501 0,00018	0,01285	0,9987	3,416 0,060	3240 111	0,00237	0,9988
	2,5	-1,55 0,01	0,00381 0,00001	0,00049	1	3,066 0,019	2903 4	0,00009	1
	5,0*	-2,73 0,05	0,00465 0,00003	0,00206	1	3,391 0,015	3451 24	0,00052	1
	7,5*	-2,20 0,20	0,00473 0,00013	0,00891	0,9993	3,319 0,045	3066 74	0,00157	0,9994

\* Unsichere Werte

**Tab. A-7:** Temperaturabhängigkeit der spez. elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Schlacken

Messwerte		CaF <sub>2</sub> -CaO-MgO												
		Mass.-%		1600°C		1550°C		1500°C						
		CaO	MgO	κ <sub>1600</sub>	S <sub>1600</sub>	κ <sub>1550</sub>	S <sub>1550</sub>	κ <sub>1500</sub>	S <sub>1500</sub>					
Auswertung	Mass.-%		κ = a' + b'·g Fehler		S	R <sup>2</sup>	lnκ = a - b·1/T Fehler		S	R <sup>2</sup>				
	CaO	MgO	a'	b'			a	b						
	5	5	-1,55 0,27	0,00410 0,00018	0,01238	0,99818	3,129 0,063	2841 111	0,00236	0,9985				
		10	-2,39 0,25	0,00392 0,00016			0,01134	0,9983			3,248 0,089	3545 143	0,00304	0,9984
		15	0,06 0,08	0,00196 0,00005							0,00364	0,9993		
	10	5	-1,95 0,19	0,00418 0,00012	0,00871	0,9991	3,195 0,052	3068 82	0,00176	0,9993				
		10	-1,55 0,12	0,00300 0,00008			0,00535	0,9994			2,899 0,047	3220 75	0,00160	0,9995
		15	-0,13 0,47	0,00185 0,00030							0,02127	0,9742		
	15	5	-2,62 0,44	0,00454 0,00028	0,01997	0,9961	3,365 0,117	3429 209	0,00446	0,9963				
		10	-2,23 1,04	0,00336 0,00067			0,04748	0,9617			3,170 0,413	3786 747	0,0151	0,9625
		15	0,71 0,11	0,00116 0,00007							0,00480	0,9966		
	20	5	-2,16 0,40	0,00424 0,00026	0,01823	0,9963	3,241 0,106	3205 188	0,00400	0,9966				

**Tab. A-8:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Schlacken

Messwerte		CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO								
		Mass.-%		1600°C		1550°C		1500°C		
		CaO	MgO	κ <sub>1600</sub>	S <sub>1600</sub>	κ <sub>1550</sub>	S <sub>1550</sub>	κ <sub>1500</sub>	S <sub>1500</sub>	
Auswertung	Mass.-%		κ = a' + b'·g Fehler		S	R <sup>2</sup>	lnκ = a - b·1/T Fehler		S	R <sup>2</sup>
	CaO	MgO	a'	b'			a	b		
	15	0	-1,31 0,87	0,00331 0,00056	0,42012	0,9949	2,922 0,116	2886 207	0,00442	0,9949
			33	0			-4,29 0,07	0,00383 0,00006		
	30	3	-3,93 0,03	0,00329 0,00002	0,00132	1	5,319 0,108	9422 182	0,00388	0,9996
			27	6			-3,02 0,04	0,00256 0,00002		
	24	9	-3,44 0,10	0,00289 0,00006	0,00434	0,9996	5,134 0,236	9288 421	0,00897	0,9980
			21	12			-4,12 0,07	0,00350 0,00005		
	18	15	-4,84 0,14	0,00415 0,00009	0,00653	0,9995	5,227 > 0,010	8685 3	0,00006	1

Einzelmessung an einer CaF<sub>2</sub>-Schlacke mit 15%CaO und 15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15C15A)

**Tab. A-9:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Mehrkomponentenschlacken mit ausgewählten Additiven

		Mehrkomponentenschlacken								
Messwerte	Mass.-% Additiv	1600°C		1550°C		1500°C				
		$\kappa_{1600}$	$S_{1600}$	$\kappa_{1550}$	$S_{1550}$	$\kappa_{1500}$	$S_{1500}$			
	15%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90	0,09	3,65	0,04	3,42	0,03			
	15%BaO	3,29	0,03	3,13	0,01	2,96	0,01			
	15%SrO	3,39	0,02	3,20	0,05	3,02	0,02			
Auswertung	Mass.-% Additiv	$\kappa = a' + b' \cdot \theta$ Fehler		S	R <sup>2</sup>	$\ln \kappa = a - b \cdot 1/T$ Fehler		S	R <sup>2</sup>	
		a'	b'			a	b			
		15%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,75 1,17	0,00478 0,00077	0,11033	0,9997	3,712 0,033	4404 57	0,00122	0,9998
		15%BaO	-2,07 0,41	0,00336 0,00027	0,35805	0,9992	3,048 0,041	3478 81	0,00173	0,9994
	15%SrO	-2,55 0,51	0,00371 0,00033	0,15476	0,9998	3,276 0,057	3850 94	0,00200	0,9994	



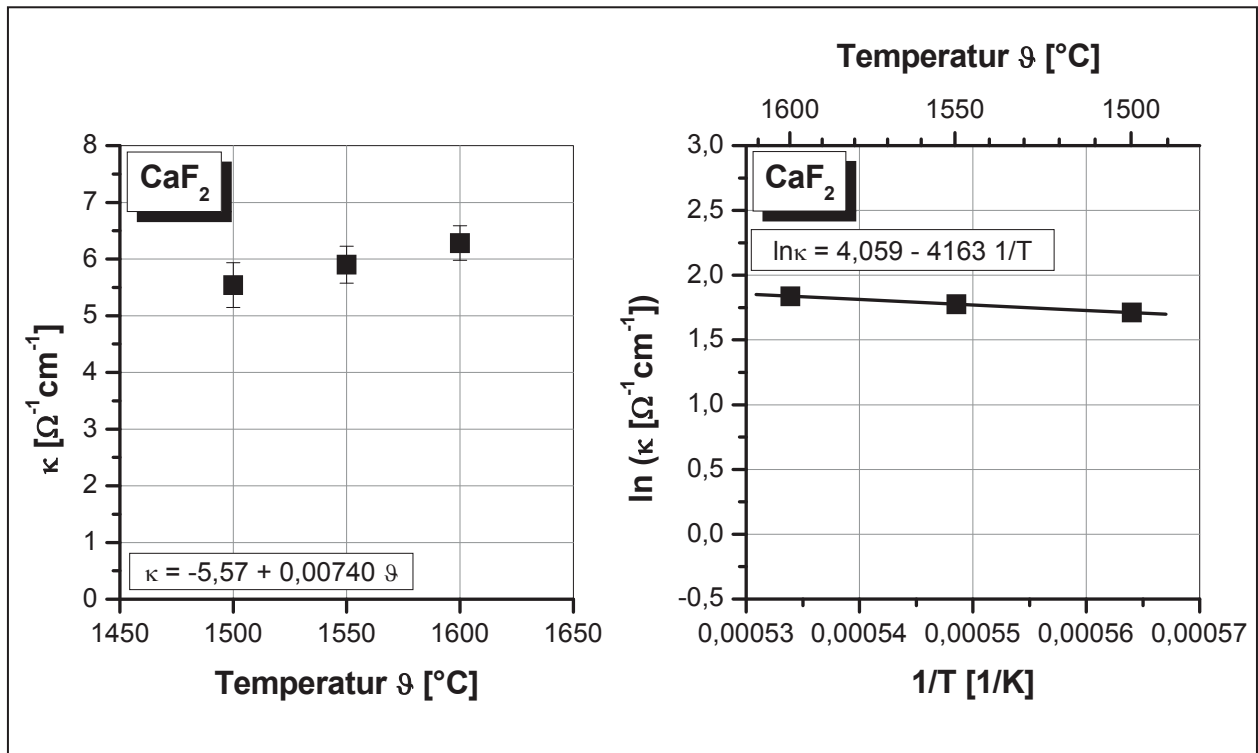


Abb. A-1: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur

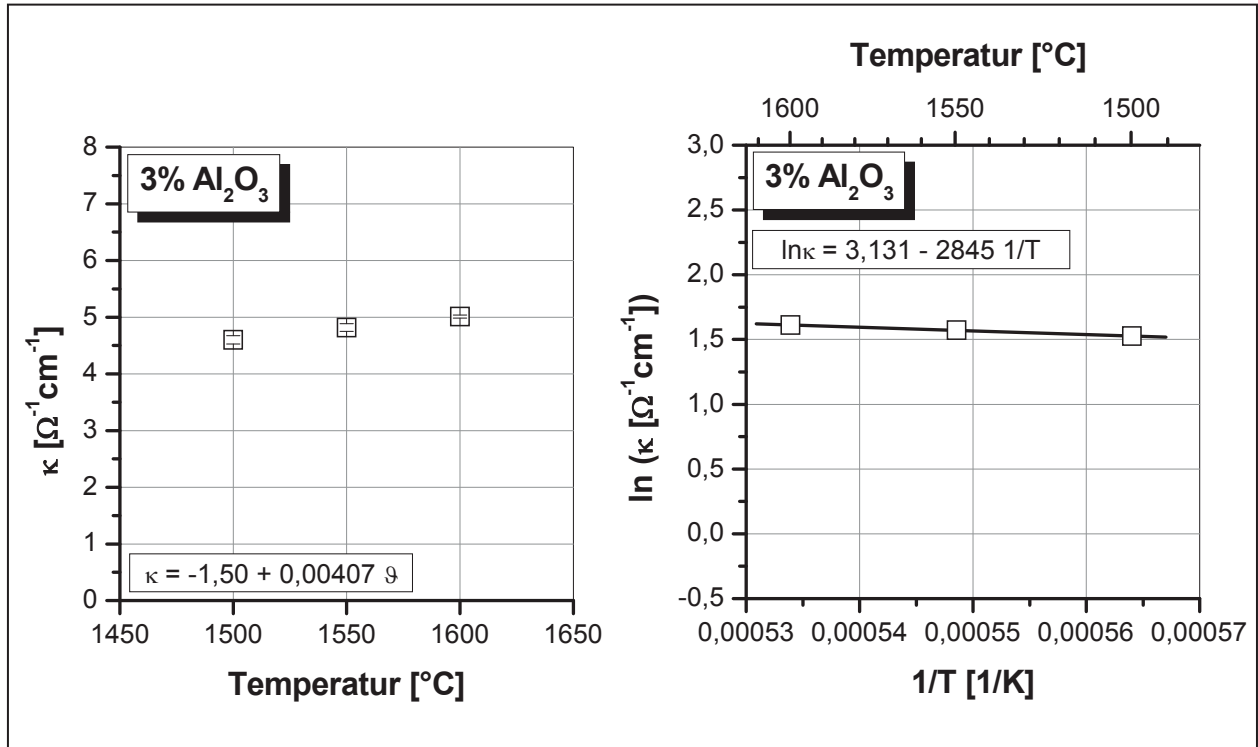


Abb. A-2: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 3% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3A) in Abhängigkeit der Temperatur

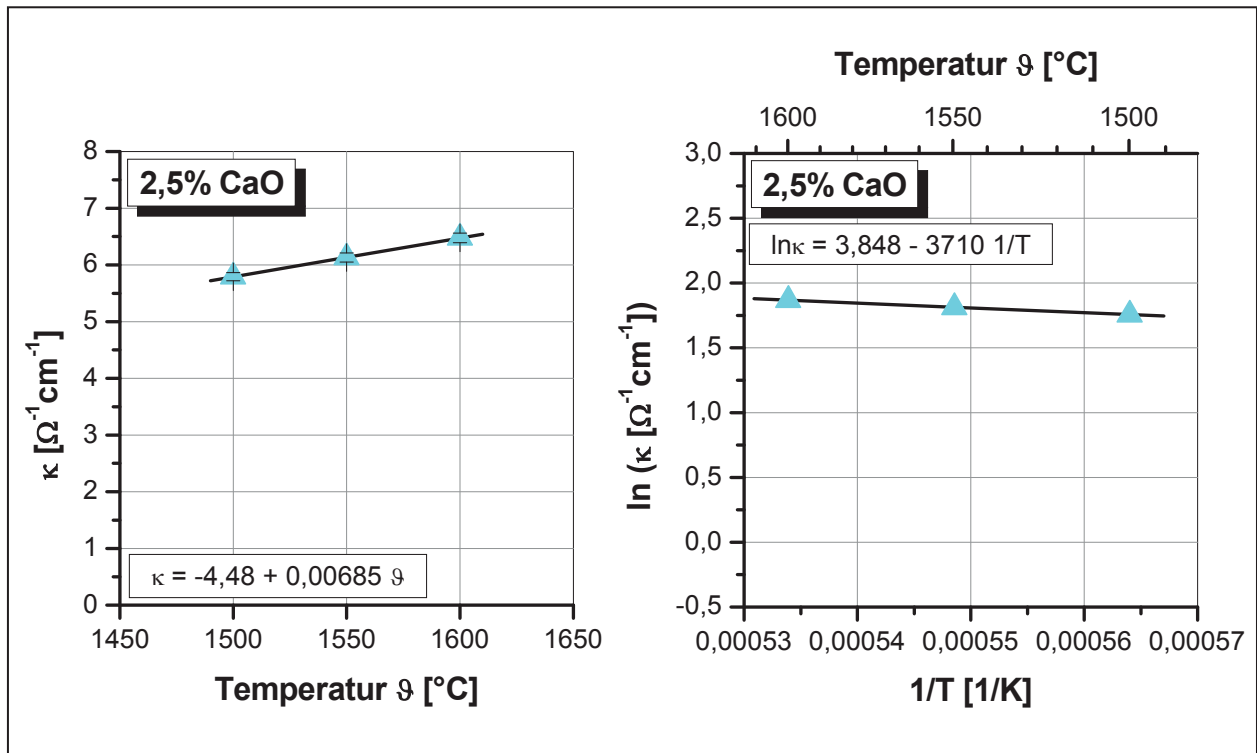


Abb. A-3: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 2,5%CaO in Abhängigkeit der Temperatur

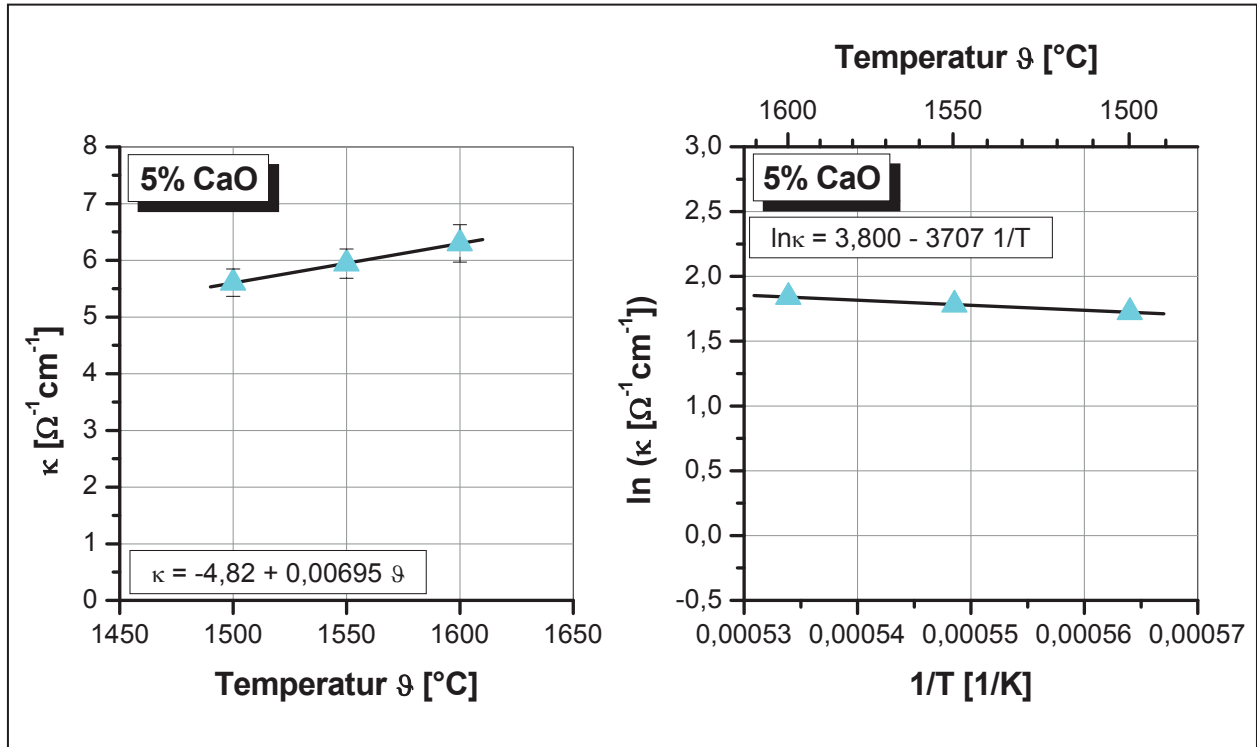


Abb. A-4: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 5%CaO in Abhängigkeit der Temperatur

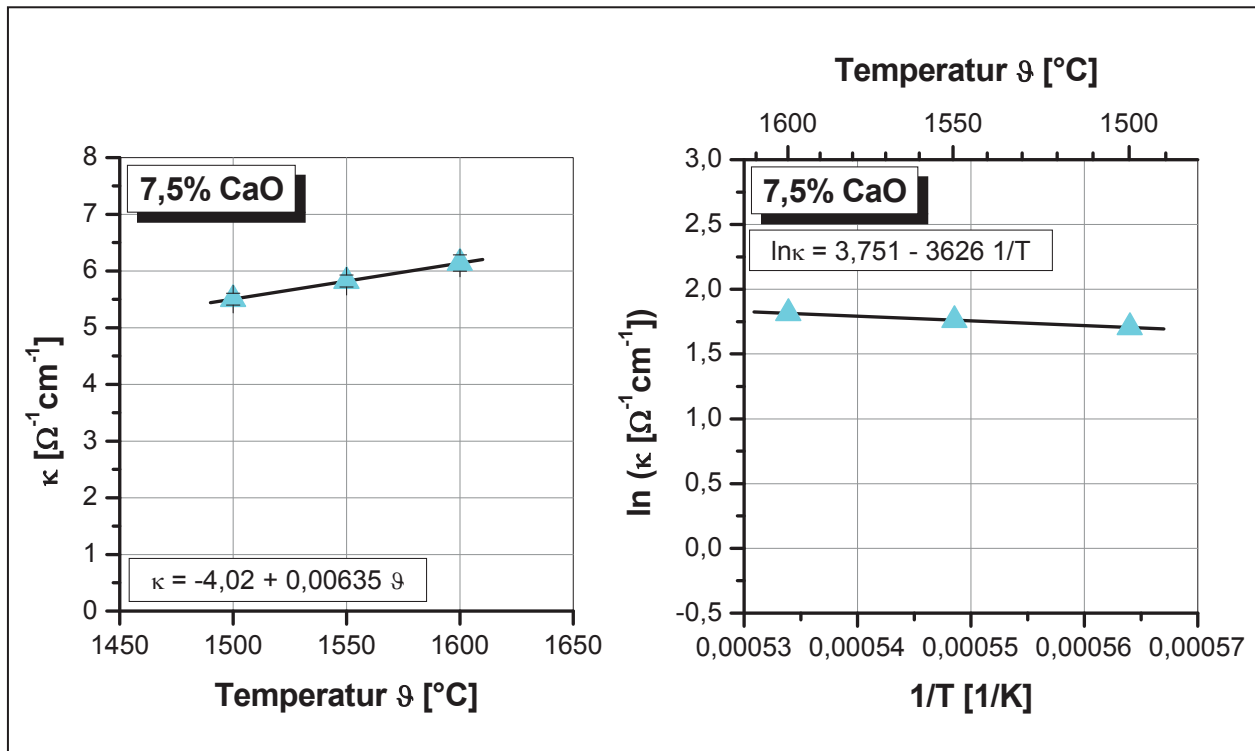


Abb. A-5: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 7,5%CaO in Abhängigkeit der Temperatur

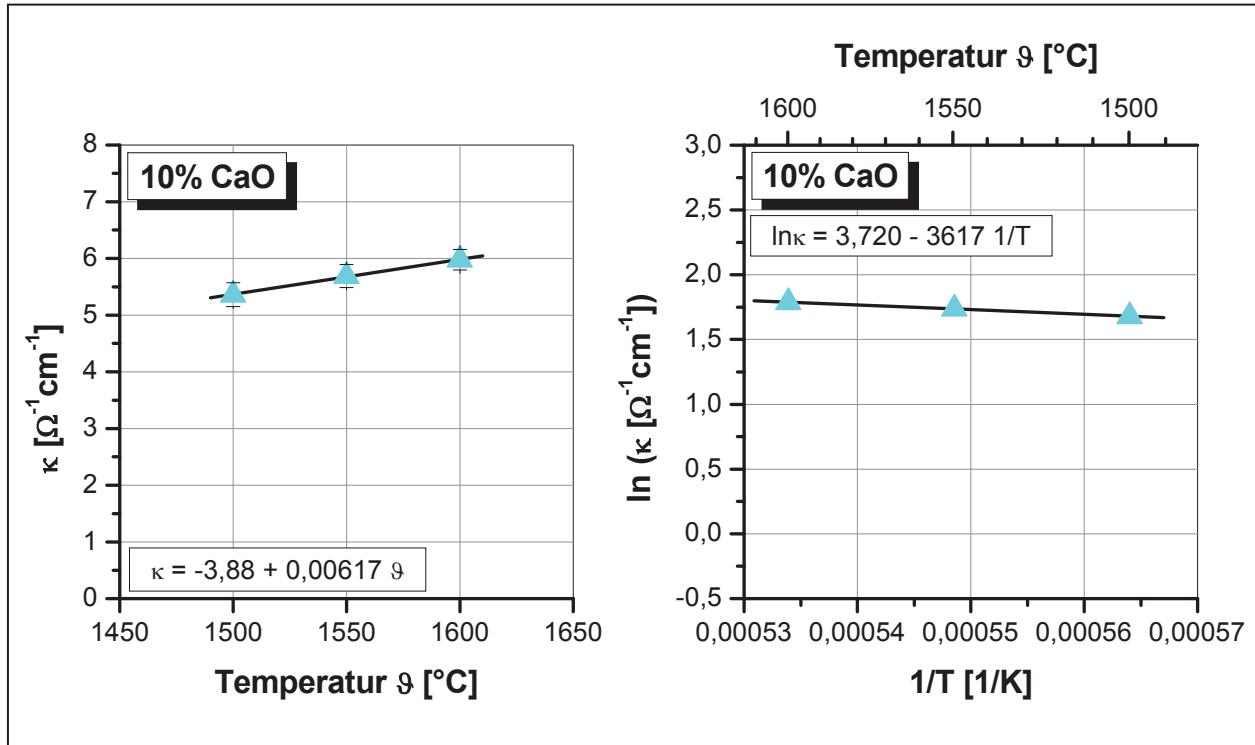


Abb. A-6: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 10%CaO in Abhängigkeit der Temperatur

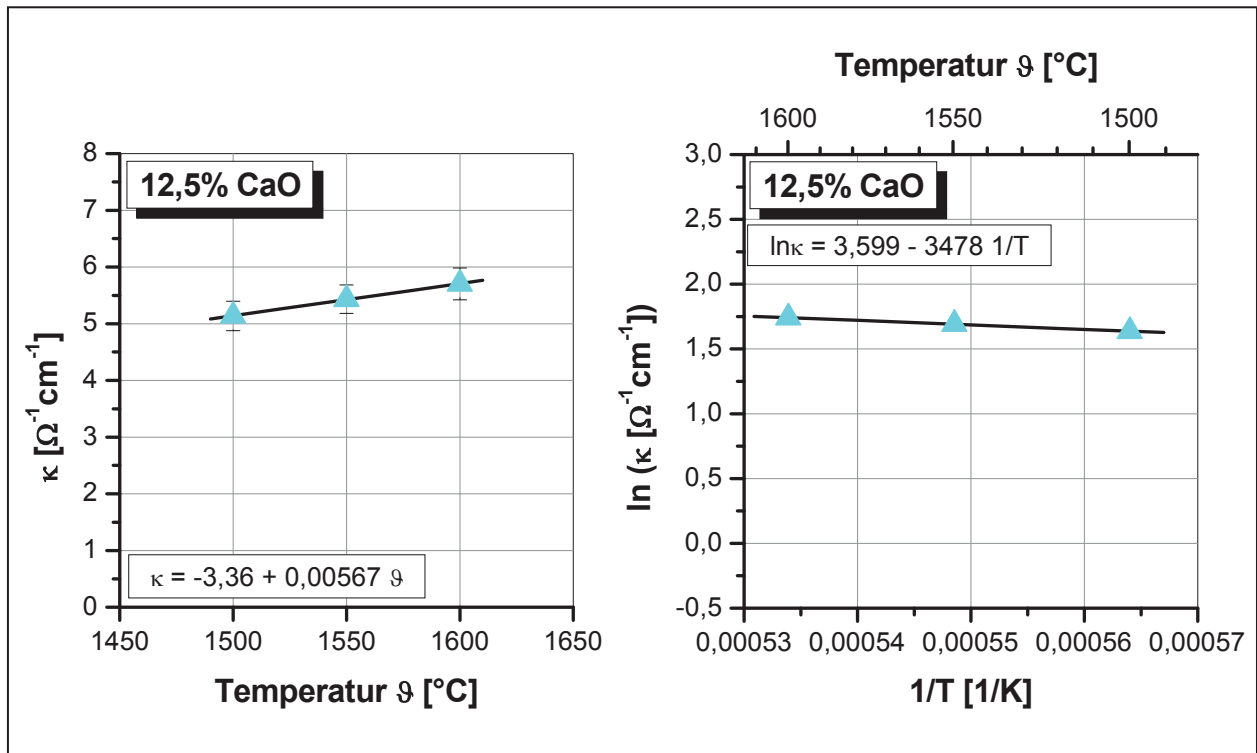


Abb. A-7: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 12,5%CaO in Abhängigkeit der Temperatur

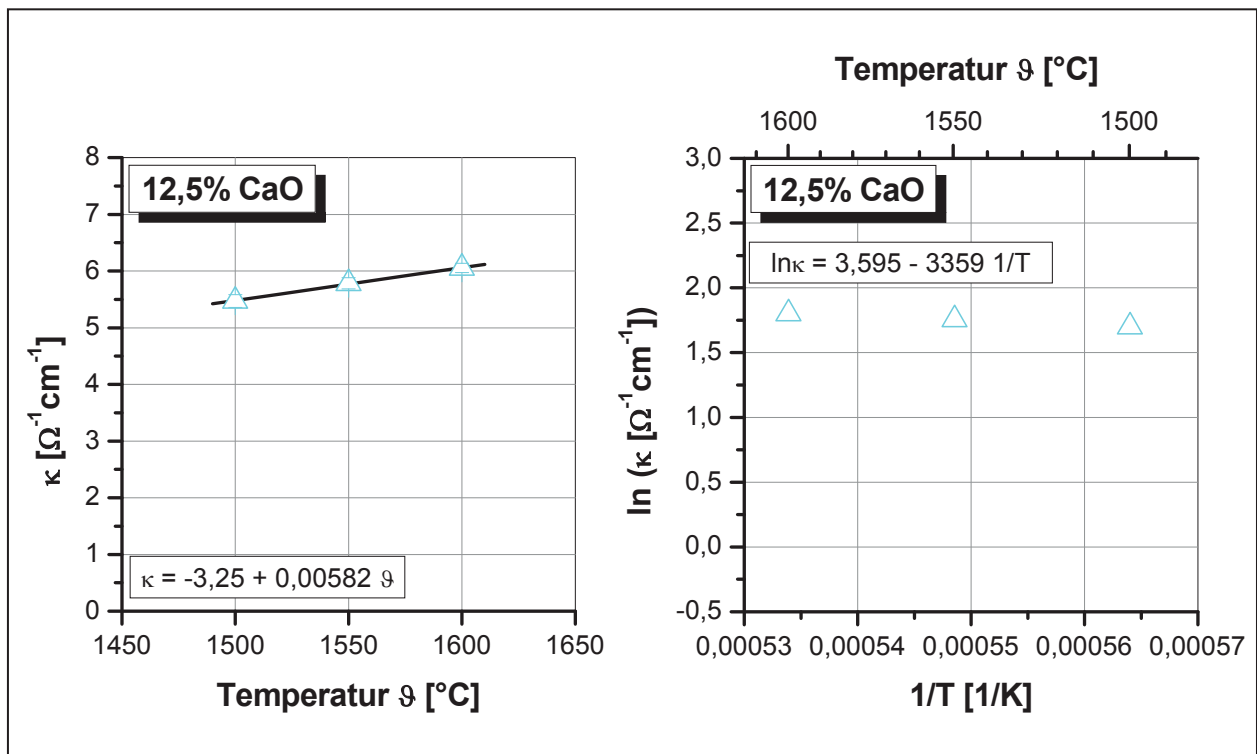


Abb. A-8: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 12,5%CaO in Abhängigkeit der Temperatur (unsichere Werte)

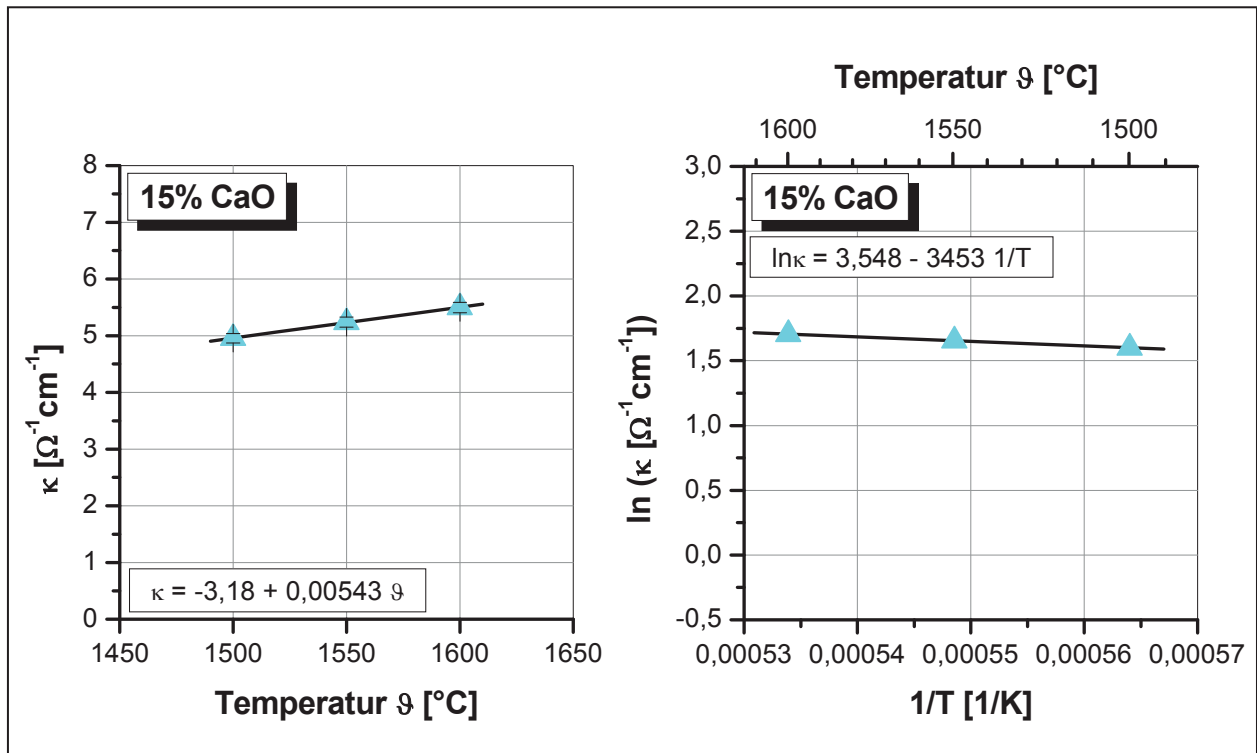


Abb. A-9: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 15%CaO in Abhängigkeit der Temperatur

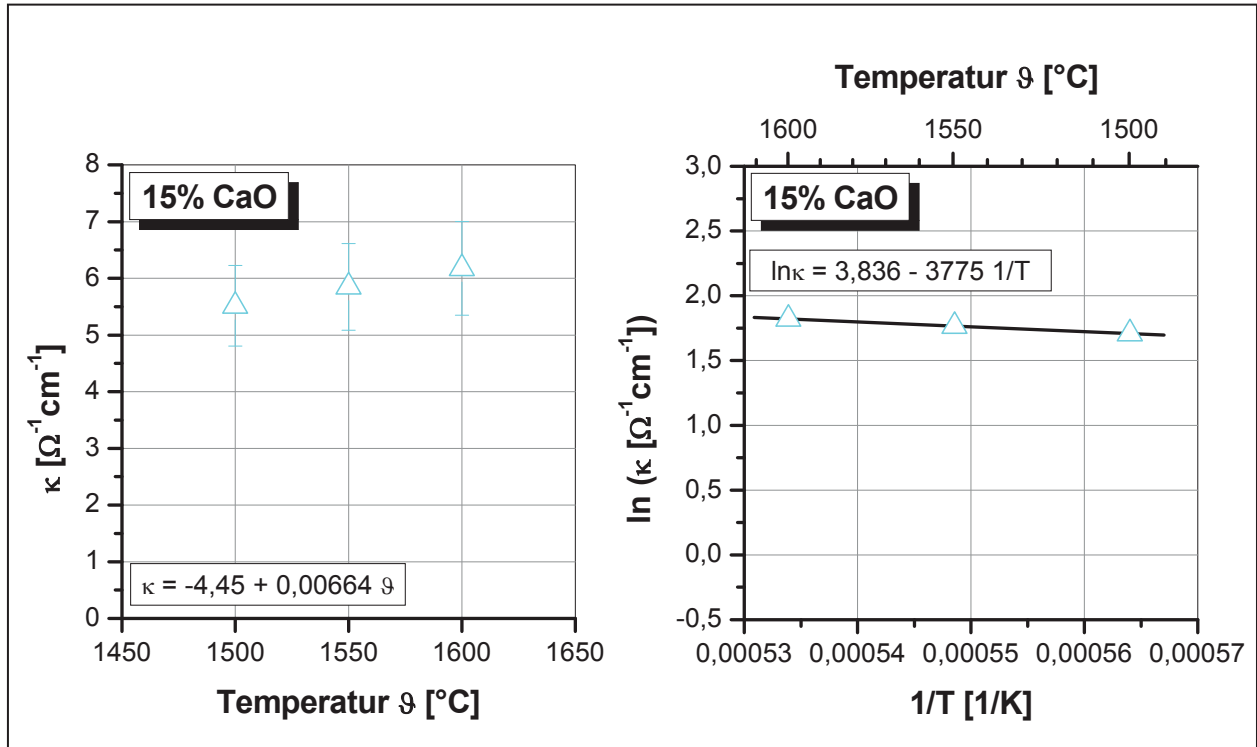


Abb. A-10: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 15%CaO in Abhängigkeit der Temperatur (unsichere Werte)

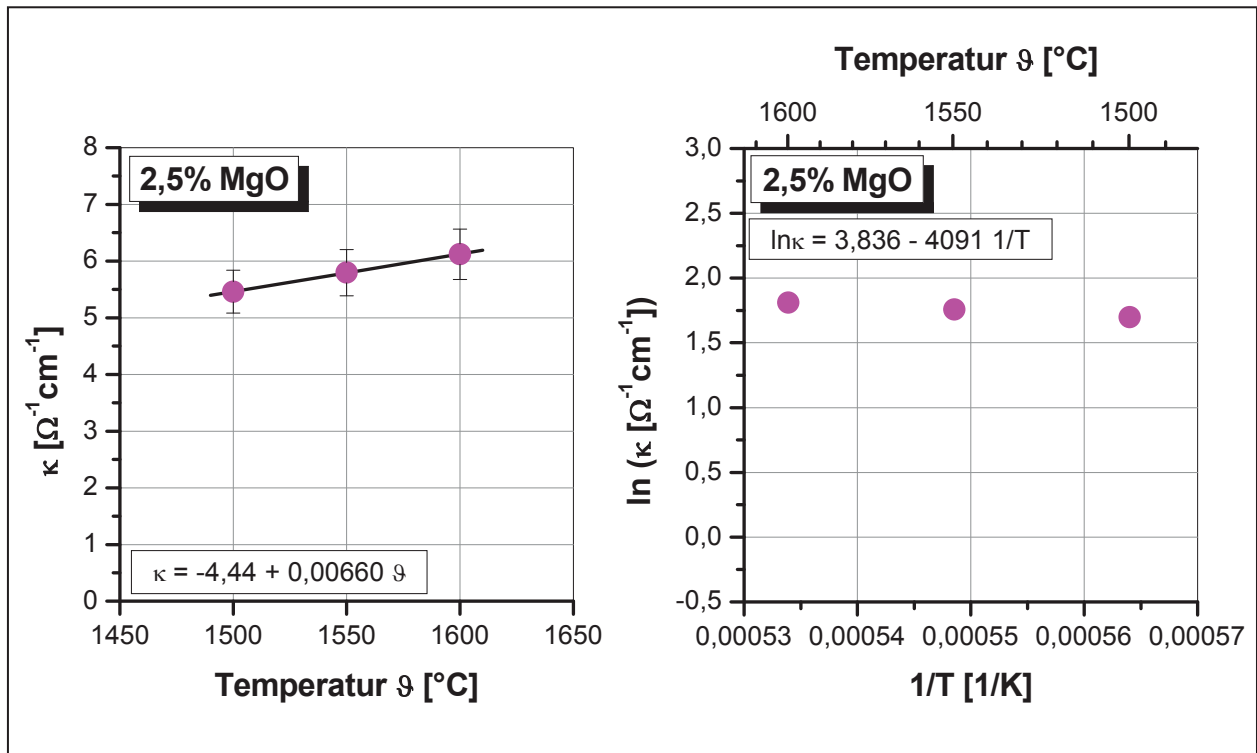


Abb. A-11: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 2,5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

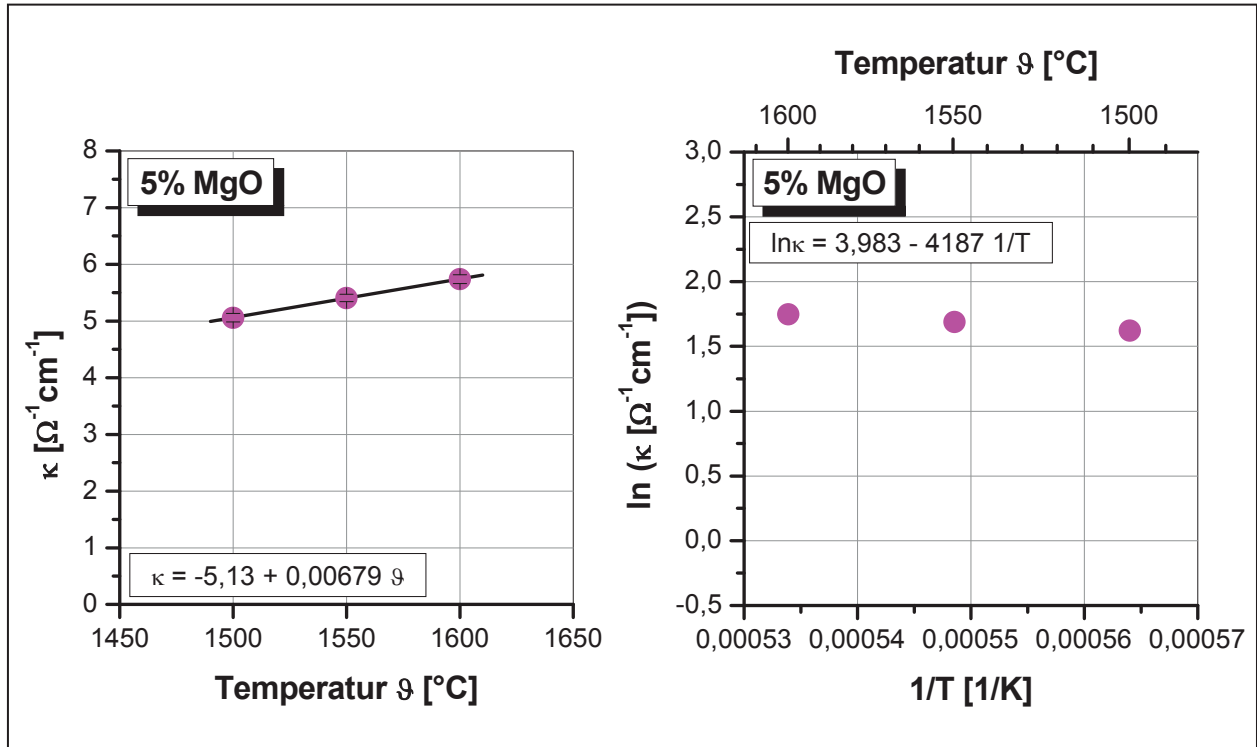


Abb. A-12: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

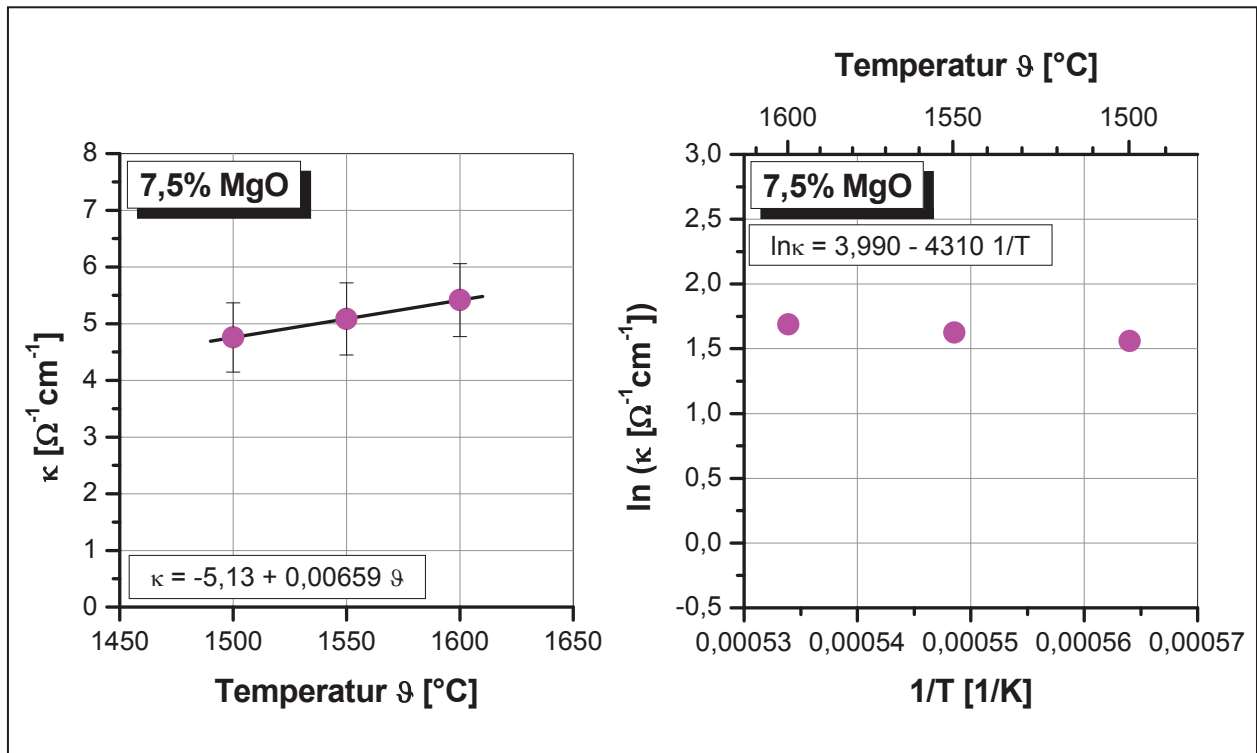


Abb. A-13: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 7,5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

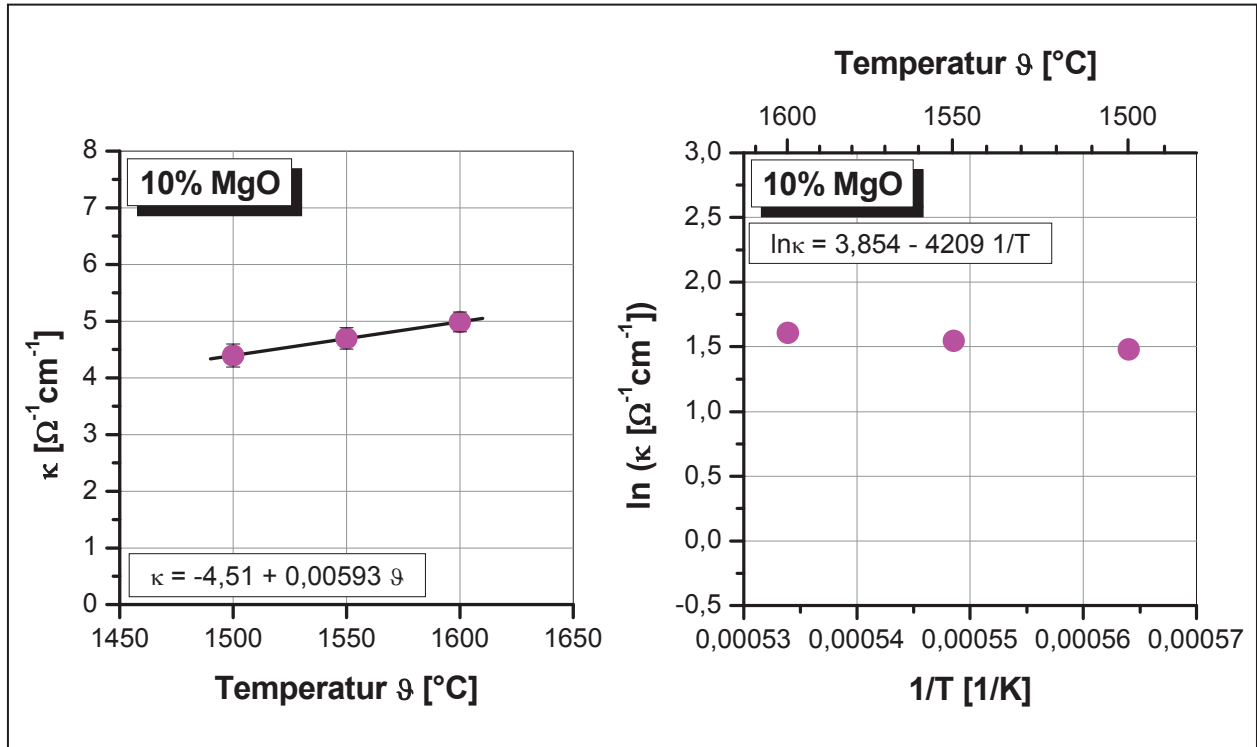


Abb. A-14: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 10%MgO in Abhängigkeit der Temperatur



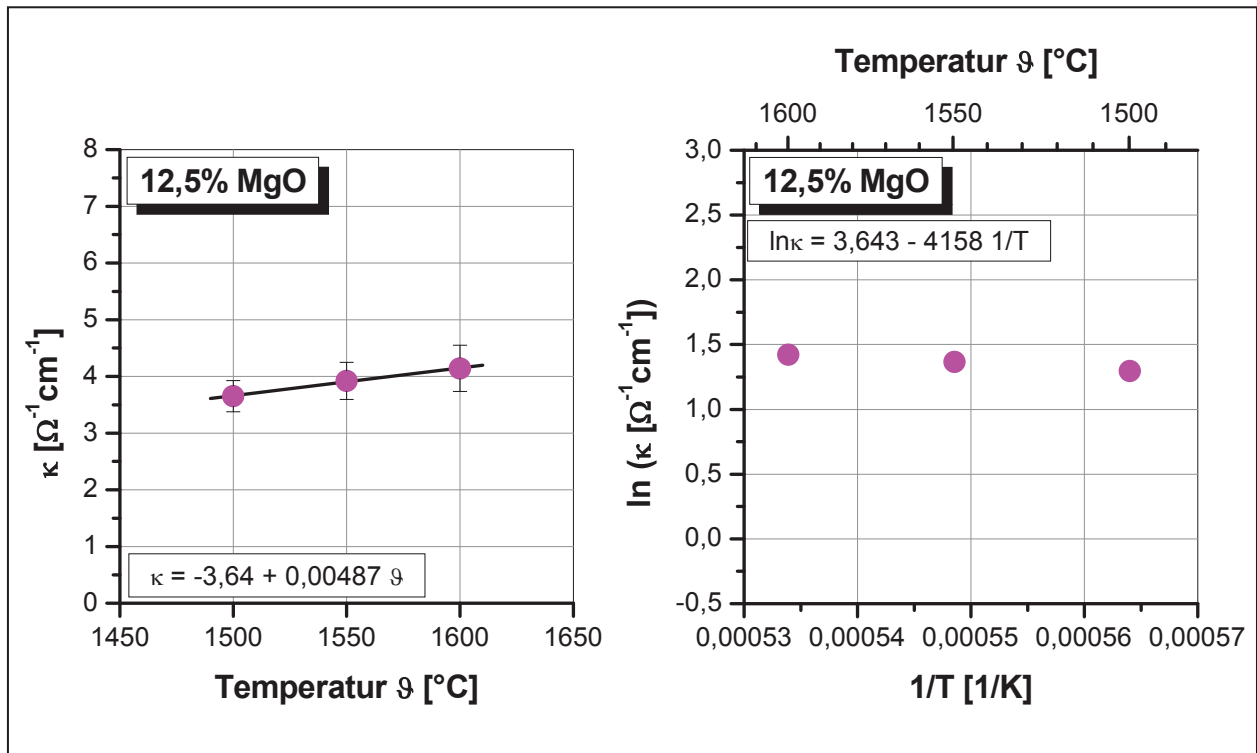


Abb. A-15: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 12,5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

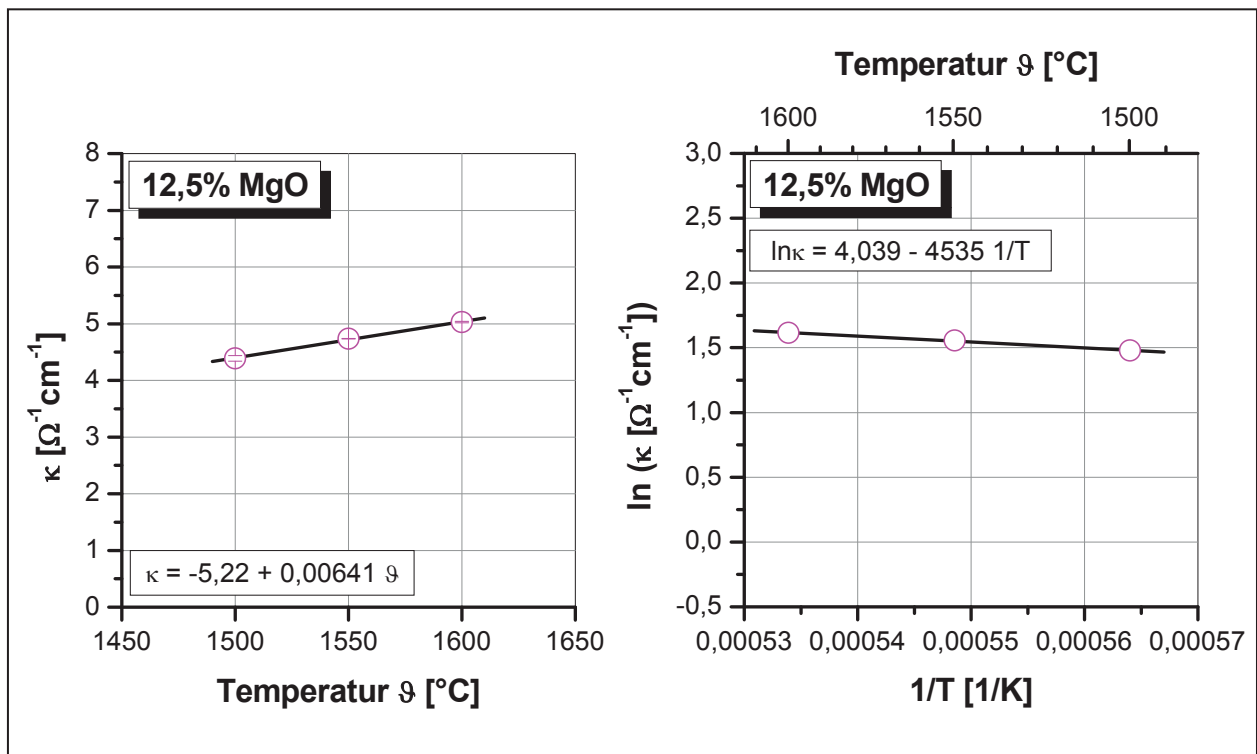


Abb. A-16: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 12,5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur (*unsichere Werte*)

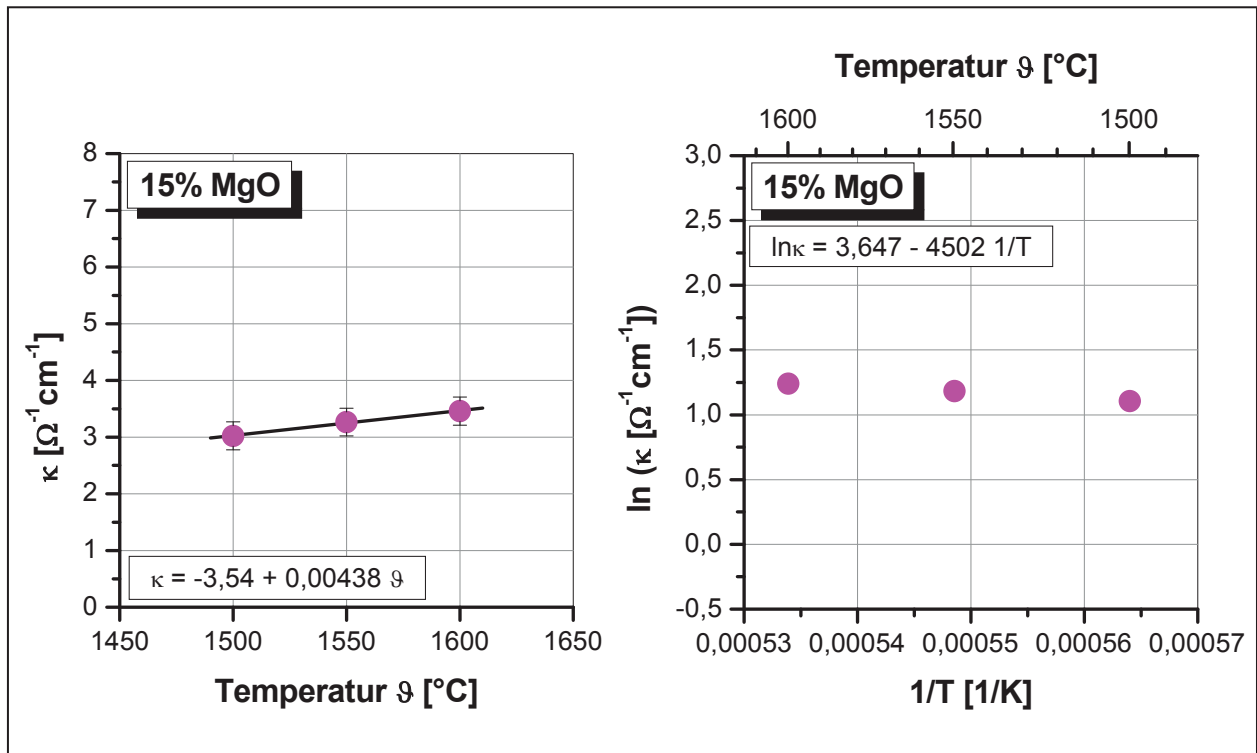


Abb. A-17: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 15%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

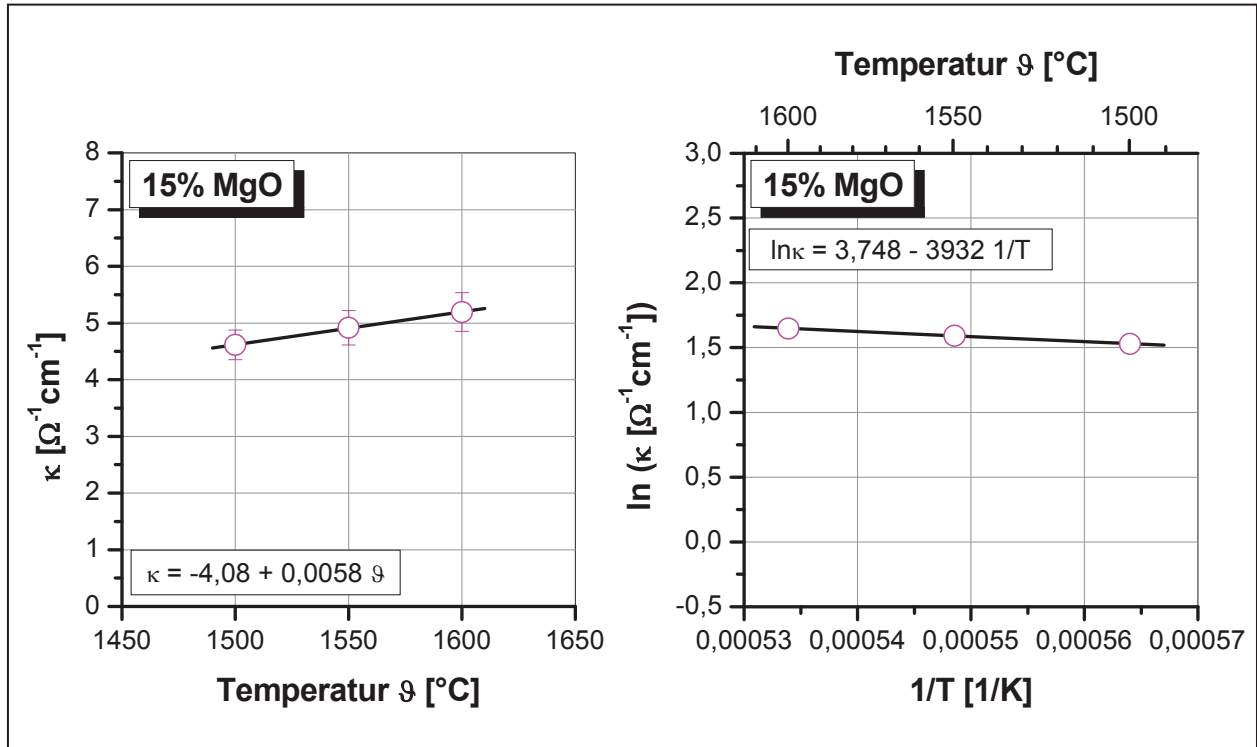


Abb. A-18: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 15%MgO in Abhängigkeit der Temperatur (unsichere Werte)

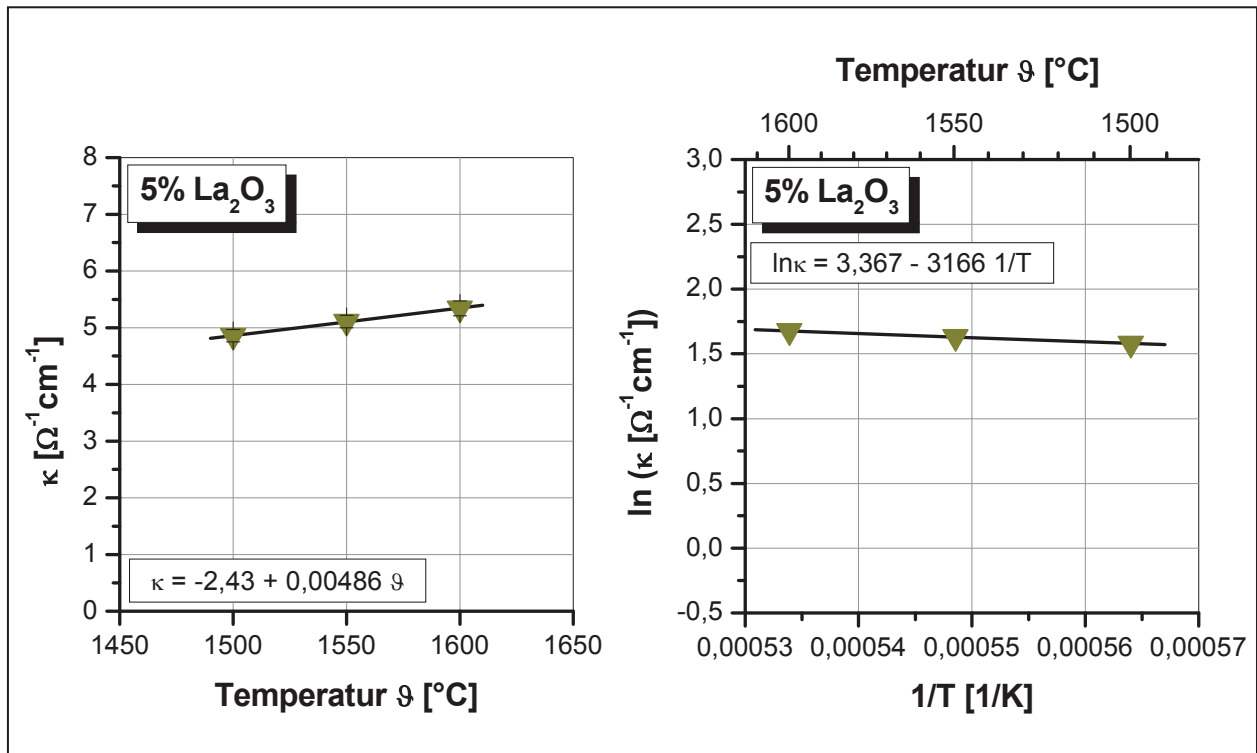


Abb. A-19: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

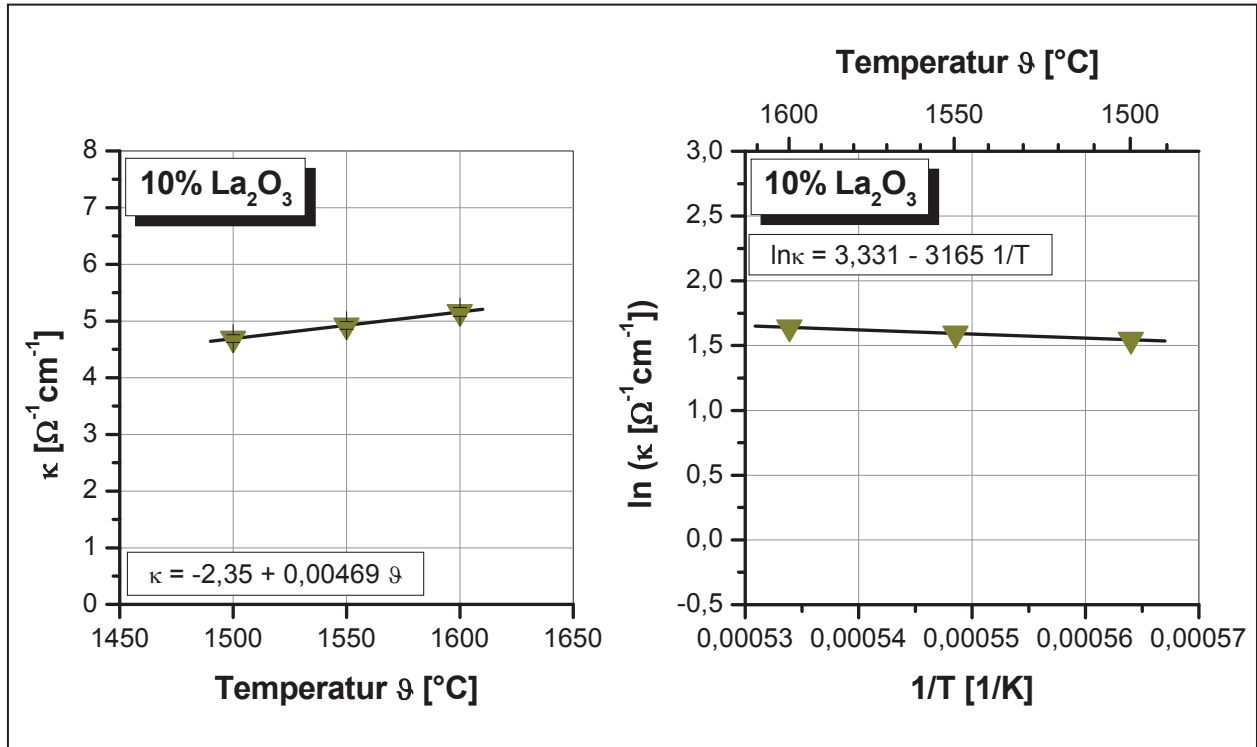


Abb. A-20: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

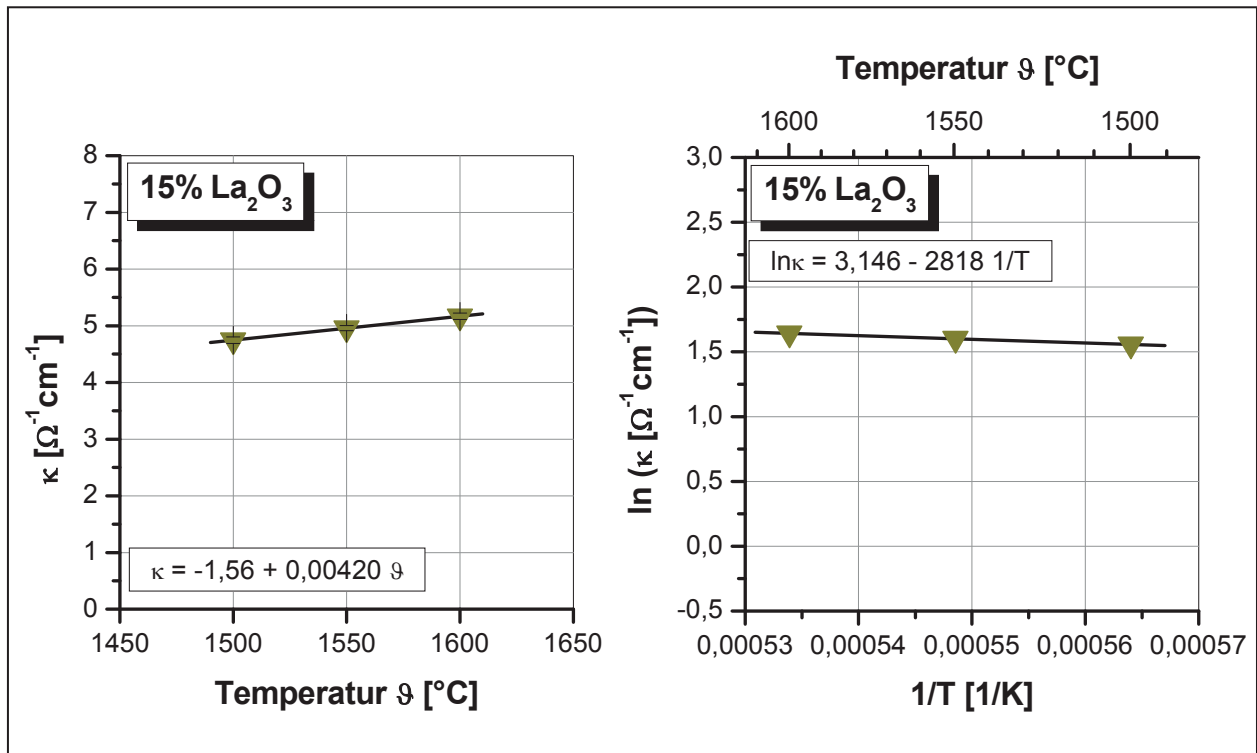


Abb. A-21: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 15%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

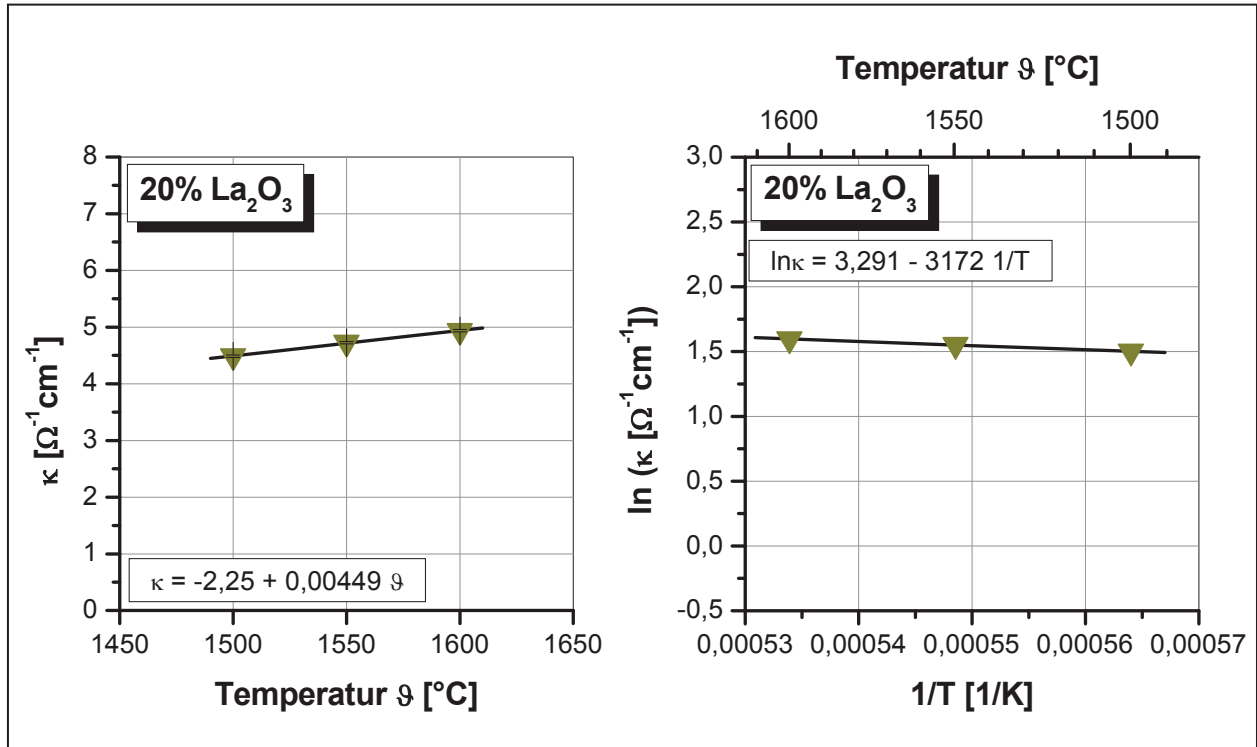


Abb. A-22: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 20%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

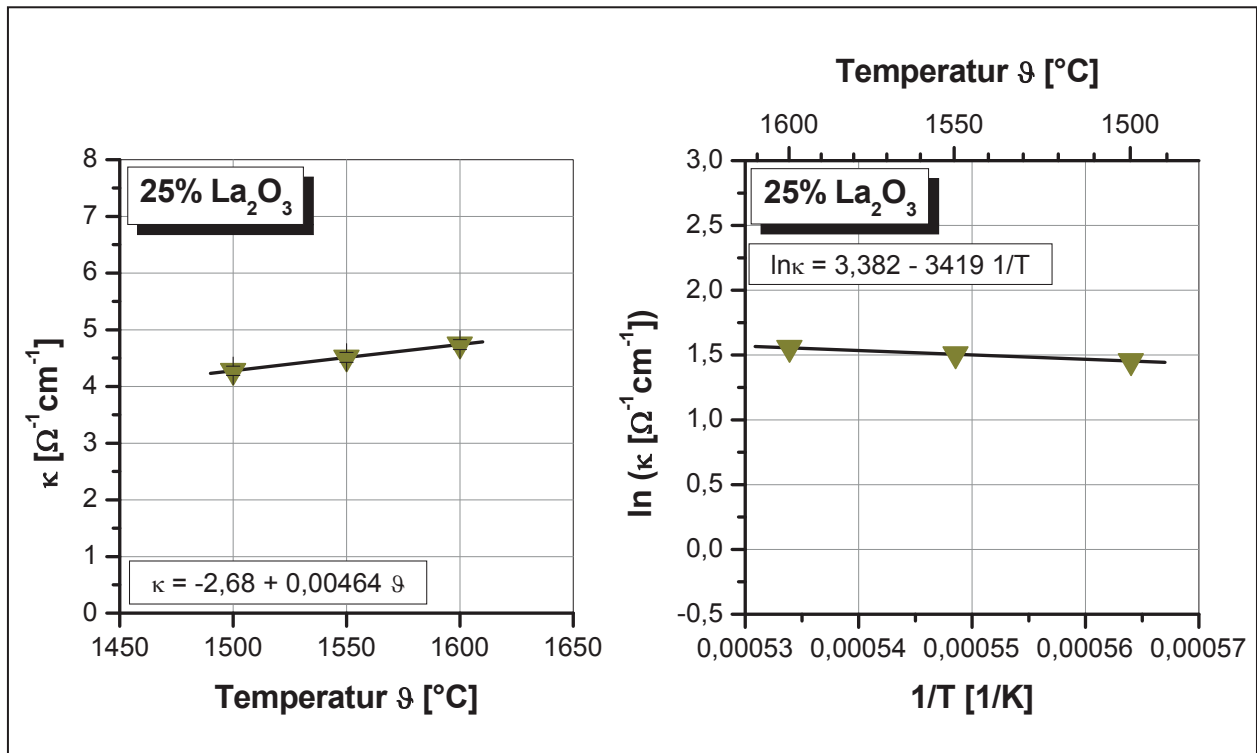


Abb. A-23: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 25%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

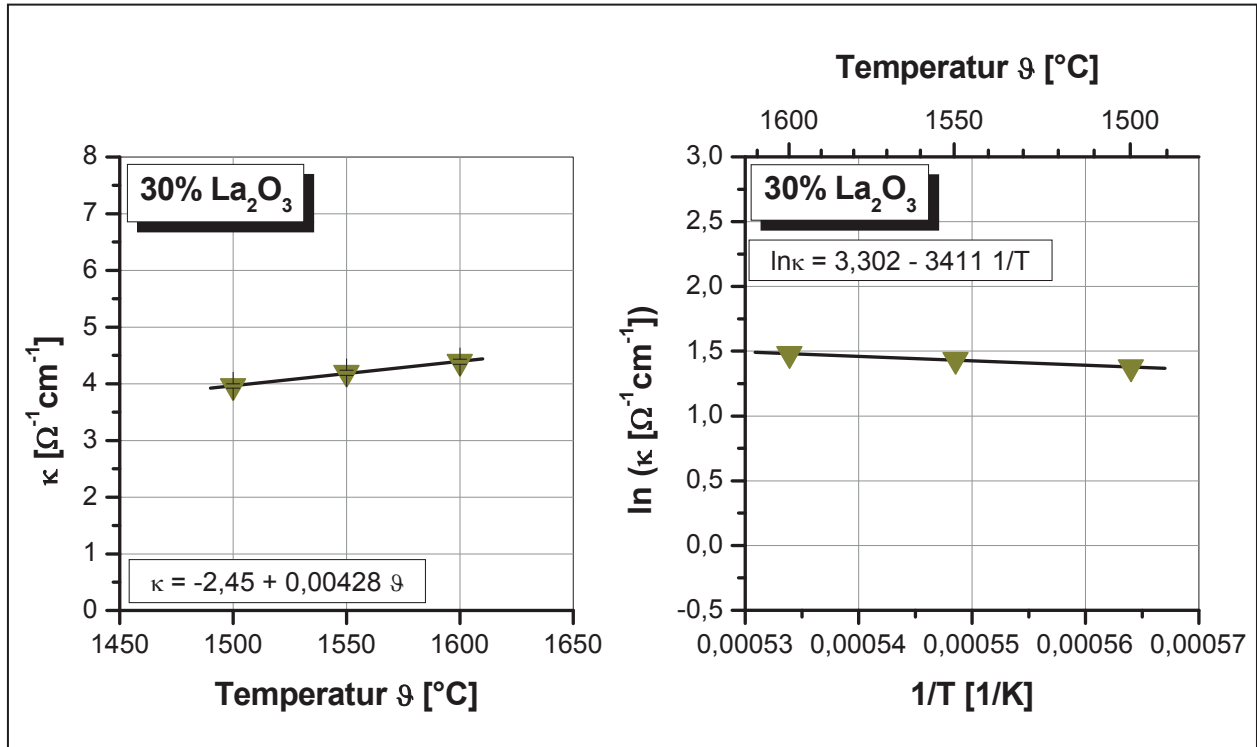


Abb. A-24: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> mit 30%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

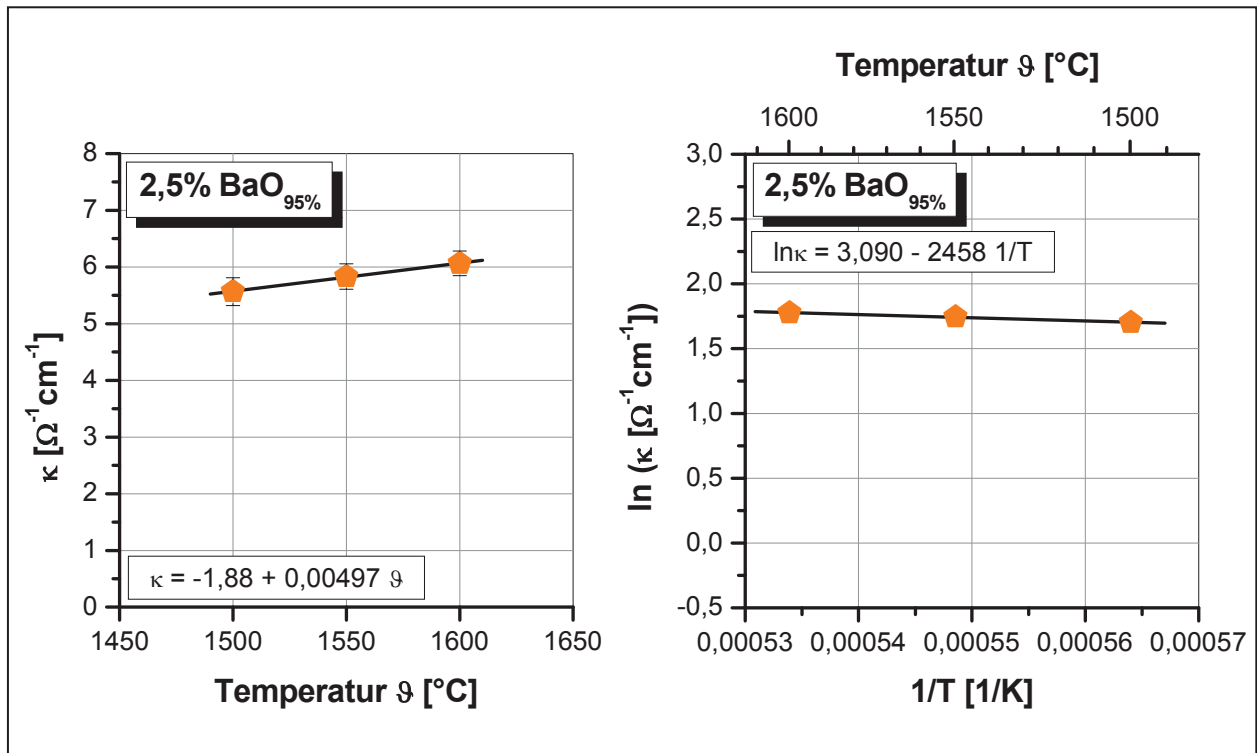


Abb. A-25: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 2,5%BaO<sub>95%</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

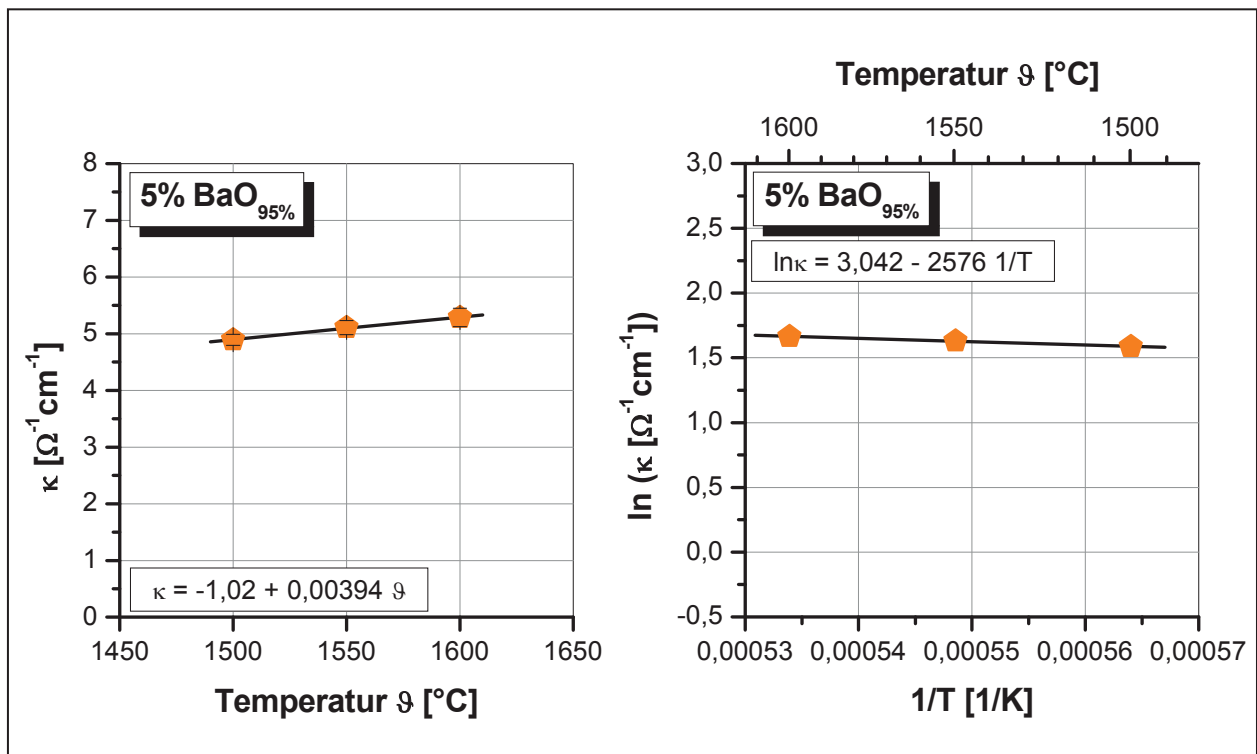


Abb. A-26: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 5%BaO<sub>95%</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

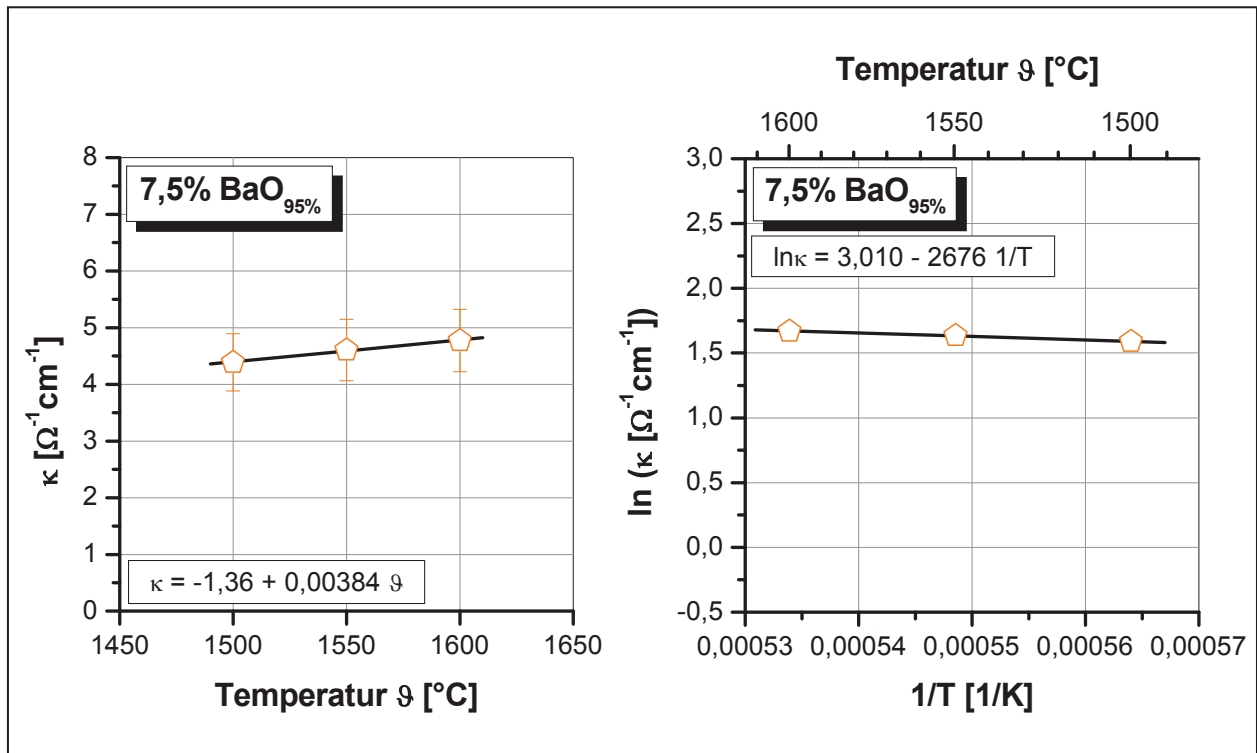


Abb. A-27: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 7,5% $\text{BaO}_{95\%}$  in Abhängigkeit der Temperatur (nur 2 Messreihen)

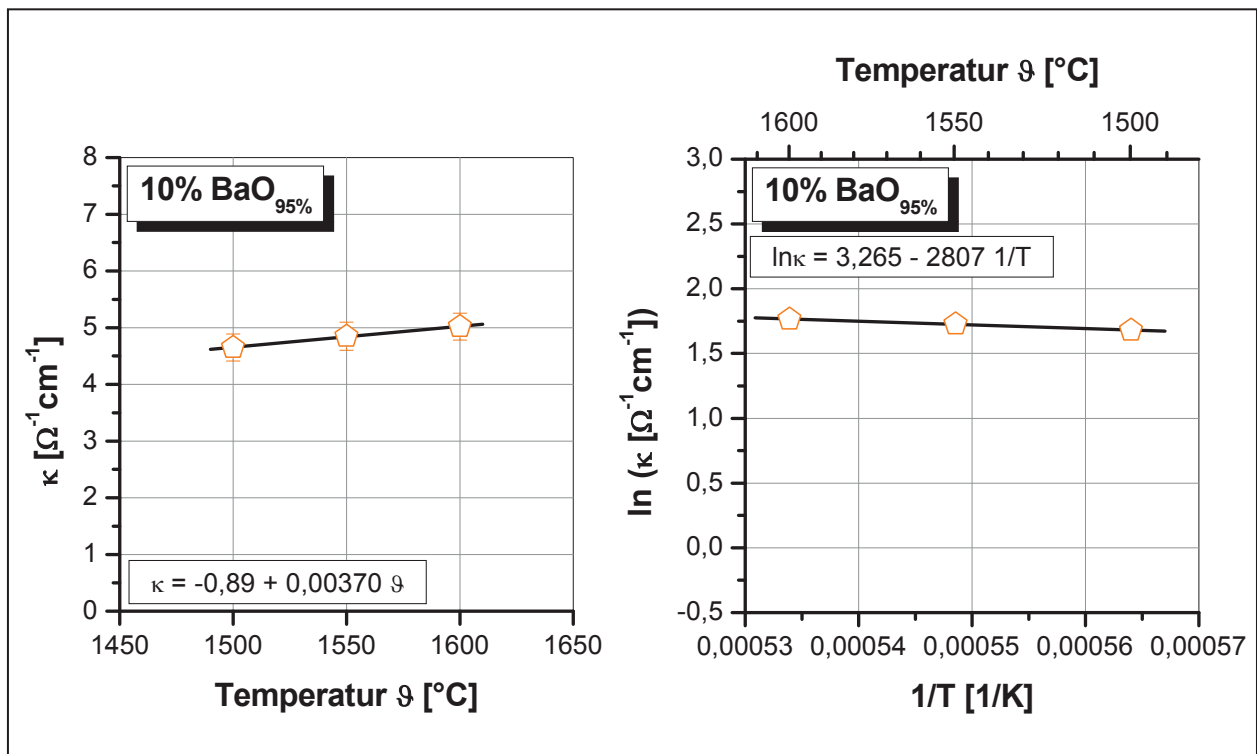


Abb. A-28: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 10% $\text{BaO}_{95\%}$  in Abhängigkeit der Temperatur (nur 2 Messreihen)



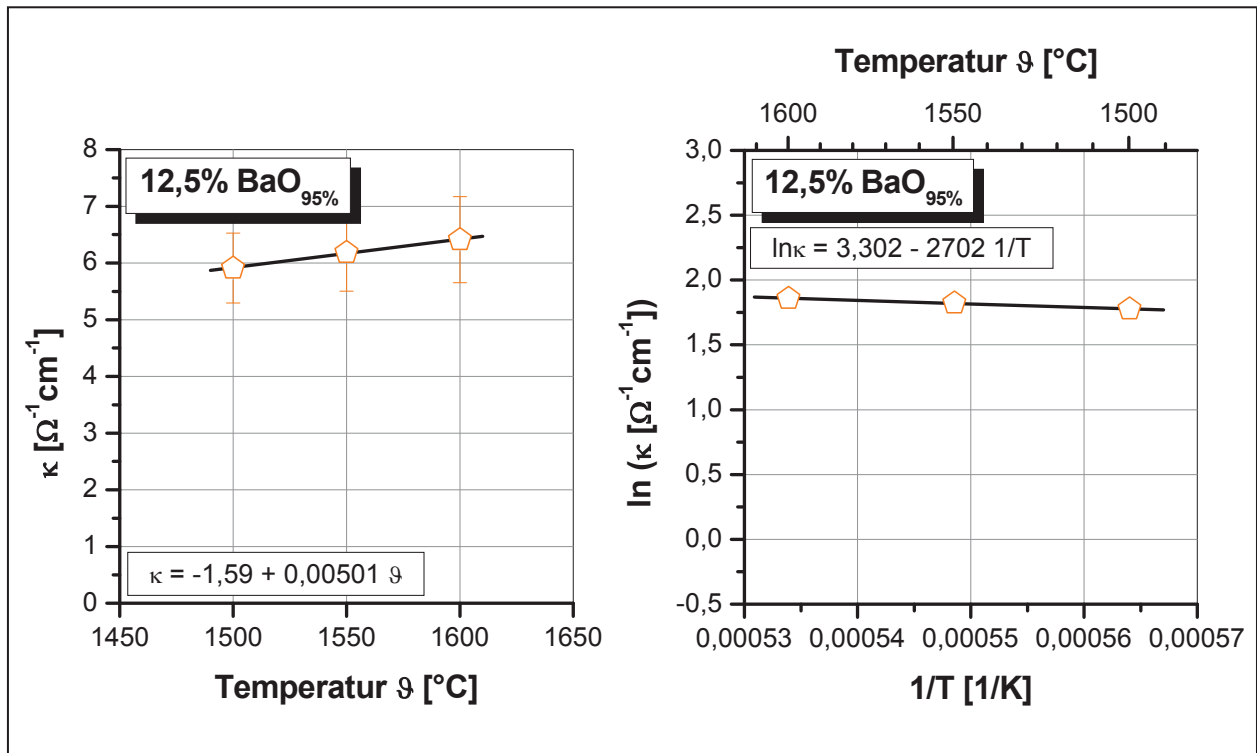


Abb. A-29: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 12,5%BaO<sub>95%</sub> in Abhängigkeit der Temperatur (nur 2 Messreihen)

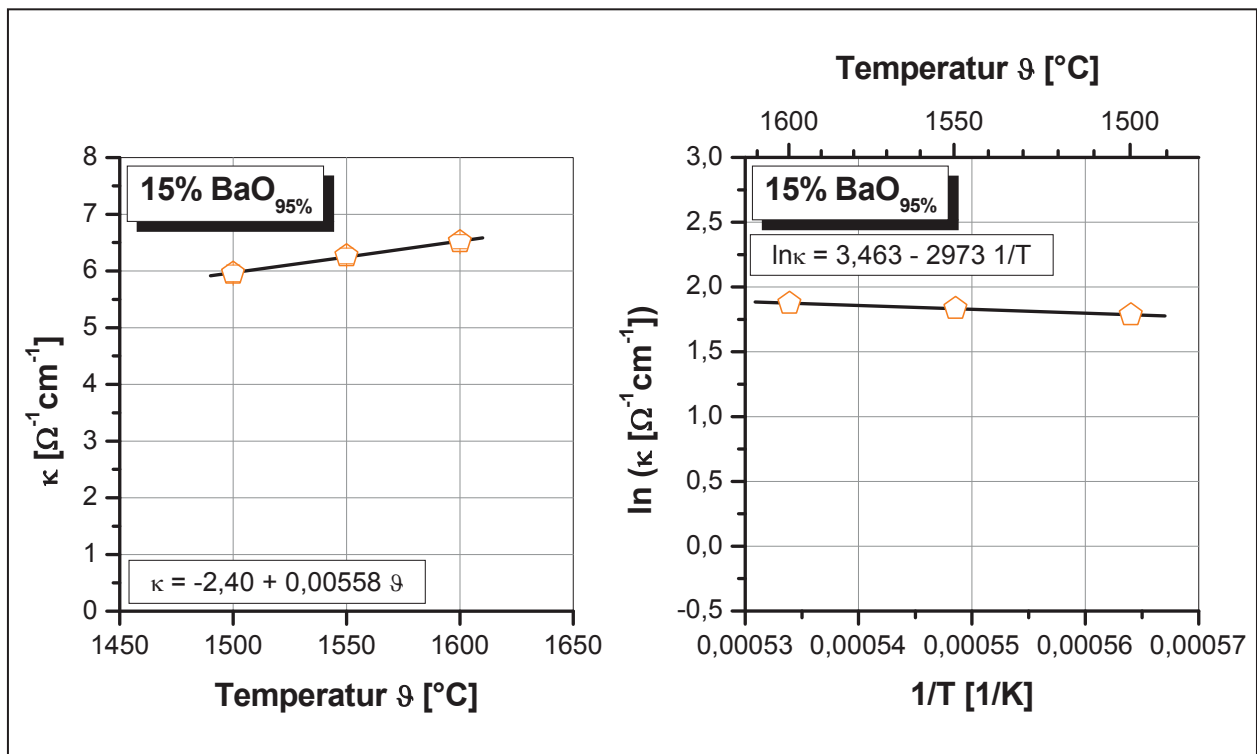


Abb. A-30: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 15%BaO<sub>95%</sub> in Abhängigkeit der Temperatur (nur 2 Messreihen)

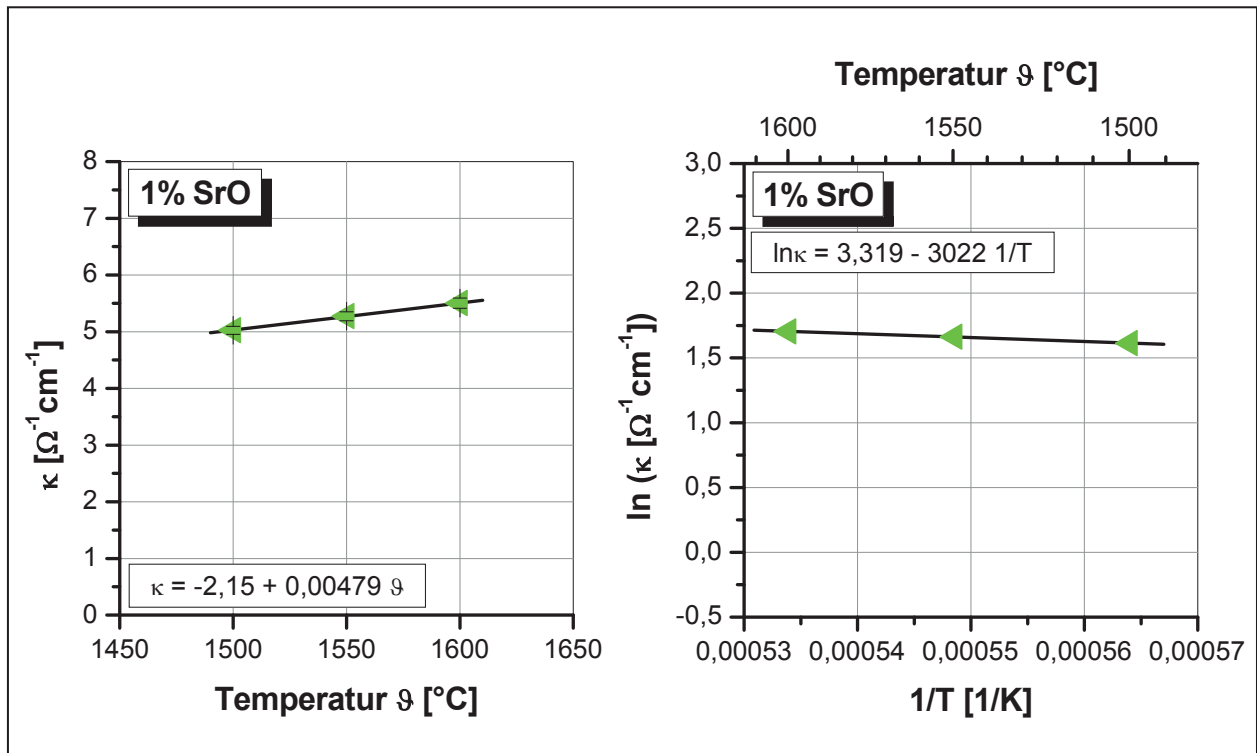


Abb. A-31: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 1%SrO in Abhängigkeit der Temperatur

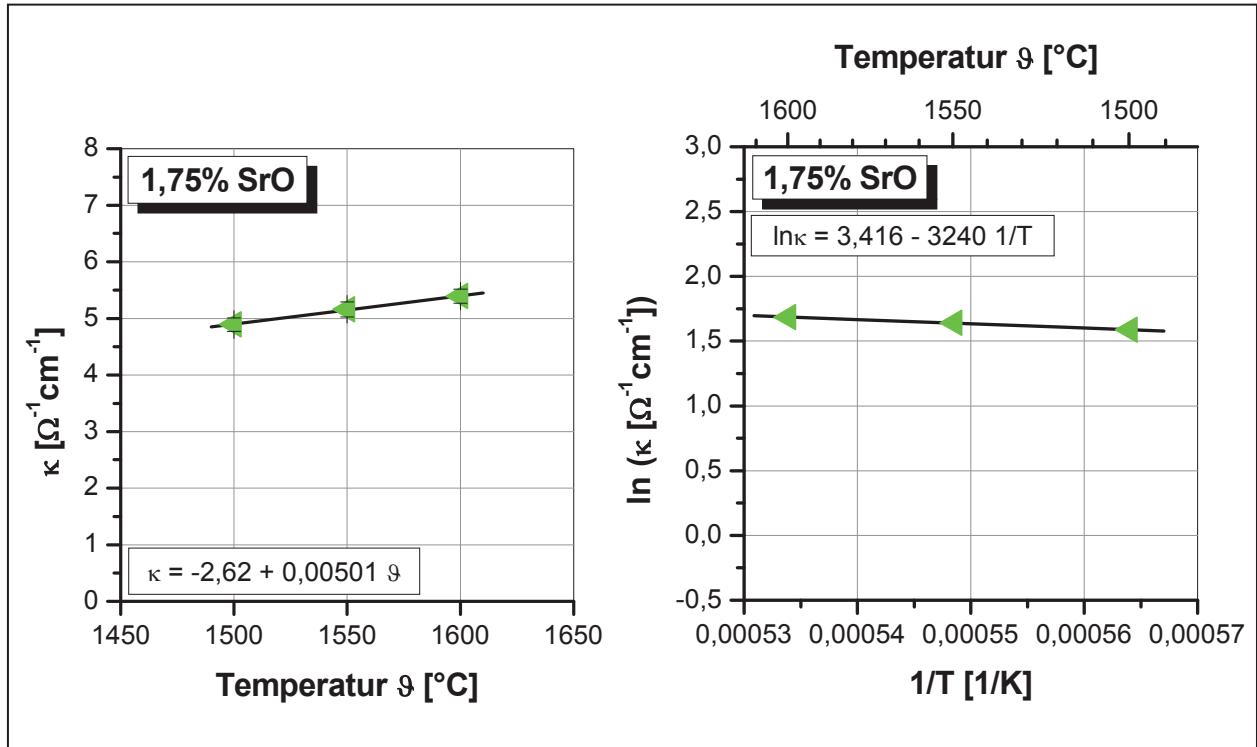


Abb. A-32: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 1,75%SrO in Abhängigkeit der Temperatur

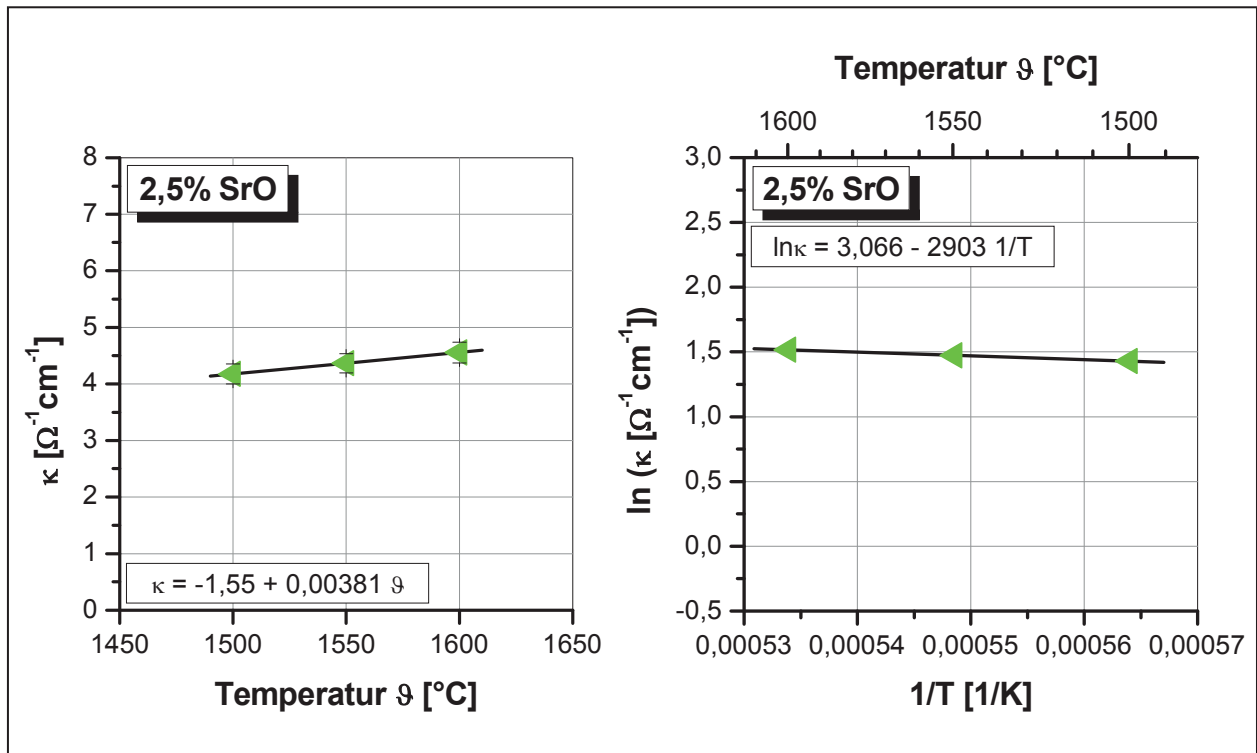


Abb. A-33: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 2,5%SrO in Abhängigkeit der Temperatur

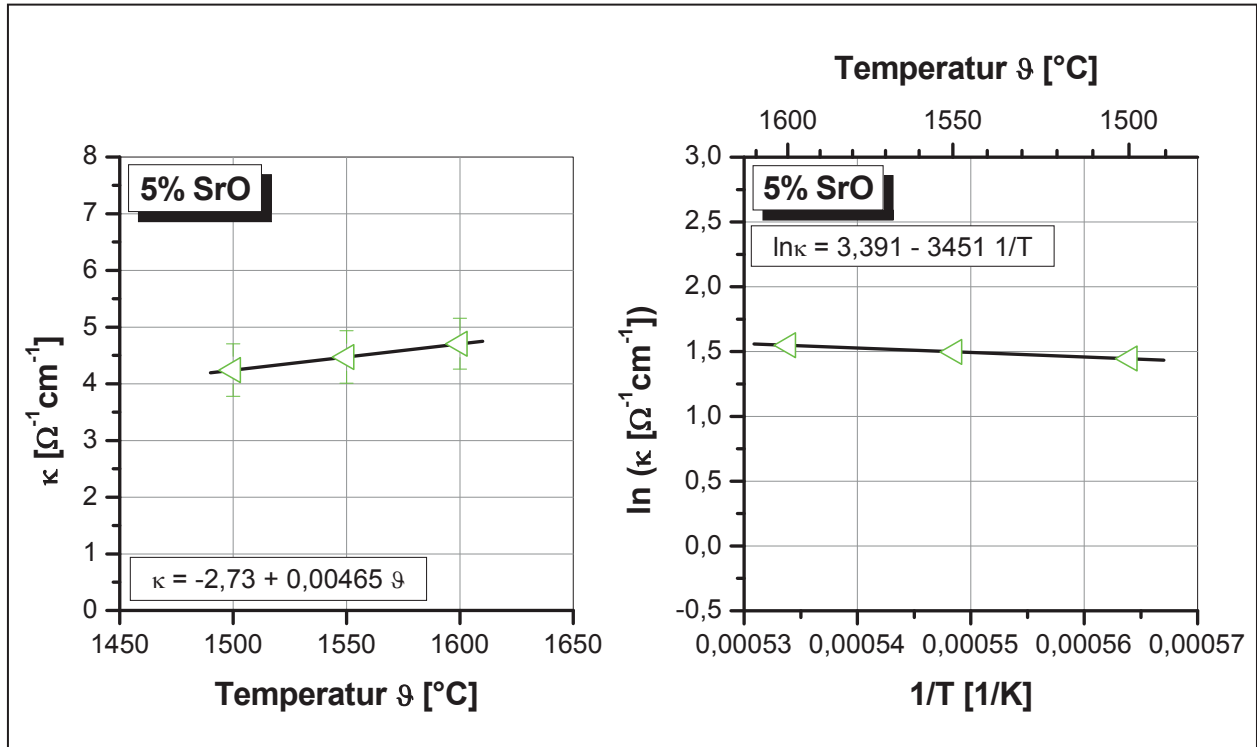
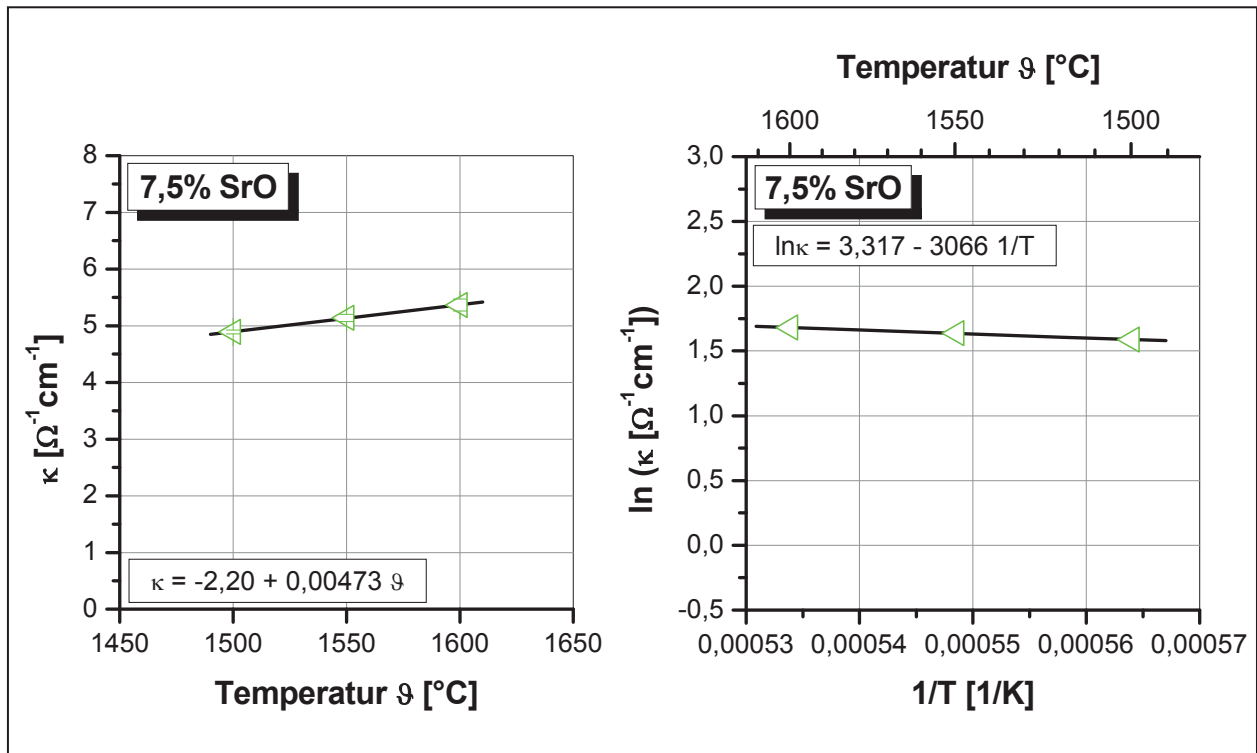
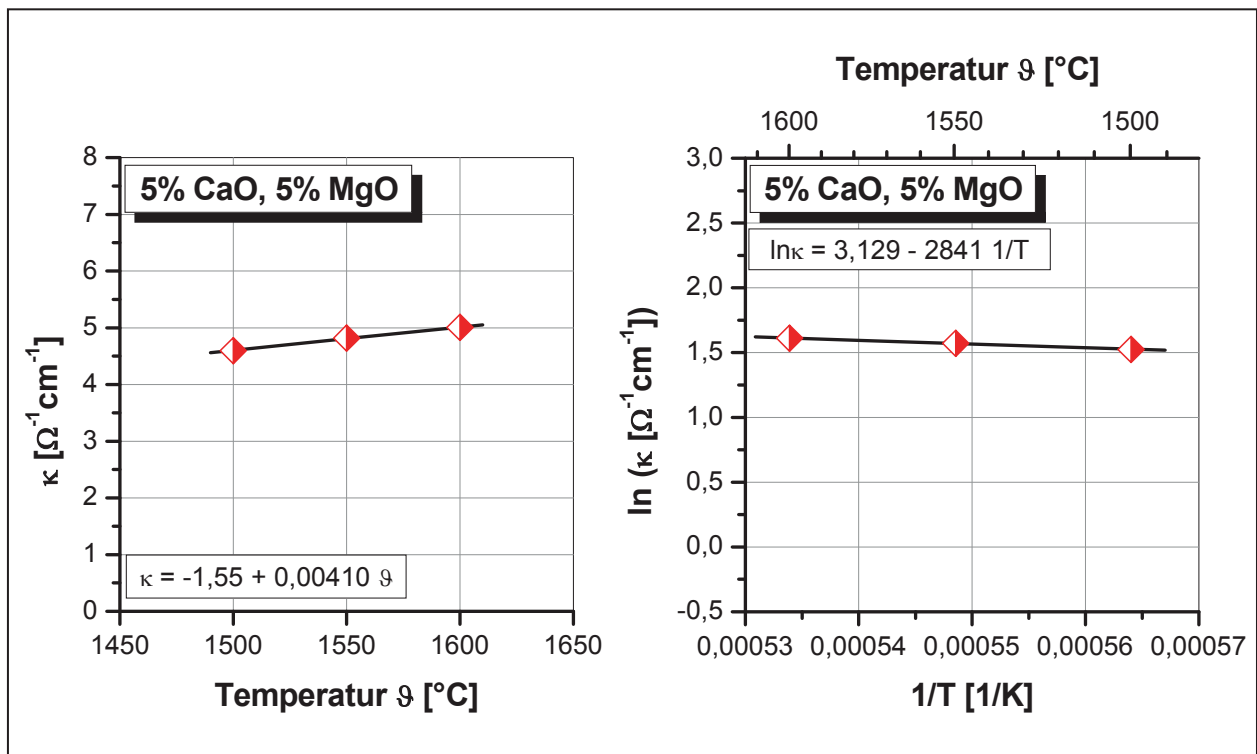


Abb. A-34: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 5%SrO in Abhängigkeit der Temperatur (nur 2 Messreihen)



**Abb. A-35:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 7,5%SrO in Abhängigkeit der Temperatur (nur 2 Messreihen)



**Abb. A-36:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 5%CaO, 5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

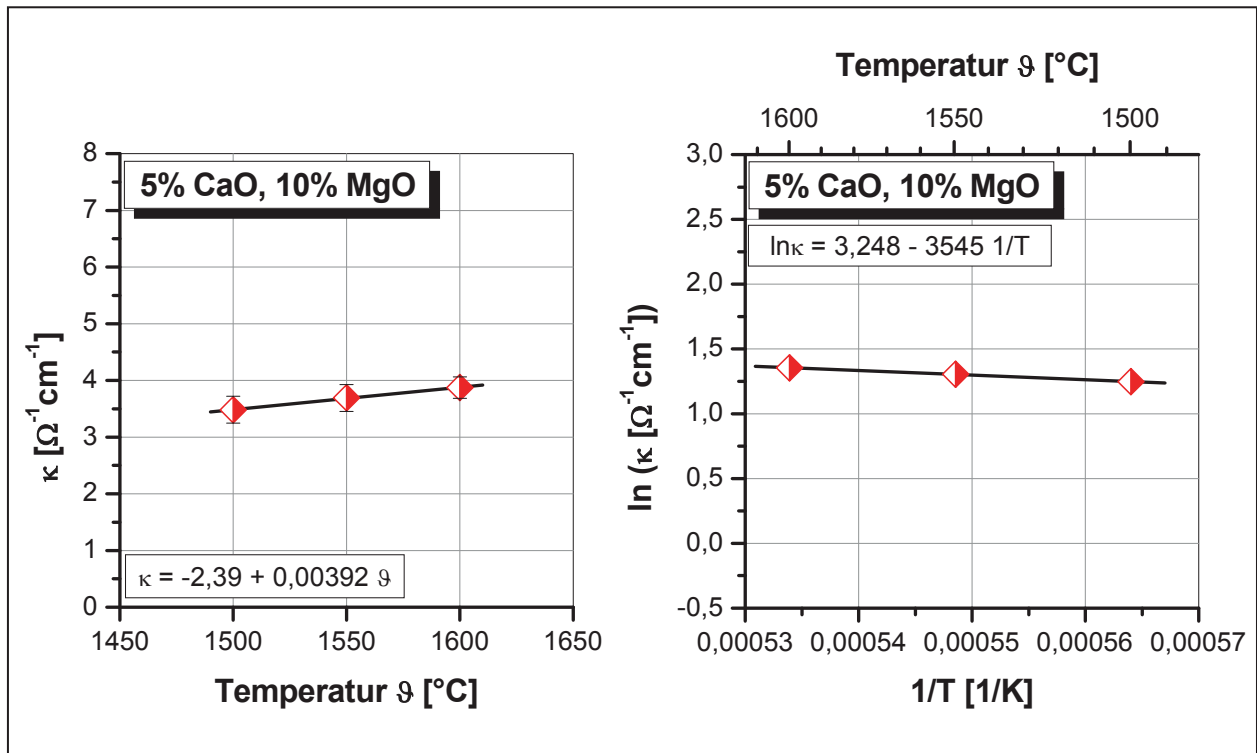


Abb. A-37: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 5%CaO, 10%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

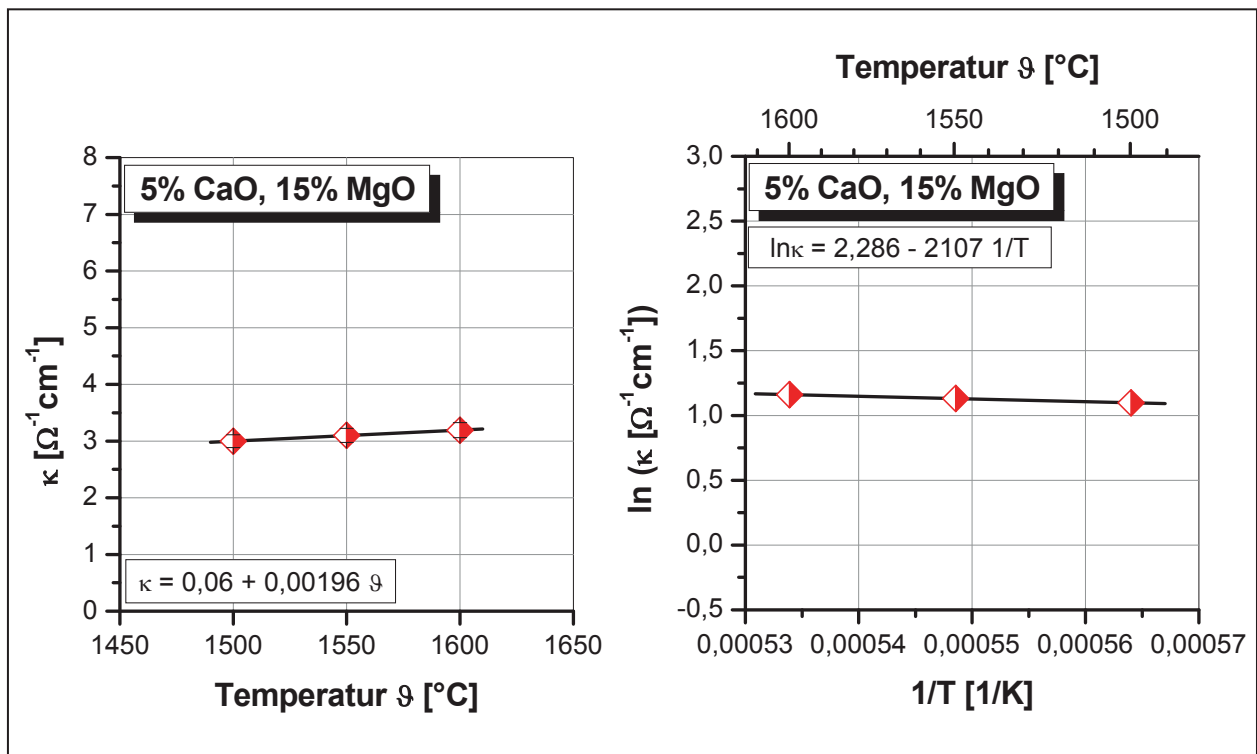


Abb. A-38: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 5%CaO, 15%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

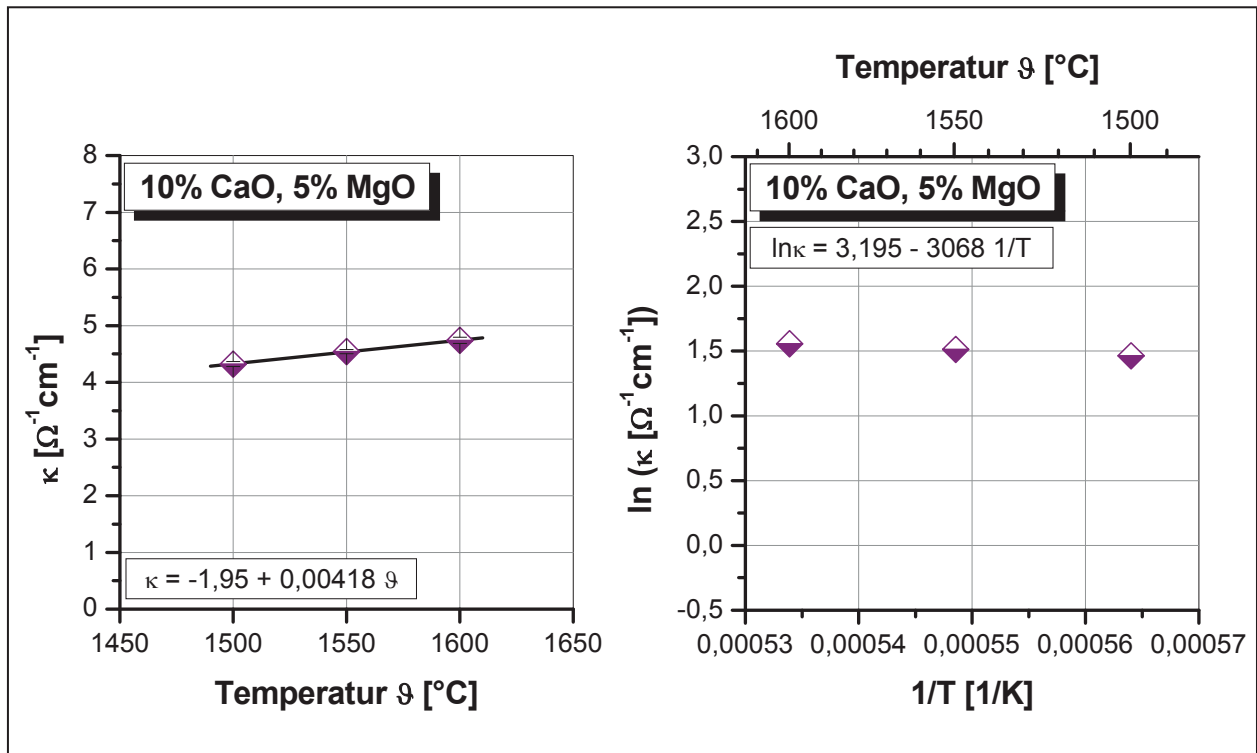


Abb. A-39: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 10%CaO, 5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

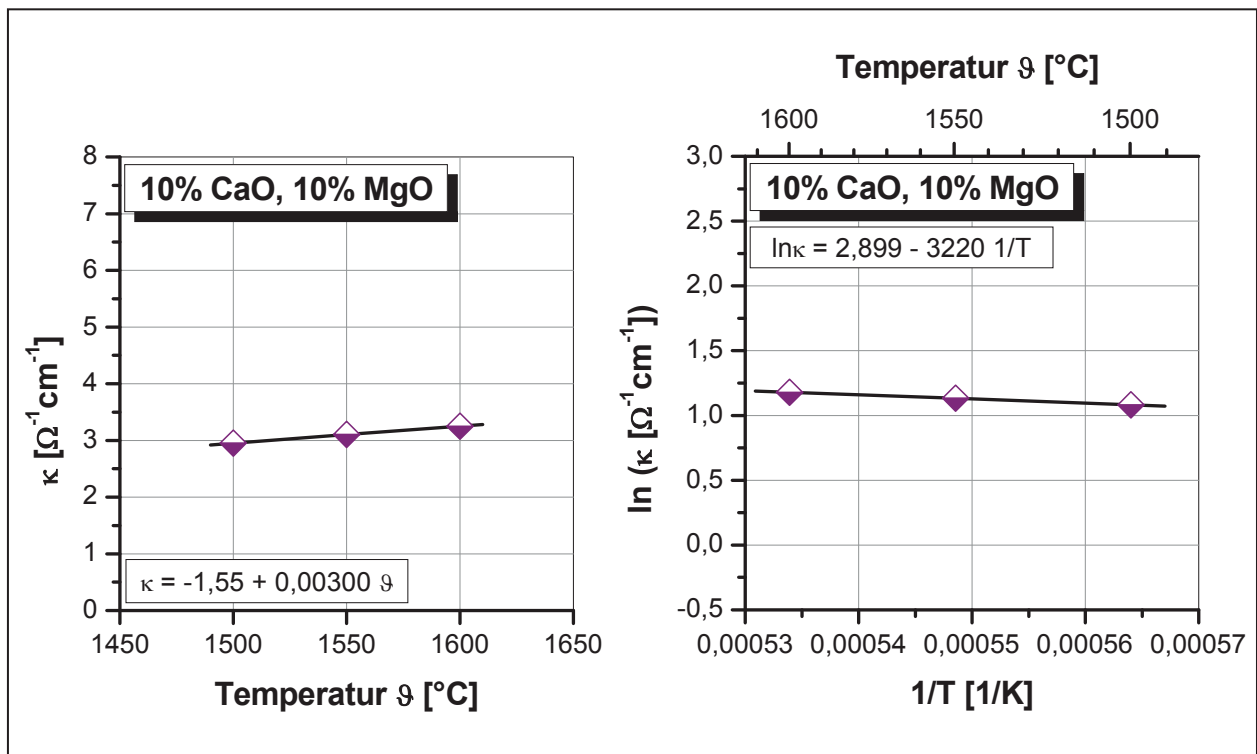


Abb. A-40: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 10%CaO, 10%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

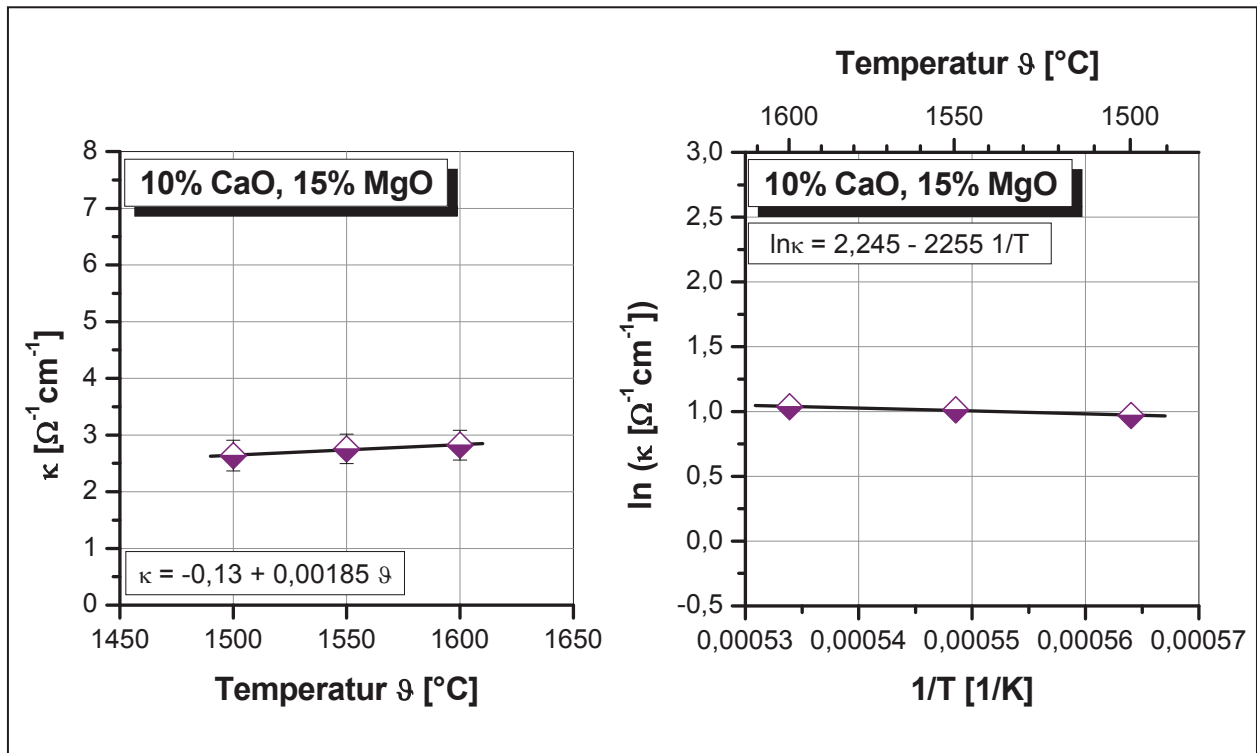


Abb. A-41: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 10%CaO, 15%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

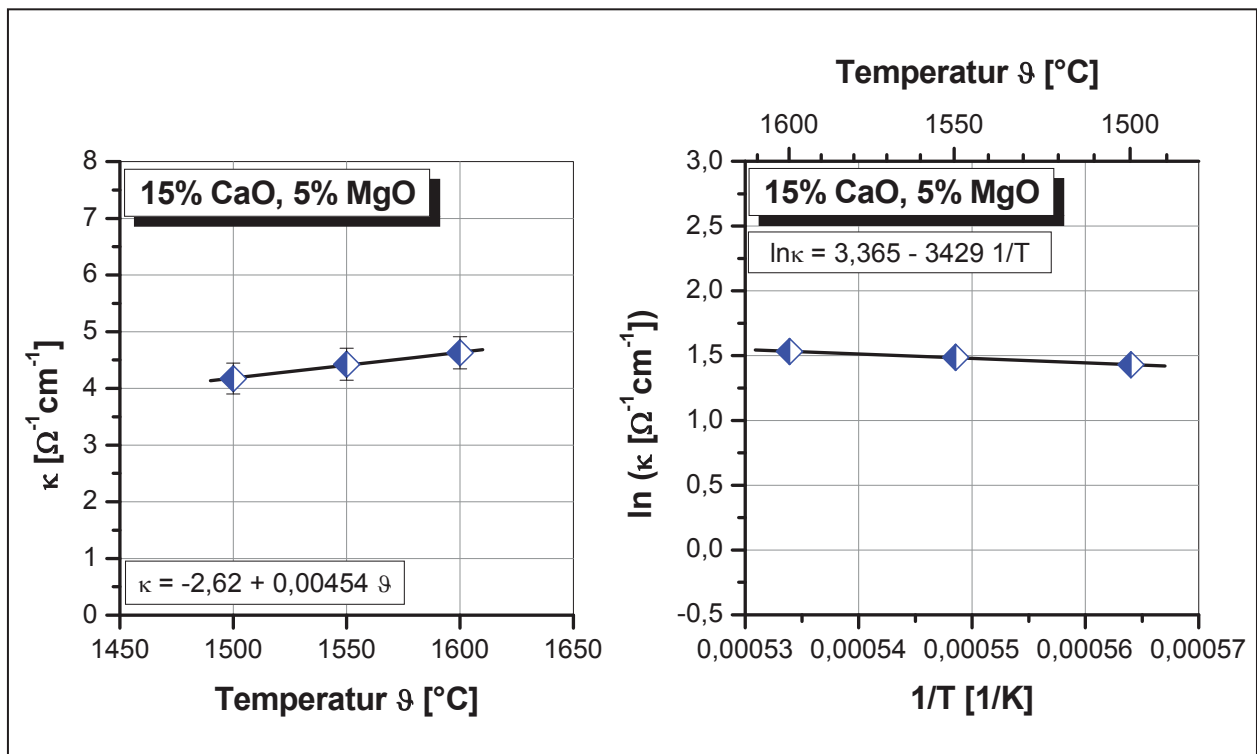


Abb. A-42: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 15%CaO, 5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

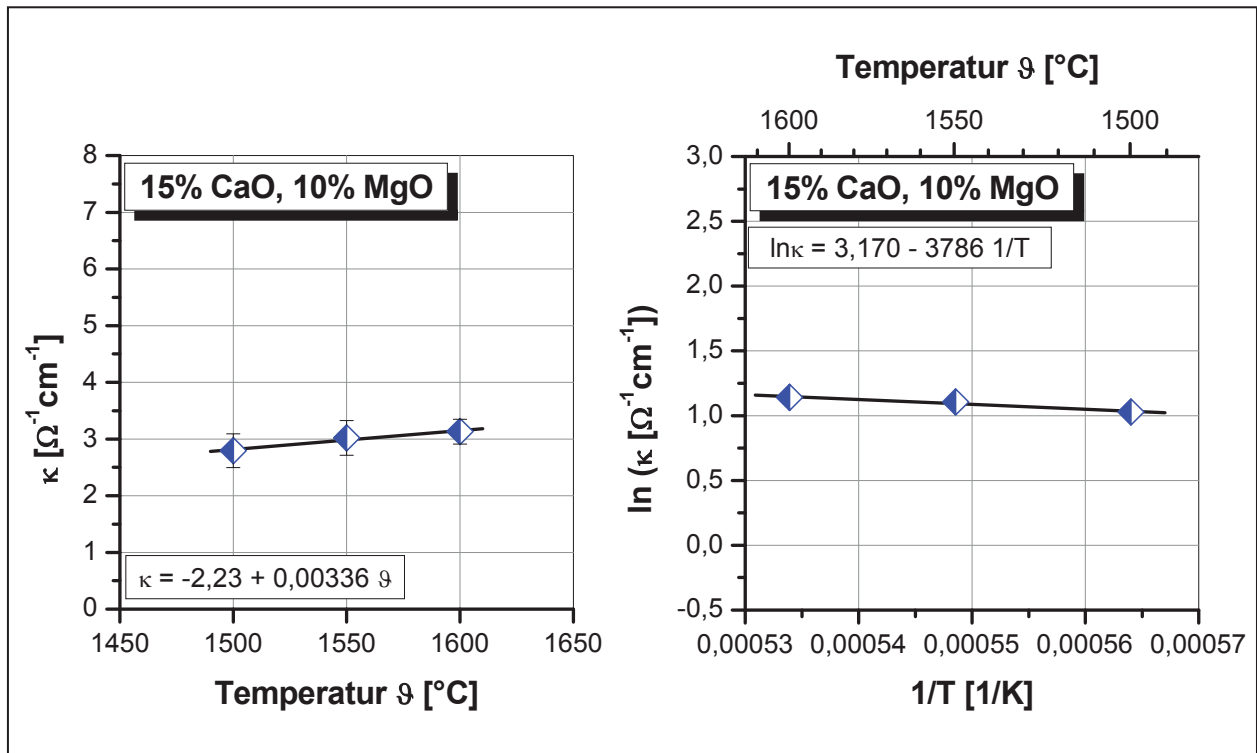


Abb. A-43: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 15%CaO, 10%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

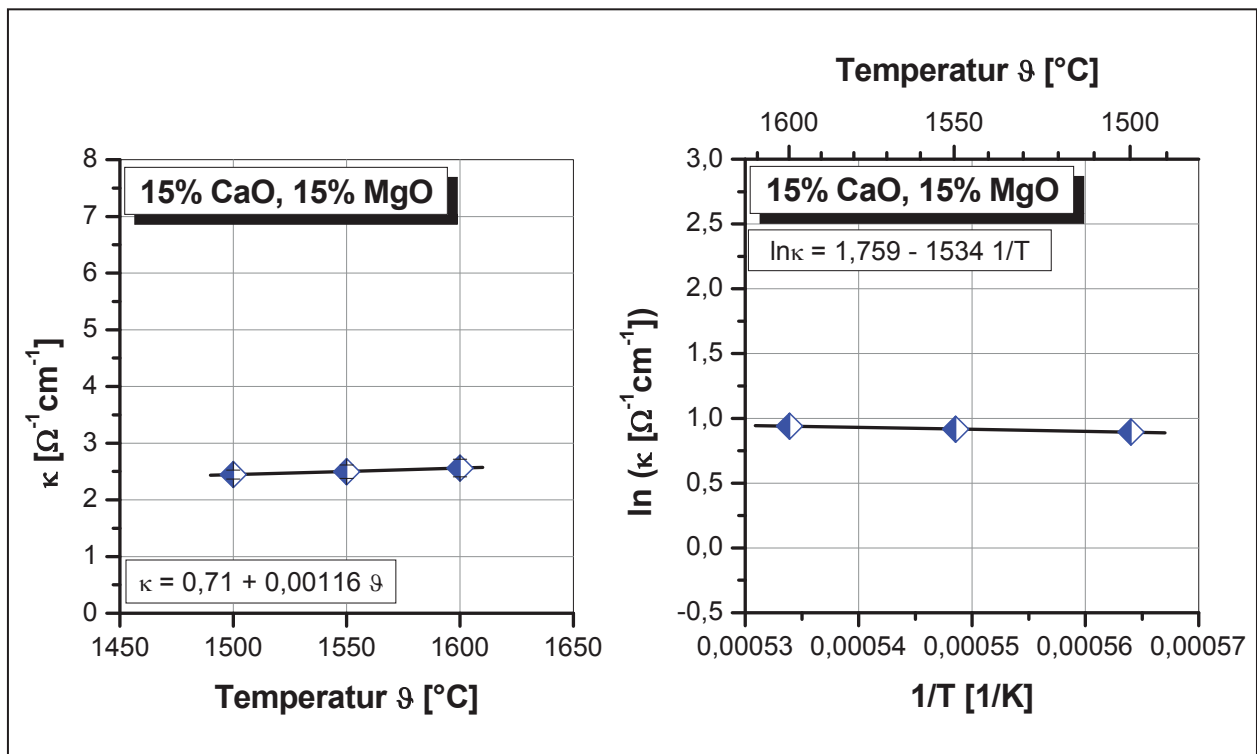


Abb. A-44: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 15%CaO, 15%MgO in Abhängigkeit der Temperatur



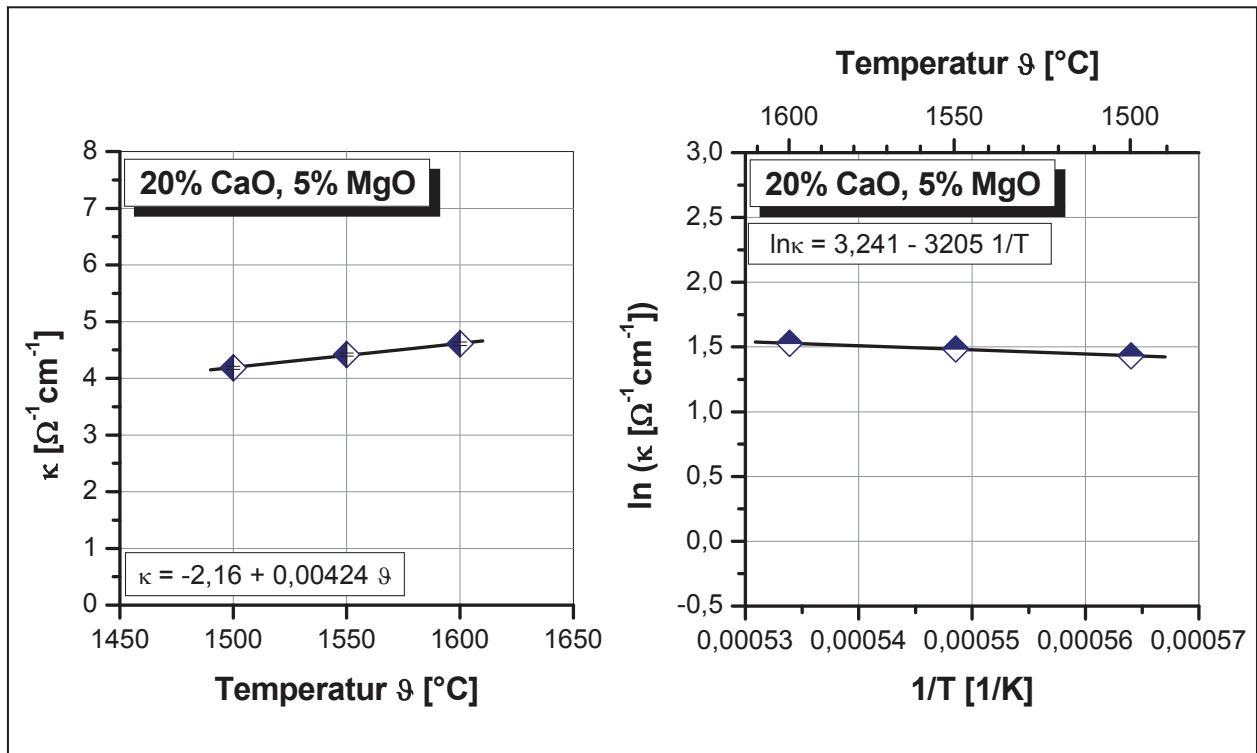


Abb. A-45: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CaF}_2$  mit 20%CaO, 5%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

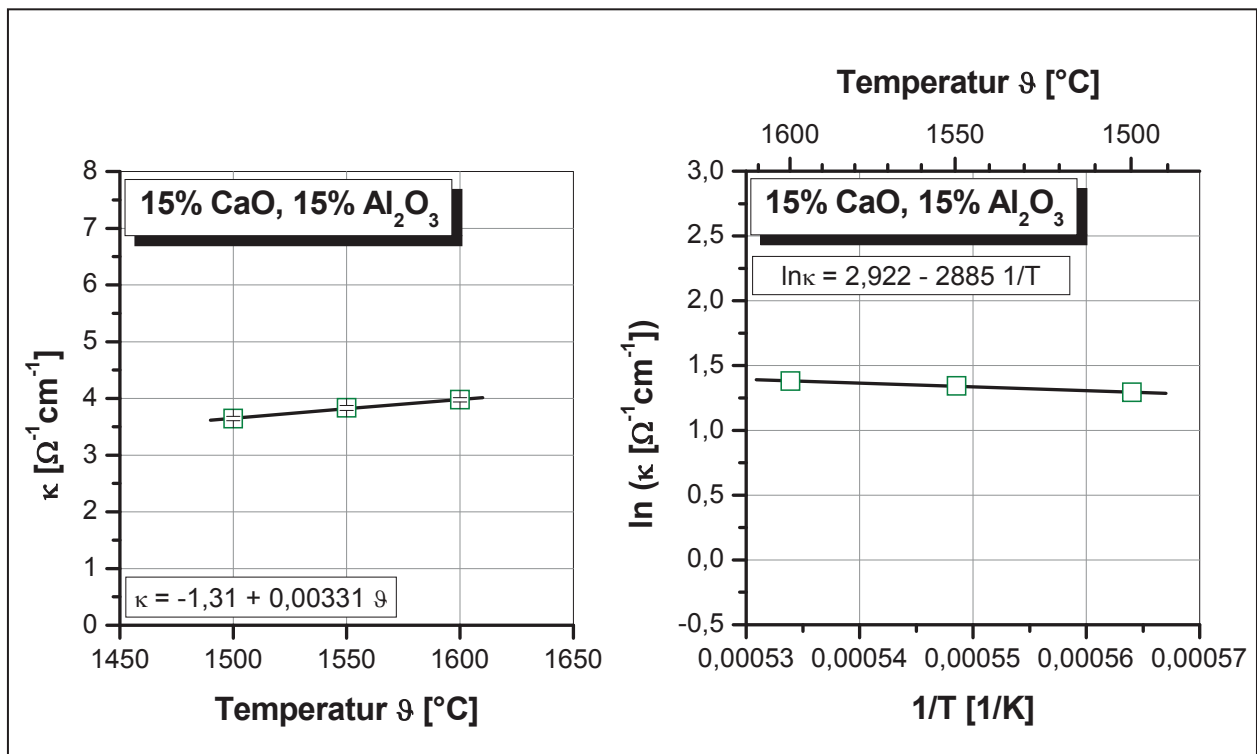


Abb. A-46: Spezifische elektrische Leitfähigkeit einer  $\text{CaF}_2$ -CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlacke mit 15%CaO und 15% $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur

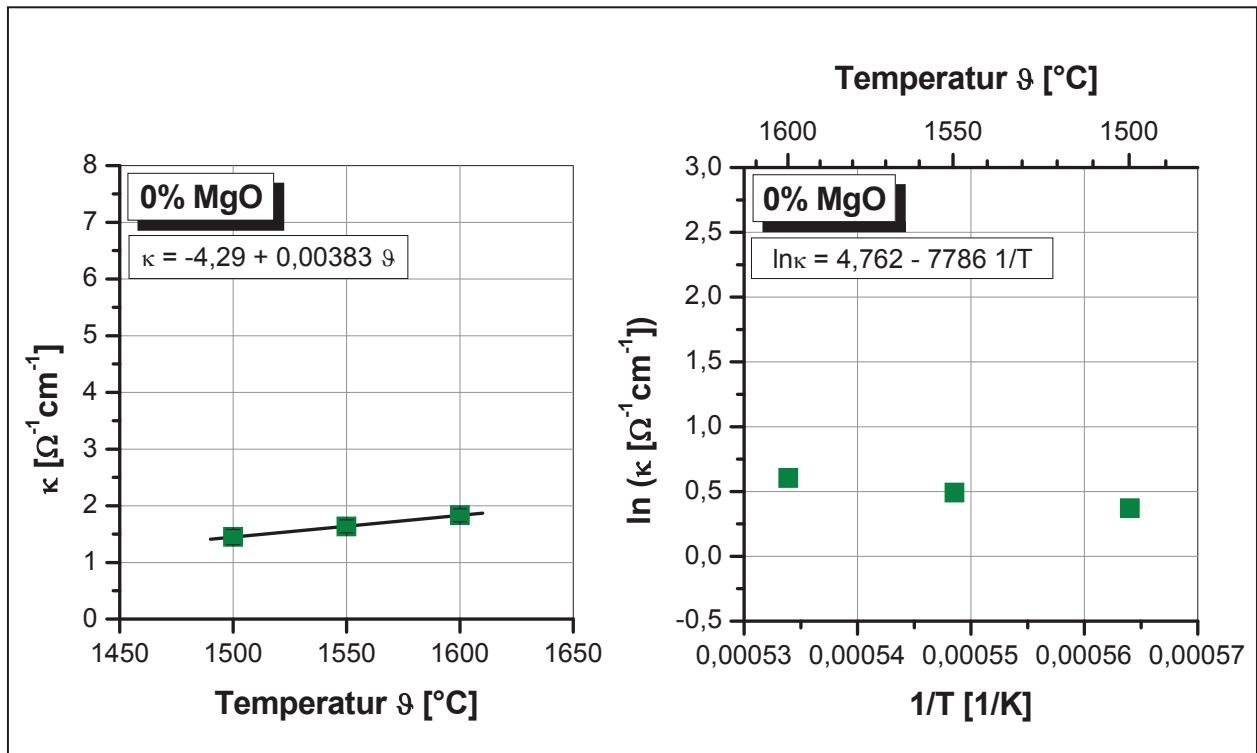


Abb. A-47: Spezifische elektrische Leitfähigkeit einer  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacke mit 0%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

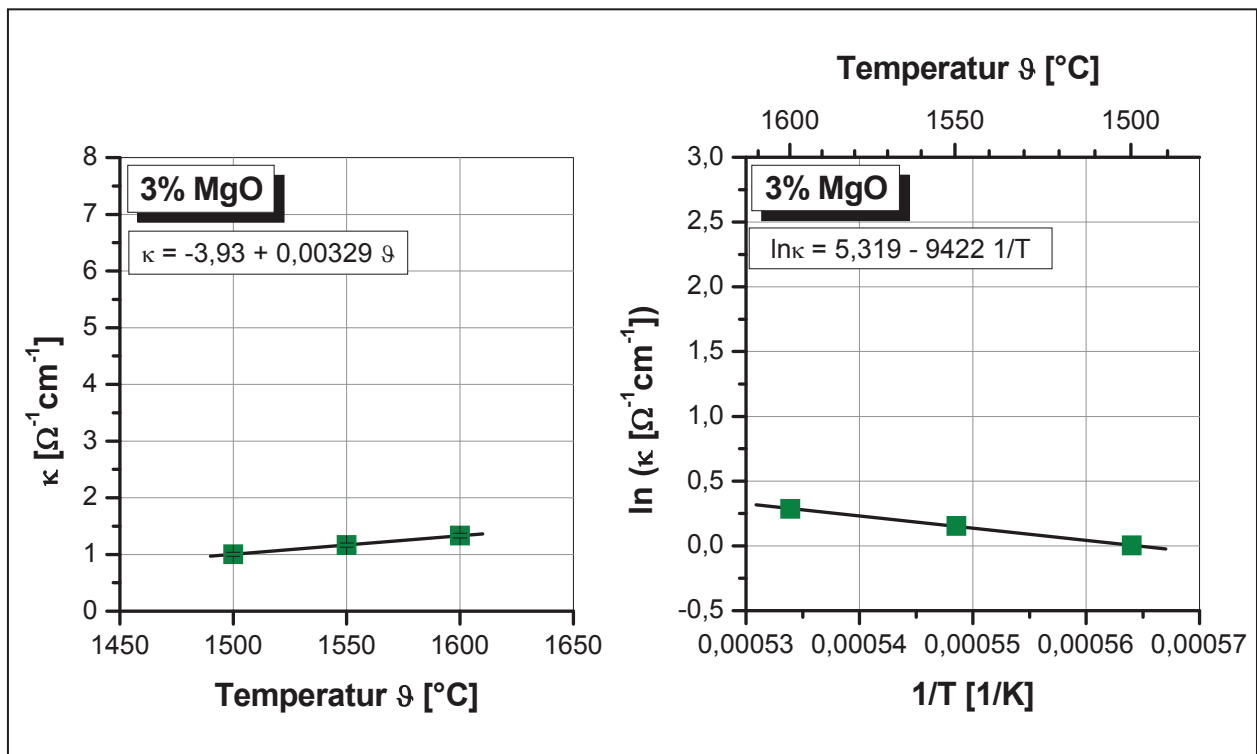


Abb. A-48: Spezifische elektrische Leitfähigkeit einer  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacke mit 3%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

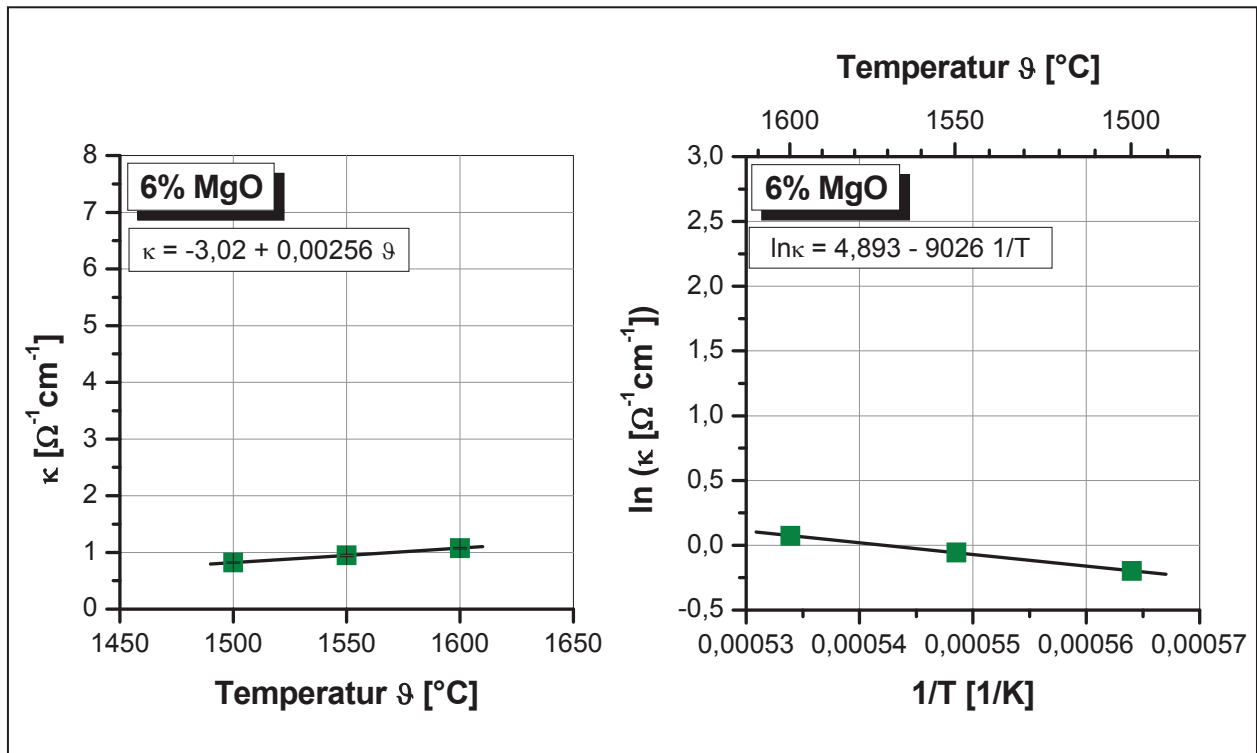


Abb. A-49: Spezifische elektrische Leitfähigkeit einer  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacke mit 6%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

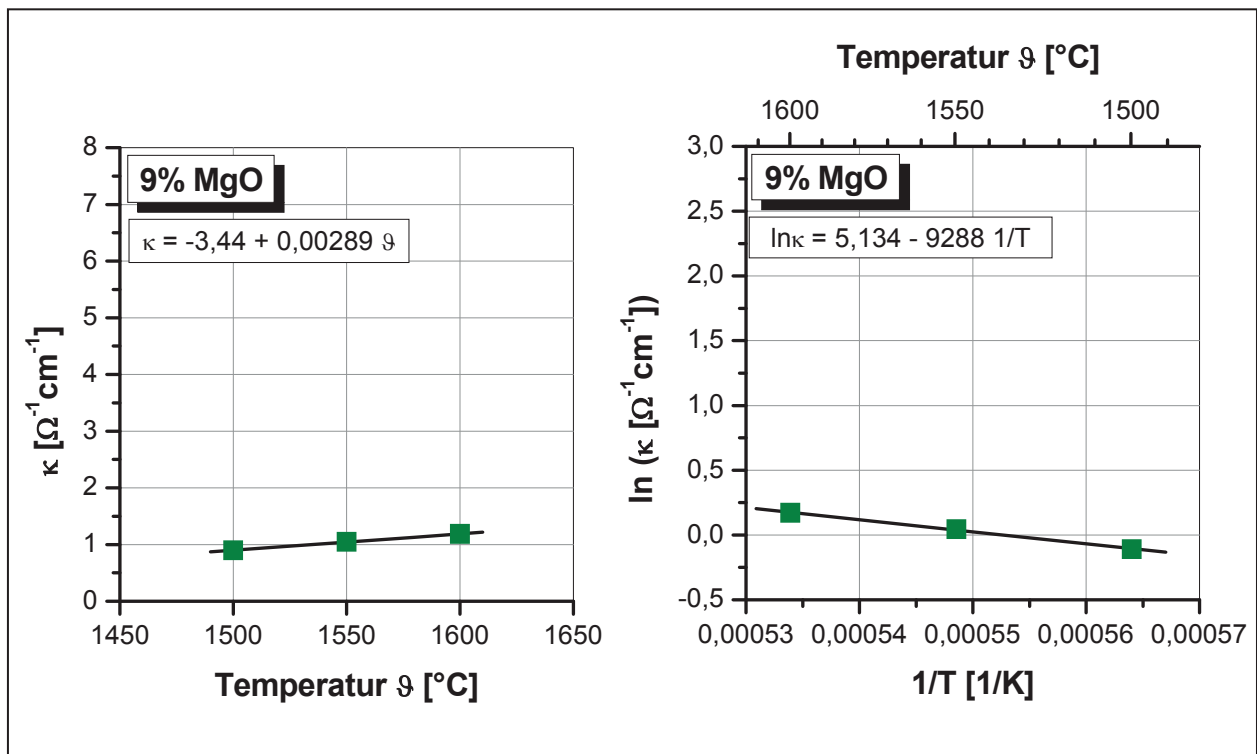
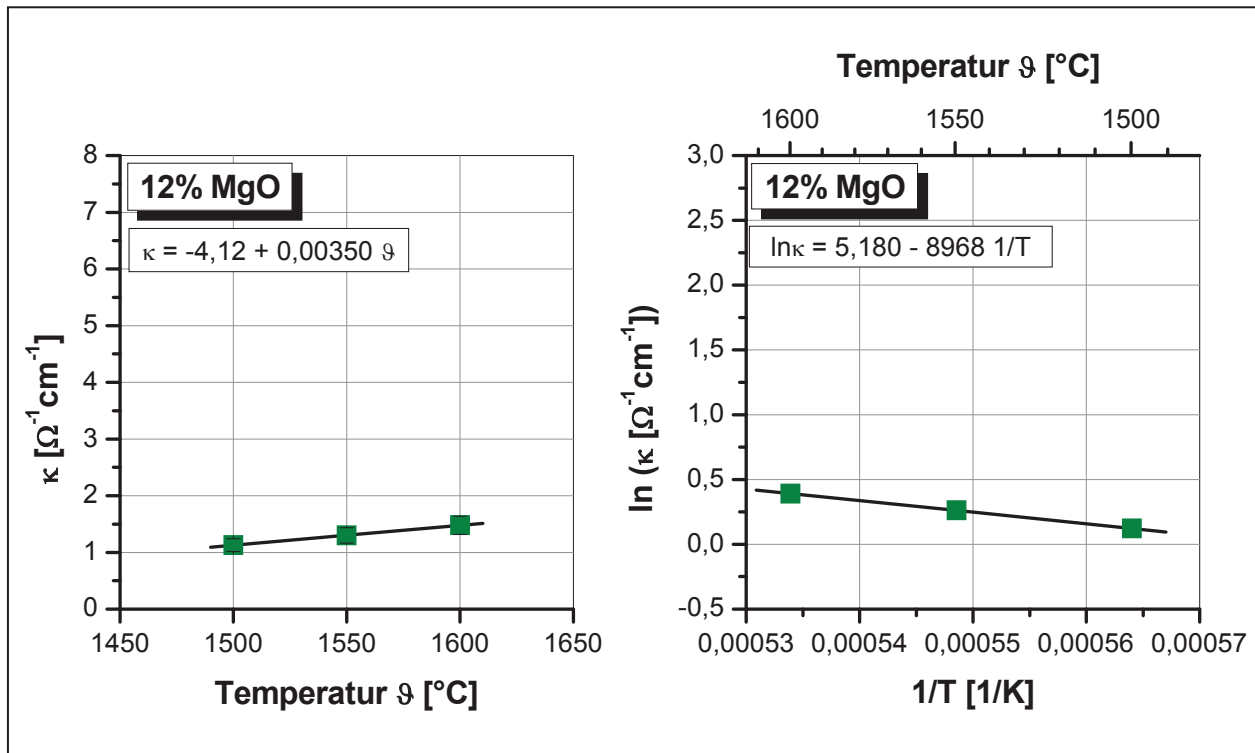
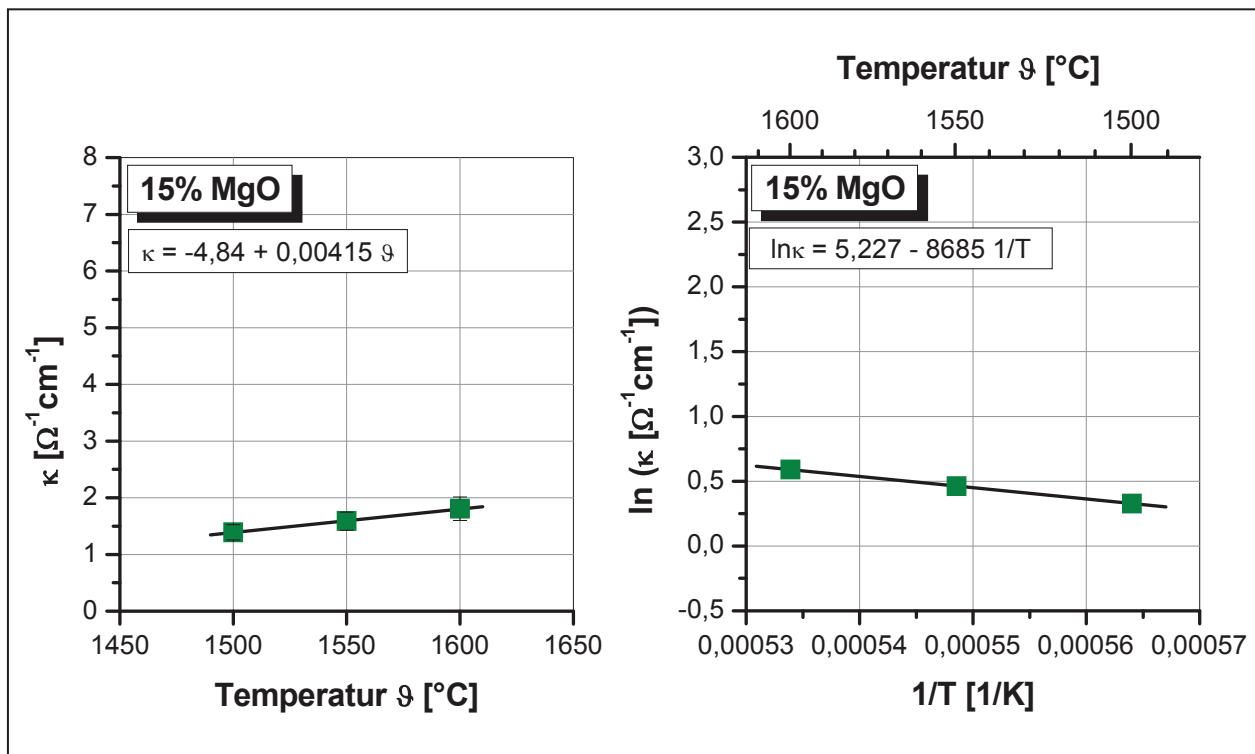


Abb. A-50: Spezifische elektrische Leitfähigkeit einer  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacke mit 9%MgO in Abhängigkeit der Temperatur



**Abb. A-51:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit einer  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacke mit 12%MgO in Abhängigkeit der Temperatur



**Abb. A-52:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit einer  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Schlacke mit 15%MgO in Abhängigkeit der Temperatur

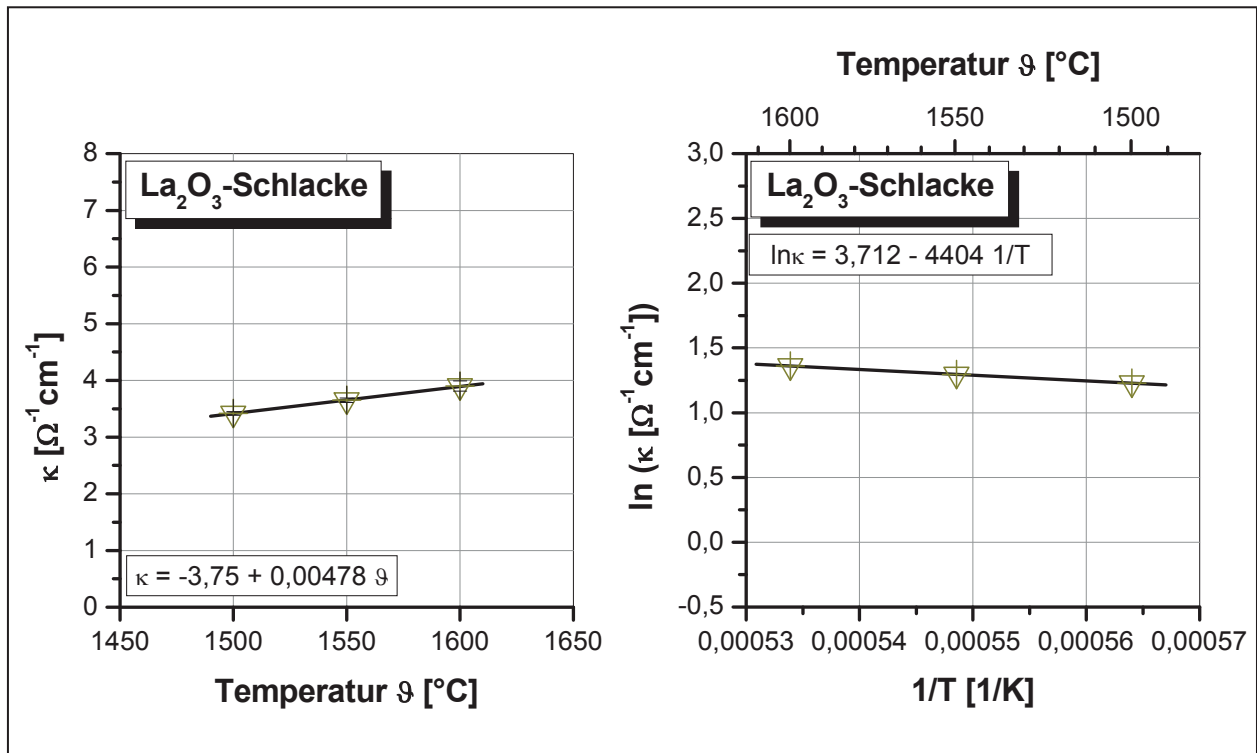


Abb. A-53: Spezifische elektrische Leitfähigkeit der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schlacke in Abhängigkeit der Temperatur

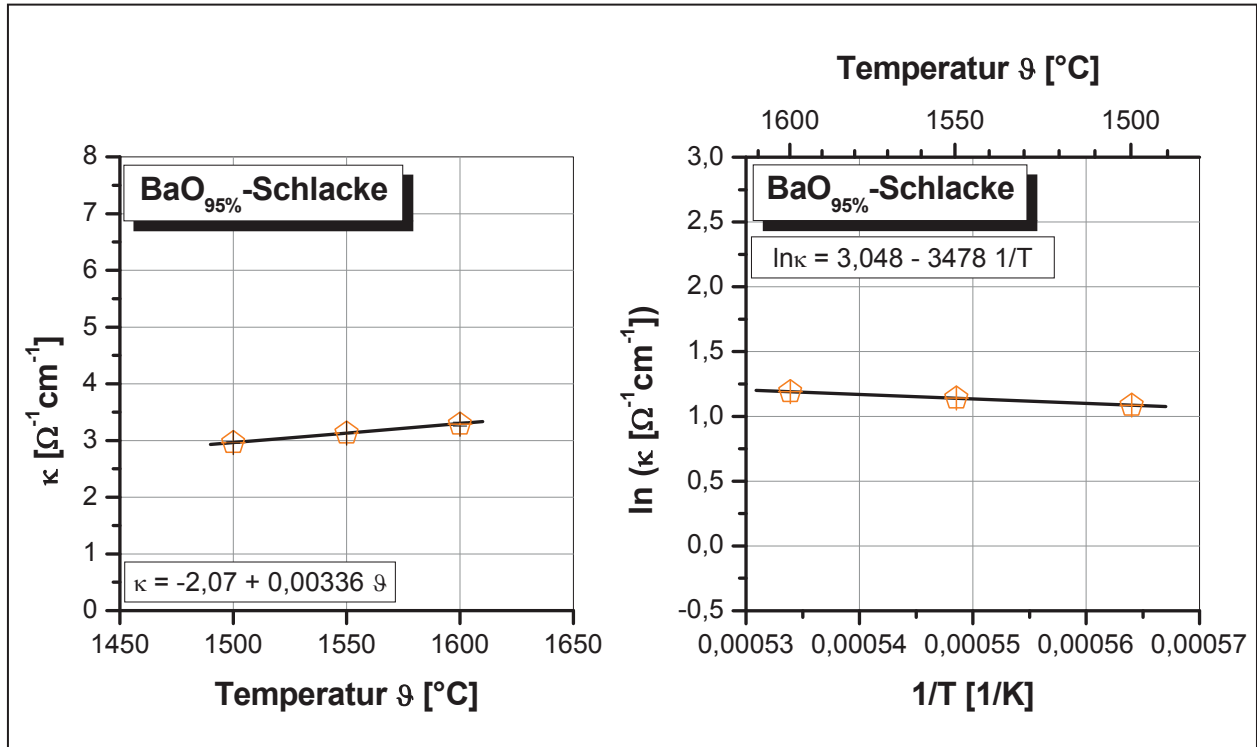


Abb. A-54: Spezifische elektrische Leitfähigkeit der  $\text{BaO}$ -Schlacke in Abhängigkeit der Temperatur

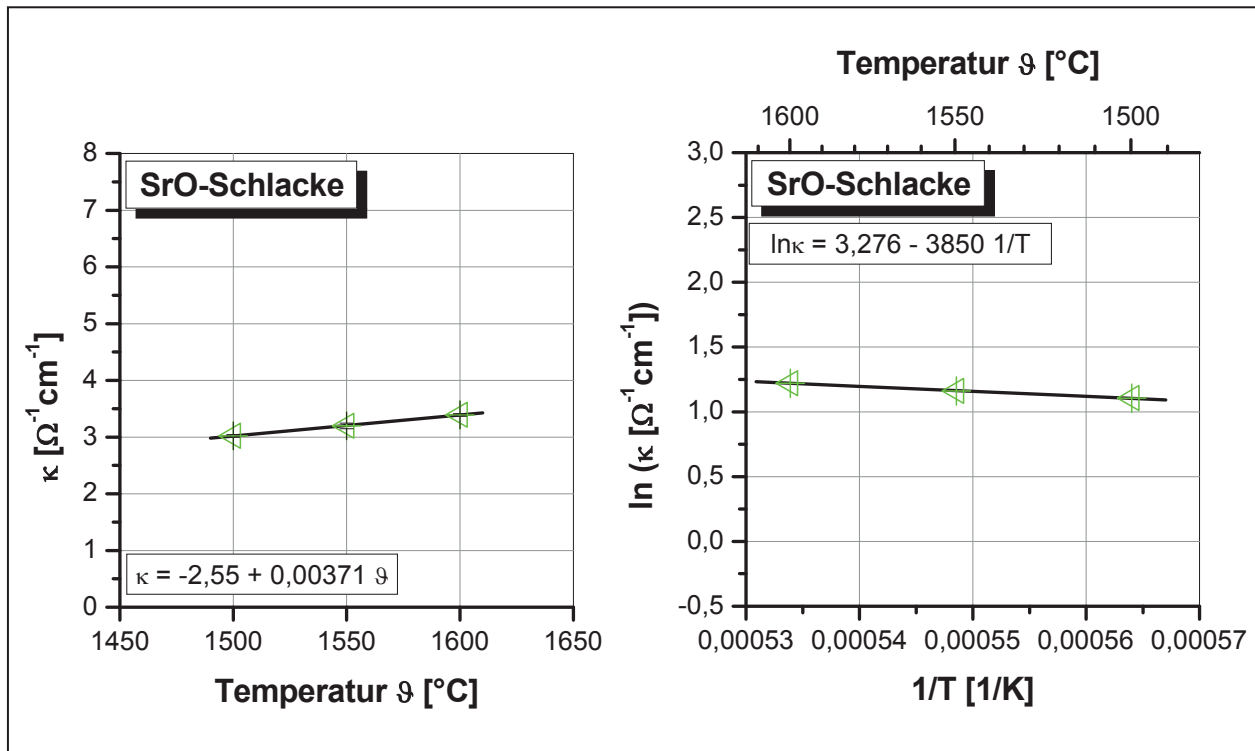


Abb. A-55: Spezifische elektrische Leitfähigkeit der SrO-Schlacke in Abhängigkeit der Temperatur

# Anhang B

**Energieverbrauchskurven bei unterschiedlichen  
Schlackenzusammensetzung**

V-20C5M_I – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
75	20	5			

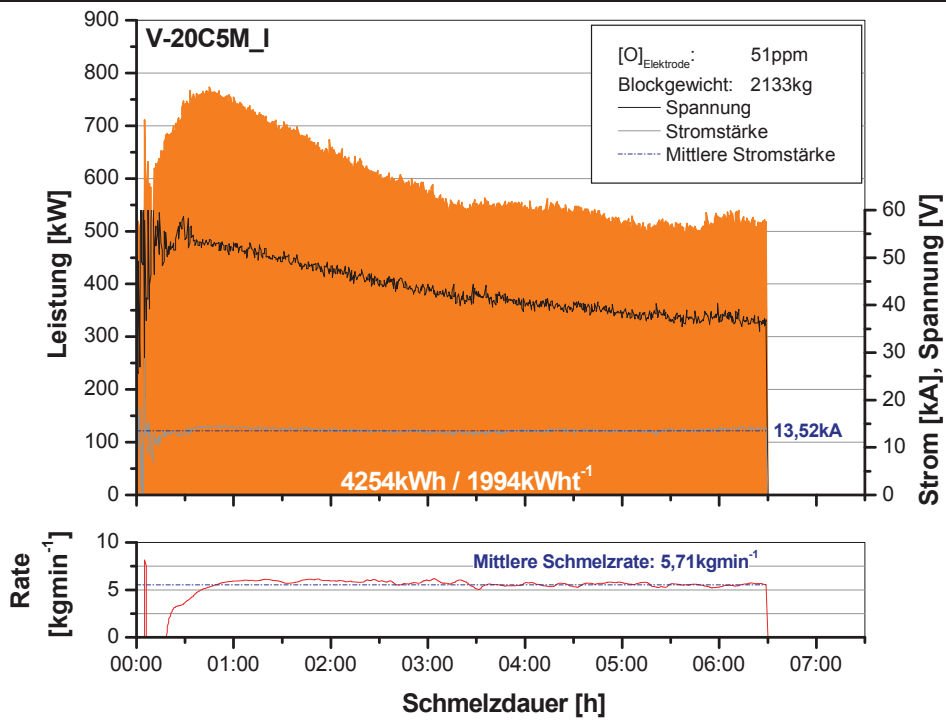


Abb. B-1: Energieverbrauchskurve von Versuch V-20C5M\_I (Vorversuch)

V-20C5M_II – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
75	20	5			

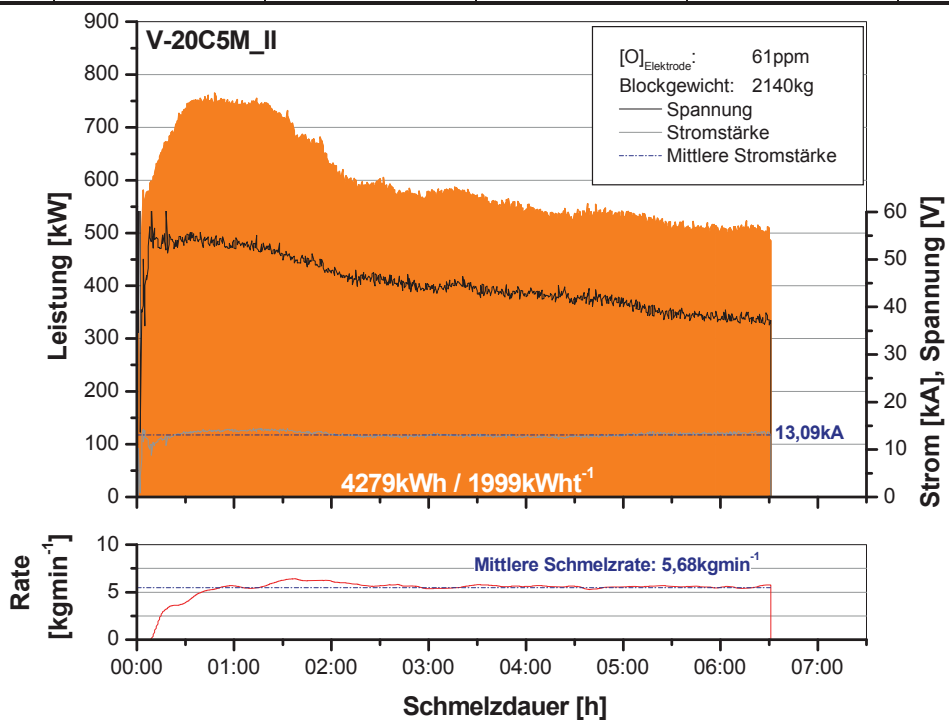


Abb. B-2: Energieverbrauchskurve von Versuch V-20C5M\_II (Vorversuch)



V-20C5M_III – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
75	20	5			

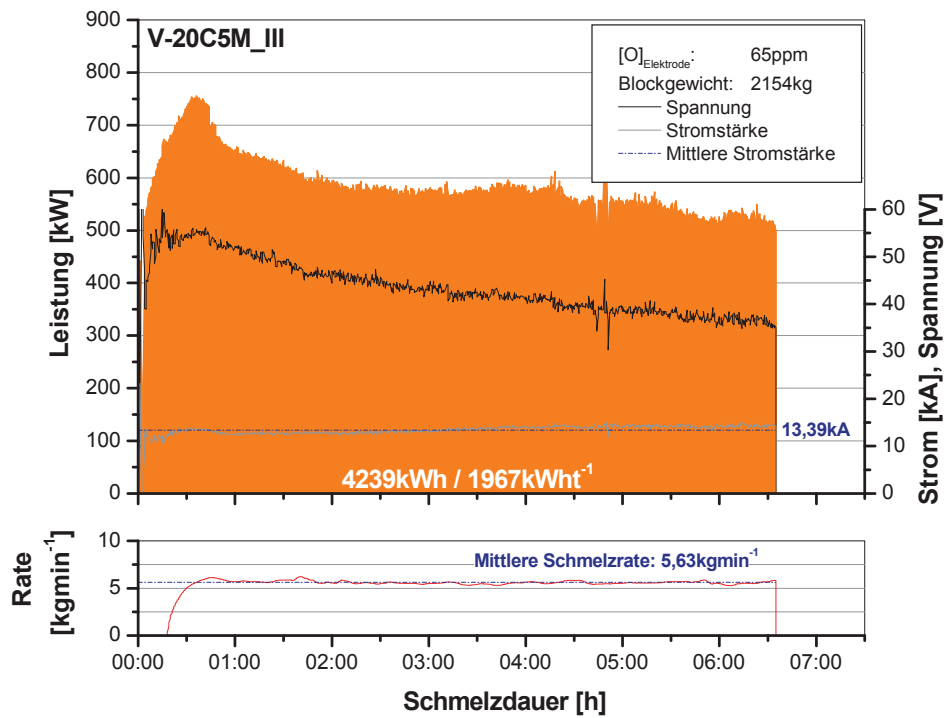


Abb. B-3: Energieverbrauchskurve von Versuch V-20C5M\_III (Vorversuch)

V-C15M5B15 – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
65	15	5			15

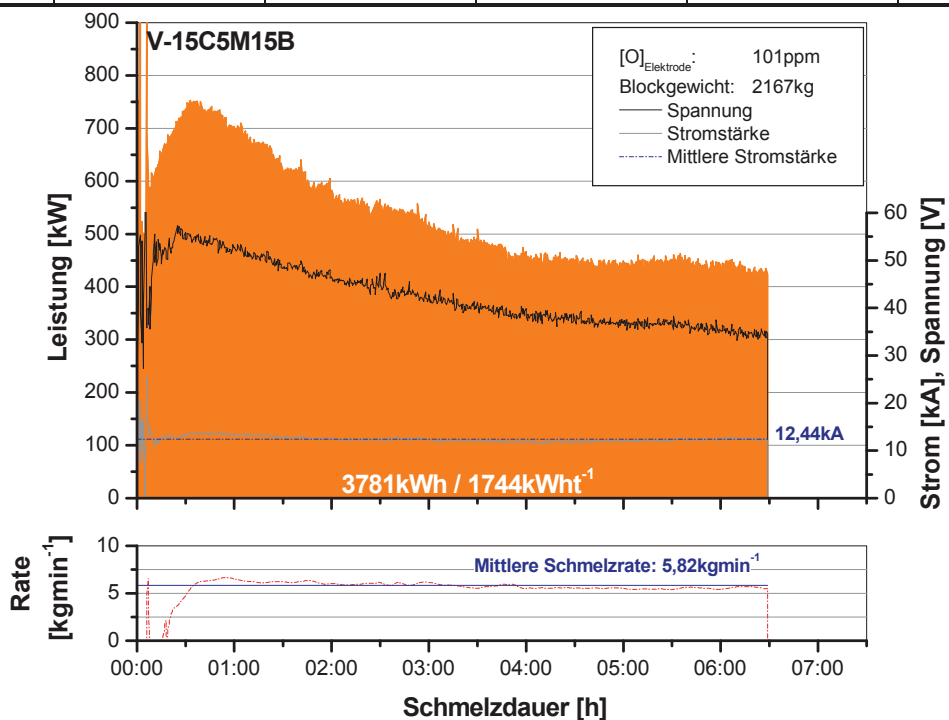


Abb. B-4: Energieverbrauchskurve von Versuch V-15C5M15B (Vorversuch)

V-15C15A – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
70	15			15	

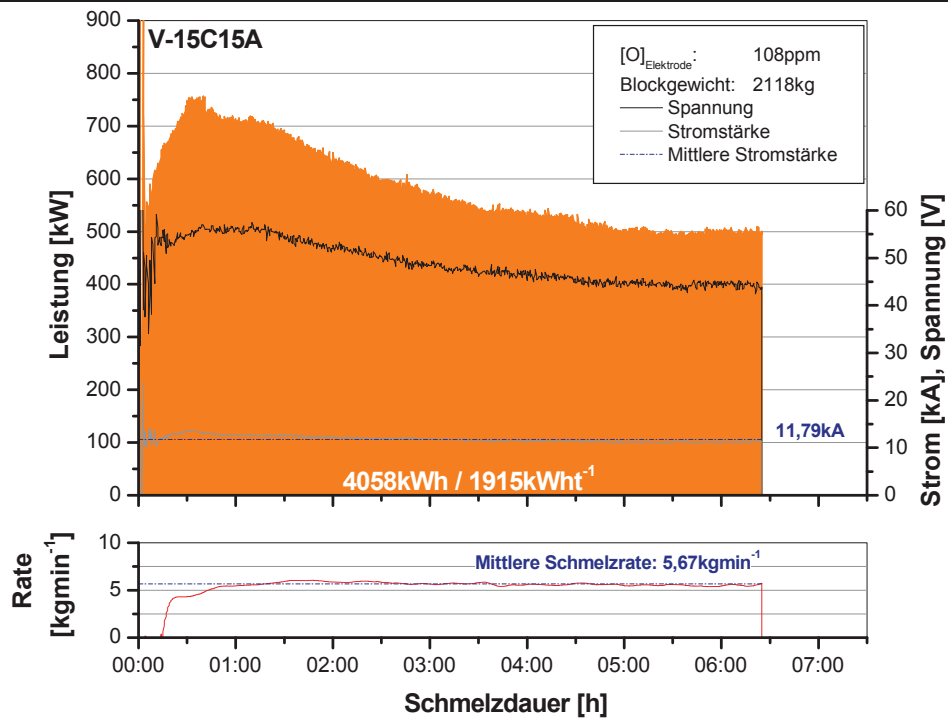


Abb. B-5: Energieverbrauchskurve von Versuch V-15C15A (Vorversuch)

H-3A – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
97				3	

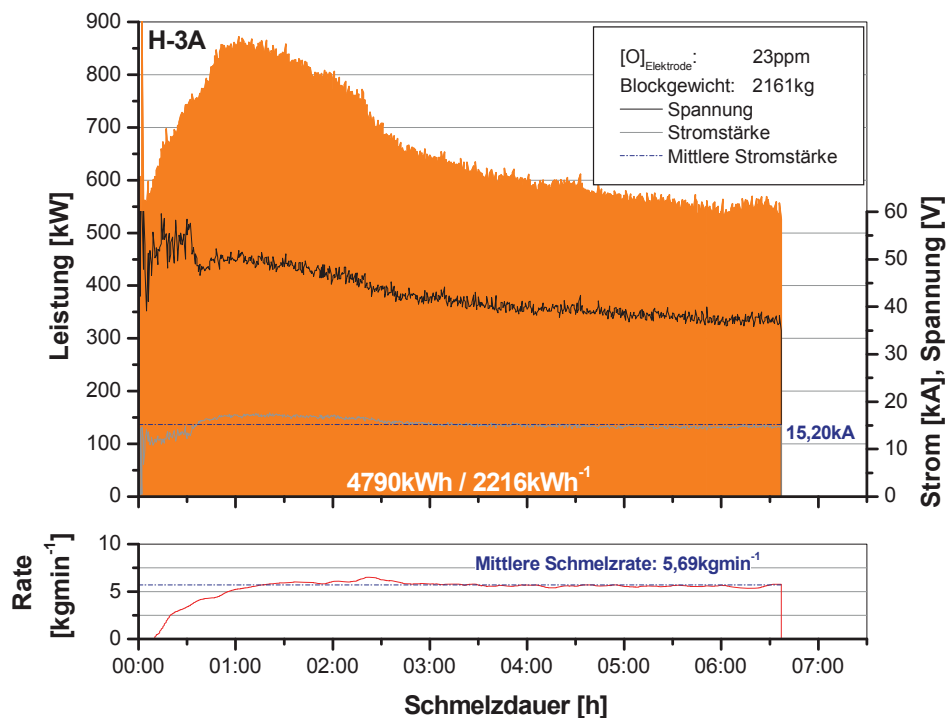


Abb. B-6: Energieverbrauchskurve von Versuch H-3A (Hauptversuch)

H-10C5M – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
$CaF_2$	$CaO$	$MgO$	$La_2O_3$	$Al_2O_3$	$BaO_{95\%}$
85	10	5			

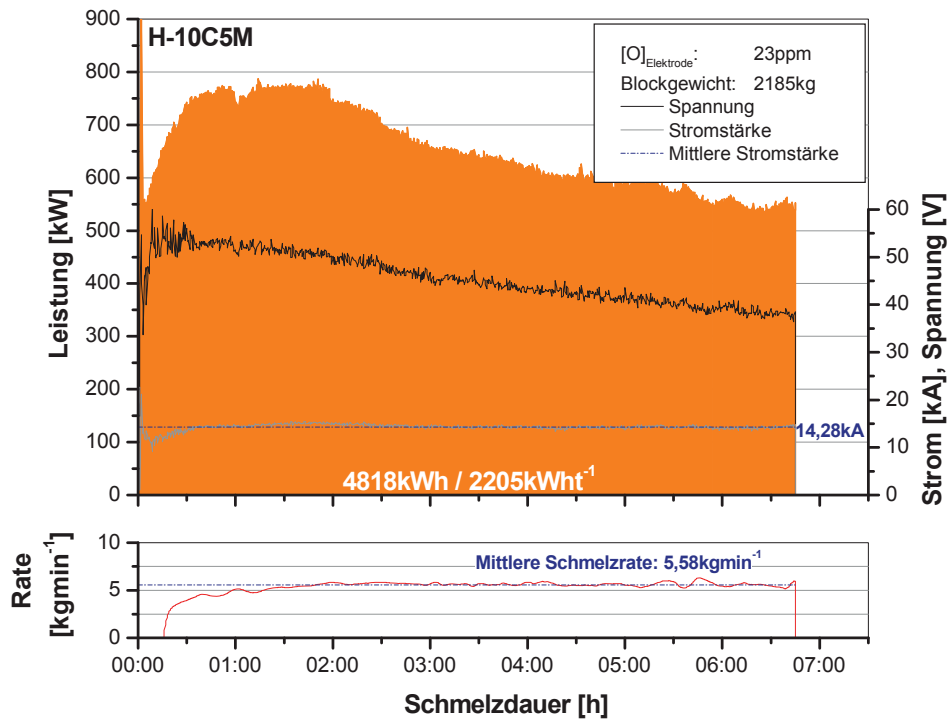


Abb. B-7: Energieverbrauchskurve von Versuch H-10C5M (Hauptversuch)

H-10C10M – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
$CaF_2$	$CaO$	$MgO$	$La_2O_3$	$Al_2O_3$	$BaO_{95\%}$
80	10	10			

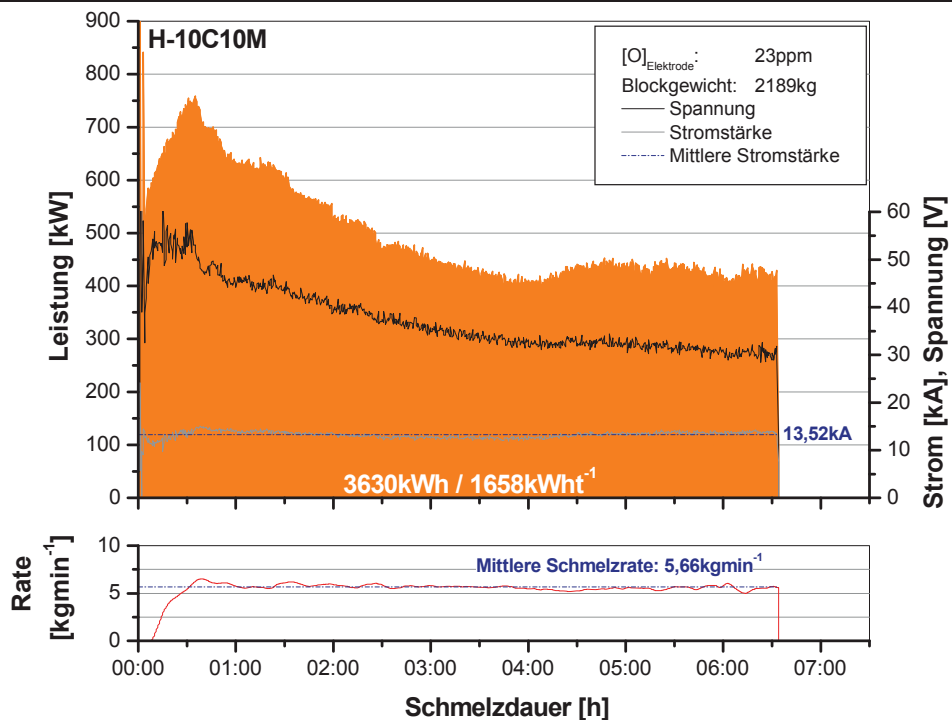


Abb. B-8: Energieverbrauchskurve von Versuch H-10C10M (Hauptversuch)

H-20C5M I – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
75	20	5			

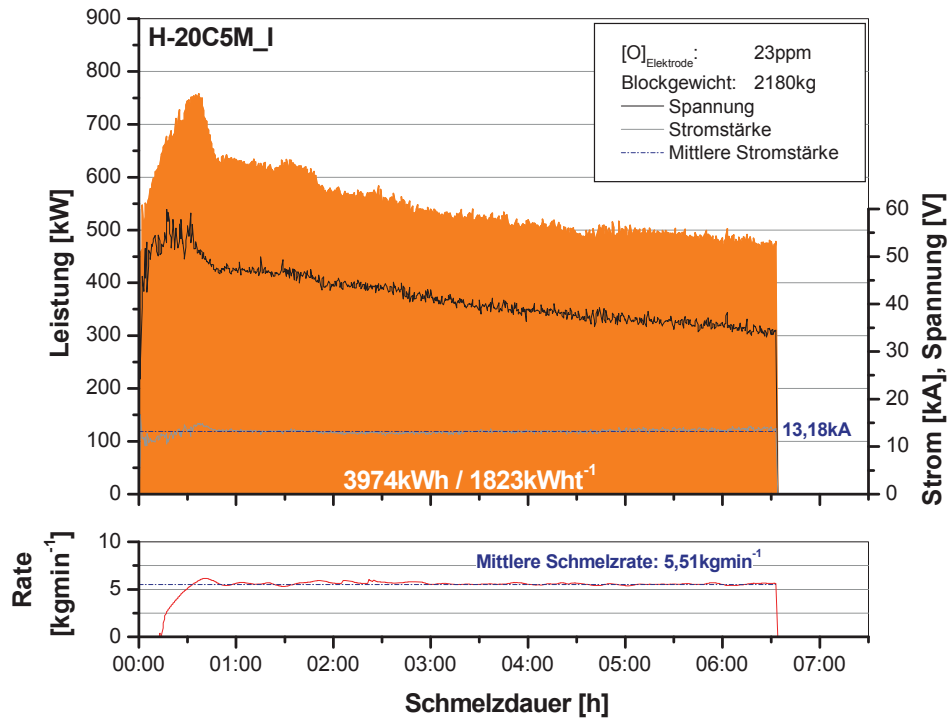


Abb. B-9: Energieverbrauchskurve von Versuch H-20C5M\_I (Hauptversuch)

H-20C5M II – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
75	20	5			

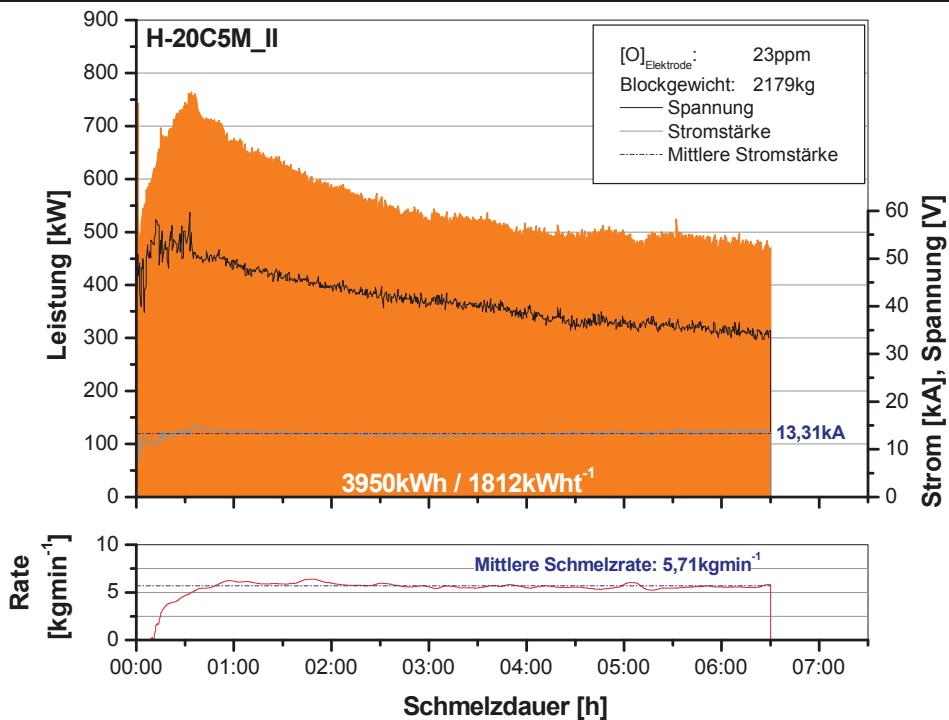


Abb. B-10: Energieverbrauchskurve von Versuch H-20C5M\_II (Hauptversuch)

H-15C5M15L – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
65	15	5	15		

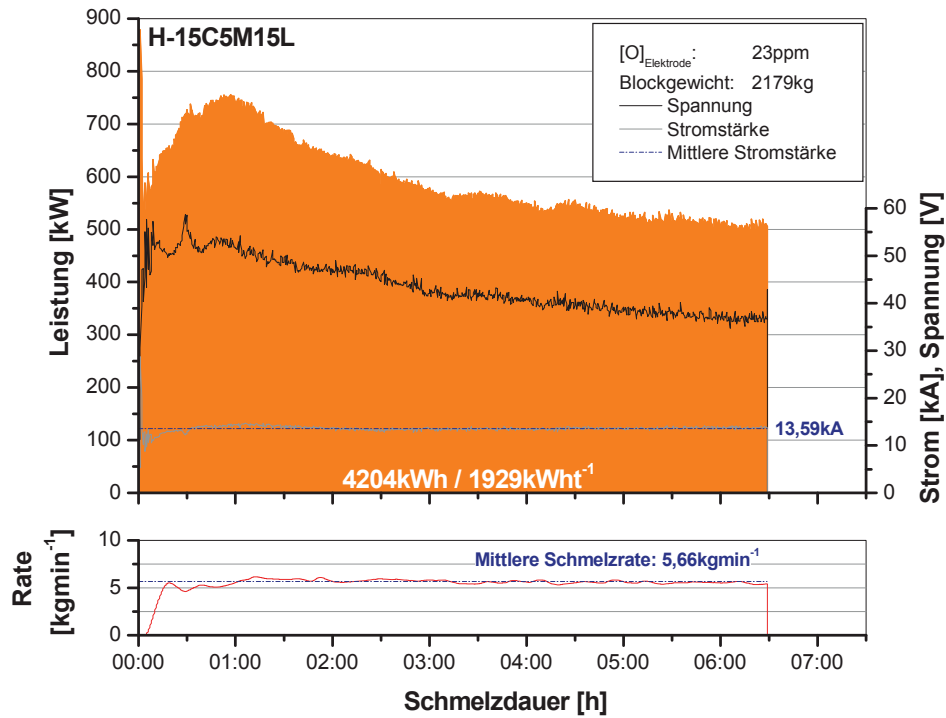


Abb. B-11: Energieverbrauchskurve von Versuch H-15C5M15L (Hauptversuch)

H-15C5M15B – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
75	15	5			15

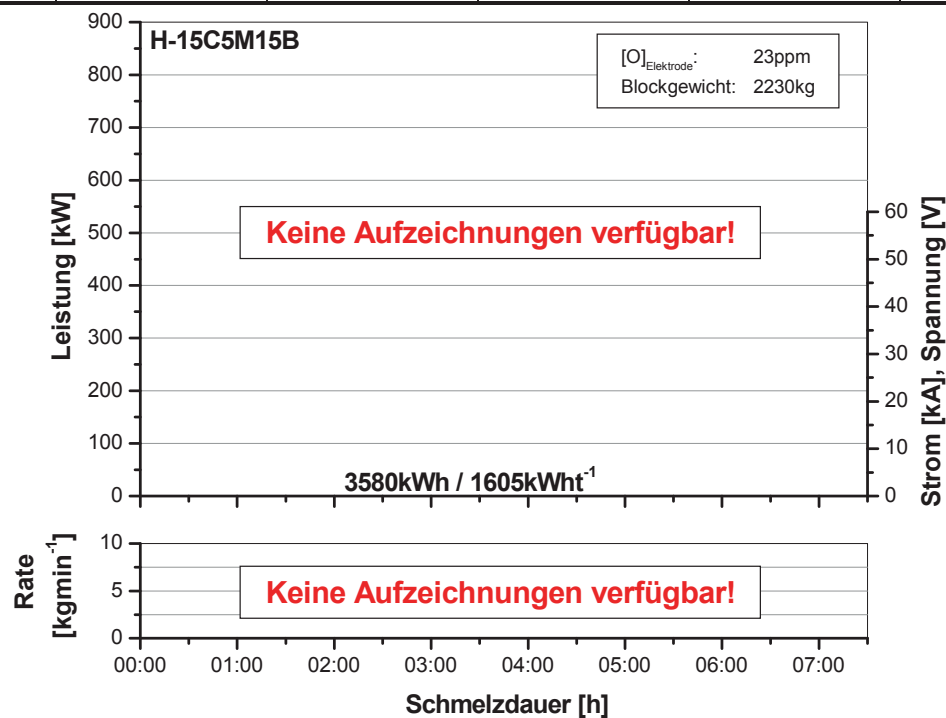


Abb. B-12: Energieverbrauchskurve von Versuch H-15C5M15B (Hauptversuch)

H-30C3M33A – Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
34	30	3		33	

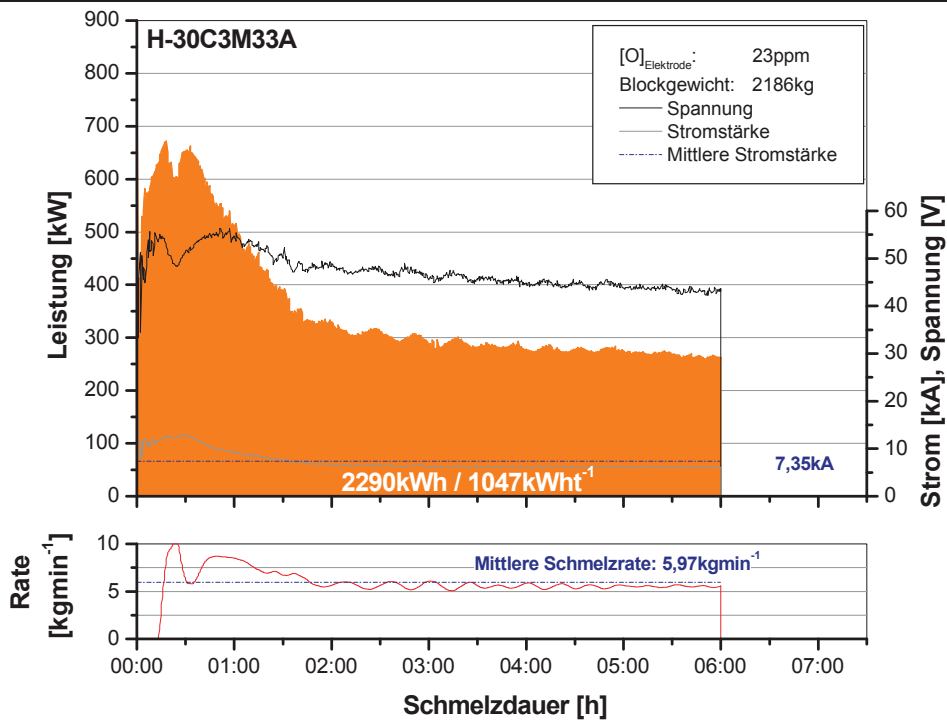


Abb. B-13: Energieverbrauchskurve von Versuch H-30C3M33A (Hauptversuch)

Tab. B-1: Spezifischer Energieverbrauch, [O]-Gehalt der Elektrode und ESU-Schlackenzusammensetzung der Versuchsblöcke

		EV kWh <sup>t</sup> <sup>-1</sup>	[O] <sub>Elektrode</sub> ppm	Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)					
				CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>
Vor- versuche	V-20C5M_I	1994	51	75	20	5			
	V-20C5M_II	1999	61	75	20	5			
	V-20C5M_III	1967	120	75	20	5			
	V-15C5M15B	1744	65	65	15	5			15
	V-15C15A	1915	108	70	15			15	
Hauptversuche	H-3A	2216	23	97				3	
	H-10C5M	2205	23	85	10	5			
	H-10C10M	1658	23	80	10	10			
	H-20C5M_I	1823	23	75	20	5			
	H-20C5M_II	1812	23	75	20	5			
	H-15C5M15L	1929	23	65	15	5	15		
	H-15C5M15B	1605	23	65	15	5			15
	H-30C3M33A	1047	23	34	30	3		33	

# Anhang C

## Schlackenanalysen

Tab. C-1: Analyse der Top- und Mantelschlacke

		Schlackenzusammensetzung (Mass.-%)						
		CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO <sub>95%</sub>	Rest
V-20C5M_I	Top	73,8	13,1	3,1		1,2		8,8
	Mantel	66,4	14,5	6,9		1,0		11,2
V-20C5M_II	Top	69,7	16,1	2,2		0,4		11,6
	Mantel	71,1	14,2	7,9		0,7		6,1
V-20C5M_III	Top	71,9	16,2	1,0		0,7		10,2
	Mantel	58,0	26,4	3,1		1,0		11,5
V-15C5M15B	Top	68,8	7,8	3,0		1,0	11,2	8,2
	Mantel	64,3	5,7	10,9		0,5	9,5	9,1
V-15C15A	Top	67,8	14,0	0,4		11,9		5,9
	Mantel	62,5	13,9	0,3		15,1		8,2
H-3A	Top	98,7	0,4	0,4		0,2		0,3
	Mantel	Keine Mantelschlacke!						
H-10C5M	Top	71,2	10,2	5,3		1,5		11,8
	Mantel	74,2	8,1	4,8		0,8		12,1
H-10C10M	Top	69,6	15,8	4,6		1,6		8,4
	Mantel	60,4	12,2	22,4		0,6		4,4
H-20C5M_I	Top	70,3	16,4	1,5		1,4		10,4
	Mantel	61,8	18,8	6,9		1,3		11,2
H-20C5M_II	Top	71,2	15,3	3,4		1,6		8,5
	Mantel	65,0	19,2	8,7		1,2		5,9
H-15C5M15L	Top	59,0	14,6	4,1	Kein Ergebnis	1,4		20,9
	Mantel	59,4	13,7	5,5		0,7		20,7
H-15C5M15B	Top	61,6	14,7	1,9		1,4	12,1	8,3
	Mantel	55,8	12,7	10,5		0,8	11,6	8,6
H-30C3M33A	Top	36,9	26,8	3,0		28,8		4,5
	Mantel	36,8	27,6	2,7		19,7		13,2



# Anhang D

**Dampfdruckberechnung mit der  
Clausius-Clapeyron'schen Gleichung**

## Berechnung des Dampfdruckes von $\text{CaF}_2$ , $\text{MgF}_2$ und $\text{BaF}_2$

Befindet sich eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß stellt sich ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein. Der Dampfdruck  $p_D$  über der Flüssigkeit heißt Sättigungsdruck und hängt nur von der Temperatur des Dampfes, nicht aber von dessen Volumen ab. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes einer flüssigen Phase ist durch die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung gegeben:

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T \cdot (V_D - V_{Fl})} \quad \text{D-1}$$

Der Ansatz, dass das Volumen der Gasphase mit idealem Verhalten sehr viel größer ist als das der Flüssigkeit

$$V_D - V_{Fl} \approx V_D = \frac{R \cdot T}{p} \quad \text{D-2}$$

und einer temperaturabhängigen Verdampfungswärme entsprechend

$$\Delta H_T^V = \Delta H_{298}^V + \int_{298}^T \Delta c_{p(D/Fl)} \cdot dT \quad \text{D-3}$$

führt unter Standardbedingungen zur allgemeinen Dampfdruckgleichung nach **Glg. D-4**.

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{298}^V}{R \cdot T} + \frac{1}{R} \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p(D/Fl)} \cdot dT}{T^2} + C \quad \text{D-4}$$

$\Delta H_T^V$  Verdampfungswärme bei T [Jmol<sup>-1</sup>]

$V_D$  Volumen des Dampfes [m<sup>3</sup>]

T Absoluttemperatur [K]

p Dampfdruck [bar]

$\Delta c_{p(D/F)}$   $c_{p(\text{Dampf})} - c_{p(\text{Flüssigkeit})}$  Wärmekapazität [Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>] C

$\Delta H_{298}^V$  Verdampfungswärme bei 298K [Jmol<sup>-1</sup>]

$V_{Fl}$  Volumen der flüssigen Phase [m<sup>3</sup>]

T\* Temperatur ab der integriert wird [K]

R Gaskonstante [Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

Integrationskonstante [bar]

### Dampfdruckberechnung am Beispiel von $\text{CaF}_2$ :

Zur Dampfdruckberechnung wurde aus der „compound database“ von FACTSAGE [197] (die Daten sind dabei auf den Standardzustand bezogen) die Verdampfungswärme  $\Delta H_{2803,62}^V = 308790,5 \text{ J mol}^{-1}$  sowie für den Fall  $\Delta c_{p(D/Fl)} = \text{const.}$  der Wert  $-41,813 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  herausgelesen. Aus **Glg. D-3** wurde im Anschluss die

Verdampfungswärme für die Bezugstemperatur von 298K berechnet und ergab  $\Delta H_{298}^V = 413557,9 \text{ Jmol}^{-1}$ . In weiterer Folge konnte aus der Randbedingung des Siedezustandes mit  $p = 1 \text{ bar}$  bei  $T = 2803,62 \text{ K}$  auf die Integrationskonstante  $C = 58,19855 \text{ bar}$  geschlossen werden.

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{298}^V}{R \cdot T} + \frac{1}{R} \cdot \int_{T'}^T \frac{\Delta c_{p(D/FI)} \cdot (T - 298)}{T^2} dT + C$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{298}^V}{R \cdot T} + \frac{1}{R} \cdot \left( \int_{T'}^T \frac{\Delta c_{p(D/FI)}}{T} dT - \int_{T'}^T \frac{\Delta c_{p(D/FI)} \cdot 298}{T^2} dT \right) + C \quad \text{D-5}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{298}^V}{R \cdot T} + \frac{\Delta c_{p(D/FI)}}{R} \cdot \ln T + \frac{\Delta c_{p(D/FI)} \cdot 298}{R \cdot T} + C$$

Somit ergibt sich der Dampfdruck  $p_{\text{CaF}_2}$  als Funktion der Temperatur über **Glg. D-6** berechnen:

$$\ln p = 58,19855 - 5,028919 \cdot \ln T - \frac{51237,92}{T} \quad \text{D-6}$$

Analog hierzu wurde für  $\text{MgF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  vorgegangen.

Von der rechnerischen Ermittlung des Dampfdrucks mit einer kommerziellen Software wurde Abstand genommen, da im Vorfeld bei derartigen Berechnungen zu geringe Drücke ermittelt wurden, welche nicht mit den experimentell abgesicherten Rechenaten aus [88] übereinstimmten.