



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

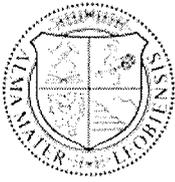
Masterarbeit



Vergleich impedanzspektroskopischer
Methoden zur Leitfähigkeitsmessung an
Schlackeschmelzen

Simon Moll, BSc

Juli 2023



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

www.unileoben.ac.at

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 18.07.2023

Unterschrift Verfasser/in
Simon Moll

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer Schlackenschmelze im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ (Elektroschlacke-Umschmelzschlacken, ESU-Schlacken) unter Anwendung unterschiedlicher Elektrodenanordnungen und Auswertungsmethoden. Es wird ein Zwei-Elektroden-Koaxial-Aufbau, sowie ein Vier-Elektroden-van der Pauw-Aufbau aus entsprechend gegenüber der Schlacke beständigen Materialien umgesetzt. Durch die Erfassung eines (Koaxialfall) oder mehrerer (van der Pauw) Impedanzspektren pro Eintauchtiefe, Extraktion des Elektrolytwiderstandes mittels Ersatzschaltbildapproximation, sowie der exakten Messung der Eintauchtiefendifferenz, wird die Leitfähigkeit mittels Zellkonstanten und mathematisch-analytischen Modellen ermittelt. Durch die Verfügbarkeit von Impedanzspektroskopie können dabei neue Erkenntnisse auf dem Gebiet generiert werden. In Vorbereitung für Leitfähigkeitsbestimmungen an Eisenoxidhaltigen Schlacken erfolgen Überlegungen hinsichtlich verwendbarer Elektroden- und Tiegelwerkstoffen. Die Ergebnisse der Messungen an ESU-Schlacke mit der angewandten Koaxialanordnung unterscheiden sich stark von jenen, die mit der van der Pauw-Methode gefunden werden. Basierend auf diesen Ergebnissen und den Erfahrungen aus den Versuchen wird ein Kriterienkatalog für reproduzierbare Leitfähigkeitsbestimmungen an mineralischen Schmelzen erstellt. Abschließend wird ein Ausblick auf die Bedeutung von ionischen und elektronischen Leitungsphänomenen für die Stahlmetallurgie und auf Weiterentwicklungen hinsichtlich potentiostatischer Aktivitätsmessungen gegeben.

Abstract

In the present work, the electrical conductivity of a molten slag in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ (slags for the electro slag remelting / ESR process) system is measured using different electrode arrangements and evaluation methods. A two-electrode coaxial setup, as well as a four-electrode van der Pauw setup are implemented, using materials resistant to the slag. By acquiring one (coaxial case) or more (van der Pauw) impedance spectra per immersion depth, extracting the electrolyte resistance using equivalent circuit approximation, and accurately measuring the immersion depth difference, the conductivity is determined using cell constants and mathematical-analytical models. The availability of impedance spectroscopy will enable the gain of new insights in the field. In preparation for conductivity determinations on slags containing iron oxide, considerations are being made with regard to suitable electrode and crucible materials. The results of measurements on ESR slag with the coaxial arrangement differ greatly from those found with the van der Pauw method. Based on these results and the experience gained from the experiments, a list of criteria for reproducible conductivity determinations on mineral melts is created. Finally, an outlook is given on the importance of ionic and electronic conduction phenomena for steel metallurgy and on further developments regarding potentiostatic activity measurements.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	3
Abstract.....	4
Inhaltsverzeichnis	5
1 Einleitung	7
2 Problemstellung.....	10
3 Grundlagen.....	11
3.1 Elektrodenanordnungen.....	12
3.1.1 Zwei-Leiter-Koaxialmethode	15
3.1.2 Vier-Leiter Van der Pauw – Methode	19
3.2 Messung und Auswertung mittels Impedanzspektroskopie	22
3.2.1 Phasennulldurchgangs-Impedanz.....	23
3.2.2 Ersatzschaltbild-Approximation	24
3.3 Werkstoffauswahl	26
3.3.1 Tiegel und Elektroden für ESU-Schlacken	26
3.3.2 Tiegel und Elektroden für Fe_xO_y -haltige Schlacken	27
4 Operativer Teil.....	32
4.1 Zwei-Leiter-Koaxialmethode (Radialfeldmethode).....	35
4.1.1 Auswertung mit analytischem Modell für den Koaxialfall	40
4.1.2 Auswertung mit der Van der Pauw-Gleichung	40
4.1.3 Auswertung mit Zellkonstante	40
4.2 Van der Pauw – Methode	41

4.2.1	Isothermer Vorversuch	42
4.2.2	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	45
5	Ergebnisse	51
6	Zusammenfassung und zukünftige Anwendungsszenarien	54
	Literaturverzeichnis	58

1 Einleitung

Die mit Impedanzmessgeräten erfassbare elektrische Leitfähigkeit von Proben – also der durch eine angelegte Spannung hervorgerufene Stromfluss – ist grundsätzlich auf zwei Mechanismen zurückzuführen.

- Elektronische Leitfähigkeit

Im Fall der elektronischen Leitfähigkeit wandern Elektronen durch die Probesubstanz. Dies ist vor allem in Metallen durch delokalisierte Elektronen bekannt. Aber auch in Systemen, die multivalente Kationen enthalten, kann durch Übertragung der Elektronen zwischen den Kationen (sogenanntes Electron-Hopping) eine elektronische Leitfähigkeit zustande kommen. Dafür ist eine ausreichende Dichte an geeigneten Kationen für das Hopping und eine hinreichend hohe Polarisierung erforderlich. Während die metallische Elektronenleitung mit steigender Temperatur durch die zunehmende Behinderung der Elektronenbewegung aufgrund schwingender Atomkerne eingeschränkt wird, unterliegt das Electron-Hopping einer thermischen Aktivierung, wird also durch erhöhte Temperaturen begünstigt [1].

- Ionische Leitfähigkeit

Ionische Leitfähigkeit basiert auf der Migration von Anionen und Kationen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Der extern gemessene Strom wird also durch eine Ladungstrennung hervorgerufen, die auf die Beweglichkeit der Ionen in ihrer Matrix angewiesen ist. In Kondensatoren tritt ein ähnlicher Effekt auf, wobei hier im Allgemeinen kein Speziestransport erfolgt, sondern die Ausbildung von immobilen Dipolen. Die Ionenbewegung – also die messbare ionische Leitfähigkeit – wird durch eine geringe Viskosität der Matrix (und damit eine hohe Temperatur) und ein großes Verhältnis von

Ladung zu Ionenradius begünstigt. Bei Übersteigen der Zersetzungsspannung kommt es zusätzlich zu einem Faraday'schen Strom, wobei hier Elektronen zwischen den an der Oberfläche angelagerten Ionen und den Elektroden ausgetauscht werden [2].

Die Untersuchung von Proben auf deren Leitfähigkeit ist in vielen Disziplinen etabliert. In der Materialphysik erfolgen Messungen der elektronischen sowie ionischen Leitfähigkeit an vorwiegend festen Proben, wobei die elektronische Leitfähigkeit insbesondere für Elektronikwerkstoffe relevant ist. Die ionische Leitfähigkeit fester Elektrolyten wird aktuell im Zusammenhang mit der Brennstoffzellen-Technologie intensiv beforscht, hat aber auch bereits seit längerem Bedeutung bei der Anwendung in Gassensoren (wie beispielsweise der Lambda-Sonde). Der ionische Charakter wässriger Salzlösungen ist wohl allgemein am bekanntesten und hat weitreichende Konsequenzen und Anwendungsgebiete. Dies sind hauptsächlich die Gewinnungs- und Raffinationselektrolysen in der Hydrometallurgie, Herstellung galvanischer Schichten, Korrosion von Metallen, Qualitätssicherung von Trink- und Brauchwässern und im Stoffwechsel von Lebewesen (interessantes Beispiel hierfür sind die Ionenpumpen in biologischen Membranen).

In der Pyrometallurgie ist eine weitere Klasse von Elektrolytsystemen von großer Bedeutung. Es sind dies Schmelzen mit ausgeprägtem ionischem Charakter, wie beispielsweise Salzschnmelzen, die bei der Gewinnungselektrolyse diverser Nichteisenmetalle Anwendung finden (z.B. Al, Na, K, seltene Erden). Eine weitere Gruppe dieser Kategorie sind Schlacken, welche – abhängig ihres Ursprungs – aus Oxiden, Fluoriden, Sulfiden, Sulfaten und Phosphaten bestehen. Schlacken aus der Eisen- und Stahlmetallurgie enthalten hauptsächlich CaO , SiO_2 , Fe_xO_y , MgO , Al_2O_3 , CaS , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und CaF_2 [3].

Für die vorliegende Arbeit finden die Schlacken dreier Prozesse Beachtung – dies sind die Hochofen- und Konverterschlacken, sowie Schlacken aus dem Elektro-Schlacke-Umschmelzprozess. Die Reihenfolge der Aufzählung spiegelt chronologisch deren Entstehung in der Prozessroute vom Erz, zum Kohlenstoffstahl bis zum umgeschmolzenen, hochreinen, hochlegierten Stahl beim Elektroschlacke-Umschmelzprozess.

- Auch wenn die abgestochene (ausreduzierte) Hochofenschlacke keine relevanten Eisengehalte mehr aufweist, enthält sie zumindest zeitweise auf dem Weg durch den Hochofen beträchtliche Eisenoxidgehalte mit graduell sich ändernden $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis. Es ist also von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit der Schlacke während des Reduktionsvorganges auszugehen.
- Da Roheisen unter anderem aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts nur eine begrenzte technische Anwendbarkeit hat, wird dieses in Konvertern durch Aufblasen von Sauerstoff bis auf den gewünschten Kohlenstoffgehalt reduziert. Das hohe Sauerstoffangebot hat

zur Folge, dass sauerstoffaffinere Elemente als Eisen, ebenfalls oxidieren und mit den zuchargierten Schlackebildern einen mineralischen Überstand im Konvertertiegel ausbilden. Das ternäre System $\text{CaO-Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$ ist in diesem Fall zur Beschreibung der Schlackephase von Bedeutung. Die Lage der Schlacke in dem Phasendiagramm verdeutlicht einerseits, dass während eines Großteils der Blasezeit ein heterogenes System vorherrscht und andererseits sich der Eisenoxidgehalt ändert. Nach Verschlackung der sauerstoffaffineren Roheisenbegleitelemente und bereits relativ geringem Kohlenstoffgehalt, wird zunehmend auch metallisches Eisen wieder verschlackt. Das Verhältnis der Eisenspezies Fe^{3+} und Fe^{2+} in der Schlacke gibt Auskunft über den Blasefortschritt. Aus vorangegangenen Überlegungen lässt sich daraus ableiten, dass aus der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacke und insbesondere bei Kenntnis der Teilbeiträge ionischer und elektronischer Leitung eine Aussage über den Oxidationszustand der Schlacke und damit über den Fortschritt des Frischprozesses gemacht werden kann.

- Die Elektro-Schlacke-Umschmelzschlacke (ESU-Schlacke) ist die dritte betrachtete Schlackenart und weicht in ihrer Zusammensetzung stark von den vorgenannten ab. Diese synthetische Schlacke ist grundsätzlich dem ternären System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ zuzuordnen und findet in der Aufreinigung hochlegierter Stahlblöcke Verwendung. Die Joule'sche Wärme für das Aufschmelzen wird im Schlackebad generiert. Die elektrische Leitfähigkeit der Schlacke hat hier also direkten Einfluss auf den Wärmeübertragungsprozess. Zu Prozessbeginn ist ausschließlich die Leitfähigkeit des Schlacke-Elektrolyten relevant. Im Prozessverlauf können aber auch unterschiedlich geladene Eisenionen in die Schlacke übergehen und sich dadurch ein Leitfähigkeitsbeitrag der elektronischen Leitung ergeben.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Schlackesystemen verspricht also potenziell eine hohe Wertschöpfung – sei es für die Aufklärung grundlegender Reaktionsmechanismen im Hochofen, für die Entwicklung von Sensorsystemen für optimale Prozessführung im LD-Konverter oder die Optimierung von Schlacken und Prozesseinstellungen für die Herstellung höchstreiner Stähle im ESU-Prozess.

In der Vergangenheit haben sich WissenschaftlerInnen daher immer wieder mit dieser Thematik befasst, wobei der überwiegende Teil der Publikationen zu einer Zeit entstanden ist, in der noch keine halbleiterbasierten Potentiostaten und Impedanzspektrographen verfügbar waren [4]. Die vorliegende Masterarbeit soll daher einen Beitrag zur Messung der elektrischen Eigenschaften schmelzflüssiger Schlacken mit Hilfe der Impedanzspektroskopie leisten.

2 Problemstellung

Die Messung elektrischer Leitfähigkeiten in mineralischen Schmelzen wird bereits seit Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts betrieben. Jedoch sind die Arbeiten auf diesem Gebiet von einer ausgeprägten Diskontinuität. Dieser Umstand – gepaart mit den enormen Technologiesprüngen der letzten fünfzig Jahren (als prominentestes und für den Kontext dieser Arbeit relevantesten ist die Entwicklung der Halbleitertechnologie zu erwähnen) – hat zu einer unübersichtlichen Vielfalt an Elektrodenkonzepten, sowie Mess- und Auswertungsmethoden geführt.

Ein weiterer Anspruch, der im Zusammenhang mit der Leitfähigkeitsmessung erhoben wird, ist die Miniaturisierung der Messzelle, da diese Vorteile hinsichtlich Materialeinsatz und Aufheiz- beziehungsweise Abkühlzeiten hat. Dadurch werden bei angemessenem Aufwand eine große Anzahl an Messungen möglich.

Mit der vorliegenden Arbeit sollen Rahmenbedingungen abgesteckt werden, unter denen belastbare Werte für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von mineralischen Schmelzen unter ökonomischem Einsatz zeitlicher und materieller Ressourcen erhalten werden können.

3 Grundlagen

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ – als intensive Stoffeigenschaft – kann nicht durch eine Messung direkt ermittelt werden, sondern ist nur über eine extensive Größe – in diesem Fall der elektrische Widerstand R – durch Berechnung zugänglich [5]. Eine gängige Formulierung dieser Umrechnung ist in Gleichung 3-1 dargestellt, wobei die Charakteristik des sich ausbildenden Stromlinienfeldes durch das Verhältnis einer Strompfadlänge L zu einer stromdurchflossenen Querschnittsfläche A berücksichtigt ist.

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{L}{A} \quad (3-1)$$

Dieser Ansatz ist aber – aus dem Standpunkt der Hochtemperaturchemie – nur unter sehr eingeschränkten Voraussetzungen gültig:

- Messungen an Probekontinua, die sich in einer hochimpedanten Umgebung befinden (beispielsweise Festkörper, exklusive Dielektrika, an trockener Luft)
- Konstanter Probequerschnitt und gleich große, parallele Kontaktflächen

Im Fall der Ermittlung elektrischer Leitfähigkeiten an Fluiden, zu denen auch die mineralischen Schmelzen und im Besonderen, die für die vorliegende Arbeit relevanten metallurgischen Schlacken zählen, ist die stromdurchflossene Querschnittsfläche weder über die Eintauchtiefe der Elektrodenkontakte gleich groß noch lateral homogen (die Stromdichte also über eine Ebene normal zur Eintauchachse nicht konstant). Es ist weiterhin so, dass nicht allgemein von einer vernachlässigbaren elektrischen Leitfähigkeit des Probebehältnisses ausgegangen werden kann. Dies ist insbesondere bei Verwendung von Grafit-basierten Tiegelwerkstoffen zu beachten.

Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Messmethoden für die elektrische Leitfähigkeit von mineralischen Schmelzen (hier angewandt auf metallurgische Schlacken) hinsichtlich ihrer Elektrodenanordnung, den sich dadurch ergebenden messtechnischen Konsequenzen und schließlich der mathematischen Überführung des gemessenen Widerstandswertes in eine spezifische elektrische Leitfähigkeit erklärt werden.

Für die in Kapitel 4 beschriebenen Versuche erfolgte die Verwendung eines Impedanzspektrographen, mit dessen Hilfe der Frequenzgang der Impedanz eines untersuchten Systems in Betrag und Phase erfasst werden kann. Dies ermöglicht es, die Messdaten dem Modell einer Ersatzschaltung des Prüflings zu approximieren. Die so erhaltenen Werte der Ersatzgrößen geben wiederum Aufschluss über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schmelze. Die zugrunde liegenden und für die Auswertung der Versuche herangezogenen Ersatzschaltbilder werden im Unterkapitel 3.2 beschrieben und deren Wahl begründet.

Da sich die Auswahl von Materialien für Tiegel und Elektroden in der Praxis als kritischer Schritt erwiesen hat, wird dieser Fragestellung ein gesondertes Unterkapitel gewidmet.

3.1 Elektrodenanordnungen

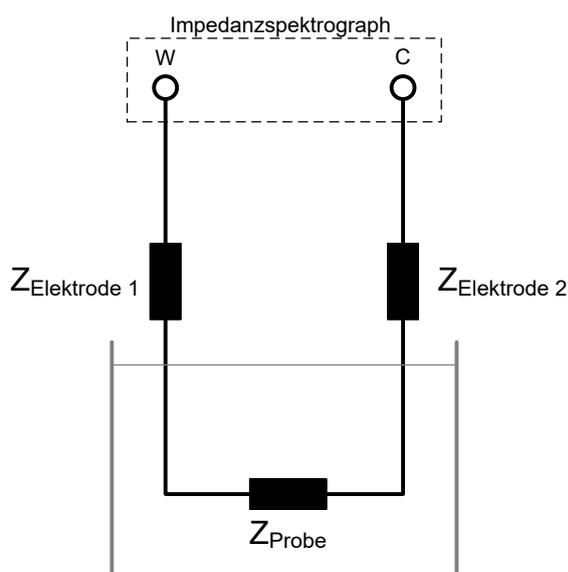
Abbildung 2 gibt einen Überblick zu den Elektrodenanordnungen, die von diversen Autoren zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit mineralischer Schmelzen Verwendung fanden. Die Art der Schmelzekontaktierung beeinflusst stark die Ausbildung der Stromverteilung beziehungsweise des resultierenden Potentialfeldes. Die Zwei- und Vierdrahtanordnungen (Teilabbildungen a & b) haben lateral inhomogene Potentialfelder zur Folge, denen durch geeignete Mess- und Auswertungsmethodik Rechnung getragen werden muss. Insbesondere bei schlecht leitenden Probeschmelzen und gleichzeitig gut leitenden Tiegelwerkstoffen (wie beispielsweise Grafit) können sich parasitäre Wandströme ausbilden, deren verfälschender Einfluss auch nicht durch die vorgenannten Mess- und Auswertungsmethoden eliminiert werden kann.

Den reinen Drahtanordnungen stehen die Anordnungen gegenüber, die im Wesentlichen koaxiale Elektroden verwenden (Teilabbildungen c bis f). Diese zeichnen sich durch radialsymmetrische Stromlinien und entsprechend zylindrische Potentialebenen aus. Jene Anordnungen, die als Außenkontakt ein Elektrodenrohr verwenden, schirmen den Tiegelwandungseinfluss ab. Für eine weitere, in Teilabbildung c dargestellte, Variante der Koaxialanordnungen kann auch der Tiegel als Außenleiter herangezogen werden.

Dies erfordert jedoch eine – im Vergleich zur Probeschmelze – hohe Leitfähigkeit des Tiegelmaterials.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Elektrodenkonfigurationen ist die Gestaltung der Spannungsmessung. Bei den Zweileiter-Anordnungen (a,c,d,f) erfolgt die Spannungsmessung über die stromdurchflossenen Leiter, wodurch sich die scheinbare Probeimpedanz um den Beitrag der Zu- und Ableitung erhöht. Bei den Vierleiteranordnungen (b, e) erfolgt die Potentialmessung über separate Leiter, die zu den hochohmigen Eingängen des Impedanzmessgerätes geführt werden. Dadurch wird die Messung nicht mehr durch die Leitungsimpedanz beeinflusst und die tatsächliche Probeimpedanz ist messtechnisch zugänglich. Durch ihren Erfinder William Thomson (Baron Kelvin) kam diese Technik zu ihrem Namen „Kelvinkontaktierung“. Zur Verdeutlichung ist der Unterschied zwischen Zwei- und Vierleiterkontaktierung anhand von Ersatzschaltbildern in Abbildung 1 illustriert.

(a) Zweileiteranordnung



(b) Vierleiteranordnung

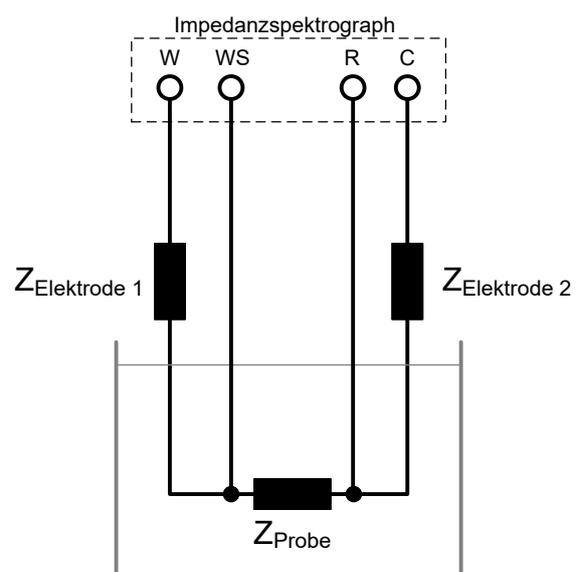
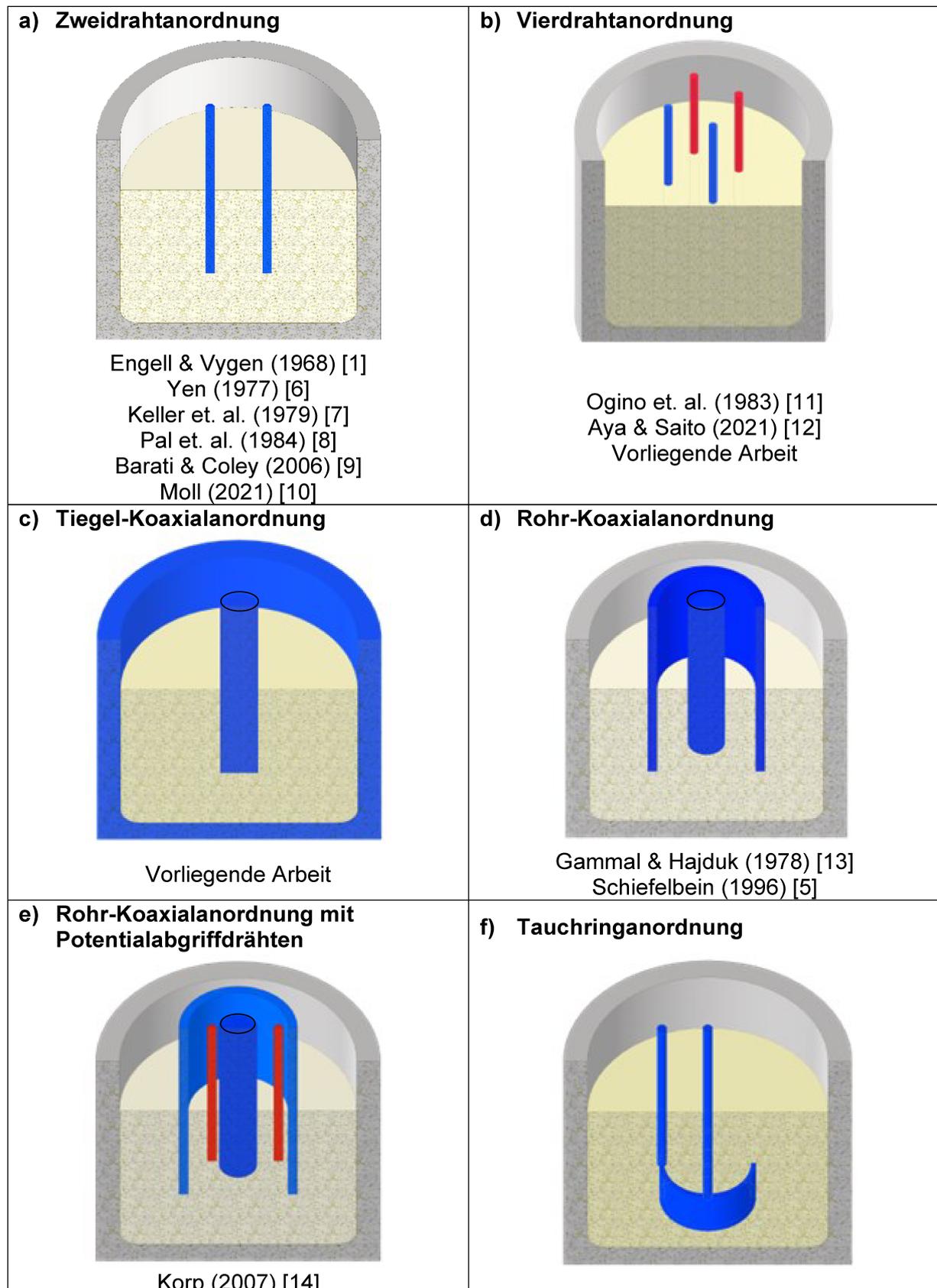


Abbildung 1: Vergleich von Zweileiter- und Vierleiteranordnungen hinsichtlich Strom- und Spannungsmessung. Anschlussbezeichnungen am Impedanzspektrographen: Arbeitselektrode W, Gegenelektrode C, Arbeitsmesselektrode WS, Referenzelektrode R

Abbildung 2: Aus der Literatur bekannte Elektrodenanordnungen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mineralischer Schmelzen. Stromführende Elektroden sind blau, solche die ausschließlich der Potentialmessung dienen, rot eingefärbt.



Neben den Elektrodenanordnungen unterscheiden sich die Methoden zur elektrischen Leitfähigkeitsermittlung auch in der Art des Mess- und Auswertevorganges. Gemeint ist damit die quantitative Erfassung der geometrischen Verhältnisse der sich ausbildenden Stromverteilung, die notwendig ist, um den Widerstandswert in die spezifische elektrische Leitfähigkeit zu überführen. Für den eingangs beschriebenen Fall der planparallelen Platten ist dies rechnerisch einfach über das Verhältnis des Plattenabstandes zur -fläche möglich. Für die in Abbildung 2 beschriebenen Anordnungen ist dies nicht ohne weiteres möglich, da sich zum Teil komplexe dreidimensionale Stromlinienfelder ausbilden. In diesen Fällen können sogenannte Zellkonstanten unter Verwendung von (im Allgemeinen wässrigen) Leitfähigkeitsstandards bestimmt werden, die die geometrischen Bedingungen für die jeweilige Elektrodenkonfiguration erfassen. Eine alternative Variante ist die Van der Pauw – Auswertung, bei der die Impedanzen für zwei Eintauchtiefen gemessen werden. Durch eine geeignete mathematische Auswertung wird so die spezifische elektrische Leitfähigkeit ohne vorangehende Zellkonstantenbestimmung erhalten. Diese Auswertungsmethoden werden in den Unterkapiteln 3.1.1 und 3.1.2 näher beschrieben.

3.1.1 Zwei-Leiter-Koaxialmethode

Im Folgenden soll eine Beschreibung des sich geometriebedingt einstellenden radialsymmetrischen Potentialfeldes und die Herleitung der mathematischen Überführung gemessener Impedanzen in die Leitfähigkeit für die Zwei-Leiter-Koaxialmethode (Zellkonstanten- und Van der Pauw-Auswertung) gegeben werden. Es wird dabei zwischen einem analytischen Ansatz und dem Zellkonstanten-Ansatz unterschieden.

Wie in Abbildung 3 gezeigt, stellt sich bei Anlegen einer Spannung zwischen der Außen- und Zentralelektrode ein radialsymmetrisches elektrisches Strömungsfeld ein. Der homogene Anteil des Feldes grenzt unterhalb des Meniskus und am unteren Ende der Elektroden an ein inhomogenes Stromlinienfeld.

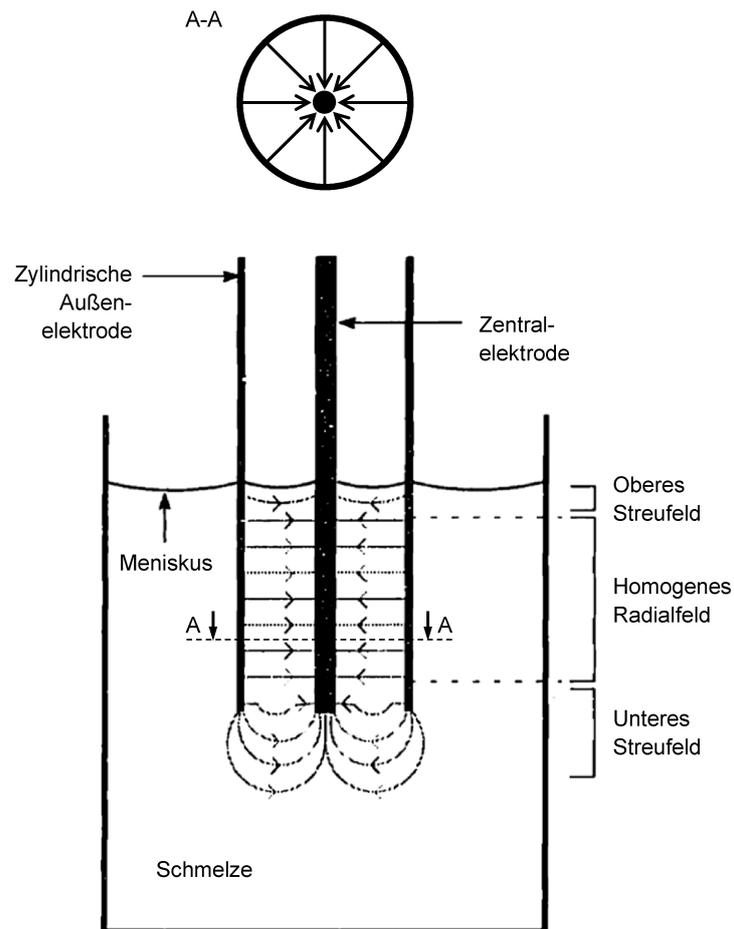


Abbildung 3: Prinzipskizze zur Ausbildung des elektrischen Stromlinienfeldes bei einer Koaxialanordnung (adaptiert nach Schiefelbein [5])

Analytischer Ansatz

Überlegungen aus der theoretischen Elektrotechnik für koaxiale Rohre der Länge L , die mit einem Medium der Leitfähigkeit σ über ihre gesamte Länge gefüllt sind und sich in ideal isolierender Umgebung befinden (siehe Abbildung 4), führen zu Gleichung 3-2 für den ohmschen Widerstand R des Mediums [15]. Für eine Herleitung dieser Beziehung wird auf einschlägige Literatur verwiesen (beispielsweise Küpfmüller et. al. [15]). Die Randbedingung der isolierenden Umgebung führt zu dem Umstand, dass die beschriebenen Streufelder in dieser Modellvorstellung nicht berücksichtigt werden. Weiters wird in der folgenden Herleitung zur Vereinfachung von rein ohmschen Impedanzen ausgegangen.

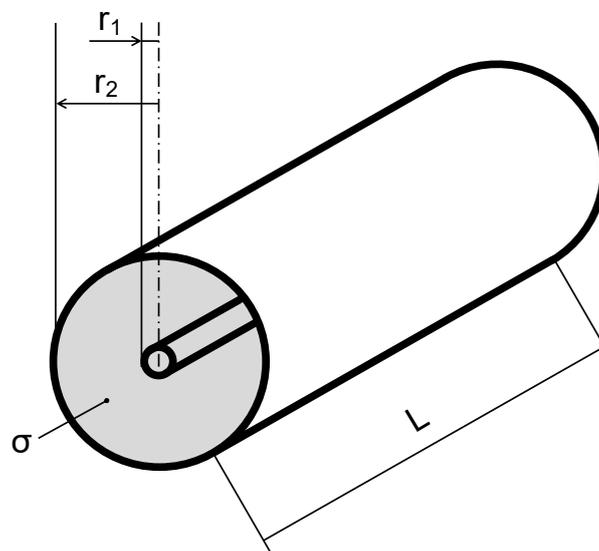


Abbildung 4: Schematische Darstellung zweier ineinander stehender Zylinderelektroden der Radien r_1 und r_2 und Länge L , die mit einem Medium der Leitfähigkeit σ gefüllt sind.

$$R = \frac{1}{2\pi\sigma L} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (3-2)$$

Der exakte Wert der absoluten Eintauchtiefe (L in der Skizze aus Abbildung 4) ist experimentell schwer zugänglich. Weiterhin sind die Streufeldimpedanzen im Allgemeinen nicht bekannt. Der Unterschied ΔR der Widerstandsmessung bei zwei aufeinanderfolgenden Eintauchtiefen W_1 und $W_2 = W_1 + \Delta W$ wird, wie in Abbildung 5 illustriert, durch Parallelschaltung des entsprechenden homogenen Anteils des Strömungsfeldes verursacht. Dabei gelten folgende Annahmen:

- konstante Benetzungsbedingungen am Meniskus (gilt insbesondere bei sukzessiver Absenkung neuer Elektroden)
- hinreichender Elektrodenabstand zum Boden oder gegenüber der Probeschmelze vernachlässigbare Tiegelleitfähigkeit

Aus den messtechnisch zugänglichen Widerständen R_{W1} und R_{W2} bei den korrespondierenden Eintauchtiefen W_1 und W_2 lässt sich ΔR nach Gleichung 3-3 berechnen.

$$\Delta R = \frac{R_{W1} R_{W2}}{R_{W1} - R_{W2}} \quad (3-3)$$

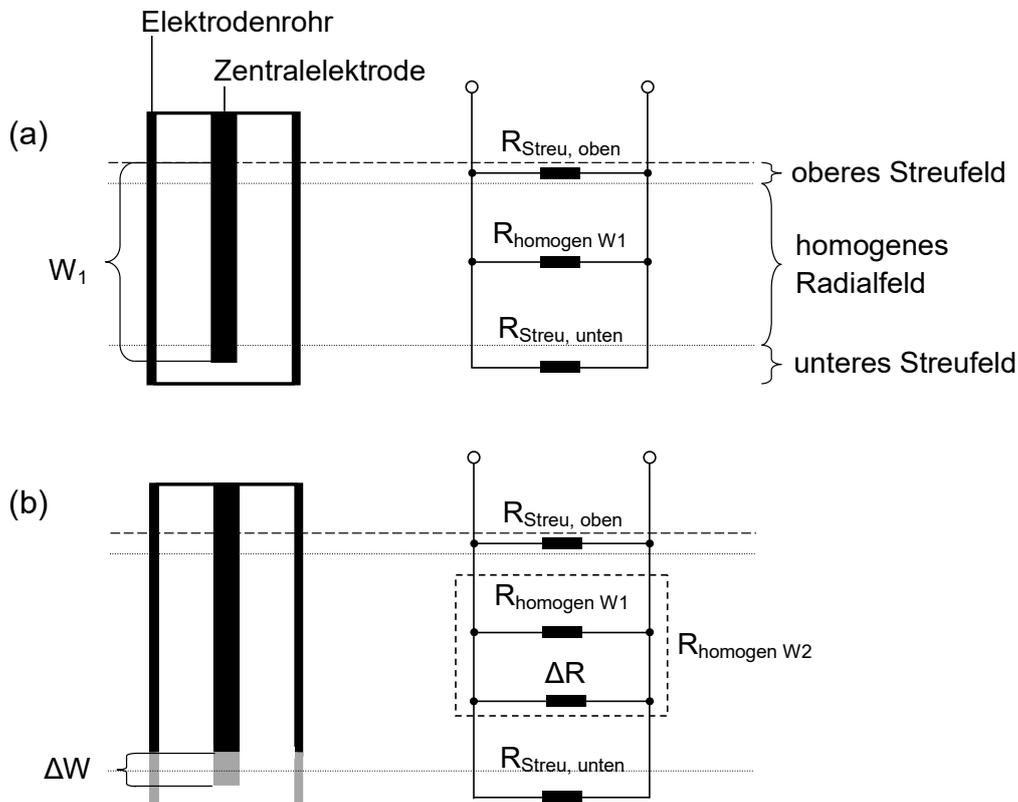


Abbildung 5: Skizzierung der Eintauchverhältnisse (links) und korrespondierendes Ersatzschaltbild (rechts, ohne Spannungsabgriff) für zwei Eintauchtiefen, wobei gilt $W_2 - W_1 = \Delta W$. Parallelschaltung des Widerstandsanteils ΔR bei Vergrößerung der Eintauchtiefe um ΔW

Unter Ausnutzung von Gleichung 3-2 für diesen zusätzlichen, Abbildung 4 (homogenes Strömungsfeld) entsprechenden Elektrodenabschnitt, lässt sich die Leitfähigkeit des Probedmediums entsprechend Gleichung 3-4 ausdrücken.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi \Delta R \Delta W} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (3-4)$$

Zellkonstanten-Ansatz

Es kann auch der aus der Hydro-Elektrochemie bekannte Ansatz der Kalibrierung mittels Zellkonstantenbestimmung angewandt werden. So kann durch Impedanzmessung bei einer einzigen Eintauchtiefe auf die elektrische Leitfähigkeit umgerechnet werden. Voraussetzung dafür ist, dass der Leitfähigkeitsstandard für die Zellkonstantenermittlung bei denselben Immersionsbedingungen wie bei der Probedflüssigkeit gemessen wird. Für die vorliegende Arbeit wurde die Vorgehensweise gewählt, die Zellkonstante erst nach der Untersuchung der

Probeschmelze zu bestimmen, da die exakte Eintauchgeometrie in der Praxis nicht im Vorhinein definiert werden kann. Im erkalteten Zustand erfolgt die Rekonstruktion der Tiegel/Elektroden-Geometrie und die Nachbildung des Badspiegels mit wässriger Kaliumchloridlösung. Die Unsicherheiten, die mit dieser Methodik einher gehen sind einerseits mögliche Gestaltabweichungen der erstarrten Messzelle von den tatsächlichen Gegebenheiten bei der Messtemperatur und andererseits Abweichungen in der Benetzung.

Die mathematischen Formulierungen für diese Methode sind in den Gleichungen 3-5 (Bestimmung der Zellkonstanten mit Standardlösung bekannter Leitfähigkeit) und 3-6 (Berechnung der Probeleitfähigkeit mittels Zellkonstante und Elektrolytwiderstand der Probe.) gegeben.

$$K_C = R_{E, \text{Std}} * \sigma_{\text{Std}} \quad (3-5)$$

$$\sigma_{\text{Probe}} = \frac{K_C}{R_{E, \text{Probe}}} \quad (3-6)$$

3.1.2 Vier-Leiter Van der Pauw – Methode

Die Van der Pauw – Methode zur Ermittlung spezifischer Leitfähigkeiten arbiträr geformter Scheiben und Lamellen ist nach Leo J. van der Pauw benannt, der dieses Verfahren erstmals 1958 beschrieben hat [16]. Die fundamentale Gleichung 3-7 ermöglicht die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ aus der bekannten Probendicke d und zwei Widerstandswerten $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$, wobei diese aus unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen durch Variation des Strom- und Spannungspfad erhalten werden (siehe Abbildung 6). Für eine detaillierte Herleitung von Gleichung 3-7 wird auf den Originalbeitrag von L. J. van der Pauw [16] verwiesen.

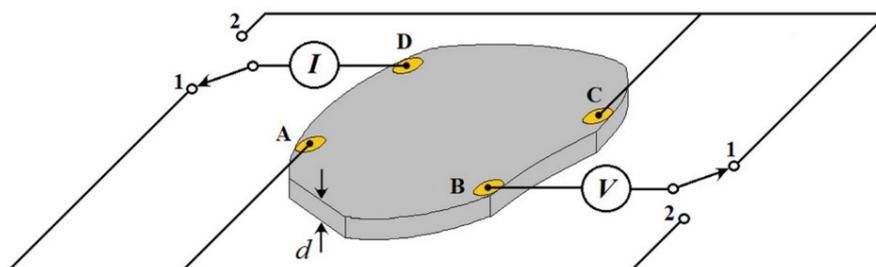


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer scheibenförmigen Probe der Dicke d , die nach der van der Pauw-Methode kontaktiert ist. Die Widerstände $R_{BC,DA} = R_1 = U_{BC}/I_{DA}$ und $R_{AB,CD} = R_2 = U_{AB}/I_{CD}$ werden durch Umschalten oder Umstecken der Konfigurationen „1“ beziehungsweise „2“ erhalten. [17]

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3-7)$$

Der Wert des Faktors f in Gleichung 3-7 ist abhängig von dem Verhältnis der Widerstände, die über die variierten Strom- bzw. Spannungspfade erhalten wurden. Für isotrope Proben und symmetrische Anordnung der Elektroden geht der Wert der Funktion, wie in Abbildung 7 illustriert, gegen eins. Die zugrunde liegende Formel ist mit Gleichung 3-8 gegeben.

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f * \operatorname{arccosh}\left(\frac{\exp\left(\frac{\ln(2)}{f}\right)}{2}\right) \quad (3-8)$$

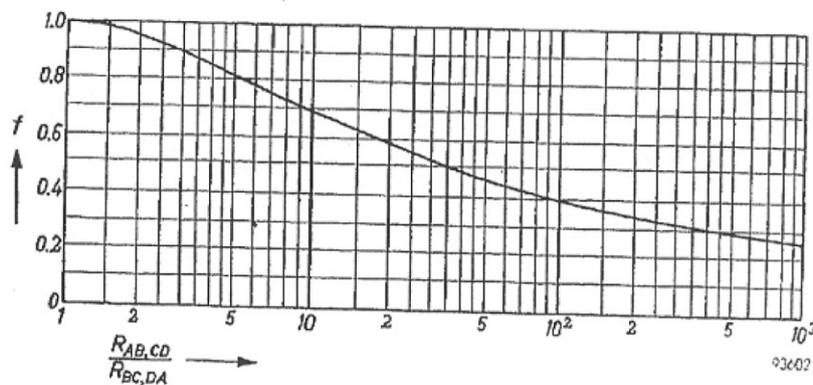


Abbildung 7: Funktion f in Gleichung 3-7 in Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$. [16]

Für kleine Widerstandsverhältnisse kann Gleichung 3-8 durch Gleichung 3-9 approximiert werden und der Funktionswert f durch die Kurve in Abbildung 8 dargestellt werden.

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^2 \cdot \frac{\ln(2)}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^4 \cdot \left(\frac{(\ln(2))^2}{4} - \frac{(\ln(2))^3}{12}\right) \quad (3-9)$$

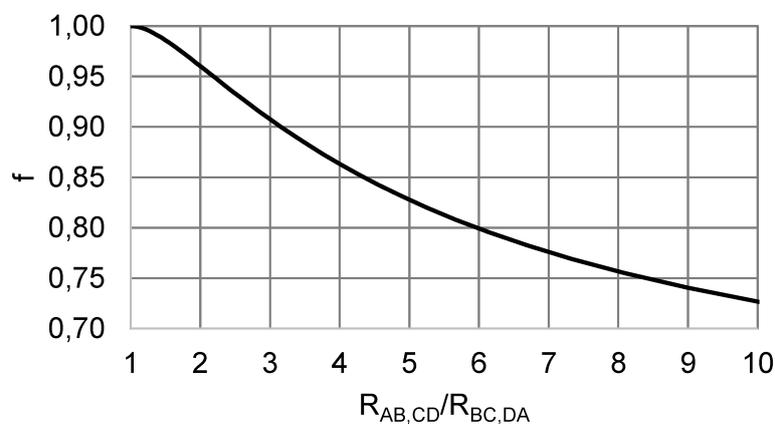


Abbildung 8: Verlauf des Funktionswertes f durch Approximation von Gleichung 3-8 durch Gleichung 3-9.

Die vorgestellte Methodik ermöglicht die Ermittlung von elektrischen Leitfähigkeiten an Probekontinua mit folgenden Einschränkungen [16]:

- Die Kontakte befinden sich am Probenumfang
- Die Kontakte sind ausreichend klein
- Die Probendicke ist definiert und homogen
- Die Probe enthält keine isolierenden Hohlräume/Partikel

Aya und Saito [12] haben die van der Pauw – Gleichung 3-7 für eine Auswertung bei zwei Eintauchtiefen W_1 und W_2 (Abbildung 9, Gleichungen 3-10 und 3-11) erweitert. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass der Unterschied in der Impedanz zwischen den beiden Eintauchtiefen durch einen, hinsichtlich der Stromdichteverteilung, homogenen Anteil $Z_{\text{homogen } \Delta W}$ als Parallelschaltung hervorgerufen wird. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Impedanzbeiträge durch die Streufelder unterhalb des Badspiegels (Meniskuseinfluss) und am Ende der Elektroden sind dabei konstant (bei ausreichendem Abstand vom Tiegelboden oder – im Vergleich zur Probeschmelze – schlecht leitendem Tiegelmateriale). Die Leitfähigkeit wird durch Inversion des spezifischen Widerstands erhalten (Gleichung 3-12). Aufgrund der quadratischen Anordnung der Elektrodrähte wird der Einfluss des Faktors f aus Gleichung 3-8 vernachlässigt.

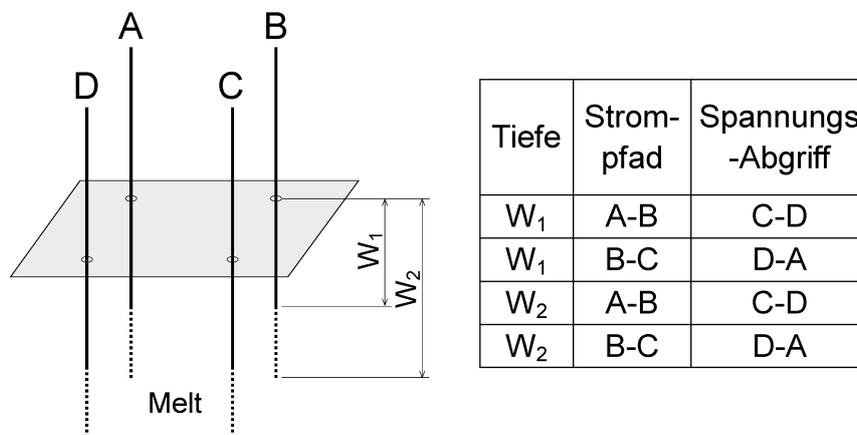


Abbildung 9: Elektrodenkonfigurationen für die Durchführung einer Leitfähigkeitsmessung in flüssigen Proben mithilfe der Van der Pauw-Methode

$$\rho = \frac{2\pi}{\ln(2)} * \frac{R_{W1} R_{W2} * (W_2 - W_1)}{R_{W1} - R_{W2}} \quad (3-10)$$

$$R_{W_i} = \frac{R_{AB,CD}^{W_i} + R_{BC,DA}^{W_i}}{2} \quad (3-11)$$

$$\sigma = \rho^{-1} \quad (3-12)$$

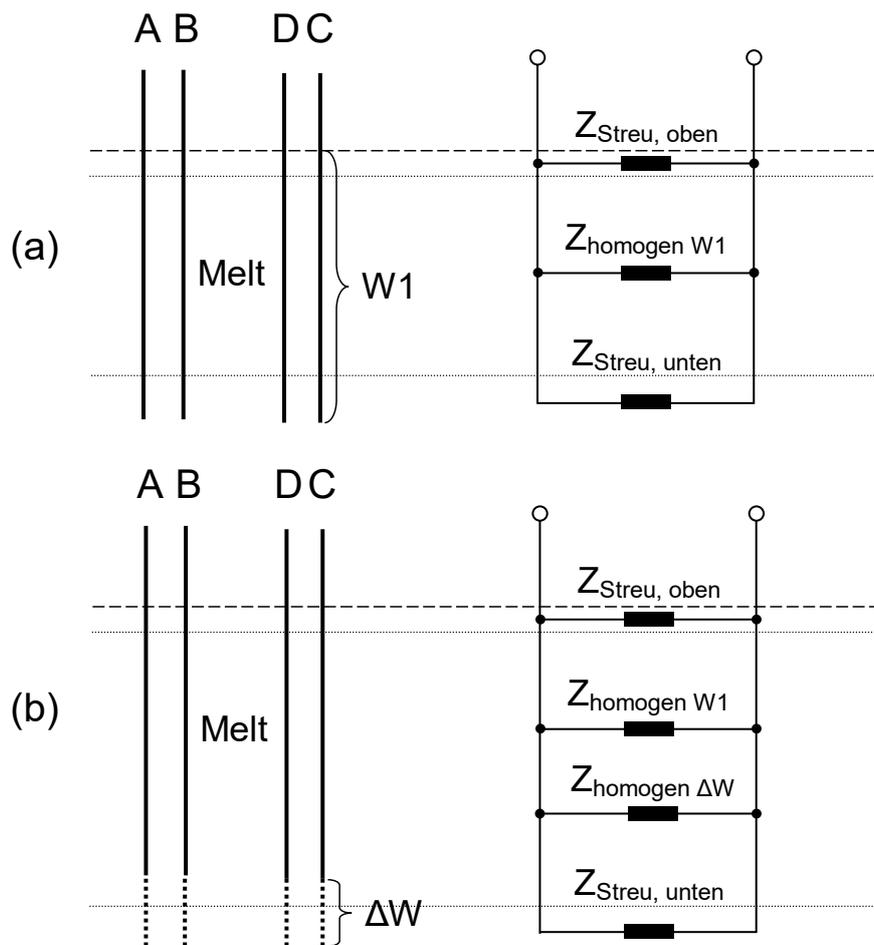


Abbildung 10: Skizzierung der Eintauchverhältnisse (links) und korrespondierendes Ersatzschaltbild (rechts, ohne Spannungsabgriff) für zwei Eintauchtiefen, wobei gilt $W_2 - W_1 = \Delta W$.

Die Methodik der Ableitung der ohmschen Widerstände aus den Impedanzen, die zur oben beschriebenen Auswertung herangezogen werden, ist im folgenden Kapitel 3.2 erläutert.

3.2 Messung und Auswertung mittels Impedanzspektroskopie

In den Ausführungen des Kapitels 3.1.1 sowie teilweise in Kapitel 3.1.2 wurde bereits mit ohmschen Elektrolytwiderständen gerechnet. Diese sind jedoch nicht ohne weiteres messtechnisch zugänglich, da die Messzelle, bestehend aus Elektroden, Tiegel und Probeschmelze, eine komplexe Impedanz Z darstellt. Diese ist eine vektorielle Größe mit Betrag $|Z|$ und Phase φ .

In Vorarbeiten, die zum überwiegenden Teil im zwanzigsten Jahrhundert entstanden sind, wurde für die Messung von Impedanzen Wechselstrommessbrücken (wie beispielsweise die Wien-Brücke) verwendet. Mit dem Aufstreben der Halbleitertechnologie haben sich auch

Methoden wie die elektrochemische Impedanzspektroskopie entwickelt, die die Erfassung der komplexen Impedanz über einen weiten Frequenzbereich (bis einige MHz) erlauben. Ein exemplarisches Impedanzspektrum einer ESU-Schlacke aus der vorliegenden Arbeit ist in Abbildung 11 angeführt. Der betragsmäßige Anstieg der Impedanz bei hohen Frequenzen ist vor allem auf die Induktivität der langen Elektrodendrähte zurückzuführen (in diesem Fall etwa 80 cm, Gleichung 3-12). Der Anstieg bei niedrigen Frequenzen erfolgt einerseits durch die Doppelschichtkapazität, die durch die Elektroden und die Probeschmelze verursacht wird und andererseits wiederum von den Elektrodendrähten, die auch einen Kondensator darstellen (Transmission Line; vergleiche Gleichung 3-13).

$$\underline{X}_L = j\omega L \quad (3-12)$$

$$\underline{X}_C = -j\frac{1}{\omega C} \quad (3-13)$$

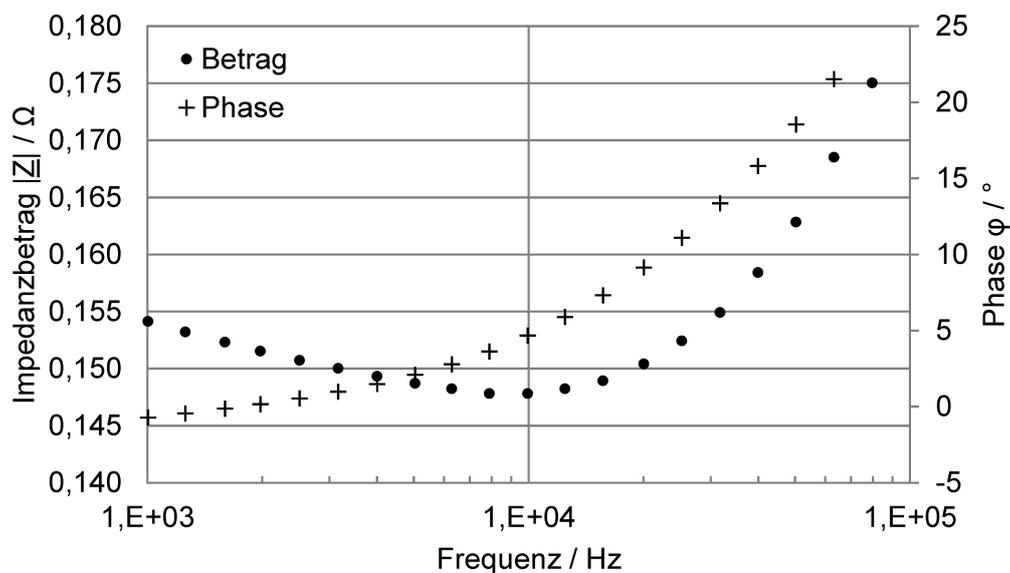


Abbildung 11: Exemplarisches Impedanzspektrum einer ESU-Schlacke mit Molybdän-Elektroden in der Pauw-Konfiguration.

Die Information über den Elektrolytwiderstand R_E kann über unterschiedliche Auswertungsstrategien bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Phasennulldurchgangs-Impedanz und die Approximation von Ersatzschaltbildern vorgestellt.

3.2.1 Phasennulldurchgangs-Impedanz

Für die Leitfähigkeitsbestimmung in wässrigen Medien wird im Allgemeinen eine Wechselfrequenz von 1 – 10 kHz empfohlen. Durch hochfrequente Änderung der Elektrodenpolarisation soll der Einfluss durch die sich infolge der Elektrodenpolarisation

ausbildende Doppelschichtkapazität verringert werden. Es wird angenommen, dass der Phasenwinkel der Impedanz hier vernachlässigbar wird und der Betrag der Impedanz dem ohmschen Elektrolytwiderstand entspricht. Da sich mineralische Schmelzen hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens von wässrigen Proben deutlich unterscheiden, kann im Allgemeinen nicht von der Validität dieser Vorgehensweise ausgegangen werden. Es kann daher, in Anlehnung an die beschriebene Methode für wässrige Lösungen, dazu übergegangen werden, den Phasengang der Messzelle als Funktion der Frequenz zu ermitteln und jenen Impedanzbetrag zur weiteren Auswertung heranzuziehen, bei dem der Phasenwinkel 0° beträgt. Im Beispiel in Abbildung 12 ist dieses Vorgehen demonstriert – es folgt daraus ein Elektrolytwiderstand von $0,152 \Omega$ (Lineare Regression der Impedanzwerte links und rechts des Phasennulldurchgangs).

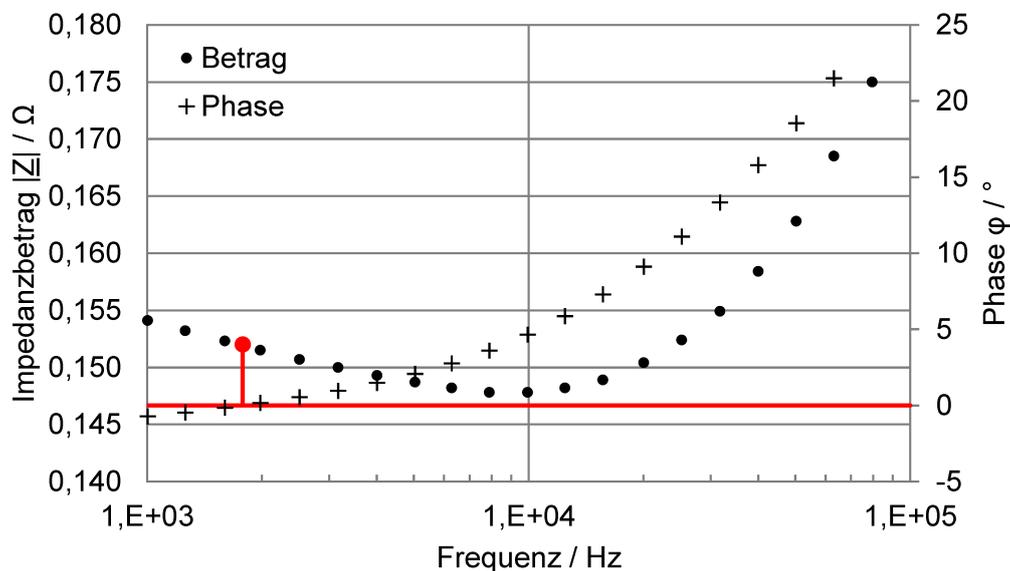


Abbildung 12: Auswertung nach der Phasennulldurchgangsmethode am Beispiel der Impedanzspektroskopie an ESU-Schlacke mit Molybdänelektroden.

3.2.2 Ersatzschaltbild-Approximation

Das elektrochemische Verhalten einer Leitfähigkeitsmesszelle kann in guter Näherung durch elektrische Ersatzschaltbilder beschrieben werden, wobei die entsprechenden Induktivitäten, Kondensatoren und Widerstände jeweils eine physikalische oder chemische Bedeutung haben. In der Praxis haben sich unterschiedliche Ersatzschaltungen etabliert. Für Messzellen wie jene der vorliegenden Arbeit hat sich die in Abbildung 13 dargestellte Randles-Zelle etabliert [2].

Neben dem Elektrolytwiderstand R_E sind darin die Doppelschichtkapazität C_{DS} und ein Durchtrittswiderstand R_D enthalten. Der Durchtrittswiderstand berücksichtigt Reaktionen an den Elektrodenoberflächen oder im Probedulk. Da durch die langen, ungeschirmten Elektrodendrähte im Ofenraum ein messbarer induktiver Impedanzbeitrag entsteht, wurde die Randles-Zelle um eine Leitungsinduktivität L_L erweitert.

Ein Nachteil der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Methode der Phasennulldurchgangs-Impedanz ist, dass nicht zwischen den Widerstandsbeiträgen R_E und R_D unterschieden werden kann.

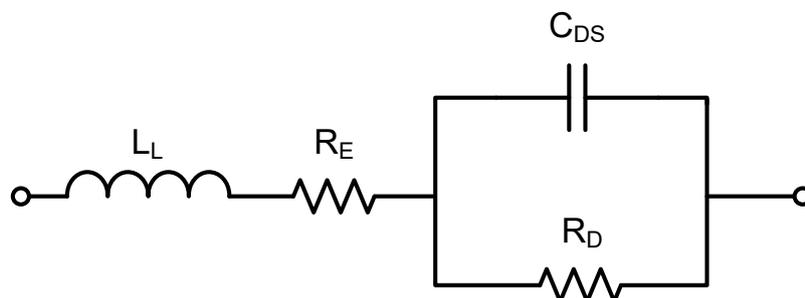


Abbildung 13: Erweitertes Randles-Zellersatzschaltbild mit Elektrolytwiderstand R_E , Durchtrittswiderstand R_D , Leitungsinduktivität L_L und Doppelschichtkapazität C_{DS}

Eine Netzwerkanalyse des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 13 ergibt in der Frequenzdomäne die Gleichungen 3-14 und 3-15 als Ergebnis für Betrag und Phase der Messzelle. Diese Gleichungen werden durch numerische Optimierungsverfahren (beispielsweise Simplex- oder Levenberg-Marquardt-Algorithmus) an die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie approximiert, um die Ersatzschaltgrößen L_L , C_{DS} , R_E und R_D zu erhalten.

$$|Z| = \left[\left(R_E + \frac{R_D C^2 \omega^2}{C^2 \omega^2 + R_D^2} \right)^2 + \left(L\omega + \frac{R_D^2 C \omega}{C^2 \omega^2 + R_D^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-14)$$

$$\varphi = \arctan \left(\frac{L\omega + \frac{R_D^2 C \omega}{C^2 \omega^2 + R_D^2}}{R_E + \frac{R_D C^2 \omega^2}{C^2 \omega^2 + R_D^2}} \right) \quad (3-15)$$

So ist es nicht nur möglich, den für die Leitfähigkeitsberechnungen erforderlichen Elektrolytwiderstand unverfälscht zu ermitteln, sondern auch weitere – für die Messzelle charakteristische – Informationen zu gewinnen.

3.3 Werkstoffauswahl

Für die erfolgreiche Messung elektrischer Leitfähigkeiten in mineralischen Schmelzen stellt die Verfügbarkeit beständiger Tiegel- und Elektrodenmaterialien eine Grundvoraussetzung dar. Die Materialien dürfen sich nicht in der Schmelze auflösen, da dies die Zusammensetzung der Probe verändert, einen sicheren Betrieb unterbindet (Tiegelbruch), und zudem (im Speziellen für Elektrodenwerkstoffe relevant) Grenzflächeneffekte auftreten, die die Messung verfälschend beeinflussen können. Diese Beständigkeit muss sich auch über den relevanten Polarisierungsbereich der Elektroden erstrecken. Ein weiteres Kriterium ist, dass die Werkstoffe relevante Redoxgleichgewichte nicht stören dürfen (beispielsweise $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Diese Eignung kann durch Eintragung der freien Gibbs-Enthalpien der entsprechenden Reaktionen in ein Ellingham-Diagramm abgeschätzt werden.

3.3.1 Tiegel und Elektroden für ESU-Schlacken

Frische Elektroschlacke-Umschmelzschlacken (ESU-Schlacken) enthalten keine multivalenten Spezies oder Komponenten, die von Kohlenstoff reduziert werden können. Daher ist von einer Eignung graphitbasierter Tiegel für Untersuchungen an derartigen Schmelzen auszugehen.

Molybdän-Elektroden haben sich in der Praxis für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von ESU-Schlacken bewährt. Die Eignung lässt sich durch die weitaus höhere thermodynamische Stabilität der Oxide CaO und Al_2O_3 – die neben CaF_2 Hauptbestandteile der ESU-Schlacken darstellen – erklären. Von der Beständigkeit des Molybdäns in fluoridhaltigen Schlacken bei 1600 °C wird unter anderem von Hajduk et. al. [18] berichtet. Die thermodynamische Betrachtung in einem Ellingham-Diagramm für die betreffenden Fluoride stützt die Beständigkeit des Mo in ESU-Schlacke (Abbildung 14).

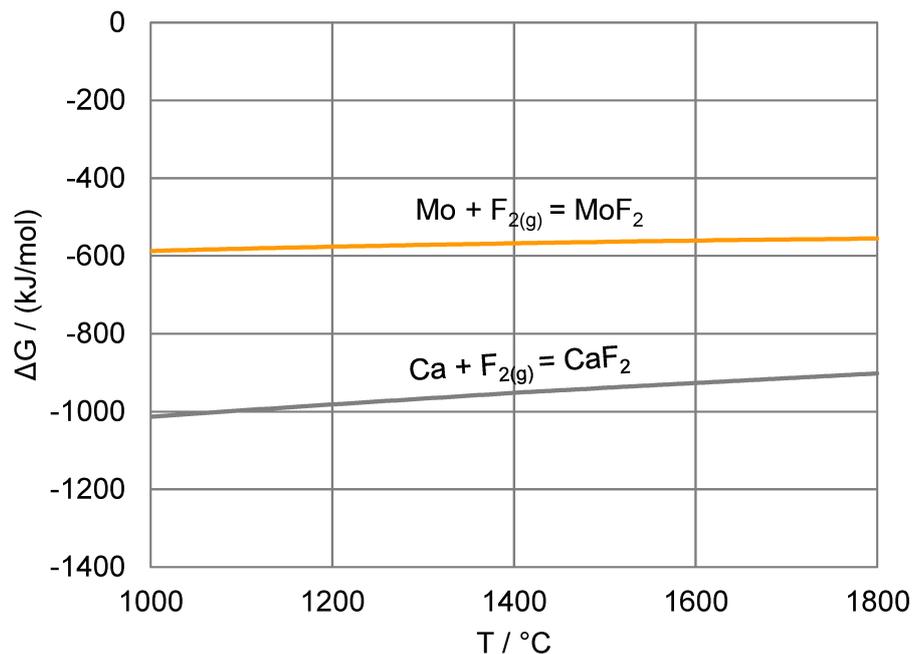
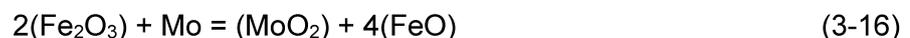


Abbildung 14: Ellingham-Diagramm der Fluoride von Molybdän und Calcium (Daten aus HSC Chemistry 7 [19]).

3.3.2 Tiegel und Elektroden für Fe_xO_y-haltige Schlacken

Molybdän-Elektroden eignen sich nicht für die Anwendung in Fe_xO_y-haltigen Schlacken, da das in der Schmelze vorliegende dreiwertige Eisen (Fe₂O₃) durch Molybdän (und auch Wolfram) nach Gleichung 3-16 reduziert wird. Diese Reaktion würde das Speziesverhältnis Fe²⁺/Fe³⁺ in der Schlacke verändern und somit die Untersuchung verfälschen. Außerdem führen große Mengen des dreiwertigen Eisens in der flüssigen Schlacke zu einer Auflösung der Elektroden.



Dieser Sachverhalt ist auch im Ellingham-Diagramm in Abbildung 17 ersichtlich – die Gibbs-Enthalpie-Kurve der Molybdän-Oxidation liegt bei niedrigeren Werten als jene der Oxidation des Wüstits zum Hämatit. Der große Abstand der Linien indiziert eine entsprechend hohe Triebkraft für die Reaktion aus Gleichung 3-16. Analoge Aussage gilt für Wolfram.

In Abbildung 16 sind die Metalle (mit einigen versuchstechnisch nicht relevanten Ausnahmen) mit ihrem Schmelzpunkt und der Gibbs-Oxidationsenthalpie angeführt. Die maximale Untersuchungstemperatur von 1600 °C und die Gibbs-Reaktionsenthalpie der Speziesverhältnis-bestimmenden Reaktion aus Gleichung 3-17 (stöchiometrisch konform zu den anderen Ellingham-Linien) teilt den Plot in vier Quadranten.



Quadrant 1:

Diese Metalle würden sich sowohl durch ihr Oxidationspotential als auch ihren hohen Schmelzpunkt als Elektrodenmaterial für Leitfähigkeitsmessung in Konverterschlacken eignen. Ein Nachteil ist jedoch der hohe Preis der Elemente. Das Platin, das in der Literatur oft als Elektrodenwerkstoff erwähnt wird, hat zudem den Nachteil einer hohen Löslichkeit des Eisens im Mischkristall, was zu einer begrenzten Haltbarkeit der Elektroden führen könnte (siehe dazu auch Phasendiagramm in Abbildung 15).

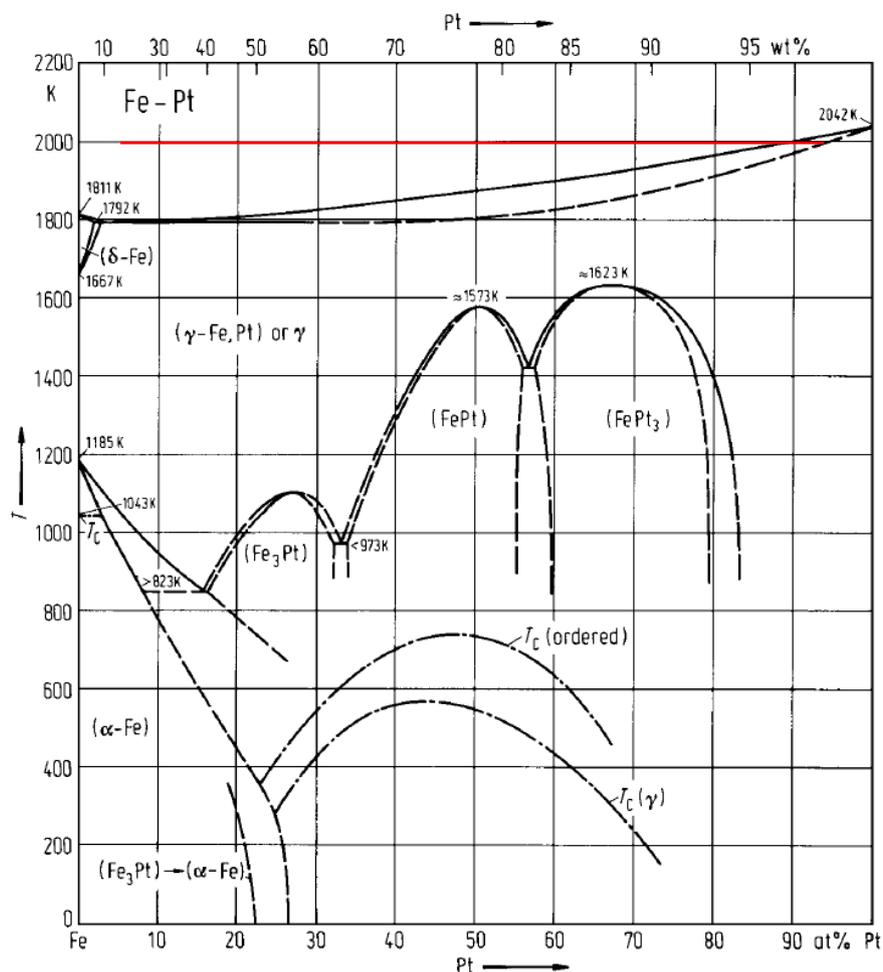


Abbildung 15: Binäres Phasendiagramm Fe-Pt [20]

Quadrant 2:

Die Elemente sind zwar ausreichend edel, haben aber einen zu geringen Schmelzpunkt, was den Einsatz der Metalle als Elektrodenwerkstoff ausschließt.

Quadrant 3:

Diese Elemente weisen weder einen ausreichend hohen Schmelzpunkt noch ein geeignetes Oxidationspotential auf und sind daher ungeeignet als Elektrodenmaterial für den beabsichtigten Einsatz.

Quadrant 4:

Die Elemente verfügen zwar über einen hinreichend hohen Schmelzpunkt, sind aber zu unedel, als dass sie in Reinform als Elektrode für den vorliegenden Fall verwendet werden könnten.

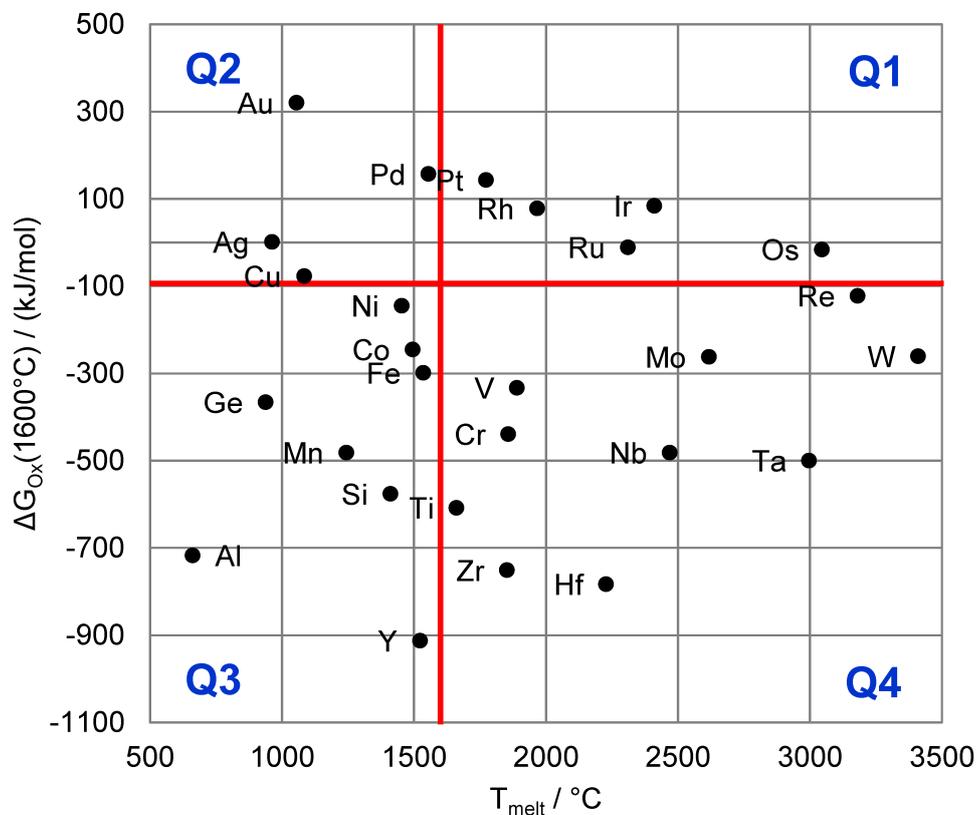


Abbildung 16: Metalle (exkl. Alkali-, Erdalkalimetalle, Lanthaniden, Actiniden, Tc und Sb) mit ihren Schmelzpunkten und Gibbs-Oxidationsenthalpien bei 1600°C (Oxidation zum jeweils bei 1600 °C stabilsten Oxid). [19]

Aus ökonomischen Überlegungen scheint die Verwendung der Q1-Metalle als Elektroden für die elektrische Leitfähigkeitsmessung in Konverterschlacken nicht sinnvoll.

Alternativ könnte ein sogenanntes Metall-Matrix-Komposit (engl. Metal Matrix Composite, kurz MMC) eingesetzt werden, bei dem ein Q4-Metall ein mechanisch stabiles poröses Gerüst bildet, das mit einem Q2-Metall infiltriert ist. Nach anfänglicher Oxidation

oberflächennaher Q4-Metallflächen sollte die Elektrode mit bei Einsatztemperaturen flüssigem Q2-Metall benetzt sein und daher nicht weiter angegriffen werden.

In Abbildung 17 sind die Ellingham-Linien für das Q2-Metall Kupfer, die Q4-Metalle Wolfram und Molybdän, sowie die für die Untersuchung wichtigen Reaktionen des Eisens abgebildet. Im unteren Diagrammbereich ist erkennbar, dass metallisches Eisen Wolfram- und Molybdänoxid reduzieren würde, wenn es im Kontakt mit den Oxiden stehen würde. Dieser Fall scheint aufgrund der höheren Dichte des Eisens im Vergleich zur Schlacke unwahrscheinlich. Weiterhin lässt sich herauslesen, dass metallisches Wolfram und Molybdän dreiwertiges zu zweiwertigem Eisen in der Schlacke zu reduzieren vermag. Das edelste Metall im System ist Kupfer, das – sofern es metallisch vorliegt – bis zur Einsatztemperatur von 1600 °C keinen Einfluss auf die darunterliegenden Reaktionen hat.

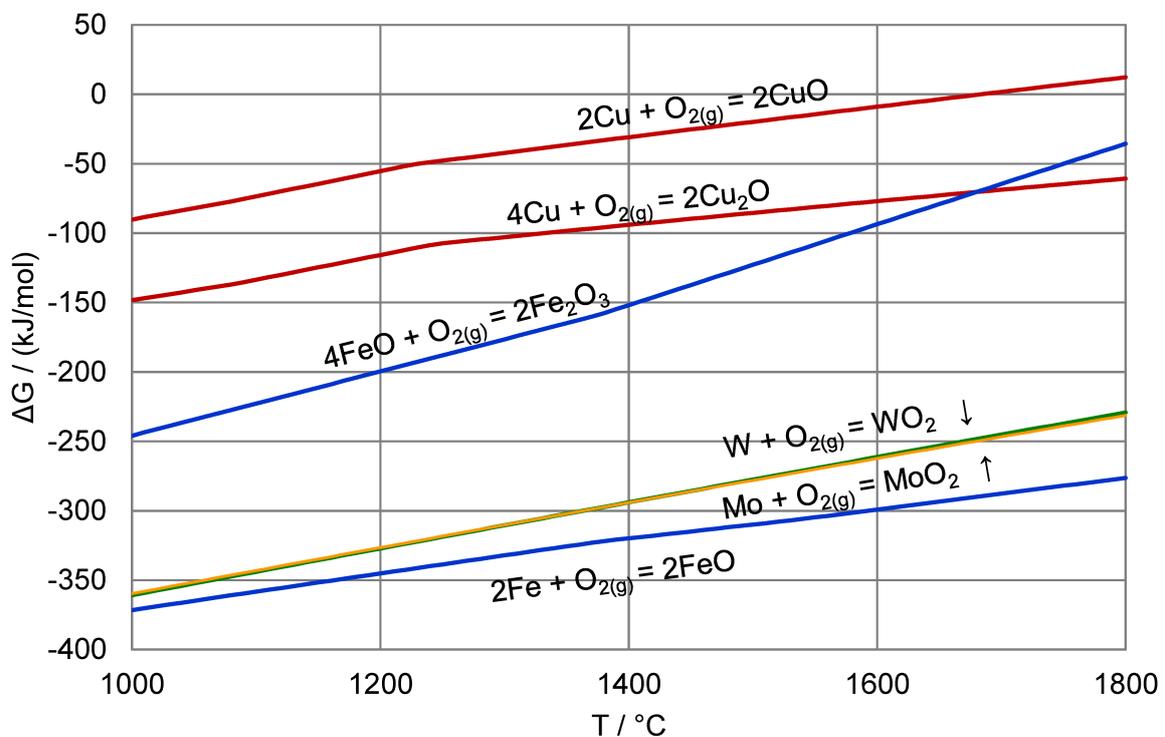


Abbildung 17: Ellingham-Diagramm der Elemente Cu, Fe, W (stabilstes Oxid) & Mo (stabilstes Oxid); wobei die Linien von Mo und W nahezu deckungsgleich liegen [19]

Ein MMC aus Wolfram oder Molybdän und Kupfer könnte sich demnach als Elektrodenwerkstoff für Konverterschlacken eignen und ist zudem in Form von Erodier- oder WIG-Elektroden verfügbar. Typische Zusammensetzung ist 80 wt.-% W und 20 wt.-% Cu. Die gegenseitige Löslichkeit von W und Cu ist zudem sehr gering, wie in Abbildung 18 ersichtlich ist. Gewissheit hinsichtlich der Materialbeständigkeit wird ein Versuch bringen, bei

dem ein entsprechender MMC-Stab in LD-Konverterschlacke getaucht und anschließend die Phasengrenzfläche MMC/Schlacke untersucht wird.

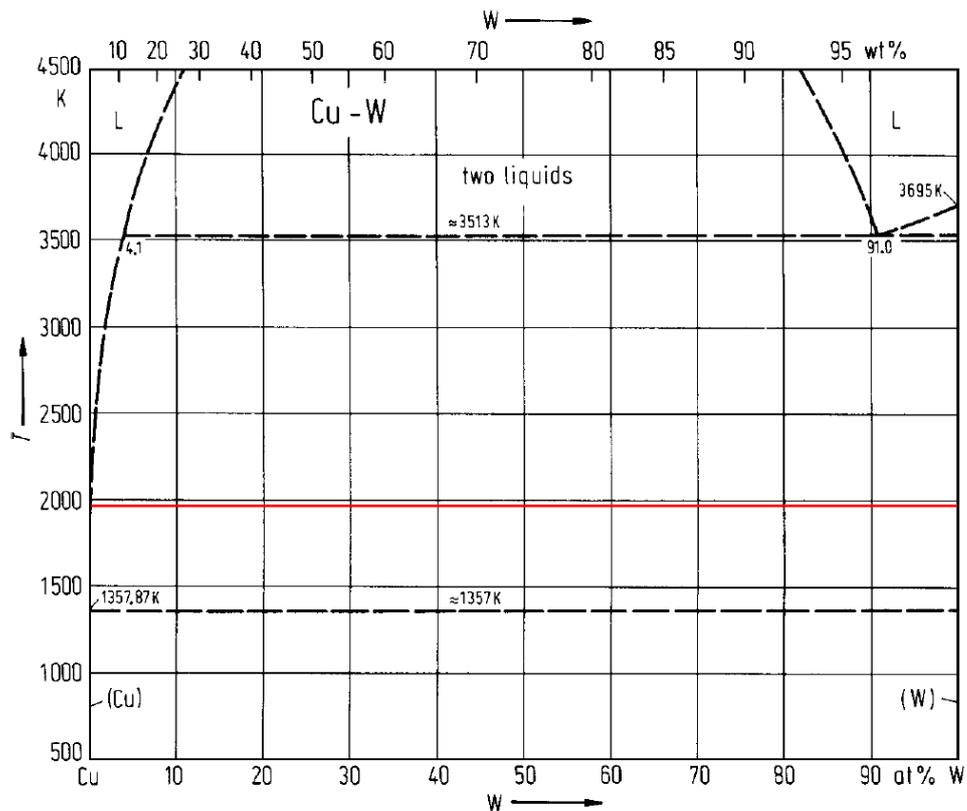


Abbildung 18: Binäres Phasendiagramm Kupfer-Wolfram mit einer Markierungslinie für die oberste angestrebte Untersuchungstemperatur [21]

Eine weitere Möglichkeit stellt ein Metall-Keramik-Komposit dar (engl. Ceramic Matrix Composite, CMC), in dem eine keramische Matrix mit einem Q2-Metall infiltriert ist.

4 Operativer Teil

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen vergleichende Messungen der elektrischen Leitfähigkeitswerte mit der Van-der-Pauw – beziehungsweise der Tiegel-Koaxial – Anordnung durchgeführt werden.

Zur Untersuchung kam die Schmelze einer kommerziellen Schlacke für den Elektro-Schlacke-Umschmelzprozess (ESU). Das Produkt der Firma Wacker Chemie mit der Bezeichnung „ESR 2015“ hat eine Zusammensetzung gemäß Tabelle 1. Die Lage im ternären System $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1600 °C ist in Abbildung 19 ersichtlich.

Tabelle 1: Zusammensetzung der ESU-Schlacke ESR 2015 (Mittelwert aus zwei Abnahmeprüfzeugnissen; Chargen BE36110 und BE36162) Gehalte <0,1 wt.-% nicht berücksichtigt.

Komponente	Gehalt / wt.-%
Al_2O_3	33,66
CaF_2	31,07
CaO	29,86
FeO	0,12
MgO	3,29
SiO_2	1,47

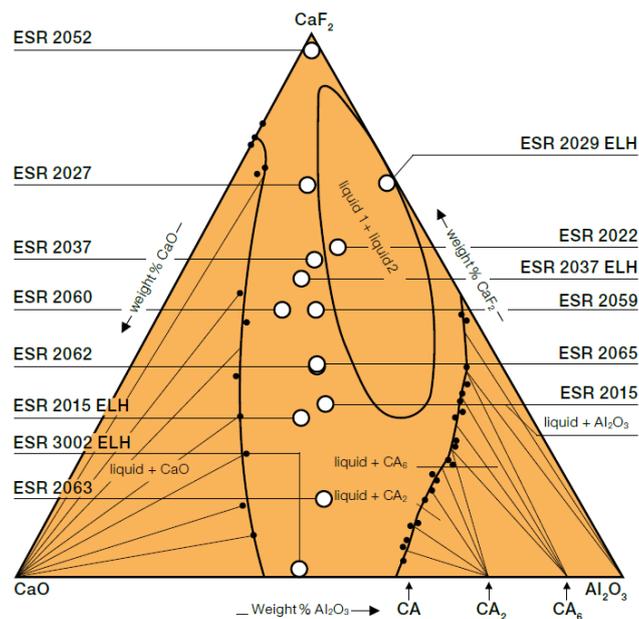


Abbildung 19: Ternäres Phasendiagramm CaO-CaF₂-Al₂O₃ bei 1600 °C nach Ries und Schwerdtfeger (1980) mit Kennzeichnung der Lage der untersuchten Schlacke ESR 2015 [22]

Aus dem Datenblatt des Herstellers ist die elektrische Leitfähigkeit der Schlacke bei zwei Temperaturen bekannt (Tabelle 2), wobei diese Werte mittels eines empirischen Modells von Ogino et. al. [23] berechnet wurden (siehe Gleichung 4-1). Parameter für das Modell ist eine Wirksumme x_{WS} (Gleichung 4-2), wobei die Zusammensetzung als Molenbruch und die Temperatur in Kelvin eingesetzt werden. Die Gültigkeit beschränkt sich auf einen Temperaturbereich zwischen 1550 und 1780 °C und eine Schlackenzusammensetzung nach Tabelle 3 [23]. Der Gehalt von CaF₂ der Schlacke muss in der Berechnung der molaren Zusammensetzung mitberücksichtigt werden.

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeit der ESU-Schlacke "ESR 2015" von Wacker Chemie berechnet nach Ogino [22]

Temperatur / °C	σ / (S*cm ⁻¹)
1700	2,3
1900	3,0

$$\sigma = e^{1,911 - 1,38 x_{WS} - 5,69 x_{WS}^2} + 0,0039 (T - 1427 \text{ K}) \quad (4-1)$$

$$x_{WS} = x_{Al_2O_3} + 0,2 x_{CaO} + 0,75 x_{SiO_2} + 0,5 (x_{TiO_2} + x_{ZrO_2}) \quad (4-2)$$

Tabelle 3: Gültigkeitsbereich der Molenbrüche für die Gleichungen 4-1 und 4-2 [23]

Bestandteil	x_u	x_o
Al ₂ O ₃	0	0,38
CaO	0	0,65
SiO ₂	0	0,17
TiO ₂	0	0,18
ZrO ₂	0	0,15
CaF ₂	Rest	

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgen in einem modifizierten Strahlungs-Vakuumofen (MoSi₂-Heizelemente). In Abbildung 20 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Für die Herstellung definierter Atmosphären im Vakuumofen (Inert- und Reaktivgase) während des Schmelzens und der Messungen stehen zwei Gaskanäle mit Schwebekörperdurchflussmessern und Nadelventilen zur Verfügung. Das Abgas kann bedarfsweise auf CO₂, CO, NO_x, O₂ und SO₂ untersucht werden. Die Ofenraumtemperatur wird mittels eines Pt/PtRh-Thermoelements erfasst. Es können Temperaturprogramme über den verbauten Regler (JUMO DICON touch) eingestellt werden. Der Frequenzgang der Impedanz wird mit einem Potentiostaten der Marke Gamry (Modell E1001) erfasst. Die Parameter für die galvanostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie (GALVEIS) wurden folgendermaßen gewählt:

- Frequenzbereich 0,1 – 100 kHz (10 Messpunkte pro Dekade)
- Gleichspannungs-Offset 0 V vs. Open Circuit Potential (OCP)
- Wechselspannungs-Amplitude 10 mA (Effektivwert)
- Messverzögerung (OCP-Messung) 5 s

Die Daten werden einem Ersatzschaltbild approximiert. Die so erhaltenen Elektrolytwiderstände werden sowohl durch die Zellkonstanten-Methode (nur für die Tiegel-Koaxial-Anordnung) als auch mit mathematisch-analytischen Verfahren in Leitfähigkeitswerte überführt. Es kommen dazu die van der Pauw-Gleichung (Gleichung 3-10), sowie ein Modell, das in Anlehnung an die van der Pauw-Methode für den Koaxialfall hergeleitet wurde (Gleichung 3-4).

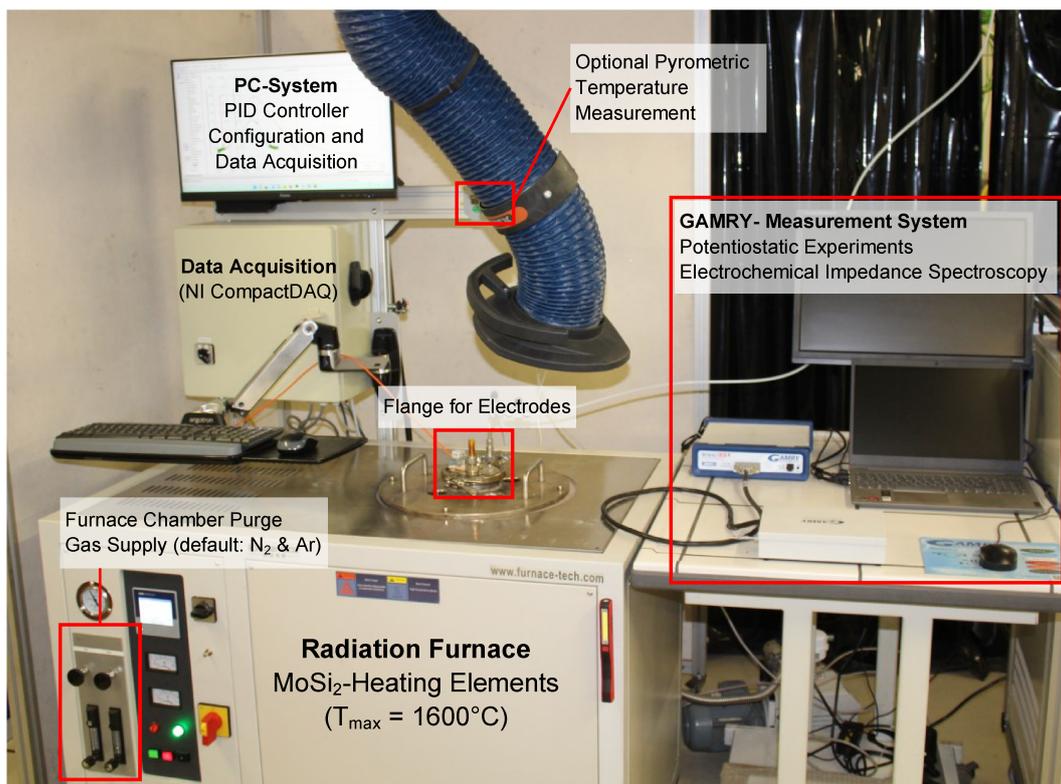


Abbildung 20: Im Rahmen der Masterarbeit weiterentwickelter und auch für routinemäßige hochtemperatur-elektrochemische Messungen adaptierter Versuchsaufbau.

4.1 Zwei-Leiter-Koaxialmethode (Radialfeldmethode)

Für die Leitfähigkeitsmessung nach der Koaxialmethode liegt die Probe aufgeschmolzen in einem Graphittiegel (Innendurchmesser $D = 20 \text{ mm}$) vor, der durch zwei Molybdändrähte kontaktiert wird. Durch eine Lötung mit einem Sn(Cu)-Lot soll ein niedrigohmiger Kontakt gewährleistet werden. Die doppelte Kontaktierung ermöglicht die Überprüfung des Impedanzbeitrages des Anschlusses. Dieser wird durch Halbierung der Impedanz zwischen den Mo-Drähten ermittelt. Durch dieses Vorgehen soll auch der Einfluss des inhomogenen Temperaturfeldes auf den Drahtwiderstand erfasst werden. Die Gegenelektrode zur Leitfähigkeitsmessung ist als Graphitstab ($d = 8 \text{ mm}$) ausgeführt. Dieser wird durch einen hoch-Alumina-haltigen Führungsblock im Tiegel zentriert, wodurch ein radialsymmetrisches Stromlinienfeld während der Messung erhalten wird. Der Widerstandsbeitrag des Graphitstabes wird, aufgrund der thermoelektrischen Eigenschaften des Graphits und in Ermangelung einer Möglichkeit, diesen bei den Messtemperaturen zu bestimmen, im kalten Zustand gemessen. Der Einfluss des Temperaturfeldes wird dabei vernachlässigt. Der im Ofen befindliche Teil des Aufbaus ist in Abbildung 21 dargestellt.

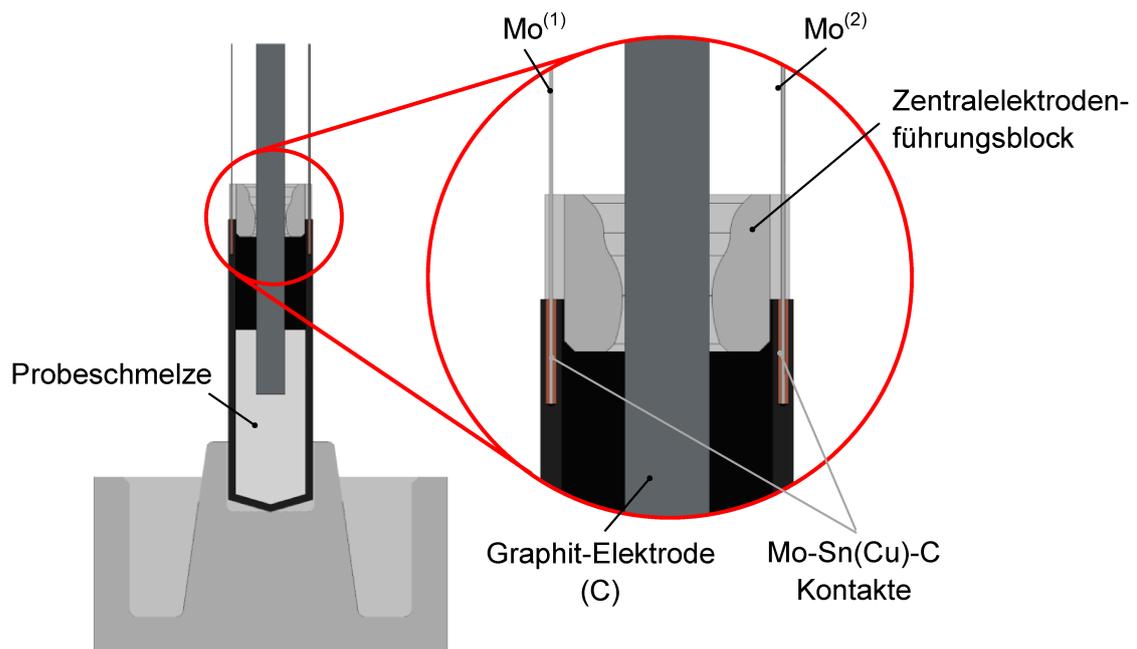


Abbildung 21: Aufbau mit Elektrodenanordnung für die Leitfähigkeitsmessung mittels Zwei-Leiter-Koaxialmethode inklusive in-situ-Messmöglichkeit zur Überprüfung der Kontaktqualität zwischen Mo-Draht und Graphittiegel.

Die beiden eingangs des aktuellen Kapitels beschriebenen Molybdändrähte werden mittels Zinnlot (Sn(Cu)) in den angebohrten Tiegel eingelötet. Dazu werden Lotstücke in die 5 mm tiefen Bohrungen eingelegt und in einem Kammerofen auf 300 °C erwärmt. Um eine ausreichende Benetzung zu gewährleisten, erfolgt die Reinigung der Drähte an den Enden mit einem Schleif-Fließ. Anschließend werden diese in das flüssige Lot gesteckt.

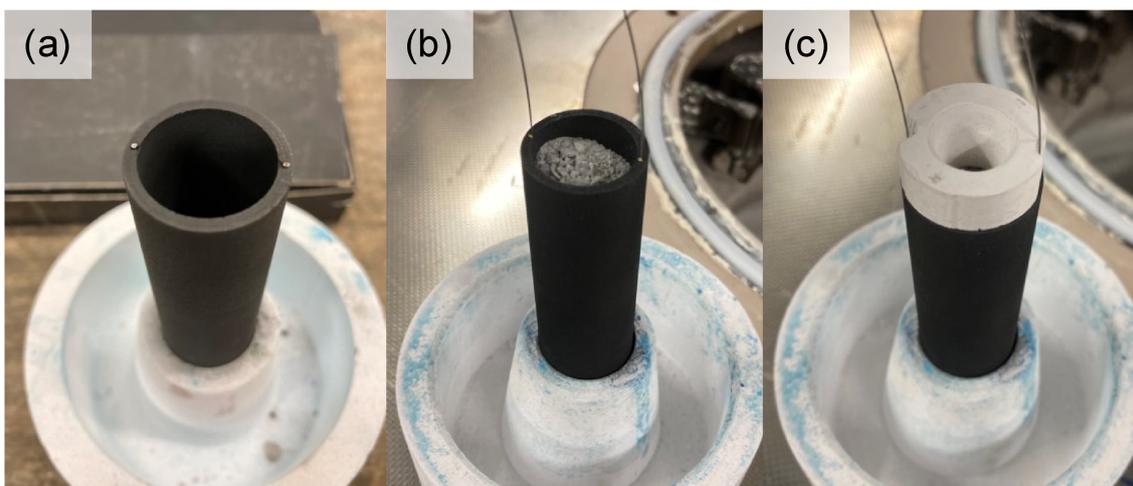


Abbildung 22: Phasen der Tiegelvorbereitung: (a) Graphittiegel mit zwei gegenüberliegenden Bohrungen und eingesetztem Lotdraht (Sn(Cu)), (b) Tiegel nach Aufheizen auf 300 °C, Einlöten der Mo-Drähte und Befüllen mit Schlackenprobe (33 g), (c) Tiegelaufbau mit aufgesetztem Zentralelektrodenführungslock.

Die Schlacke wird in einer Körnung von 0-8 mm geliefert. Um diese in den Tiegel chargieren zu können, wird die Schlacke mit einem Backenbrecher mit 2 mm Brechspalt zerkleinert. Das Ergebnis in Abbildung 23 dargestellt.



Abbildung 23: Gebrochene Probe der ESU-Schlacke "ESR 2015" (Backenbrecher; Brechspalt 2 mm)

33 g der gebrochenen Schlacke werden in den Tiegel überführt. Die gesamte Messzelle wird dann im Ofen platziert und zunächst mit einer Heizrate von $150 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ unter Stickstoff (Spülrate $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wird mit einer Heizrate von $195 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ unter Argon (zur Vermeidung von Nitridbildung im Molybdändraht und bei einer verringerten Spülrate von $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ zur Verringerung des Sauerstoffeintrages) auf $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ weitererhitzt. Das Ofenprogramm ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Messungen werden nach einer Haltezeit von etwa 15 min gestartet. Nach jeder Einzelmessung – während denen die Heizelemente zur Vermeidung elektromagnetischer Einstreuungen stromlos sind – wird der Ofen wieder auf Messtemperatur gebracht und erst anschließend die nächste Messung laut Tabelle 4 durchgeführt.

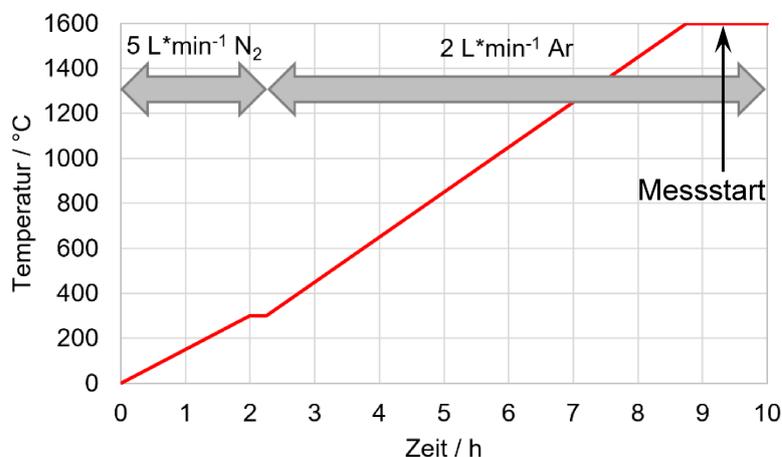


Abbildung 24: Ofenprogramm für die elektrische Leitfähigkeitsmessung an ESR2015 mittels Zwei-Leiter-Koaxialmethode

Die Bestimmung der jeweiligen Elektrolytwiderstände R_E während des Messbetriebs erfolgt mittels Impedanzspektroskopie und Approximation der Spektren an das Ersatzschaltbild in Abbildung 25.

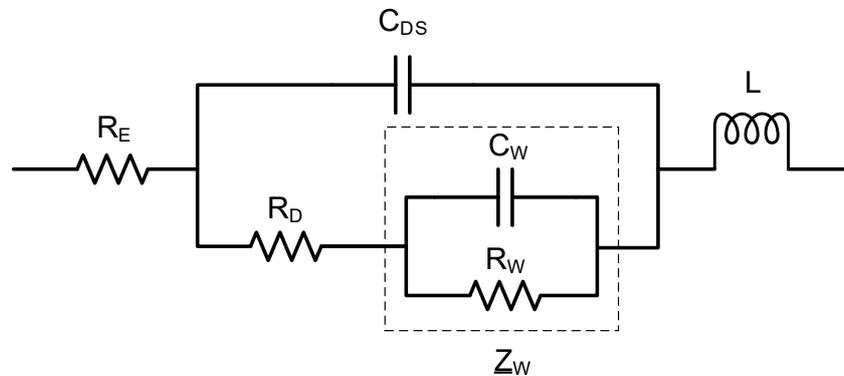


Abbildung 25: Erweitertes Randles-Zellerschaltbild (Elektrolytwiderstand R_E , Doppelschichtkapazität C_{DS} , Durchtrittswiderstand R_D) mit RC-Warburg-Impedanz Z_W und Leitungsinduktivität L

Der Widerstand der Graphitelektrode wird ebenfalls mittels Impedanzspektroskopie im selben Messmodus ermittelt, jedoch erfolgt die Approximation der Daten an das Ersatzschaltbild in Abbildung 26.

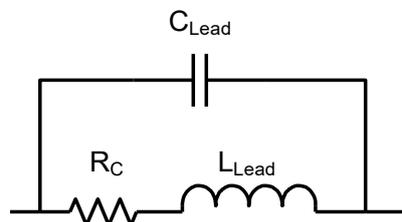


Abbildung 26: Ersatzschaltbild zur Ermittlung des Graphitelektroden-Widerstandes (Elektrodenkapazität C_{Lead} , -induktivität L_{Lead} und Graphitwiderstand R_C)

Tabelle 4: Übersicht der durchgeführten Messung inklusive der Ergebnisse der Modellapproximation für den Elektrolytwiderstand. Die Eintauchtiefendifferenz beträgt $W_2 - W_1 = 13$ mm.

Messung	Beschreibung	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_1 / ^\circ\text{C}$	R_E / Ohm	Error / Ohm
1	$\text{Mo}^{(1)} - \text{Mo}^{(2)}$	1594	1545	3,023	0,026
2	$\text{Mo}^{(1)} - \text{C}; W_1$	1591	1549	1,760	1E6
3	$\text{Mo}^{(2)} - \text{C}; W_1$	1593	1548	1,723	0,016
4	$\text{Mo}^{(1)} - \text{C}; W_2$	1591	1552	1,867	1E6
5	$\text{Mo}^{(2)} - \text{C}; W_2$	1596	1555	1,672	0,015
6	C, L=300 mm	20	20	0,0663*	0,0004

* Messung des Widerstands der Graphitelektrode bei Raumtemperatur mittels Impedanzspektroskopie und Approximation des vereinfachten Ersatzschaltbildes gemäß Abbildung 26. Skalierung des Widerstands auf die genutzte Elektrodenlänge von 650 mm.

Die Werte für die Elektrolytwiderstände aus der Modellapproximation an die Impedanzspektren sind Tabelle 4 entnehmbar. Da die Messungen mit dem Mo-Draht „Mo⁽¹⁾“ eine atypische Widerstandsänderung mit zunehmender Eintauchtiefe aufweisen, werden nur die Messungen mit dem Draht „Mo⁽²⁾“ für die Auswertung herangezogen. Für die Berechnung des Kontaktwiderstandes der Mo-Sn(Cu)-C Verbindung wird jedoch in Ermangelung einer anderen Bestimmungsmöglichkeit dennoch der halbe Widerstand des Pfades Mo⁽¹⁾-Mo⁽²⁾ verwendet.

Die bestimmten Elektrolytwiderstände R_E zwischen Mo-Draht und Graphitelektrode werden nach Gleichung 4-3 um den Übergangswiderstand $R^{Mo1-Mo2} / 2$ und den Graphitelektrodenwiderstand R_C bereinigt.

$$R^{Wi} = R_E^i - \frac{R^{Mo1-Mo2}}{2} - R_C \quad (4-3)$$

Die für die Auswertung herangezogenen Heiß-Messungen (1, 3 und 5) erfolgten bei einer mittleren Temperatur von 1572 °C. Der Widerstandsbeitrag der Graphitelektrode (R_C aus Gleichung 4-3) lässt sich aus der Messung 6 mit Gleichung 4-4 auf die tatsächlich genutzte Elektrodenlänge skalieren.

$$R_C = R_E^{\text{Messung 6}} * \frac{650 \text{ mm}}{300 \text{ mm}} = 0,144 \text{ } \Omega \quad (4-4)$$

Da bei dem verwendeten Aufbau der Elektrodenquerschnitt gegenüber der Badfläche nicht vernachlässigbar ist (Abweichung vom quasi-punktförmigen Elektrodenquerschnitt), wird die Erhöhung der Eintauchtiefe aufgrund Verdrängung h_v (Gleichung 4-5, Elektrodendurchmesser d , Tiegel-Innendurchmesser D) mitberücksichtigt.

$$h_v = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 * (W_2 - W_1)}{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2} = 2,5 \text{ mm} \quad (4-5)$$

Es folgen, durch die vorangegangenen Überlegungen, die für die weitere Auswertung herangezogenen Werte für die bereinigten Elektrolytwiderstände R^{Wi} und die effektive Eintauchtiefendifferenz $\Delta W_{\text{eff}} = W_2 - W_1 + h_v$ gemäß Tabelle 5.

Tabelle 5: Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit aufbereitete Messdaten aus dem Versuch nach der Zwei-Leiter-Koaxialmethode.

	Wert	Einheit
R^{W1}	0,0675	Ω
R^{W2}	0,0165	Ω
ΔW_{eff}	15,5	mm
T_{mittel}	1572	$^{\circ}\text{C}$

4.1.1 Auswertung mit analytischem Modell für den Koaxialfall

Es wird nachfolgend das in Kapitel 3.1.1 hergeleitete analytische Modell zur Auswertung herangezogen. Durch Auswertung der Daten aus Tabelle 5 mittels Gleichung 3-2 wird ein Wert von $4,32 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für die Leitfähigkeit der Probe bei $1572 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet.

4.1.2 Auswertung mit der Van der Pauw-Gleichung

Analog der Vier-Leiter - van der Pauw - Messmethode kann die Leitfähigkeit nach Gleichung 4-6 berechnet werden, wobei aufgrund des radialsymmetrischen Aufbaus direkt die approximierten Elektrolytwiderstände herangezogen werden. Die Anwendbarkeit der van der Pauw Gleichung für den Koaxialfall kann an dieser Stelle nicht sichergestellt werden.

$$\sigma = \frac{\ln(2)}{2\pi} * \frac{R^{W1} - R^{W2}}{R^{W1}R^{W2}\Delta W_{\text{eff}}} \quad (4-6)$$

Durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 5 errechnet sich die Leitfähigkeit zu $3,26 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $1572 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.3 Auswertung mit Zellkonstante

Für die Auswertung mit der Zellkonstanten-Methode müssen die Eintauchbedingungen während der Messungen in der Schmelze genau rekonstruiert werden. Thermische Ausdehnungen und mangelnde optische Zugänglichkeit der Messzelle während der Hochtemperaturmessungen erschweren die Zellkonstanten-Ermittlung. In der Praxis wird die Zentralelektrode in der Position einer bekannten Eintauchtiefe abgekühlt, die Anordnung im erstarrten Zustand geometrisch vermessen und so die Messzelle mit einem Leitfähigkeitsstandard im Tiegel nachgebildet (siehe Abbildung 27). Als Leitfähigkeitsstandard kommt eine $0,1$ molare Kaliumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von $0,01288 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ zum Einsatz.

Die Elektrolytwiderstände werden analog Gleichung 4-4 um den Widerstandsbetrag der Zentralelektrode bereinigt (Gleichung 4-7). Anschließend können nach Gleichung 4-8 die Schlacken-Leitfähigkeiten berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angeführt.

$$R_{\text{KCl}} = R_E - R_E^{\text{Messung 6}} * \frac{130\text{mm}}{300\text{mm}} \quad (4-7)$$

$$\sigma_{\text{ESR2015}} = \sigma_{\text{KCl}} * \frac{R_{\text{KCl}}}{R^{\text{Wi}}} \quad (4-8)$$



Abbildung 27: Aufbau zur Bestimmung der Zellkonstanten (Klemmen: grün-Arbeits Elektrode, blau-Potentialmessen Elektrode der Arbeits Elektrode, rot-Gegenelektrode, weiß-Referenzelektrode)

Tabelle 6: Auswertung der Messungen mittels Zwei-Leiter-Koaxialmethode mit Bestimmung der Zellkonstanten

Position	$R^{W_i} \text{ */ } \Omega$	$R_{KCl} \text{ **/ } \Omega$	$\sigma_{ESR2015} \text{ / (S*cm}^{-1}\text{)}$
W_1	0,0675	30,10	5,79
W_2	0,0165	6,483	5,22

* aus Tabelle 5

** Leitfähigkeitsstandard: wässrige $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl-Lösung, $\sigma_{KCl} = 0,01288 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \pm 1 \%$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Der Mittelwert der Leitfähigkeit von $5,51 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $1572 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt über allen anderen bestimmten Werten. Die größte Fehlerquelle wird in der geometrischen Rekonstruktion der Eintauchtiefe während der Zellkonstantenbestimmung vermutet.

4.2 Van der Pauw – Methode

Ein isothermer Vorversuch in improvisierter Versuchsumgebung bildet die Entscheidungsgrundlage für Optimierungen am Versuchsaufbau. Die zweite beschriebene Messkampagne dient der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der ESU-Schlacke „ESR2015“ (Wacker Chemie AG).

4.2.1 Isothermer Vorversuch

Der Vorversuch soll einen Anhaltspunkt für die Größenordnung des mit der Van der Pauw-Methode zu erwartenden Leitfähigkeitswertes liefern. Darüber hinaus sollen Optimierungspotentiale für den Versuchsaufbau gefunden werden, um in Folge reproduzierbare Leitfähigkeitsbestimmungen durchführen zu können.

Es sind vier Impedanzspektren notwendig, um die Leitfähigkeit bestimmen zu können. Die dazu notwendigen Konfigurationen sind in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Um das in der Probe etwaig vorliegende Wasser auszutreiben (und dadurch den Vakuumofen vor allfällig entstehenden korrosiven Gasen/Dämpfen zu schützen) erfolgt eine Trocknung der Schlacke bei 600 °C an Luft, entsprechend Abbildung 28.

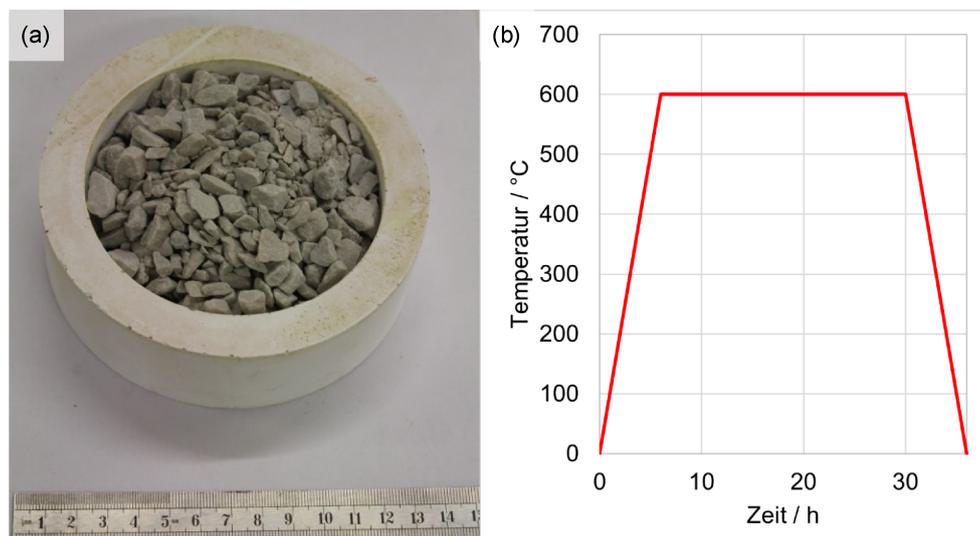


Abbildung 28: (a) ESR2015 Probe nach Trocknung gemäß Ofenprogramm in (b), an Luft in einem Bodenladerofen (Haereus BL1701)

226 g der getrockneten Probe werden in einen Graphittiegel überführt und im Vakuumofen inertisiert.

Vor dem eigentlichen Messvorgang wird der Vakuumofen mit dem Tiegel und der darüber fixierten Elektrode zur Desorption von Wasser und Sauerstoff für etwa 2 h bei 150 °C unter Stickstoff gehalten. Vor Beginn der zweiten Rampe auf die Messtemperatur erfolgt der Wechsel des Inertgases auf Argon ($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). Das Ofenprogramm ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Messungen erfolgen nach einer Haltezeit von etwa 15 min auf Messtemperatur. Nach jeder Einzelmessung wird der Ofen wieder auf Messtemperatur gebracht und erst anschließend die nächste Messung bei stromlosem Ofen durchgeführt.

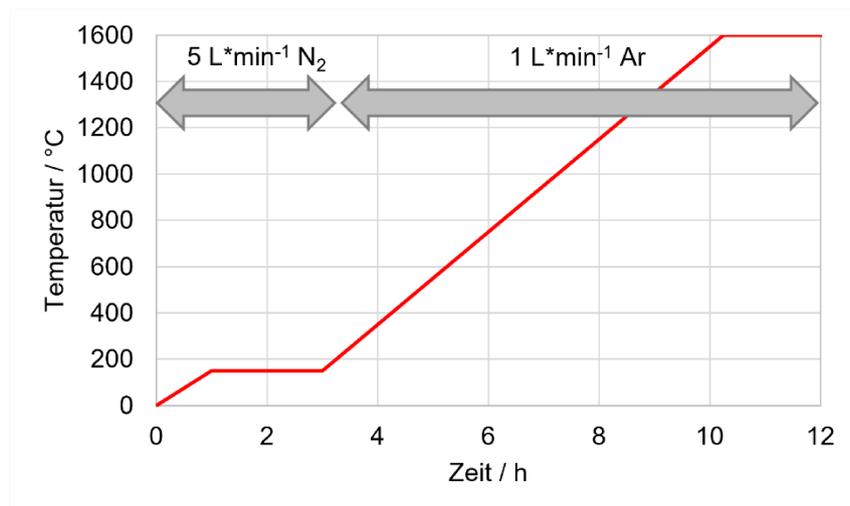


Abbildung 29: Ofenprogramm für die isotherme van der Pauw - Messung in ESR2015 mit Angabe der Ofenatmosphäre

Die Bestimmung der jeweiligen Widerstandswerte R_i^{Wj} (entspricht R_E im Ersatzschaltbild) erfolgt mittels Impedanzspektroskopie und Approximation der Spektren an das aus den Versuchen mit der Koaxialmethode (Kapitel 4.1) bereits bekannte Ersatzschaltbild (Abbildung 25).

Das verwendete Elektrodenbündel besteht aus Molybdändrähten mit 1 mm Durchmesser, die in einer Alumina-Vierloch-Kapillare (4.5 mm Außendurchmesser) geführt sind. Abbildung 30 illustriert die Querschnitts-Abmessungen des Elektrodenbündels.

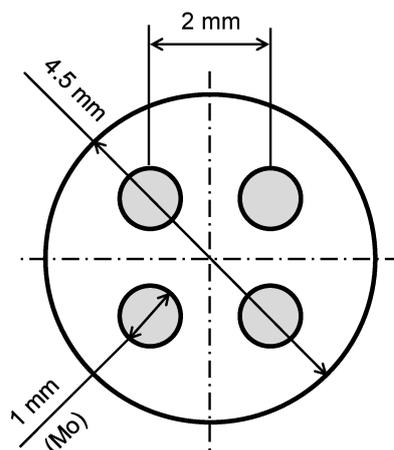


Abbildung 30: Querschnitt durch das verwendete Van der Pauw - Elektrodenbündel

Zur Detektion des erstmaligen Schmelzekontakts erfolgt eine Widerstandsmessung zwischen zwei der Elektroden mit einem Multimeter bei gleichzeitiger, langsamer Absenkung. Nach einem Widerstandsabfall von einigen Kiloohm auf unter 1Ω folgt die Absenkung um einen weiteren Millimeter auf die Eintauchtiefe W_1 . Anschließend wird die Elektrode mittels Laborstativ fixiert und die Messungen mittels Impedanzspektroskopie bei

der Eintauchtiefe W_1 durchgeführt. Danach folgt die Einstellung der zweiten Eintauchtiefe W_2 mit Hilfe eines Lineals ($\Delta W = 3 \text{ mm}$). In Abbildung 31(a) ist der Aufbau einer Messung dargestellt. Abbildung 31(b) und (c) zeigt die Elektrode vor und nach dem Versuch mit deutlichem Korrosionsangriff. Die Ursache des Angriffs wird in abdampfenden Fluoriden vermutet.

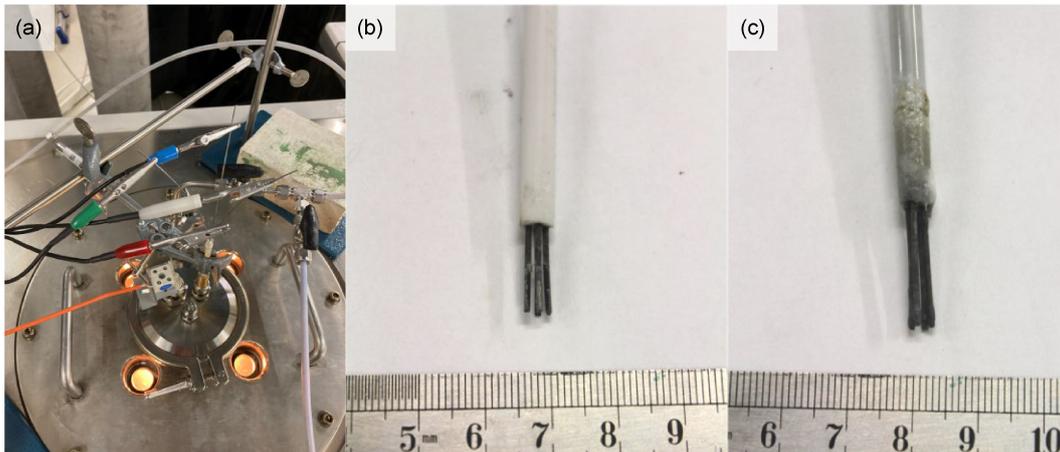


Abbildung 31: (a) Versuchsaufbau während der ersten Impedanz-Spektralanalyse (b) Elektrodenbündel vor dem Versuch (c) Elektrodenbündel nach dem Versuch mit Korrosionsangriff

Die Messungen erfolgen jeweils bei stromlosem Ofen, um mögliche Einstreuungen zu vermeiden. Durch die Abkühlung während dieser Zeit kommt eine mittlere Temperatur von $1554 \text{ }^\circ\text{C}$ zustande. Die aufgenommenen Impedanzspektren sind in Abbildung 32 dargestellt. Die Elektrolytwiderstände aus der Modellapproximation der erweiterten Randles-Zelle nach Abbildung 25 sind Tabelle 7 entnehmbar.

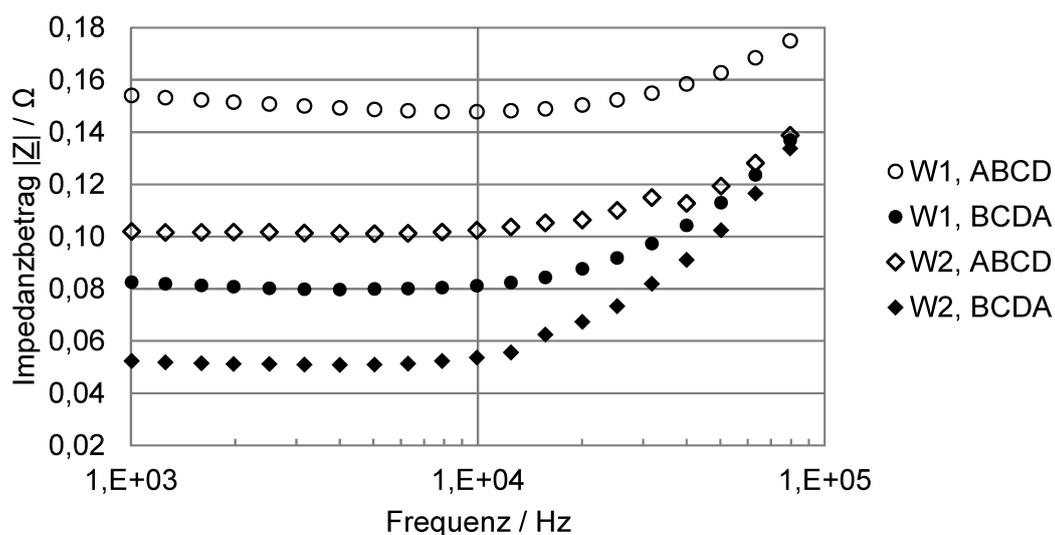


Abbildung 32: Impedanzspektren aus der Leitfähigkeitsmessung an der ESU-Schlacke „ESR2015“ (Wacker Chemie AG) bei $T_{\text{mittel}} = 1554 \text{ }^\circ\text{C}$ mit der Van der Pauw - Methode. Die Eintauchtiefen-Differenz $W_2 - W_1$ beträgt 3 mm .

Tabelle 7: Elektrolytwiderstände aus der Modell-Approximation für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit der ESU-Schlacke nach der Van der Pauw - Methode

Messung	Widerstandswert / Ω	Fehler lt. Approximation / Ω
$R_{AB,CD}^{W1}$	0,1509	0,0014
$R_{BC,DA}^{W1}$	0,0824	0,0081
$R_{AB,CD}^{W2}$	0,1028	40,36*
$R_{BC,DA}^{W2}$	0,0535	172*

* Fehler aus der Modellapproximation, entstanden durch numerische Instabilität.

Mit den Gleichungen 3-10 bis 3-12 lässt sich die Leitfähigkeit bei 1554 °C berechnen zu $1,55 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$:

$$(3-11): \quad R_{W1} = \frac{0,1509 \Omega + 0,0824 \Omega}{2} = 0,1167 \Omega \quad R_{W2} = \frac{0,1028 \Omega + 0,0535 \Omega}{2} = 0,0782 \Omega$$

$$(3-10): \quad \rho = \frac{2\pi}{\ln(2)} * \frac{0,1167 \Omega * 0,0781 \Omega * 0,3 \text{ cm}}{0,1167 \Omega - 0,0782 \Omega} = 0,644 \Omega * \text{cm}$$

$$(3-12): \quad \sigma = \rho^{-1} = (0,644 \Omega * \text{cm})^{-1} = 1,55 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Zur Absicherung des ermittelten Leitfähigkeitswertes aus dem isothermen Vorversuch und zur weiteren Charakterisierung der Schlacke wurde eine Untersuchung über einen Temperaturbereich von 1400 – 1600 °C durchgeführt. Zuvor erfolgten Optimierungen des Versuchsaufbaus:

- Umsetzung eines Elektrodenhebemechanismus (Messstativ mit Trapezgewinde) zur Positionierung der Elektrodenhöhe mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02 \text{ mm}$
- Einbau eines Programmreglers (JUMO DICON touch)
- Realisierung einer pyrometrischen Badspiegel-Temperaturmessung; dadurch kann neben der Ofeninnenraumtemperatur auch die Temperatur der Schmelzeoberfläche erfasst werden.
- Einbau eines Gasdosiersystems zum einfachen Umschalten zwischen Inert- und Reaktivgasen
- Vergrößerung des Elektrodenabstandes durch Verwendung einer Vier-Loch-Kapillare größeren Durchmessers; dadurch bessere Erfüllung der Anforderungen an die van der Pauw-Messung (vergleiche Kapitel 3.1.2)
- Ununterbrochene Beheizung des Ofens auch während der Impedanzspektroskopien, wodurch eine konstante Temperatur während der Messung gewährleistet wird.

Zur Analyse wurden 360 g ungebrochene Schlacke in einem 220 mL fassenden Graphittiegel mit 15 mm Wandstärke entsprechend dem Temperaturprogramm in Abbildung 33 aufgeschmolzen.

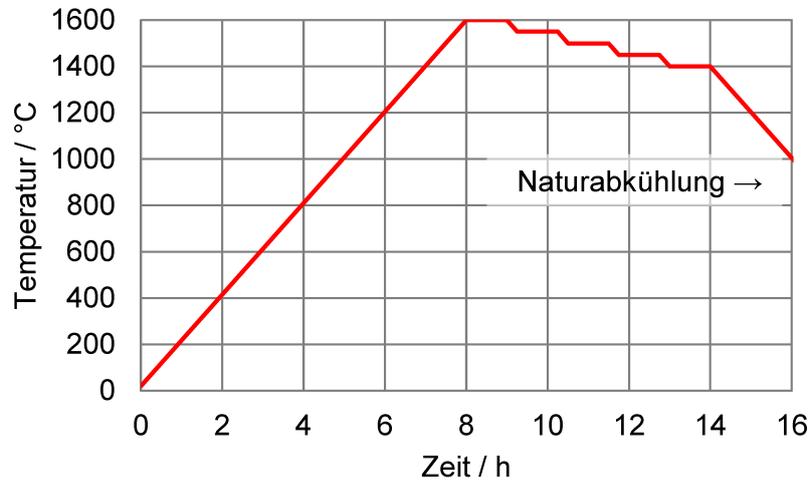


Abbildung 33: Ofenprogramm für die Erhitzung der Schlackenprobe mit Messplateaus bei 1600, 1550, 1500, 1450 und 1400 °C mit jeweils 30 min Haltezeit in Ar-Atmosphäre (Spürrate 1 L*min⁻¹)

Die Aufnahme der Impedanzspektren erfolgt jeweils bei Temperaturen von 1600, 1550, 1500, 1450 und 1400 °C. Zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurden die Messungen erst nach 10 min ab Erreichen des Haltepunktes gestartet. Das Elektrodenbündel weist im Vergleich zum Vorversuch in Kapitel 4.2.1 einen größeren Abstand der Drähte auf, wodurch die Forderung nach quadratisch angeordneten, quasi-punktförmigen Elektroden besser erfüllt wird. Das Elektrodenbündel vor dem Versuch ist in Abbildung 34 dargestellt.

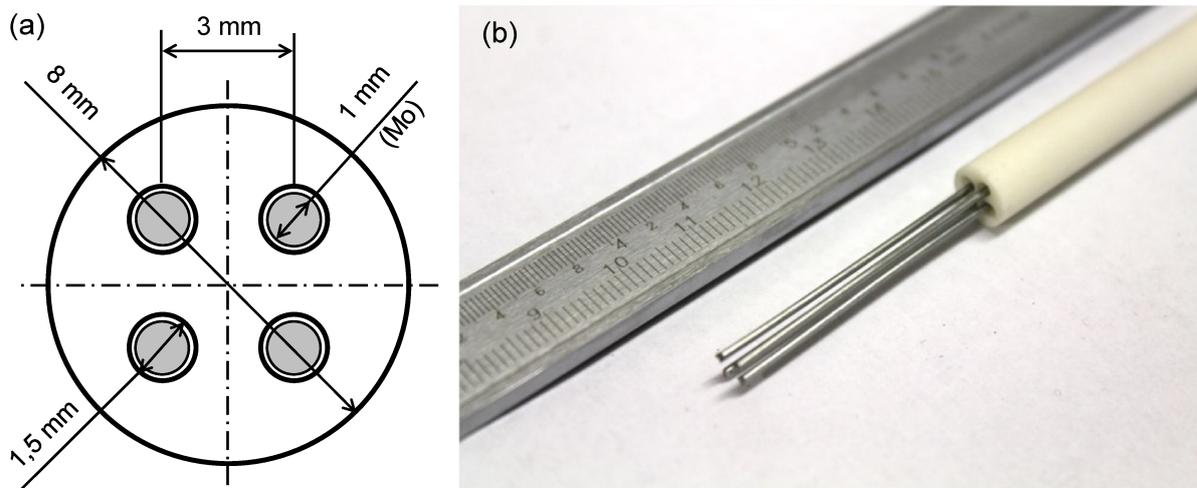


Abbildung 34: (a) Bemaßte Querschnittsdarstellung und (b) Ansicht des verwendeten Elektrodenbündels für die Van der Pauw-Messungen in ESR2015

Nach Erreichen des ersten Messtemperaturplateaus wird das Elektrodenbündel durch eine Buchse im Messdeckel eingeführt und während periodisch mitlaufender Impedanzmessung (Messmodus EISMON) abgesenkt. So kann der Badspiegel durch einen abrupten Impedanzabfall lokalisiert werden. Der Verlauf der Impedanz über die Zeit ist in Abbildung 35 wiedergegeben.

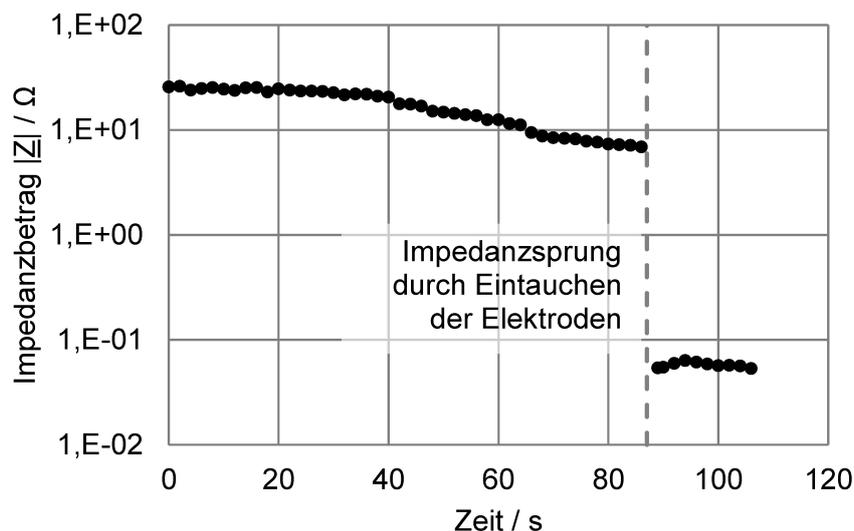


Abbildung 35: Impedanzmonitoring (EISMON, 10 mV um OCP, 5 kHz) während des Absenkens des Elektrodenbündels zur Badspiegelsuche mit Abfall um etwa einen Faktor 100 beim Eintauchen in die Schlacke nach 86 s.

Eine weitere Absenkung um 2 mm führt zu der ersten Eintauchtiefe W_1 , deren genauer Wert nicht ermittelbar und für die Auswertung unerheblich ist, weil in Gleichung 3-10 lediglich die Eintauchtiefendifferenz $\Delta W = W_2 - W_1$ eingeht. Nach Messung der Impedanzspektren bei dieser Eintauchtiefe und den beiden Elektrodenkonfigurationen AB,CD bzw. BC,DA erfolgt die Absenkung des Bündels um weitere $6 \pm 0,02$ mm und die Spektrenaufnahme in den beiden Elektrodenkonfigurationen. Anschließend wird auf die nächste Messtemperatur abgekühlt und der Messvorgang wiederholt. In Abbildung 36 sind die erfassten Impedanzspektren dargestellt.

Die durch Approximation des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 13 erhaltenen Elektrolytwiderstände sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Anwendung von Gleichung 3-11 liefert die Ersatzwiderstände pro Eintauchtiefe W_i . Die Gleichungen 3-10 und 3-12 erlauben daraus und mit der Eintauchtiefendifferenz $\Delta W = W_2 - W_1 = 6$ mm die Berechnung der Leitfähigkeitswerte.

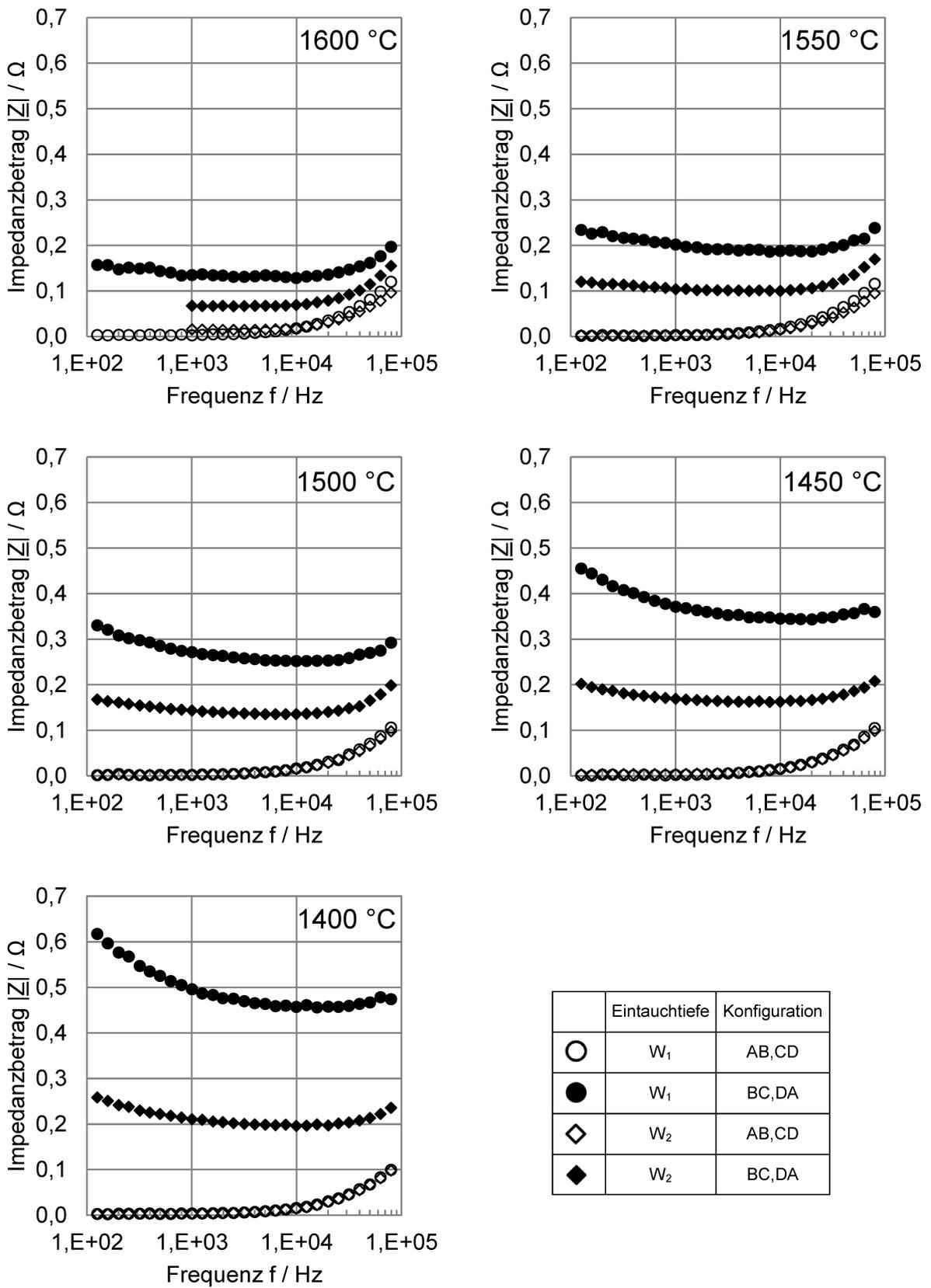


Abbildung 36: Impedanzspektren aus der van der Pauw – Messung an ESR2015 für die Messtemperaturen 1600, 1550, 1500, 1450, und 1400 °C bei den Eintauchtiefen W_1 und W_2 , sowie den Elektrodenkonfiguration AB,CD bzw. BC,DA

Tabelle 8: Ergebnis für die Elektrolytwiderstände R_E^{W1} aus der Modell-Approximation der unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen, Eintauchtiefen und Temperaturen, sowie die daraus abgeleiteten Ersatzwiderstände R_{W1} pro Eintauchtiefe und Temperatur und die daraus berechneten Werte der Leitfähigkeit σ für jede Temperatur

T / °C	R_E^{W1} / Ω		R_{W1} / Ω	R_E^{W2} / Ω		R_{W2} / Ω	$\sigma / (S \cdot cm^{-1})$
	AB,CD	BC,DA		AB,CD	BC,DA		
1600	2,553E-03	1,335E-01	6,803E-02	1,427E-02	6,820E-02	4,124E-02	1,76
1550	1,286E-03	1,913E-01	9,629E-02	1,801E-03	1,028E-01	5,230E-02	1,61
1500	1,477E-03	2,575E-01	1,295E-01	1,705E-03	1,386E-01	7,015E-02	1,20
1450	9,627E-04	3,518E-01	1,764E-01	3,502E-03	1,663E-01	8,490E-02	1,12
1400	3,243E-03	4,672E-01	2,352E-01	3,003E-03	2,021E-01	1,026E-01	1,01

Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Schlackeschmelze wird ein Arrhenius-Ansatz gewählt. Dieser ist in Gleichung 4-9 formuliert, wobei E_a die Aktivierungsenergie, A ein präexponentieller Faktor, $R = 8,3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ die ideale Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin ist. Linearisierung der Gleichung 4-9 durch Logarithmierung ergibt Gleichung 4-10.

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4-9)$$

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4-10)$$

Durch lineare Regression der Leitfähigkeitsergebnisse aus Tabelle 8 gegen die inverse absolute Temperatur ist also auch die Aktivierungsenergie der ionischen Leitfähigkeit der Schlacke zugänglich (siehe Abbildung 37).

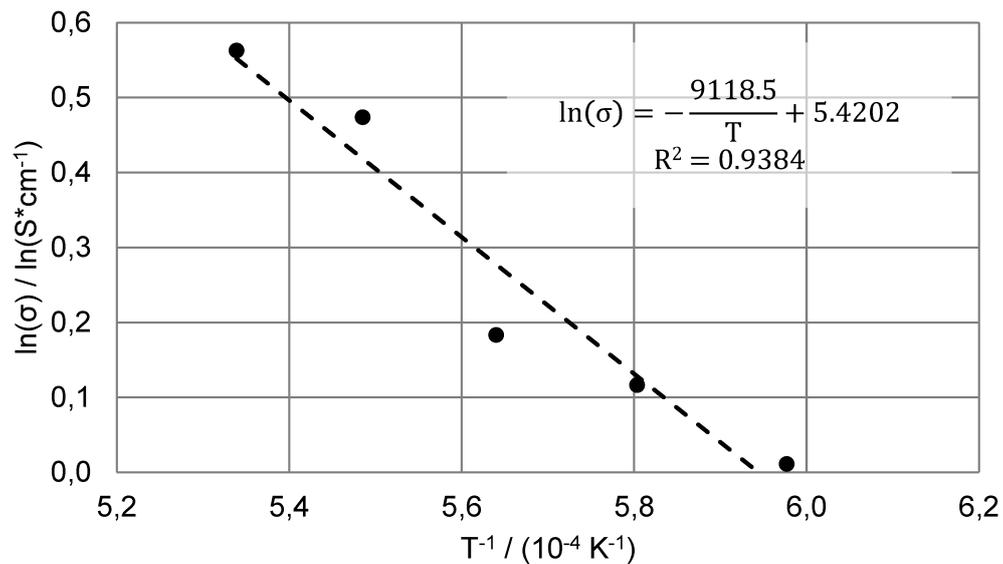


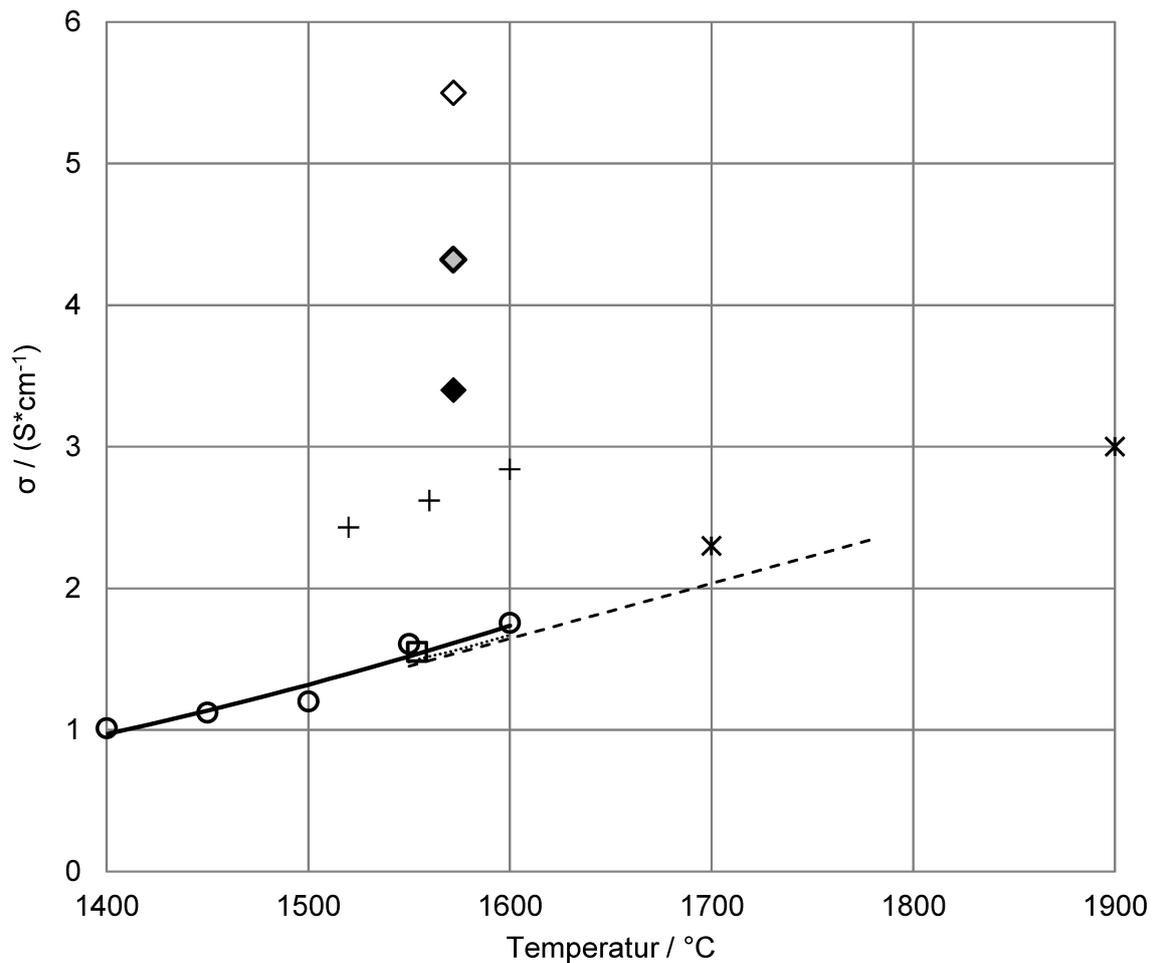
Abbildung 37: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit von ESR2015 ermittelt mittels van der Pauw-Methode

Es resultiert damit Gleichung 4-11 als Ausdruck der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in S^*cm^{-1} des Systems „ESR2015“ bzw. $35,6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}32,8\text{CaF}_2\text{-}31,6\text{CaO}$ für den Temperaturbereich 1400 bis 1600 °C. Die Aktivierungsenergie beträgt $75,8 \text{kJ}^*\text{mol}^{-1}$.

$$\sigma = 225,9 \cdot e^{-\frac{9118,5}{T}} \quad (4-11)$$

5 Ergebnisse

In Abbildung 38 sind alle, im Rahmen der vorliegenden Arbeit generierten, Leitfähigkeitswerte für das quasiternäre System $35,6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}32,8\text{CaF}_2\text{-}31,6\text{CaO}$ (Wacker „ESR2015“) zusammengefasst. Die Werte, die mittels der van der Pauw-Methode bestimmt wurden, liegen in guter Übereinstimmung mit den tabellierten Werten des Produktdatenblattes, sowie des empirischen Modells nach Ogino. Die Arbeitsgruppe um Prof. Saito (Kyushu University) hat das System $36\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}31\text{CaF}_2\text{-}33\text{CaO}$ hinsichtlich seiner elektrischen Leitfähigkeit untersucht und Werte ermittelt, die um etwa 70 % höher liegen, als die Ergebnisse der aktuellen Untersuchung. Um einen etwaigen Einfluss durch die geringe Abweichung der Zusammensetzung abklären zu können, wurde die Schlacke der Arbeitsgruppe Saito mittels des Ogino-Modells ausgewertet, wonach die Leitfähigkeit im selben Bereich liegen müsste.



- ◇ 2-Elektroden-Koax. - Zellkonstantenauswertung
- ◆ 2-Elektroden-Koaxial - analyt. Auswertung
- ◆ 2-Elektroden-Koaxial - VdP-Gleichung
- Vorversuch 4-Elektroden-VdP
- 4-Elektroden-VdP
- Arrhenius 4-Elektroden-VdP
- - - Ogino-Modell: ESR2015 [22]
- ✕ Datenblatt ESR2015 (Wacker Chemie AG [21])
- + Aya, Saito: 36Al₂O₃-31CaF₂-33CaO [23]
- Ogino-Modell: 36Al₂O₃-31CaF₂-33CaO [22]

Abbildung 38: Graphische Darstellung der ermittelten Werte für die elektrische Leitfähigkeit des quasiternären Systems 35,6Al₂O₃-32,8CaF₂-31,6CaO bzw. „ESR2015“ und Vergleich mit Messwerten für ein ähnliches System der Arbeitsgruppe um Prof. Saito (Kyushu University).

In der ursprünglichen Formulierung der van der Pauw-Gleichung für dünne Proben ist ein Formfaktor f enthalten, der wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, von dem Verhältnis $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ abhängt. Wird davon ausgegangen, dass dieser unverändert in die van der Pauw-Gleichung für Schmelzen eingeht, würde die Arbeitshypothese für die korrigierte Leitfähigkeit σ_{korr} Gleichung 5-1 entsprechen.

$$\sigma_{\text{korr}} = \frac{\sigma}{f} \quad (5-1)$$

Um die Abweichung der Saito-Ergebnisse von den mittels van der Pauw-Methode ermittelten Werten erklären zu können, müsste $f = 0,62$ betragen. Bei den Messungen aus Kapitel 4.2.2 (Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit) müsste dafür laut Abbildung 7 ein Widerstandsverhältnis $R_{AB,CD}/R_{BC,DA} = 11$ vorliegen, was experimentell nicht bestätigt werden konnte. Dennoch wird nicht ausgeschlossen, dass der Formfaktor auch für Messungen in Schmelzen berücksichtigt werden muss und dieser für die Abweichung von den Saito-Ergebnisse mitverantwortlich sein könnte. Generell haben die Drahtelektroden bei den Untersuchungen von Aya und Saito einen größeren Abstand, wodurch sowohl die laterale Punktförmigkeit, als auch die quadratische Anordnung besser erfüllt wird.

Die Ergebnisse aus der Anwendung des Zwei-Elektroden-Koaxial-Aufbaus liegen um bis zu 250 % über jenen, die mittels der Vier-Elektroden-van der Pauw-Messung erhalten wurden.

Zusammenfassend können folgende Kriterien für eine reproduzierbare und richtige Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von mineralischen Schmelzen definiert werden:

- Drahtabstand/Drahtdurchmesser > 5
- Zu große Eintauchtiefen sind aufgrund des Accuracy Contour Plots des Impedanzspektrographen zu vermeiden und in Abstimmung mit diesem festzulegen.
- Für Impedanzen $< 1 \Omega$ sollte im Fall der Verwendung eines GAMRY-Potentiostaten der Betriebsmodus „galvanostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie“ (GALVEIS) gegenüber der „potentiostatischen elektrochemischen Impedanzspektroskopie“ (EISPOT) bevorzugt werden.
- Der Einfluss des Formfaktors f für die van der Pauw-Methode in Schmelzen ist abzuklären.
- Auf die Kompatibilität der Elektroden- und Tiegelmaterialien mit der zu untersuchenden Schmelze ist zu achten. Spontan ablaufende oder durch Elektrodenpolarisierung aktivierte Reaktionen sind dabei zu berücksichtigen.
- Im Fall der Durchführung der Impedanzmessung in einem koaxialen Setup sind zwei Tiegelkontakte herzustellen, auf deren Gleichwertigkeit hinsichtlich Drahtlängen und Kontaktbeschaffenheit Wert zu legen ist und die der Ermittlung der Zuleitungsimpedanz dienen.

6 Zusammenfassung und zukünftige Anwendungsszenarien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Anwendung unterschiedlicher Elektrodenanordnungen und Auswertungsmethoden auf eine Schlackenschmelze im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$, mit dem Ziel, deren spezifische elektrische Leitfähigkeit zu ermitteln. Es wurde ein Zwei-Elektroden-Koaxial-Aufbau, sowie ein Vier-Elektroden-van der Pauw-Aufbau aus entsprechend gegenüber der Schlacke beständigen Materialien umgesetzt. Durch die Erfassung eines (Koaxialfall) oder mehrerer (van der Pauw) Impedanzspektren pro Eintauchtiefe W_i , Extraktion des Elektrolytwiderstandes mittels Ersatzschaltbildapproximation, sowie der exakten Messung der Eintauchtiefendifferenz ΔW , wurde die Leitfähigkeit σ mittels Zellkonstanten und mathematisch-analytischen Modellen ermittelt. Weiters wurden die Werte verglichen und mögliche Ursachen für Abweichungen aufgezeigt. Daraus konnten Kriterien abgeleitet werden, nach denen zuverlässige Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden können.

Die elektrische Leitfähigkeit hat, im Fall der ESU-Schlacken, direkten Einfluss auf den Energiebedarf des Umschmelz-Prozesses. Daher ist deren Kenntnis neben anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften von kritischer Bedeutung.

Durch die aktuell intensiv diskutierten alternativen Erwärmungstechniken für die Anwendung in der Stahlerzeugung (Elektrolichtbogenofen [25], Mikrowellen(-plasma)-ofen) kommt der elektrischen Leitfähigkeit und weiteren elektrochemischen und elektromagnetischen Eigenschaftswerten eine große Bedeutung zu.

Eine weitere Anwendung der elektrochemischen Methoden auf Schlacken, stellen Sensorkonzepte zu deren Charakterisierung dar. Im Speziellen sind hier Gehalte oxidationsanfälliger Spezies (z.B. Chrom, Vanadium) und die Basizität (Maß für den nicht-netzwerkenden und daher für Reoxidationsreaktionen zur Verfügung stehende Sauerstoffionen) interessant.

Für eine potentiostatische Messung der Sauerstoffaktivität, beziehungsweise des Redoxverhältnisses $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ als Indikator für die Sauerstoffaktivität in Konverter- oder Pfannenofenschlacke kann eine potentiostatische Messung verwendet werden. Dafür ist eine Referenzzelle erforderlich. Abbildung 39 zeigt die Verschaltung in einem potentiostatischen Experiment.

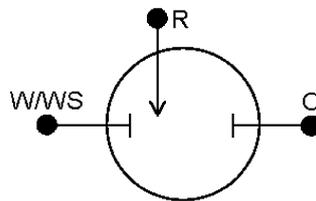


Abbildung 39: Drei-Elektroden-Anordnungen zur Durchführung potentiostatischer Messungen. Arbeitselektrode W mit Arbeits-Potentialableitelektrode WS, Referenz R und Gegenelektrode C [26]

Die Referenzelektrode ist im betrachteten Fall eine Halbzelle, bestehend aus einem Metalldraht, der in Kontakt mit dem korrespondierenden Oxid steht und durch eine Barriere von der Schmelze getrennt wird, die für Sauerstoffionen (O^{2-}) permeabel ist. Die Barriere kann als zylindrischer Tiegel aus Yttriumoxid-stabilisierter Zirkonia oder einem entsprechenden Zirkonia-Schlacker bestehen, da diese besonders leitfähig für Sauerstoffionen sind. Als Referenzsysteme eignen sich insbesondere die Q4-Metalle (aus der Einteilung in Abbildung 16), da diese einen ausreichend hohen Schmelzpunkt aufweisen und stabile Oxide bilden. Neben diesen Eigenschaften ist auch der dominante Bindungscharakter der Oxide ausschlaggebend für die Eignung als Referenzsystem.

Im Folgenden wird von einer $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Referenzelektrode ausgegangen und darauf basierend zunächst die zu erwartende Standard-Zellspannung des Systems berechnet. Zu diesem Zweck werden die Oxidationsenthalpien von Tantal und Wüstit in einem Richardson-Ellingham-Diagramm eingetragen (Abbildung 40). Die Kombination der beiden Teilreaktionen ergibt über den Hess'schen Satz die freie Gibbs-Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion (Gleichung 6-2). Diese Enthalpie wird mit Gleichung 6-3 in ein messbares Standardpotential umgerechnet (mit vier übertragenen Elektronen, $z = 4$).



$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0 \quad (6-3)$$

An der Sekundärachse im Diagramm aus Abbildung 40 kann das temperaturabhängige Standardpotential der Reaktion abgelesen werden.

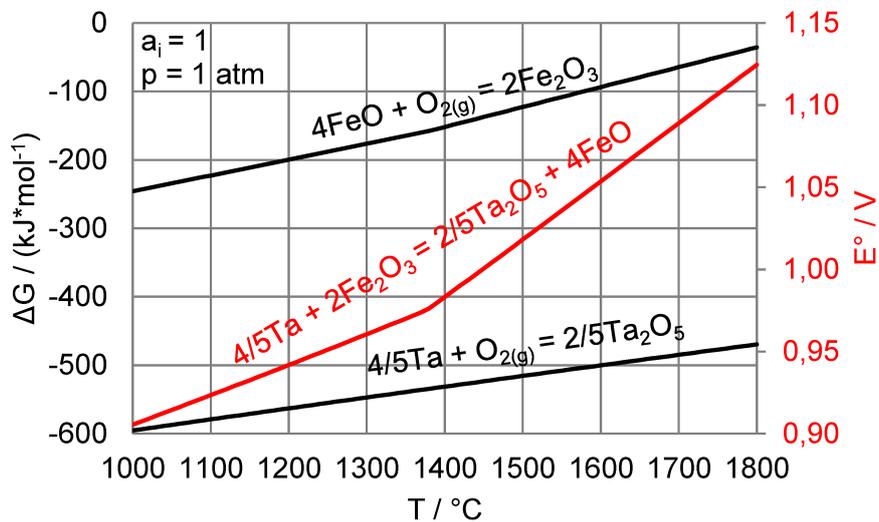


Abbildung 40: Richardson-Ellingham-Diagramm mit den FeO und Ta - Linien, sowie das elektrische Standardpotential der Fe_2O_3 -Ta-Zelle [19]

Mit der Nernst'schen Gleichung für das Zellpotential (6-4) kann auf das Redoxverhältnis $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ geschlossen werden.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{FeO}}^4 \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^2}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 \cdot a_{\text{Ta}}^5}\right) \quad (6-4)$$

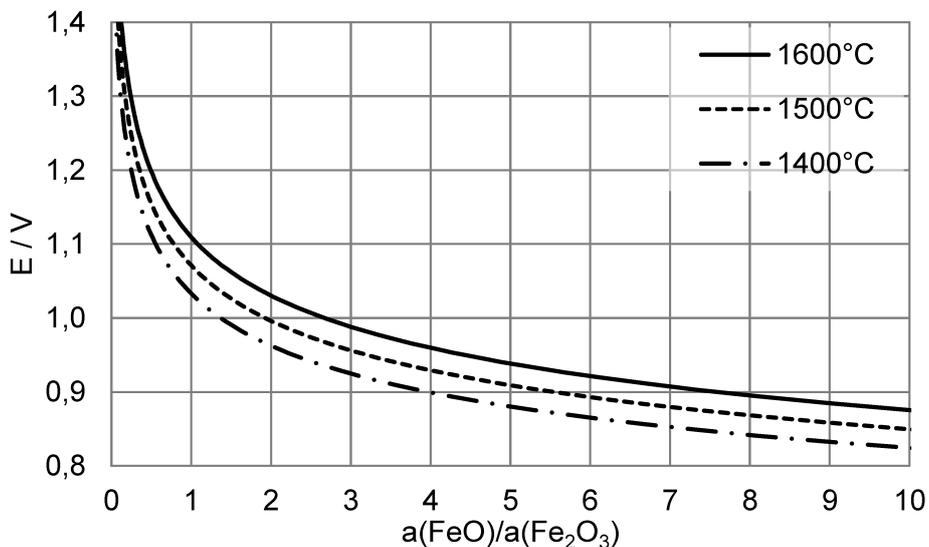


Abbildung 41: Abhängigkeit des Potentials der $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$ - Zelle von der Temperatur und dem Verhältnis der Aktivitäten von FeO und Fe_2O_3 in der Schlacke [19]

Bei den vorangegangenen Ausführungen handelt es sich um theoretische Betrachtungen, deren operative Umsetzung Gegenstand nachfolgender Arbeiten sein wird, wobei hier Herausforderungen auftreten, die eine Adaptierung (Hochtemperaturbeständigkeit und -korrosion) der elektrochemischen Methoden, welche aus der Hydroelektrochemie bekannt sind, erfordern.

Literaturverzeichnis

- [1] H.J. Engell and P. Vygen, Ionen- und Elektronenleitung in CaO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Schmelzen. Berichte der Bunsengesellschaft 72 (1968), 1, pp. 5–12.
- [2] C.H. Hamann, Elektrochemie. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Weinheim (2005), Wiley-VCH.
- [3] J. Schenk, Eisen- und Stahlmetallurgie: Vorlesungsskriptum. Leoben (2018).
- [4] W.A. Fischer and D. Janke, Metallurgische Elektrochemie. Berlin (1975), Springer.
- [5] S.L. Schiefelbein, A new technique to measure the electrical properties of molten oxides. PhD thesis, Massachusetts (02.1996).
- [6] C.-A.F. Yen, Electrical Conductivity in the FeO*Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ System. PhD thesis, Massachusetts (February 1977).
- [7] H. Keller, K. Schwerdtfeger and K. Hennesen, Tracer Diffusivity of Ca⁴⁵ and Electrical Conductivity in CaO-SiO₂ Melts. Metallurgical Transactions B (1979), 10B, pp. 67–70.
- [8] U. Pal, T. Debroy and G. Simkovich, Electrical Conductivity of PbO-SiO₂ Liquids Containing Pb Precipitates. Canadian Metallurgical Quarterly 23 (1984), 3, pp. 295–302. doi:10.1179/cmqr.1984.23.3.295
- [9] M. Barati and K.S. Coley, Electrical and Electronic Conductivity of CaO-SiO₂-FeO_x Slags at Various Oxygen Potentials: Part I. Experimental Results. Metallurgical And Materials Transactions B 37B (2006), pp. 41–49.

- [10] S. Moll, Leitfähigkeitsmessungen an Eisenoxid-haltigen Glasschmelzen. Bachelorarbeit, Leoben (2021).
- [11] S. Hara, H. Hashimoto and K. Ogino, Electrical Conductivity of Molten Slags for Electroslag Remelting. *Transaction ISIJ* (1983), 23, pp. 1053–1058.
- [12] K. Aya and N. Saito, The joint research regarding the development of a measurement method to generate material data of metallurgical slag systems with the special focus on the electrochemical properties i.e. electrical conductivity: Annual Report, Department of Materials, Kyushu University (27.09.2021).
- [13] T.E. Gammal and M. Hajduk, Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 49 (1978), 5, pp. 235–239.
- [14] J. Korp, Einfluss ausgewählter Schlackenkomponenten auf den Energieverbrauch beim Elektroschlacke Umschmelzen (ESU). Dissertation, Leoben (November 2007).
- [15] K. Küpfmüller, W. Mathis and A. Reibiger, *Theoretische Elektrotechnik: Eine Einführung*. 19. Auflage, Berlin, Heidelberg (2013), Springer Vieweg.
- [16] L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports* 13 (1958), 1, pp. 1–9.
- [17] F.S. Oliveira, R.B. Cipriano, F.T. da Silva, E.C. Romao and C.A.M. dos Santos, Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der Pauw procedure. *Scientific Reports* 10 (2020)
- [18] T.E. Gammal and M. Hajduk, Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 49 (1978), 5, pp. 235–239.
doi:10.1002/srin.197804619
- [19] HSC Chemistry, Metso Outotec Finland Oy.
- [20] B. Predel, Fe-Pt (Iron-Platinum), in: B. Predel, H. Landolt, R. Börnstein, W. Martienssen, O. Madelung (Eds.), *Numerical data and functional relationships in science and technology: New series*. pp. 1–7, Berlin (1995), Springer.
- [21] B. Predel, Cu-W (Copper-Tungsten), in: O. Madelung, H. Landolt, K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie*, pp. 1–2, Berlin (1994), Springer.
- [22] Wacker Chemie AG, Eletroflux - The Success Factor in Electroslag Remelter (ESR): Produktbroschüre.

- [23] K. Ogino, S. Hara and S. Nagai, Estimation equation of conductivity of the multi-component slag for electros slag remelting. 97th ISIJ Meeting (1979)
- [24] K. Aya and N. Saito, The joint research regarding the development of a measurement method to generate material data of metallurgical slag systems with the special focus on the electrochemical properties i.e. electrical conductivity, Department of Materials, Kyushu University (30.09.2022).
- [25] voestalpine AG, Innovatives Hybridkonzept: Pressemeldung.
<https://www.voestalpine.com/greentecsteel/de/innovatives-hybridkonzept/>, Accessed: 05.07.2023
- [26] GAMRY Instruments, Two, Three, Four Electrode System Gamry 4-Probe Potentiostats Gamry Instruments. <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/two-three-four-electrode-experiments/>, Accessed: 29.11.2022