werden im Produktstrom Abgas ohne die Falschluft erfasst. Die vollständige experimentelle Massenbilanz ist in Tabelle 13 dargestellt. Die Summe aller Fehlerbeträge der einzelnen analysierten Elemente liegt mit 8,4 kg unterhalb 5 % der Gesamtmasse. Unter Berücksichtigung der schwierigen Erfassung der Produktströme ist dieser Wert sehr zufriedenstellend.

Tabelle 13: Experimentelle Massenbilanz des zweiten Pilotversuchs zur Herstellung von γ-Titanaluminid

	Al	Ca	Ti	K	Nb	Cl	C	B	O	Σ	Einheit
Mischung	64,71	10,81	45,49	4,977	8,089	4,512	0,042	0,041	46,34	185,0	kg
O_2 Nachverbrennung									2,16	2,2	kg
Einsatz	64,71	10,81	45,49	4,977	8,089	4,512	0,042	0,041	48,50	187,2	kg
Elektrode	13,55	0,26	29,52	0,000	5,651	0,000	0,108	0,162	1,26	50,5	kg
Metall (Restblock)	2,16	0,09	4,56	0,000	0,776	0,000	0,017	0,026	0,23	7,9	kg
Metall aus Schlacke	0,94	0,01	1,84	0,000	0,060	0,000	0,004	0,006	0,02	2,9	kg
Schlacke	37,82	9,74	1,75	0,022	0,000	0,027	0,000	0,000	38,41	87,7	kg
Krätze	6,92	1,73	3,42	0,684	0,528	0,314	0,010	0,015	6,14	19,8	kg
Flugstaub	0,24	0,31	0,59	4,270	0,006	1,926	0,000	0,000	1,15	8,5	kg
Abgas	1,92	0,00	0,00	0,000	0,000	2,556	0,000	0,000	1,71	6,2	kg
Austrag	63,55	12,14	41,68	4,977	7,021	4,823	0,138	0,210	48,92	183,5	kg
Differenz	-1,16	1,32	-3,81	0,000	-1,068	0,310	0,096	0,169	0,41	-3,7	kg
Fehlerbetrag	1,16	1,32	3,81	0,000	1,068	0,310	0,096	0,169	0,41	8,4	kg
rel. Fehler	-1,8	12,2	-8,4	0,0*)	-13,2	6,9	230	410	0,9	4,5	Mass.-%

*) wegen Normierung der Flugstaubmenge

Die relativen Fehler der Einzelelemente weisen z. T. sehr hohe Werte auf, die für die Minoritätskomponenten Bor und Kohlenstoff mit der starken Auswirkung geringer Verunreinigungen der Proben sowie nicht ausreichender Genauigkeit der chemischen Analysen erklärt werden können. Die Abweichung im Niobgehalt kann mit dem Ort der Probennahme (unterer Teil des Angusses) für die Elektrode zusammenhängen. Der Elektrode des ersten Pilotversuchs wurden an mehreren Stellen der Oberfläche Proben entnommen, die einen geringfügig zunehmenden Niobgehalt bei sinkendem Aluminiumgehalt mit steigendem Abstand vom Anguss zeigten (siehe Kapitel 2.2.4.3). Für die Abweichungen der Komponenten Titan und Kalzium wurde keine prozessimmanente Erklärung gefunden, sodass eine genauere Überprüfung der Analysen empfohlen wird.

Das Metallausbringen ist mit 87 % infolge der starken Verkrätzung noch nicht akzeptabel. Da ohne weitere Experimente allerdings nicht nachweisbar ist, ob dieser Wert z. B. durch Temperaturerhöhung verbessert werden kann, wurde er für die Kostenabschätzung im Kleinproduktionsmaßstab unverändert übernommen. Durch Vergrößerung des Abbrandmaßstabs scheint eine Erhöhung auf 95 %, die in einem einzelnen Kleinversuch (25 kg im Laborreaktor) schon einmal erreicht wurde, realistisch zu sein. Das Blockausbringen (Verhältnis Elektrode zu Gesamtmetall) liegt mit 82 % ebenfalls noch zu niedrig.

Hier zeigte sich, dass der Restblock mit 7,9 kg deutlich größer war, als prozesstechnisch nötig ist, so dass durch Verringerung der Menge an Reaktionsmischung eine Verbesserung auf 91 % möglich sein dürfte. Das Niobausbringen in die Elektrode entspricht mit 70 % ziemlich genau dem Produkt aus Metall- und Blockausbringen; das Titanausbringen ist mit 65 % etwas schlechter, da aus thermochemischen Gründen signifikante Mengen an Titan in der Schlacke verbleiben, während das Niob nahezu vollständig reduziert wird.

2.2.4.3 Bewertung der Versuche und Ausblick

Im Rahmen dieses Projekts wurden aufbauend auf Kleinversuchen zur Ermittlung der thermochemischen Gleichgewichte und den Pilotvorversuch zur Überprüfung des Reaktionsfrontmodells vier Pilotversuche zur Herstellung von γ-Titanaluminid-Vormaterial durchgeführt. Der erste Pilotversuch diente der prinzipiellen Darstellung der verwendeten Testlegierung (Zusammensetzung entsprechend Abbildung 39). Aus Anguss und Elektrode wurden an verschiedenen Stellen Proben entnommen, um Seigerungen längs der Achse zu erkennen, die beim Raffinieren durch (Druck)-Elektroschlackeumschmelzen kaum noch durch Zugabe von Vorlegierungen egalisiert werden könnten. Das Ergebnis des ersten Pilotversuchs zur Herstellung einer γ-Titanaluminid-Elektrode mit definierter Zusammensetzung ist in Abbildung 53 rechts dargestellt. Die Proben 1 und 2 wurden wegen des geringen Querschnitts des Angusses aus der Mitte entnommen, die Proben 3 bis 6 vom Rand, um die Elektrode nicht für das Umschmelzen in der DESU-Anlage unbrauchbar zu machen.

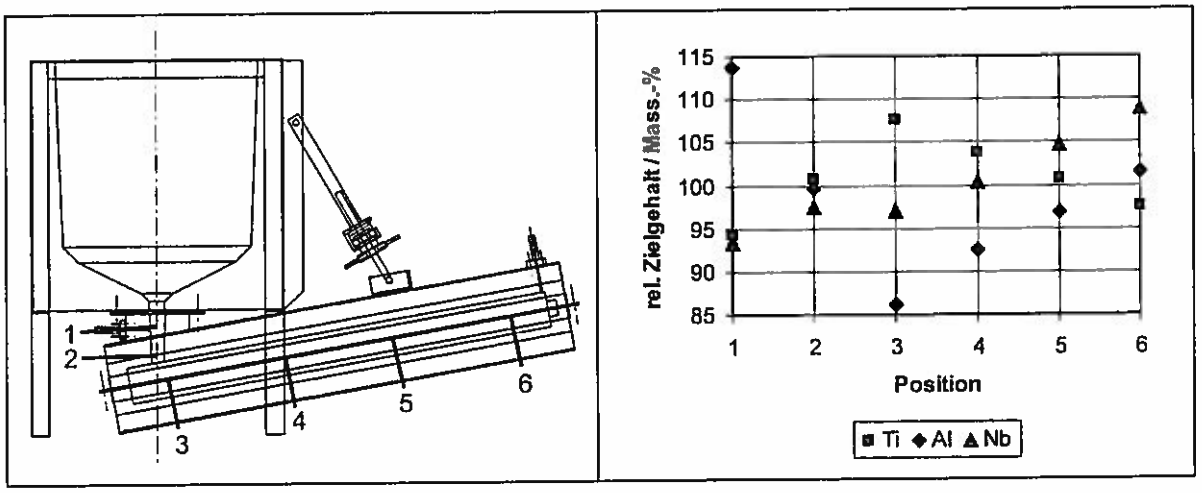


Abbildung 53: Homogenität der Elektrode des ersten Pilotversuchs längs der Achse

Aus den Analysen zeigt sich, dass zwar im Mittel die Elektrode bis auf den zu niedrigen Aluminiumgehalt die gewünschte Zusammensetzung hatte, allerdings inakzeptable Schwankungen längs der Achse auftraten. Diese können bis auf den hohen Aluminiumgehalt an Pos. 1 (Aufnahme von Aluminium aus dem Verschlussblech) nur mit Fehlern bei der Probenahme oder chemischen Analyse (vgl. Kapitel 2.2.4.1) erklärt werden. Nach dem Elektroschlackeumschmelzen der Elektrode aus dem Pilotvorversuch zeigten sich trotz des höheren Niobgehalts keine Seigerungseffekte. Aufgrund der extrem niedrigen Umschmelzrate und des entsprechend flachen Sumpfprofils wäre eine Homogenisierung längs der Achse dort nicht in ausreichendem Maße möglich gewesen, insofern muss bereits die Elektrode homogen gewesen sein.

Der zweite Pilotversuch (Prozesstemperatur 1 934 °C) wurde zur experimentellen Überprüfung der theoretischen Massen- und Energiebilanz als Grundlage für die Identifikation bisher unbekannter Quellen und Senken durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.4.2). Gleichzeitig diente der als Basis für die finale Einstellung von Zusammensetzung und Zielprozesstemperatur. In zwei weiteren Pilotversuchen wurde eine niedrigere Energiedichte (2 875 $^{J}/_{g}$) eingestellt, um die untere Grenze des Prozessfensters zu ermitteln. In beiden Fällen zeigte sich allerdings ein inakzeptabel niedriges Metallausbringen von ca. 50 % bei einer Prozesstemperatur von 1 900 °C. Der zweite Pilotversuch lag somit bereits am unteren Rand des Prozessfensters. Für alle künftigen Serienversuche sollten daher Temperaturen geringfügig oberhalb 1 930 °C eingestellt werden. Die empfohlene Zusammensetzung der Reaktionsmischung für diese Elektrodenkleinproduktion ist in Tabelle 14 aufgeführt. Die Energiedichte beträgt 2 910 $^{J}/_{g}$, die theoretische Prozesstemperatur liegt dann bei 1 937 °C. Eine weitere Optimierung der Zusammensetzung insbesondere im Hinblick auf den Aluminiumgehalt kann erst erfolgen, wenn ausreichende Erfahrungen über die Änderung der Legierungszusammensetzung beim Desoxidieren in der Elektroschlackeumschmelzanlage vorliegen.

Tabelle 14: Empfohlene Zusammensetzung der ATR-Mischung für die Herstellung der ausgewählten γ-Titanaluminid-Phase

Komponente	TiO_2	Nb_2O_5	Al	CaO	$KClO_4$	B_2O_3	TiC
Masse / kg	74,342	11,377	65,995	14,943	18,009	0,130	0,204
Gehalt / Mass.-%	40,185	6,150	35,673	8,077	9,735	0,070	0,110

2.3 Elektroschlackeumschmelzen

2.3.1 Raffinationspotential für γ-Titanaluminid und Titan

2.3.1.1 Kalzium-Sauerstoff-Gleichgewicht im Metall

Das in [99] vorgestellte Modell für die Berechnung der Gleichgewichtssauerstoffgehalte im γ-Titanaluminid berücksichtigte mangels geeigneter Wechselwirkungskoeffizienten nicht die Löslichkeit von Kalzium im Metall (siehe Kapitel 2.1.5.2). Dies führte zu höheren berechneten Sauerstoffgehalten als bei Berücksichtigung einer Konkurrenzreaktion nach Gleichung 20 zu erwarten wäre. Auch in den aktuellen FactSage-Datenbanken (Vers. 5.4.1) ist die Ca-Ti-Wechselwirkung im Festen und Flüssigen unzureichend modelliert, sodass eine Verbesserung des Ansatzes auf Basis thermochemischer Daten weiterhin nicht hinreichend genau möglich ist.

$$[Ca]_{TiAl} + [TiO]_{TiAl} \rightarrow [CaO]_{Schlacke} + [Ti]_{TiAl} \qquad (20)$$

Im Folgenden werden experimentelle Daten von Tsukihashi et al. [110] zur Aufnahme von Kalzium und Sauerstoff durch Titan und stöchiometrisches binäres γ-TiAl bzw. $TiAl_3$ ausgewertet und als Basis für die Berechnung der Gleichgewichte verwendet. Die doppeltlogarithmische Darstellung (siehe Abbildung 54) zeigt deutlich, dass die Reaktion 20 im untersuchten Bereich ursächlich für die Einstellung des Gleichgewichtes ist und die Gleichgewichtskonstante somit nur von der Temperatur signifikant abhängt.

Zu bemerken ist außerdem, dass für Reintitan und TiAl praktisch dieselbe Gleichgewichtskonstante ermittelt wurde, wobei allerdings beim Titan deutlich niedrigere Kalzium- und somit höhere Sauerstoffgehalte auftreten. Erst bei höherem Aluminiumgehalt im $TiAl_3$ liegen die Kalziumkonzentrationen bei gleichem Sauerstoffgehalt um den Faktor 180 höher.

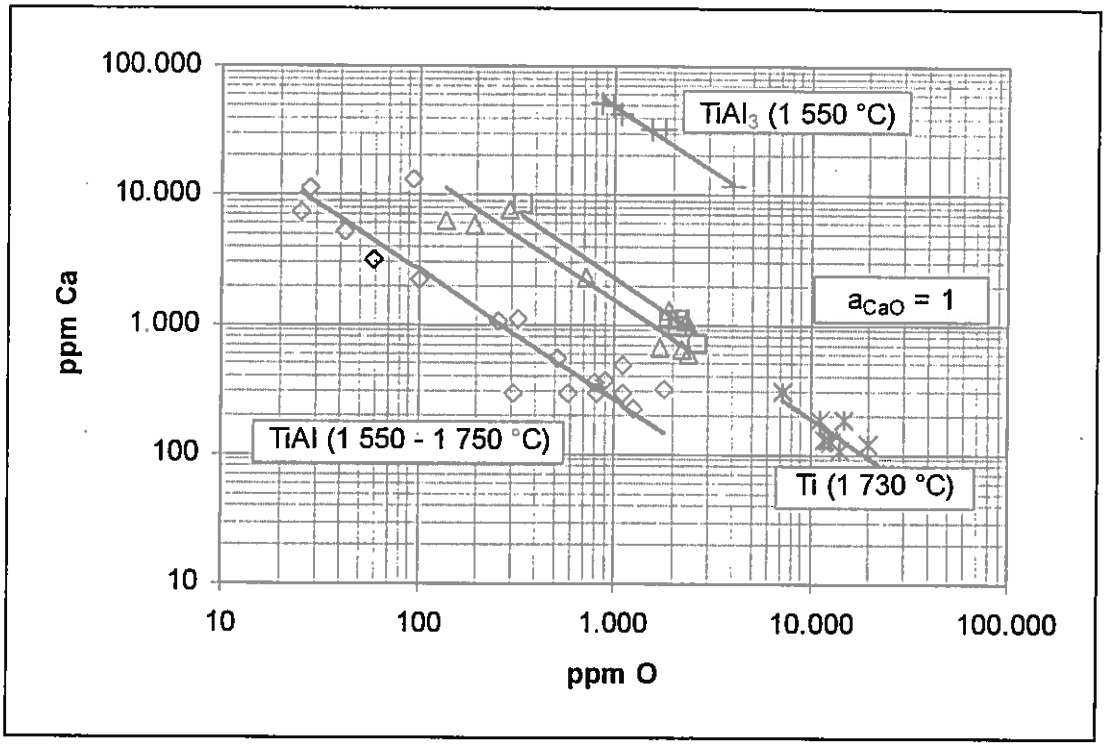


Abbildung 54: Abhängigkeit des Kalziumgehaltes vom Sauerstoffgehalt in TiAl und Titan im Gleichgewicht mit einem CaO-Tiegel, Daten: [110]

Abbildung 55 zeigt, dass das Löslichkeitsprodukt L_c bei TiAl und Titan im Temperaturbereich von 1 550 bis 1 750 °C gut linear approximiert werden kann. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der statistischen Abweichung der einzelnen Messungen.

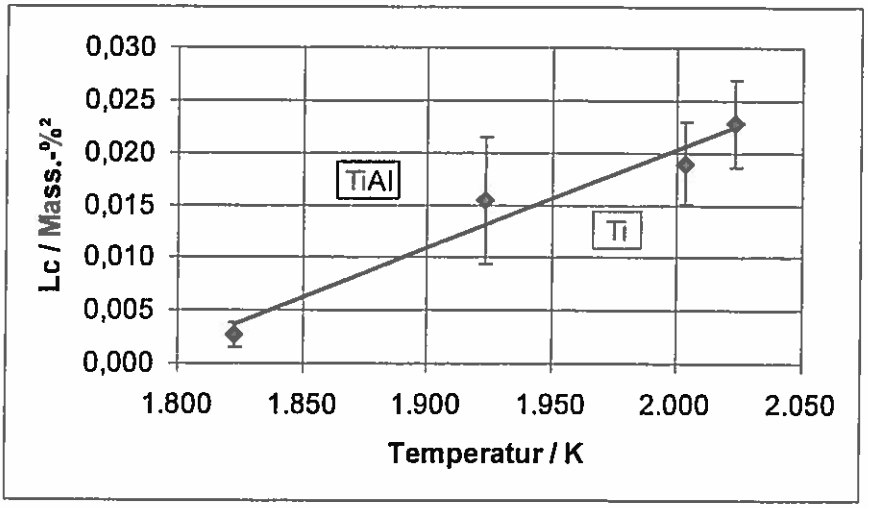


Abbildung 55: Löslichkeitsprodukt L_c von Kalzium und Sauerstoff in TiAl und Titan in Abhängigkeit von der Temperatur, Daten: [110]

Die sehr hohe Kalziumaufnahme des $TiAl_3$ ist auf die Bildung intermetallischer Ca-Al-Phasen zurückzuführen und kann zusammen mit der vergleichsweise schlechten Desoxidierbarkeit wie folgt erklärt werden. Bei niedrigen Aluminiumgehalten ist die Bildung von Kalziumaluminiden ($CaAl_4$ und $CaAl_2$) wegen der höheren Stabilität der TiAl-Phase thermochemisch unterdrückt (Gleichung 21). Bei hohen Aluminiumgehalten besteht eine Tendenz zur Kalziumaluminidbildung (Gleichung 22), da $TiAl_3$ mit wesentlich niedrigerem energetischen Aufwand Aluminiumatome abspalten kann. Der Unterschied $\Delta G°_R$ zwischen Gleichung 21 und 22 (79,7 $^{kJ}/_{mol}$) entspricht bei einer Temperatur von 1 550 °C einem Faktor von 192 in der Gleichgewichtskonstante und steht somit in hervorragender Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert von 180 für das Löslichkeitsprodukt.

$$2 \langle TiAl \rangle + \langle Ca \rangle \rightarrow 2 \langle Ti \rangle + \langle CaAl_2 \rangle \quad | \; \Delta G°_{R,1\,550\,°C} = 66{,}5\ ^{kJ}/_{mol} \qquad (21)$$

$$\langle TiAl_3 \rangle + \langle Ca \rangle \rightarrow \langle TiAl \rangle + \langle CaAl_2 \rangle \quad | \; \Delta G°_{R,1\,550\,°C} = -13{,}2\ ^{kJ}/_{mol} \qquad (22)$$

Die oben dargestellten Ergebnisse erlauben nicht die Berechnung der erreichbaren Sauerstoffgehalte im $TiAl_x$, da die Kalziumaktivität in der Gasphase nicht bestimmt wurde, und somit der Verteilungskoeffizient zwischen Kalzium in der Schlacke und Kalzium im Metall bei bekannter Aktivität in der Schlacke unbekannt ist. Im Gegensatz zu Tsukihashi et al. stellten Okabe et al. [73] durch Zugabe von Kalzium als dritter Phase feste Ca- und CaO-Aktivitäten ein. Die Versuche wurden allerdings nur bis zu einer Temperatur von 1 100 °C durchgeführt und mit Literaturwerten bis 1 300 °C ergänzt. Abbildung 56 zeigt die Ergebnisse und eine Extrapolation bis 2 000 °C ohne Berücksichtigung etwaiger Löslichkeitsunterschiede zwischen flüssiger und fester Phase. Die experimentellen Ergebnisse korrelieren sehr gut mit thermochemischen Berechnungen, wenn für das im Titan gelöste TiO ein Aktivitätskoeffizient nach Gleichung 23 angenommen wird.

$$f_{TiO} = 6 \cdot 10^{-13} \cdot T^{3,8} \qquad T = 1\,173 \ldots 1\,573\ K \qquad (23)$$

(f_{TiO}: Aktivitätskoeffizient von TiO in Titan [-]; T: Temperatur [K])

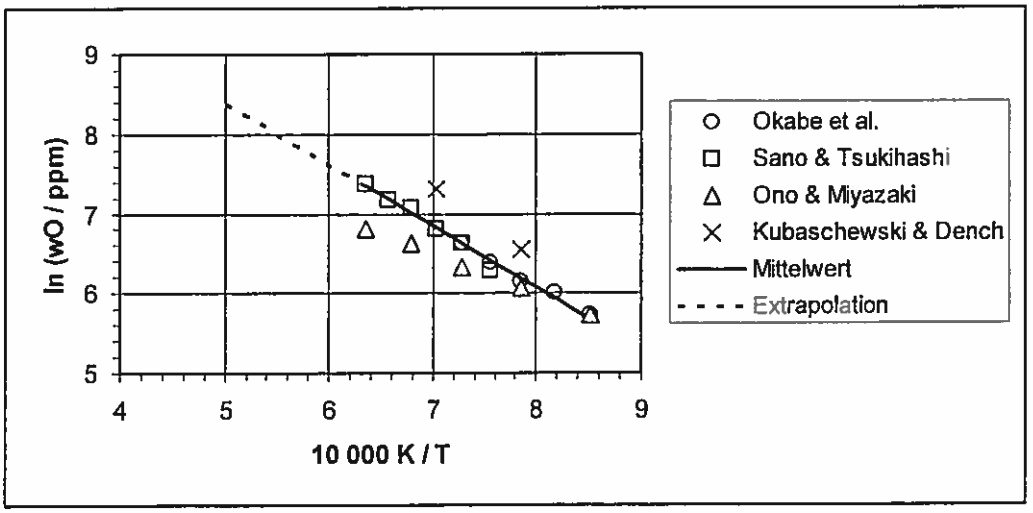


Abbildung 56: Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffgehalts in Reintitan bei Anwesenheit von Kalzium und Kalziumoxid, Daten: [73]

Unter Berücksichtigung des Löslichkeitsgleichgewichts nach Abbildung 54 ergibt sich für Titan eine Kalziumaufnahme von 430 ppm und ein Sauerstoffrestgehalt von 4 400 ppm (ϑ = 1 730 °C), falls $a_{Ca} = a_{CaO} = 1$ angenommen wird. Unter gleichen Bedingungen ist im TiAl mit 5 300 ppm Kalzium und 440 ppm Sauerstoff zu rechnen. Bei einer Temperatur von 1 550 °C (gleiche Überhitzung der Schmelze) liegen der Kalziumgehalt bei 3 000 ppm und der Sauerstoffgehalt bei 90 ppm. Durch Bindung des CaO in einer Fluoridschlacke kann die Aktivität deutlich gesenkt und damit auch die Sauerstoffaufnahme verringert werden, so dass Sauerstoffgehalte zwischen 1 000 und 2 000 ppm auch für Reintitan eingestellt werden können. Suzuki et al. [101] führen hierzu einen Koeffizienten nach Gleichung 24 ein, der als Proportionalitätsfaktor für die erreichbaren Sauerstoffgehalte eingesetzt werden kann.

$$r \equiv \frac{a_{CaO,Schlacke}}{a_{Ca,Schlacke}} \tag{24}$$

(r: Aktivitätsverhältnis von CaO und Ca in der Schlacke [1]; a_i: Aktivität von i [1])

2.3.1.2 Desoxidierbarkeit

Während des Elektroschlackeumschmelzens erfolgt die Desoxidation des γ-Titanaluminids in so hohem Umfang, dass die CaO-Bildung zu einer deutlichen Veränderung der Schlackenzusammensetzung führt. Um konstante Sauerstoff- und Kalziumgehalte im Metall einstellen zu können, muss der Faktor r während des Prozesses durch kontinuierliche Erhöhung der Kalziumkonzentration in der Schlacke konstant gehalten werden. Die Aktivitätskoeffizienten des ternären Schlackensystems müssen daher über einen weiten Bereich bekannt sein, um zuverlässige Berechnungen zu ermöglichen.

Das ternäre System CaF_2-Ca-CaO wurde hierzu mit Hilfe des OptiSage-Moduls in FactSage als Subgittertyp nach Kohler/ Toop modelliert, da für das System weder eine besondere Nahordnung (z. B. bei Silikatschmelzen → quasichemisches Modell) noch ein besonderer Trend zur Legierungsbildung (Metallschmelzen → Compound Energy Formalism) erwartet wurde. Die Modellierung nach Kohler/ Toop wurde aufgrund besserer Genauigkeit in den Randbereichen der nach Muggianu vorgezogen. [24] Als Datenbasis für die Modellierung wurden die Eutektika und teilweise Liquiduslinien der akzeptierten binären Randsysteme Ca-CaF_2 [62], [97], [116], Ca-CaO [116] und CaF_2-CaO [90] gewählt. Die so berechneten Liquidusisothermen im ternären System sind in Abbildung 57 dargestellt.

Der Kalziumgehalt in der Schlacke muss auf Basis des o. g. Modells entsprechend Abbildung 58 eingestellt werden, um während des Prozesses konstante Sauerstoffgehalte im Titan bzw. γ-Titanaluminid zu erzielen. Da die Kalzium-Verdampfungsverluste mit steigendem Gehalt erheblich werden, kann cp-Titan nur bei insgesamt niedrigen CaO-Gehalten in der Schlacke auf Sauerstoffgehalte unter 2 000 ppm desoxidiert werden (siehe Abbildung 59). Bei starker Verunreinigung müsste der Prozess zweistufig gefahren werden. Im Gegensatz zum Titan kann beim γ-Titanaluminid ohne Probleme der gesamte Löslichkeitsbereich des Kalziumoxids in der Schlacke genutzt werden.

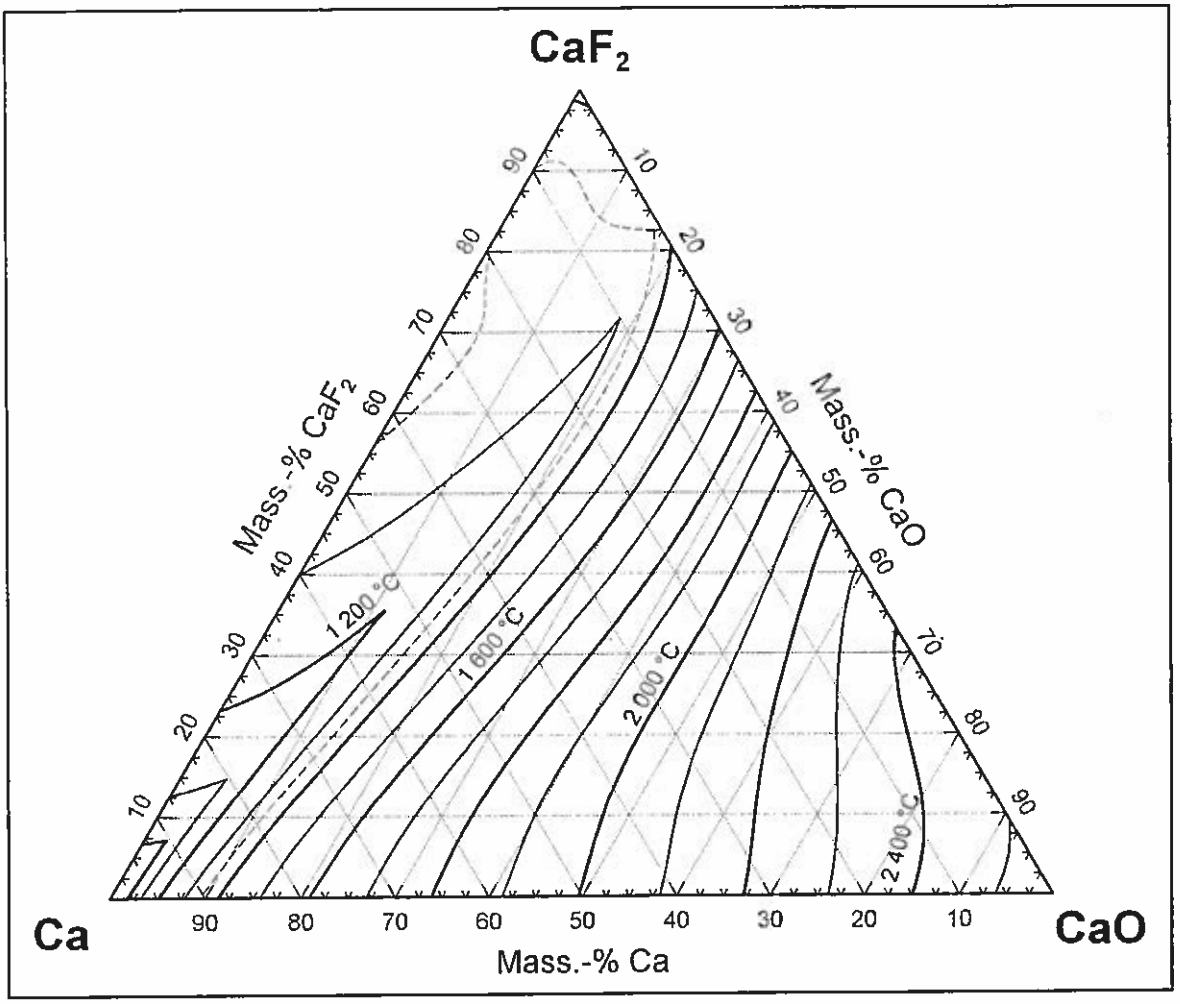


Abbildung 57: Liquidusisothermen im ternären CaF_2-Ca-CaO-System (Berechnung nach Daten akzeptierter Randsysteme [62], [90], [97], [116])

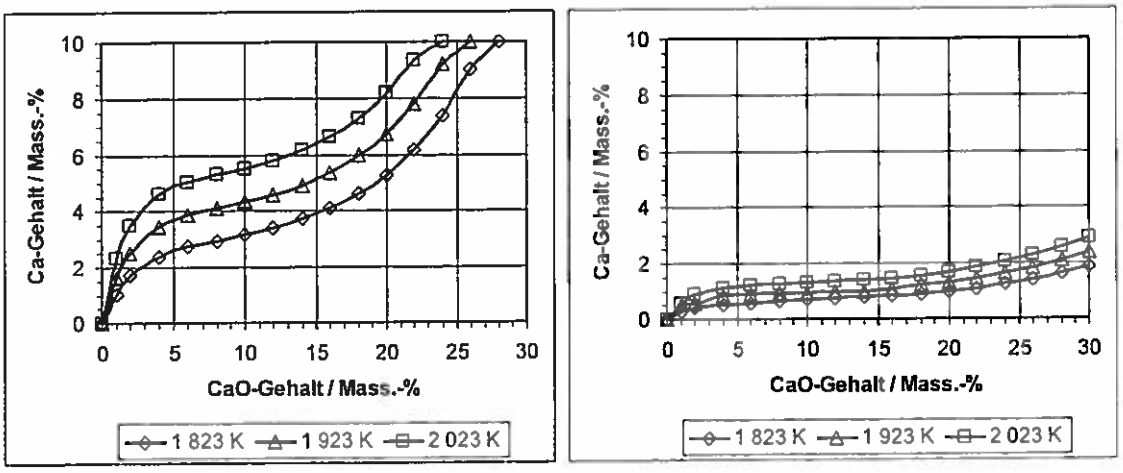


Abbildung 58: Notwendiger Ca-Gehalt in der Schlacke in Abhängigkeit vom CaO-Gehalt für Titan (r = 0,4, links) und γ-Titanaluminid (r = 2, rechts) zu Erzielung spezifikationskonformer Sauerstoffgehalte

Für die Interpretation der Krätzeanalyse wurde zunächst die Annahme getroffen, dass die Krätze eine Linearkombination von metallhaltiger Schlacke, Elektrodenmetall und Flugstaub sein soll. Die Annahme der metallfreien Schlacke oder des Metalls aus Reaktor bzw. Schlacke ist unzulässig, da die in der Schlacke gefundenen Metalltropfen während der Reaktion in der Schlacke gelöst waren und erst beim Erstarren ausgeschieden wurden, was durch thermochemische Berechnungen und den deutlich niedrigeren Niobgehalt leicht bewiesen werden kann. Durch Fehlerquadratminimierung erfolgte die Ermittlung der jeweiligen Anteile an Metall, Schlacke und Flugstaub, entsprechend deren Anteils dann eine selektive Normierung des Al_2O_3- und Titangehaltes auf eine Summenanalyse von 98 % erfolgte. Nach mehreren Iterationen stabilisierten sich konstante Gehalte.

Die Analyse des Flugstaubes weicht in drei Werten erheblich von den Erwartungen nach den thermochemischen Berechnungen ab. Theoretisch verdampfen während des Prozesses 2,165 kg Aluminium als AlCl, Al_2O und elementar. Diese müssten zu einem Anteil von mindestens 18 Mass.-% Aluminium führen, gemessen wurden lediglich 3,2 Mass.-%. Der Chlorgehalt liegt ebenfalls deutlich zu niedrig, da das Verhältnis zu Kalium über die Stöchiometrie des $KClO_4$ festgelegt ist und beide Elemente praktisch vollständig ausgetragen werden. Der Titangehalt liegt weit über den Erwartungen, da praktisch kein Titan über die Gasphase ausgetragen werden sollte, kann aber leicht mit verstaubten Feinanteilen des Pigments erklärt werden.

Dass Aluminium in der berechneten Menge ausgetragen wurde, was in der theoretischen Massenbilanz (siehe Abbildung 39) noch nicht berücksichtigt wurde, konnte anhand der Abgastemperatur eindeutig nachgewiesen werden. Insofern darf die Berechnung nicht bezweifelt werden. Eine Erklärung für die zu niedrigen Aluminium- und Chlorgehalte kann bei Akzeptanz folgender Annahme gefunden werden. Im Gleichgewicht bei Prozesstemperatur liegen Aluminium zu $^2/_3$ als AlCl und Kalium zu $^1/_3$ elementar vor. Es ist davon auszugehen, dass bei Luftzutritt zunächst Reaktionen nach Gleichung 17 und 18 ablaufen (sehr hohes Sauerstoffangebot) und erst dann eine Reaktion nach Gleichung 19 stattfindet.

$$2\,\{AlCl\} + 1{,}5\,\{O_2\} \rightarrow \langle Al_2O_3\rangle + \{Cl_2\} \quad | \; \Delta G^\circ_R\,(2\,000\,°C) = -526\ ^{kJ}/_{mol} \qquad (17)$$

$$2\,\{K\} + \{O_2\} \rightarrow 2\,\{KO\} \quad | \; \Delta G^\circ_R\,(2\,000\,°C) = 48\ ^{kJ}/_{mol} \qquad (18)$$

$$2\,\{KO\} + \{Cl_2\} \rightarrow 2\,\{KCl\} + \{O_2\} \quad | \; \Delta G^\circ_R\,(2\,000\,°C) = -500\ ^{kJ}/_{mol} \qquad (19)$$

Berücksichtigt man nun die sehr schnelle Abkühlung nach der Nachverbrennung auf theoretisch 1 310 °C und die starke Verdünnung der verdampften Elemente durch die Falschluft (ca. 50 $^g/_{m^3}$), ist die Rekombination des KCl kinetisch als unwahrscheinlich einzustufen. Ferner ist aufgrund der Bildung des Al_2O_3 aus der Gasphase von extrem kleinen Partikelgrößen auszugehen, die einerseits die starke und homogene Weißfärbung des Abgases erklären und andererseits schlecht als Flugstaub abzuscheiden und nachzuweisen sind. Unter diesen Bedingungen muss die Massenbilanz um einen nicht mess- und analysierbaren aber theoretisch postulierten achten Produktstrom erweitert werden, der aus festem Aluminiumoxid extrem feiner Korngröße und Chlorgas besteht.

Die Masse des ausgetragenen Flugstaubs wird nach Normierung der Flugstaubanalyse auf 100 Mass.-% durch Ausgleich der Kaliummassenbilanz berechnet. Die Massen an Aluminium, Chlor und Sauerstoff, die nach der Berechnung der Verdampfungsverluste entstanden sein müssen und nicht im Flugstaub enthalten sind,

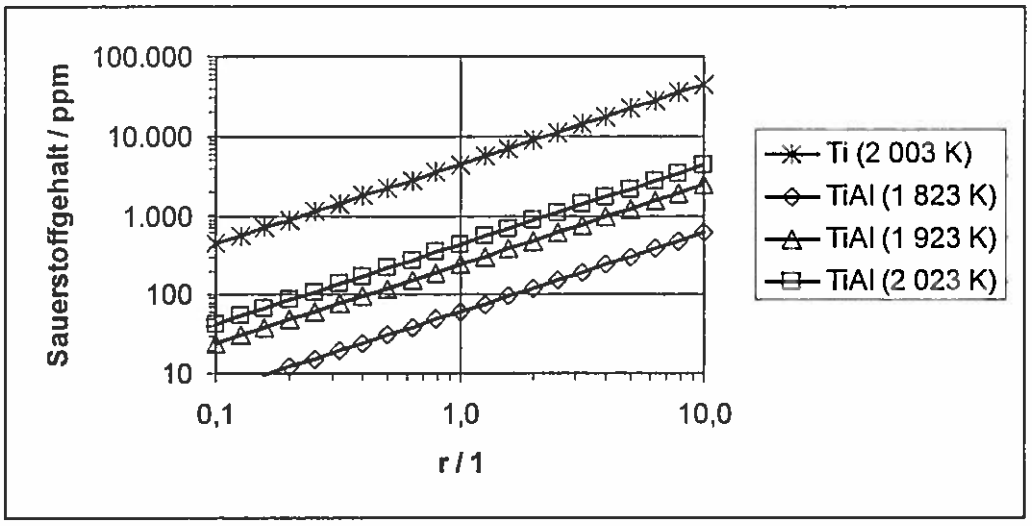


Abbildung 59: Abhängigkeit des Gleichgewichtsauerstoffgehalts in Titan und γ-Titanaluminid vom a_{CaO}/a_{Ca}-Verhältnis r

2.3.1.3 Stickstoffentfernung

Im Gegensatz zur Desoxidation scheitert die Stickstoffentfernung aus Titan und Titanlegierungen am Fehlen deutlich stabilerer Nitride. Wie Tabelle 15 zeigt, bilden nur Zirkonium und Thorium stabilere Nitride als Titan. Allerdings reicht die Triebkraft nicht für eine hinreichende Reaktion. Zudem sind beide Nitride hochschmelzend (2 960 bzw. 2 820 °C) und deutlich schwerer (7 090 bzw. 11 600 $^{kg}/_{m^3}$) als Titan oder γ-Titanaluminid, können in einem Elektroschlackeumschmelzprozess also nicht abgetrennt werden. Eine strukturelle Raffination ist im Gegensatz zur Stickstoffentfernung allerdings möglich, da Titan nicht nur Sauerstoff als TiO sondern auch Stickstoff als TiN sehr gut interstitiell löst. Benz und Carter [9] beschreiben die Möglichkeit der Entfernung von stickstoffreichen Einschlüssen (engl. nitrogen rich inclusions, NRI) aus Titanschwamm. Sie zeigen, dass sogar sehr große Einschlüsse (ø10 x 10 mm) bei Einsatz einer kalziumhaltigen CaF_2-Schlacke aufgelöst werden können. Sie erklären die Reaktion damit, dass Stickstoff aus dem Einschluss in der Schlacke gelöst wird, mit der Schlacke an der Phasengrenze entlang transportiert wird und sich dabei homogen im Metall löst.

Tabelle 15: Freie Standardreaktionsenthalpie für die Stickstoffentfernung aus TiN durch verschiedene Reduktionsmittel

Metall	ΔG°_R [$^J/_{mol\,N}$]			Verbindung	Metall	ΔG°_R [$^J/_{mol\,N}$]			Verbindung
	1 600 °C	1 700 °C	1 800 °C			1 600 °C	1 700 °C	1 800 °C	
Si	358 000	342 300	325 600	SiN	La	64 600	66 100	67 100	LaN
$1^1/_2$ Mg	340 000	332 500	324 600	$^1/_2$ Mg_3N_2	Al	51 500	53 700	55 400	AlN
Ba	210 200	212 300	213 800	BaN	Y	50 500	51 800	52 600	YN
$1^1/_2$ Ca	145 200	158 400	171 000	$^1/_2$ Ca_3N_2	Zr	-29 200	-29 600	-30 600	ZrN
B	74 000	73 100	71 700	BN	Th	-53 800	-54 700	-55 700	ThN

Scholz et al. [88] zeigten, dass beim ESU von Titan bei Verwendung einer technischen CaF_2-Schlacke ein Anstieg des Stickstoffgehalts im Mittel von 120 auf 150 ppm zu beobachten war. Das zeigt, dass CaF_2 keine signifikante Löslichkeit für Stickstoff hat, die zum Absenken des Stickstoffgehalts im Metall führen könnte. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Untersuchungen von Ryabtsev et al. [82], [83], der nachwies, dass das Auflösen von NRI's mit reiner CaF_2-Schlacke aufgrund der extrem niedrigen Lösegeschwindigkeit (Diffusionsmechanismus) praktisch unmöglich ist. Im Gegensatz dazu ist das Auflösen mit kalziumhaltigen aktiven Schlacken aufgrund der niedrigen Stickstoffaktivität in Schlacke und Gasphase möglich, wenn relativ hohe Schmelzraten (Überhitzung der Schlacke) eingestellt werden. Ryabtsev beobachtete außerdem, dass Stickstoff in die Gasphase transportiert werden kann, da der Partialdruck dort durch verdampftes Kalzium auf unter 10^{-10} Pa reduziert wird.

Eigene Untersuchungen zeigten ebenfalls, dass nur bei sehr langsamer Abkühlung dünne Titannitrideinschlüsse durch Diffusionsvorgänge aufgelöst werden. Bei der Herstellung des γ-Titanaluminid-Vormaterials bildete Reststickstoff in der Kokille bei unzureichender Argonspülung Titannitrideinschlüsse, die häufig zum Bruch der Elektrode führten (siehe Abbildung 60). Dieser Effekt wurde nur bei hoher Abkühlrate in einer wassergekühlten Kupferkokille beobachtet, bei niedrigen Abkühlraten in einer keramischen Kokille löste sich der Stickstoff aus den Nitriden homogen in der Matrix und es traten keine Bruchstellen mehr auf.

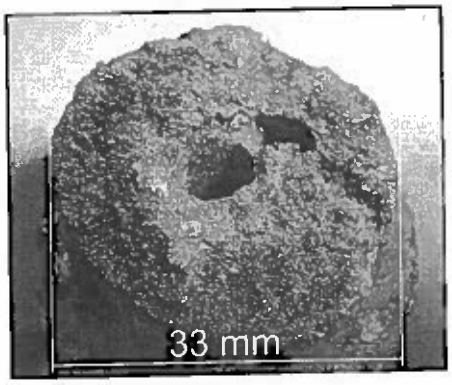


Abbildung 60: Bruchbild einer γ-Titanaluminid-Elektrode mit Nitrideinschlüssen aufgrund schneller Abkühlung

2.3.1.4 Wasserstoffentfernung

Alvarez et al. [5] wiesen eine signifikante Abnahme der Duktilität von Reintitan bei Wasserstoffgehalten oberhalb 750 ppm (3,5 At.-%) nach. Chen et al. [15] zeigten, dass in Reintitan im Gleichgewicht bei 400 °C bereits 77 ppm Wasserstoff zum Auftreten von γ-Titanhydrid und 350 ppm zum Auftreten von δ-Titanhydrid führt. Beide Hydride verringern aufgrund ihrer ähnlichen Gitterstruktur und geringen Abmessungen (< 400 nm) die plastische Deformierbarkeit nicht signifikant. Erst bei 720 ppm Wasserstoff traten beim Schmieden Risse parallel zur Richtung der Krafteinwirkung auf.

Wie Reintitan zeigen auch Titanaluminide eine hohe Wasserstofflöslichkeit bei Temperaturen unterhalb 400 - 500 °C. Während des mechanischen Legierens verschiedener Ti-Al-Legierungen unter 0,1 MPa H_2-Atmosphäre traten bei Takasaki et al. [104] Wasserstoffgehalte oberhalb 4 670 ppm auf, die nicht als TiH_2 ausgeschieden vorlagen.

Beim Erhitzen auf über 530 °C nach dem Legieren konnten Ti_3Al, Ti_2Al und TiAl praktisch vollständig von Wasserstoff befreit werden. Falls beim Elektroschlackeumschmelzen im kritischen Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C ein kritischer Wasserstoffpartialdruck von 50 Pa unterschritten wird, können die nach Norm geforderten Wasserstoffgehalte < 100 ppm (ASTM, billets, grade 1) bzw. < 130 ppm (DIN Standard, Halbzeug, grade 1) ohne Schwierigkeiten erreicht werden. In Laborversuchen [88] wurden in Reintitan stets 25 ± 10 ppm erreicht, unabhängig vom Wasserstoffgehalt der Ausgangselektrode (25 - 100 ppm).

2.3.1.5 Kalzium-Fluor-Gleichgewicht in Metall und Schlacke

Scholz et al. [88] zeigten experimentell, dass eine Fluoraufnahme von etwa 60 ppm beim Elektroschlackeumschmelzen von Reintitan unvermeidbar ist, wenn eine technisch reine CaF_2-Schlacke verwendet wird. Froes [33] führt dieses Problem auf eine lokale Polarisation der Schlacke infolge der hohen Stromdichte und dadurch auftretenden Gleichstromanteilen zurück und warnt vor dem Versagen von Bauteilen infolge der Bildung von Fluorideinschlüssen auf den Korngrenzen, die sich nur durch Elektrolumineszenz nachweisen lassen sollen.

Die gemessenen Fluorgehalte von 60 ppm lassen sich allerdings auch thermochemisch erklären. Obwohl CaF_2 äußerst stabil ist, findet während des Umschmelzens eine partielle Zersetzung statt. Freigesetztes Fluor reagiert mit Titan unter Fluoridbildung (Gleichung 25 und 26). Unter der Annahme, dass sich das Fluorid ideal ohne energetische Effekte im Titan löst (Gleichung 27), kann die Fluoraufnahme durch Titan nach Gleichung 28 berechnet werden. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 61 dargestellt. Da das Titan beim Umschmelzen nur geringfügig überhitzt wird, stellt sich das Gleichgewicht im Bereich der Liquidustemperatur ein und liegt bei etwa 100 ppm. Unter Berücksichtigung kinetischer Hemmung und geringer Oxidgehalte in der Schlacke, die die Fluorbildung reduzieren, sind die gemessenen Fluorgehalte thermochemisch sehr plausibel.

$$(CaF_2) = \{CaF\} + \{F\} \quad | \; \Delta G^\circ_{R,1\,873-2\,173\,K} = 932\,920 - 241{,}2 \cdot T \; [^J/_{mol}] \qquad (25)$$

$$(Ti) + \{F\} = \{TiF\} \quad | \; \Delta G^\circ_{R,1\,873-2\,173\,K} = -183\,380 - 16{,}75 \cdot T \; [^J/_{mol}] \qquad (26)$$

$$\{TiF\} = [TiF]_{Ti} \quad | \; \Delta G^\circ_{R,1\,873-2\,173\,K} = 0 \qquad (27)$$

$$w_F \approx \frac{M_F}{M_{Ti}} \cdot \frac{p_F}{p^\circ} = \frac{M_F}{M_{Ti}} \cdot \sqrt{k \cdot a_{CaF2} \cdot a_{Ti}} = \frac{M_F}{M_{Ti}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^0_{ges}}{2RT}} \qquad (28)$$

(w_F: Fluorgehalt in Titan [10^{-6} ppm]; ΔG^0_{ges}: freie Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion [$^J/_{mol}$]; k: Gleichgewichtskonstante [1]; R: ideale Gaskonstante [8,314 J/kgK]; T: Temperatur [K]; a_i: Aktivität der Komponente i [1]; p_F: Fluorpartialdruck [Pa]; p°: Referenzdruck [101 325 Pa]; M_i: molare Masse der Komponente i [kg/mol])

Das Fluorpotential wird bei Verwendung einer aktiven Ca-haltigen Schlacke erheblich gesenkt, da das gasförmige Fluor in diesem Fall durch freies Kalzium gebunden wird. Bereits 0,5 Mass.-% Kalzium in der Schlacke reduzieren nach Gleichung 29 die Fluorgehalte im Titan auf einstellige ppm.

Bei γ-Titanaluminid wird die Fluoraufnahme generell als unkritisch eingestuft, da das Fluorpotential infolge der niedrigeren Prozesstemperatur um mindestens einen Faktor 3 niedriger ist und zudem die Titanaktivität infolge der intermetallischen Bindung nur bei etwa 0,25 liegt. Auch eine erzwungene Fluorbildung z. B. durch elektrolytische Effekte kann dieses Gleichgewicht nicht stören, sofern genug Kalzium zur Verfügung steht.

$$\{Ca\} + \{F\} = \{CaF\} \qquad | \; \Delta G^{\circ}_{R,1\,873 - 2\,173\,K} = -183\,380 - 16{,}75 \cdot T \; [^{J}/_{mol}] \qquad (29)$$

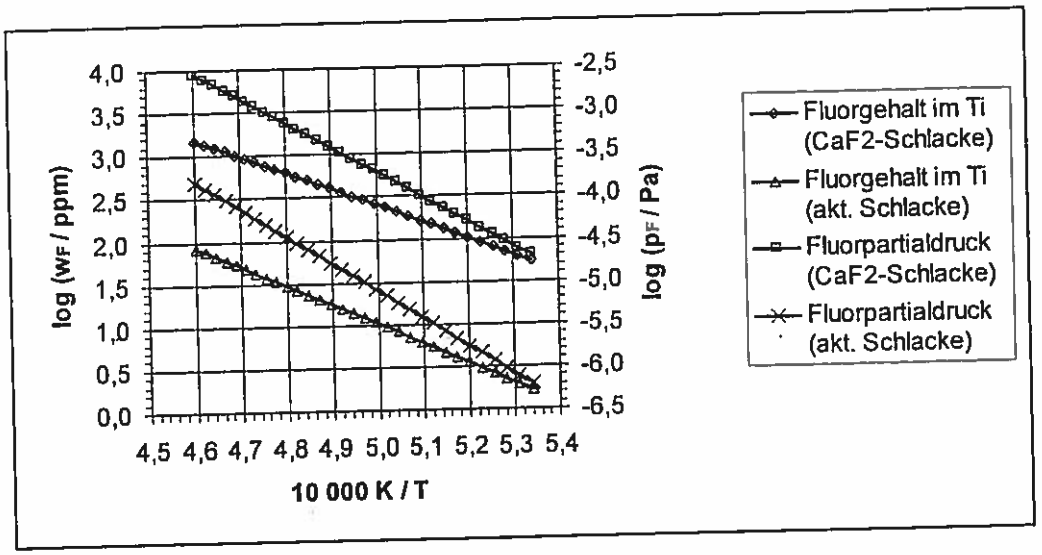


Abbildung 61: Fluorgehalt w_F in Titan und Fluorpartialdruck p_F bei Verwendung einer reinen und einer aktiven (0,5 Mass.-% Ca) CaF_2-Schlacke

2.3.2 Berechnung der Umschmelzparameter

2.3.2.1 Prozessmodell

Beim Druckelektroschlackeumschmelzen können während des Prozessablaufs nur indirekte Daten wie Strom, Spannung, Kühlwassertemperaturen und Elektrodenvorschub erfasst werden. Die entscheidenden Messgrößen Block- und Schlackenbadhöhe sowie Metallsumpf- und Eintauchtiefe der Elektrode können nicht gemessen werden. Die Berechnung des maximal zulässigen Vorschubs, bei dem die Elektrode vollständig abgeschmolzen ist, muss daher auf Basis eines kinematischen Modells erfolgen. Im einfachsten Fall würden eine über den Prozess konstante Schlackenbadhöhe und eine zylinderförmige Kokille angenommen, sowie Effekte durch Schrumpfung des Blocks, Schlackenhautbildung, Masse der Startspäne und ggf. Lunker vernachlässigt. In diesem Fall müsste für die ersten Versuche eine entsprechende Sicherheit einkalkuliert werden und eine Optimierung auf Basis dieser Versuche erfolgen. Gerade bei häufig wechselnden Elektrodenabmessungen und Schlackensystemen ist diese Methode zu zeit- und kostenintensiv. Im Rahmen von Vorversuchen an Legierungen mit Sauerstoffgehalten unter 1 000 ppm wurde ein kinematisches Berechnungsmodell entwickelt (Gleichungen 30), das für Prozesse geeignet ist, bei denen keine signifikante Veränderung der Schlackenmasse oder -zusammensetzung auftritt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 16 erklärt.

$$
\begin{aligned}
h_B &= \frac{H d_u - \sqrt[3]{H^3 d_u^3 - 3H^2 d_E^2 l_E (D_u^* - D_o)}}{D_u^* - D_o} & h_{S,E} &= \frac{4 m_{S,E}}{\pi \rho_S (d_o + 2(s_{LS} + s_{SH}))^2} \\
d_u &= D_u^* - 2(s_{LS} + s_{SH}) & d_o &= d_u - (D_u^* - D_o) \cdot \frac{h_B}{H} \\
m_{S,A} &= \frac{\pi}{4} \rho_S h_{S,A} D_u^{*2} & m_{S,E} &= m_{S,A} - \rho_S h_B \frac{D_u^* + D_o}{2} s_{SH} \\
y_Z &= H - \Delta h_E^0 - h_{SB} \quad y_{U,A} = H - \Delta h_E^0 - h_{S,A} & y_{U,E} &= H - \Delta h_E^0 + l_E - h_B - h_{S,E}
\end{aligned}
\tag{30}
$$

Tabelle 16: Parameter für das kinematische Modell zum Umschmelzen von Elektroden ohne signifikante Änderung der Schlacke

Parameter / Bedeutung		Parameter / Bedeutung		Parameter / Bedeutung	
D^*_u	modifizierter unterer Kokillendurchmesser	$h_{S,A}$	Höhe des Schlackenbades am Anfang	Δh°_E	Eintauchtiefe der Elektrode in die Kokille bei Position y = 0 mm
D_o	Kokillendurchmesser oben	$h_{S,E}$	Höhe des Schlackenbades am Ende	s_{LS}	Dicke des Luftspalts zwischen Block und Kokille
H	Innenhöhe der Kokille bei eingelegtem Startblech	$m_{S,A}$	Masse des Schlackenbades am Anfang	s_{SH}	Dicke der Schlackenhaut
d_u	Blockdurchmesser unten	$m_{S,E}$	Masse des Schlackenbades am Ende	d_E	Elektrodendurchmesser
d_o	Blockdurchmesser oben	ρ_S	Dichte der Schlacke	l_E	Elektrodenlänge
h_B	Höhe des Blocks	h_{SB}	Höhe der Spänebüchse	m_E	Elektrodenmasse
y_Z	Zündposition Elektrode	$y_{U,A}$	Beginn Umschmelzen	$y_{U,E}$	Endposition Elektrode

*) D^*_u wird etwas kleiner gewählt, da der Block im Startbereich um ca. 5 mm kleiner ist als die Kokille.

Die Desoxidation des γ-Titanaluminidvormaterials kann mit einem so einfachen Modell nicht beschrieben werden, da während des Prozesses abhängig von der Schlackenzusammensetzung und -masse Zuschläge zugegeben werden müssen, sodass der Prozess numerisch angenähert werden muss. Insbesondere ist zu berücksichtigen, dass über die Zunahme der Schlackenbadhöhe eine direkte Wechselwirkung zwischen dem thermochemischen und kinematischen Modell besteht. Abbildung 62 zeigt exemplarisch den Prozessverlauf beim Desoxidieren von γ-Titanaluminid unter Berücksichtigung beider Modelle. Zunächst wird die Elektrode relativ zügig in die Spänedose gefahren, um eine Initialmenge an Schmelze zu erzeugen. Unter leichtem Pendeln erfolgt dann das Aufschmelzen der Restmenge an Schlacke, anschließend erfolgt der Übergang in den Umschmelzvorgang. Es ist deutlich sichtbar, wie durch die Desoxidationsreaktion und die kontinuierliche Verdünnung der Schlacke mit CaF_2 eine deutliche Zunahme der Schlackenbadhöhe bis etwa 19 cm beim Hot Topping auftritt, die zu einem insgesamt etwa 10 cm kleineren Kurs führt als bei einem konventionellen Umschmelzvorgang.

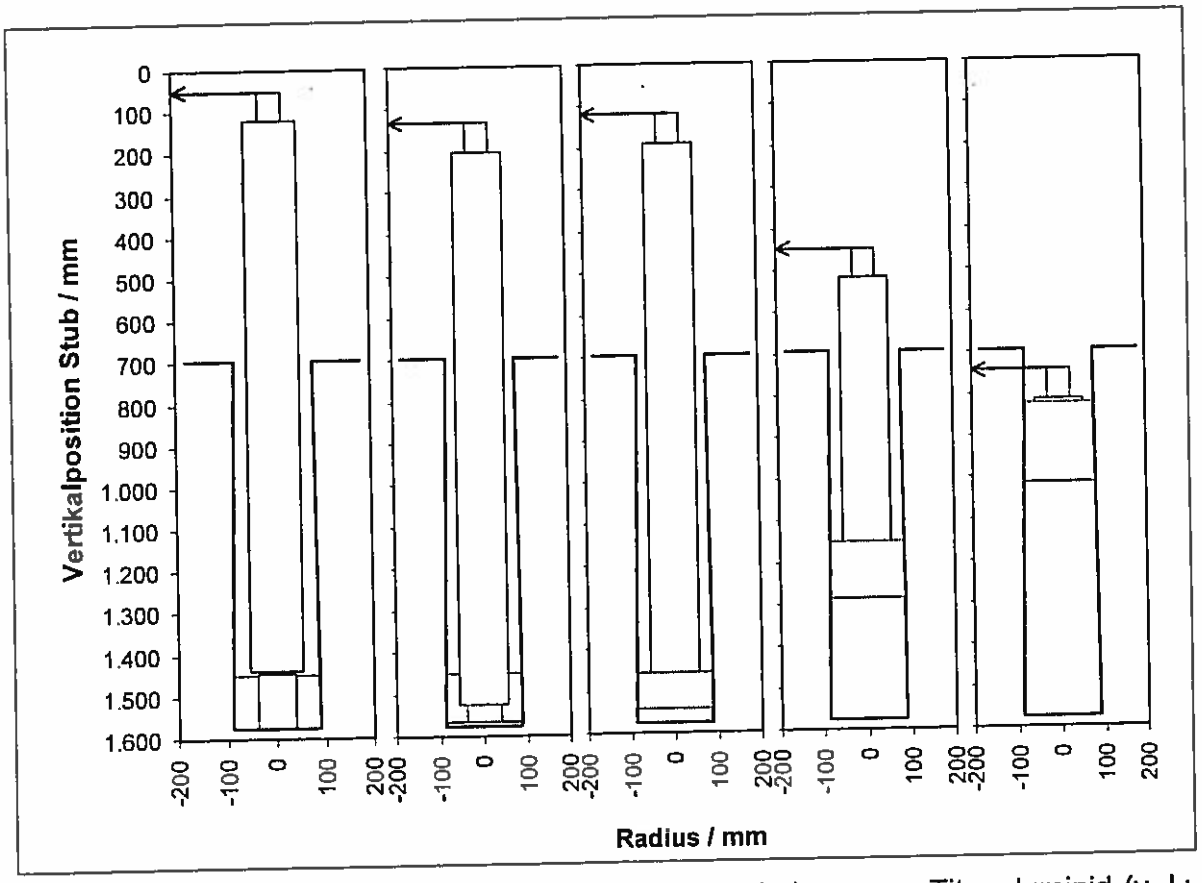


Abbildung 62: Prozessschritte während der Desoxidation von γ-Titanaluminid (v. l.: vor Zündung, Zündung, Startphase, Umschmelzphase, Hot Topping)

Die für die Desoxidation des Zündgranulats notwendige Menge an Kalzium wird vor Prozessbeginn zugegeben, da die Dauer der eigentlichen Zündung stark variieren kann. Bis zum vollständigen Aufschmelzen der Startschlacke wird nur Kalzium chargiert, erst während der Umschmelzphase wird die Schlacke zusätzlich kontinuierlich mit CaF_2 verdünnt. Das Prozessmodell zerlegt Zünd-, Start- und Umschmelzphase in ca. 100 Einzelschritte gleicher umgeschmolzener Metallmasse, da dieses der eigentlich konstant zu haltende Parameter ist.

Für jeden Schritt wird berechnet, welche Metallmasse umgeschmolzen werden muss, welcher CaO-Gehalt am Ende des Schritts in der Schlacke vorliegt und welche Menge an Kalzium zugegeben werden muss, um das Sauerstoffgleichgewicht (r-Faktor, siehe Kapitel 2.3.1.2) konstant zu halten, die Desoxidation durchzuführen und Abdampfverluste basierend auf dem aktuellen Kalziumgehalt auszugleichen. Die über die Schlackenhaut ausgetragene Schlackenmenge wird berücksichtigt. Aus der umgeschmolzenen Metallmenge und der neuen Schlackenmenge werden die für den nächsten Schritt gültigen Block- und Schlackenbadhöhen berechnet. Eine detaillierte Darstellung des Modells erfolgt im Anhang. Abbildung 63 zeigt den Verlauf der Kalziumoxid- und Kalziumkonzentration in der Schlacke während des Umschmelzens und die notwendige Zugabe von Kalzium und CaF_2. Die CaF_2-Verdünnung muss so eingestellt werden, dass der CaO-Gehalt unter 30 Mass.-% bleibt, da andernfalls die Liquidustemperatur zu hoch wird.

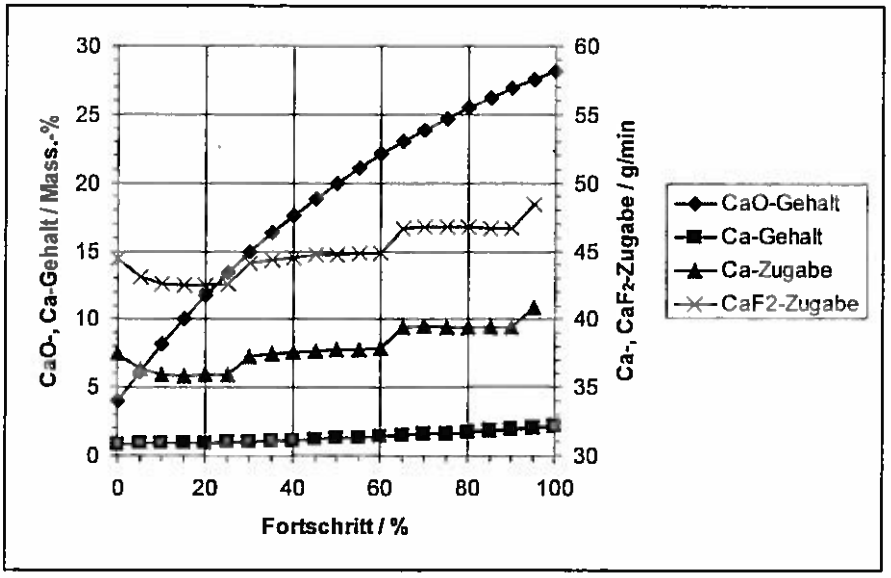


Abbildung 63: CaO und Ca-Gehalt in der Schlacke in Abhängigkeit vom Prozessfortschritt und notwendige Zugabemenge an Ca und CaF_2

Die Stufen bei der Ca-/ und CaF_2-Zugabe resultieren aus der Modellierung der Schlacke (siehe Kapitel 2.3.1.2 und [24]). Da nicht beliebig viele Daten zur Verfügung standen, wurden keine höheren Potenzen in den Polynomen verwendet. Dies führt zu Unstetigkeiten in der zweiten Ableitung. Bei einer Unstetigkeit in der Steigung der Funktion $w_{Ca} = f(w_{CaO})$ steigt der kontinuierliche Bedarf an Kalzium sprunghaft. Für den Umschmelzprozess wird dieser Sachverhalt als unkritisch eingestuft, da die Chargierung ohnehin diskret eingestellt werden muss und der dargestellte Verlauf einem prozesstechnisch beherrschbaren näher kommt als bei einer linearen Steigung. Die aktuelle Anlagensteuerung erlaubt nicht, die beiden Schnecken mit unterschiedlicher Förderrate zu betreiben, sodass die CaF_2-Zugabe immer proportional zur Ca-Zugabe verläuft.

2.3.2.2 Schutzgas

Als Schutzgas für den Umschmelzprozess können grundsätzlich atomare und molekulare Gase gewählt werden. Molekulare Gase bieten grundsätzlich den Vorteil, dass die Ausbildung von Lichtbögen durch die notwendige thermische Dissoziation erschwert wird und sich dadurch lokal begrenzte Tunnel mit relativ hoher Bogenfeldstärke bilden.

Heinen [46] gibt Werte von 6 $^{V}/_{cm}$ für einen Gleichstromlichtbogen (4 - 20 kA) unter Luftatmosphäre an. Im Vergleich dazu maß Iwao [51] unter Argon bereits bei sehr niedrigen Strömen (150 A) eine Bogenfeldstärke von nur 3,2 $^{V}/_{cm}$. Ein sehr sicheres Schutzgas im Hinblick auf die unerwünschte Ausbildung von Lichtbögen ist Helium. Tashiro [106] vergleicht hierbei die Schutzgase Argon, Helium und CO_2 (Abbildung 64). Da Helium trotz der ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeit eine sehr schlechte elektrische Leitfähigkeit hat, kann sich ein Lichtbogen erst bei sehr hoher Temperatur bilden. Diese Eigenschaft führt zu ähnlich gebündelten Lichtbögen wie bei molekularen Gasen. Um einen Lichtbogen von 5 mm Länge zu erzeugen, benötigte Tashiro in Helium und CO_2 eine Spannung von 19,9 bzw. 17,3 V, während in Argon lediglich 10,8 V abfielen. Im Wechselstrombetrieb ist im Mittel mit etwa 30 % höheren Bogenfeldstärken zu rechnen.

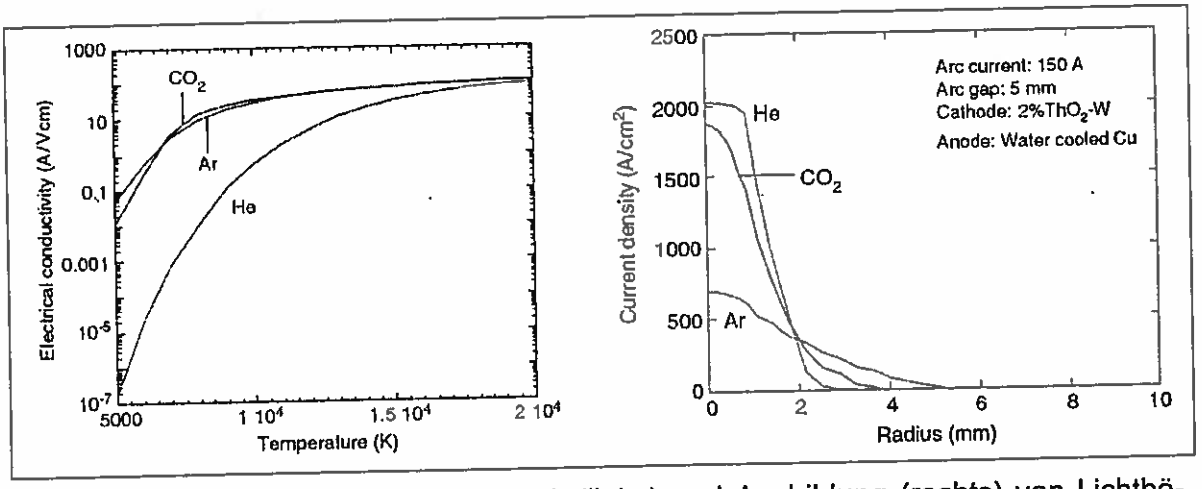


Abbildung 64: elektrische Leitfähigkeit (links) und Ausbildung (rechts) von Lichtbögen in unterschiedlichen Gasen bei Standarddruck [106]

Die Wahl eines geeigneten Schutzgases muss neben der Betriebssicherheit auch die Anforderungen des Prozesses berücksichtigen. Aus thermochemischer Sicht scheiden alle typischen molekularen Schutzgase (N_2, H_2, CO_2, SF_6) aus, da sie mit Titan oder der Schlacke reagieren würden, bzw. zu inakzeptablen Verunreinigungen führen. Bei Wasserstoff muss zudem auf das Gefahrenpotential beim Ansprechen der Berstscheibe hingewiesen werden. In diesem Fall würden bis zu 7,5 m³ Wasserstoff (IME-Anlage) unter hohem Druck und ggf. hoher Temperatur abgeblasen und die beim VAR gefürchtete Sekundärexplosion geradezu erzwingen. Helium hat gegenüber Argon den Nachteil, dass bei ansonsten gleichen Bedingungen die Diffusionskonstante um den Faktor 3,9 größer ist, sodass trotz der um den Faktor 8,5 höheren kinematischen Viskosität etwa 30 % stärkere Verluste durch Kalziumverdampfung auftreten. Zudem führt die bessere Wärmeleitfähigkeit (Faktor 10) zu höheren Wärmeverlusten, die durch stärkere Überhitzung der Schlacke kompensiert werden müssten. Insgesamt wird daher Argon als Schutzgas empfohlen, obwohl die sicherheitsrelevanten Eigenschaften beim ungewollten Ausbilden von Lichtbögen im Vergleich die ungünstigsten sind.

2.3.2.3 Elektrische Parameter und Vorschub

In Vorversuchen an der IME-Anlage wurden beim Umschmelzen von Stahlelektroden (ø 100 mm) mit Ca-haltiger CaF_2-Schlacke akzeptable Ergebnisse erzielt, wenn mit ca. 29 V und 3,8 kA (110 ± 2 kW) umgeschmolzen wurde. Kalziumgehalte zwischen 1 und 4 Mass.-% wirkten sich nicht signifikant auf den Prozess aus.

Die Abschmelzrate lag in diesem Fall bei 15,2 $^{mm}/_{min}$ bzw. 0,94 $^{kg}/_{min}$ (Kurs: 9,35 $^{mm}/_{min}$). Eine einfache thermochemische Rechnung zeigt, dass zum Aufschmelzen und Überhitzen des Metalls nur 20,2 kW gebraucht werden ($\Delta\vartheta_{Fe\text{-}Leg.}$ = 1 525 °C, ΔH = 1,30 $^{MJ}/_{kg}$), die restliche Leistung wird für die Erhaltung des Schlackenbads benötigt (Ausgleich der Wärmeverluste). Versuche mit schlechter leitenden Schlacken zeigten, dass höhere Umschmelzraten zu gleichmäßigerer Blockoberfläche führen, und bestätigten somit eine empirische Formel, nach der hier 2,25 $^{kg}/_{min}$ abgeschmolzen werden müssten. Der Gesamtleistungsbedarf zum Erreichen dieser Abschmelzrate liegt je nach Zunahme der Schlackenbadverluste bei 140 - 150 kW. Bei Annahme eines unveränderten Schlackenwiderstands entspricht das einer Spannung von 33 V bei 4,4 kA.

Für die Übertragung auf γ-Titanaluminid wird wegen der höheren Seigerungsempfindlichkeit die Annahme getroffen, dass 70 % des Elektrodenvorschubs von Stahl eingestellt werden müssen. Um bei einer typischen γ-TNB-Legierung (siehe Tabelle 1) 23,4 $^{mm}/_{min}$ (Kurs: 10,6 - 12,6 $^{mm}/_{min}$) abschmelzen zu können, werden 26,2 kW reine Schmelzleistung benötigt ($\Delta\vartheta_{TiAl}$ = 1 625 °C, ΔH = 1,83 $^{MJ}/_{kg}$). Da wegen der höheren Prozesstemperatur und der kontinuierlichen Chargierung mehr Leistung aufgebracht werden muss, um die Badtemperatur zu halten, dürften auch hier 140 - 150 kW eine plausible Schmelzleistung sein. Inwieweit aufgrund der Zunahme der Schlackendicke eine Anpassung der Schmelzleistung während des Prozesses vorgenommen werden muss, ist experimentell zu ermitteln.

2.3.3 Anlagentechnik

Die experimentellen Untersuchungen wurden an der 100 kg-Labor-(D)ESU-Anlage (Hersteller: Leybold Heraeus) des ehemaligen Krupp-Forschungsinstituts (Essen) durchgeführt, die nach kurzem Einsatz bei der Fa. Bodycote Wärmebehandlung GmbH (Ebersbach, Standort Essen) durch die VSG Energie- und Schmiedetechnik GmbH (Hattingen, heute: Energietechnik Essen GmbH) übernommen und dem IME überlassen wurde. Nach umfangreichen Instandsetzungsmaßnahmen erfolgte 2002 am IME die Wiederinbetriebnahme.

2.3.3.1 Aufbau der kombinierten DESU/ ESU-Anlage

Die Labor-(D)ESU-Anlage verfügt über eine ESU-Einrichtung mit wählbaren Kokillenformaten von 90 bis 193 mm Durchmesser (Mitte) und eine DESU-Einrichtung mit 170 mm Durchmesser (Mitte). Die DESU-Einrichtung ist für einen Betriebsdruck bis 5 MPa ausgelegt und kann seit einer Modifikation der Druckstufe auch im Grobvakuum betrieben werden. Als Prozessgas können gegenwärtig Stickstoff und Argon eingesetzt werden. Die Nennelektrodenabmessung beträgt ø110 x 1 340 mm. Die ESU-Anlage verfügt über eine offene Dosierschnecke, bei der DESU-Anlage erfolgt die Chargierung über zwei Vorratsbehälter, die halbkontinuierlich mit gemeinsam einstellbarer Taktgeschwindigkeit arbeiten und unabhängig voneinander eingeschaltet werden können. Die Vorratsbehälter sind atmosphärisch nicht vom Reaktionsraum getrennt, sodass keine Schleuse benötigt wird. Nachfüllen der Vorratsbehälter während des Betriebs ist daher nicht möglich.

Der Betrieb erfolgt über eine gemeinsame Stromversorgung und Prozesssteuerung. Die Stromversorgung erfolgt einphasig (50 Hz) über einen Thyristor-Wechselstromsteller und einen Sekundär-Transformator. Die Betriebsspannung betrug ursprünglich 500 V und wurde auf 0 - 65 V (Leerlauf) und maximal 5,4 kA (Kurzschluss) umgespannt.

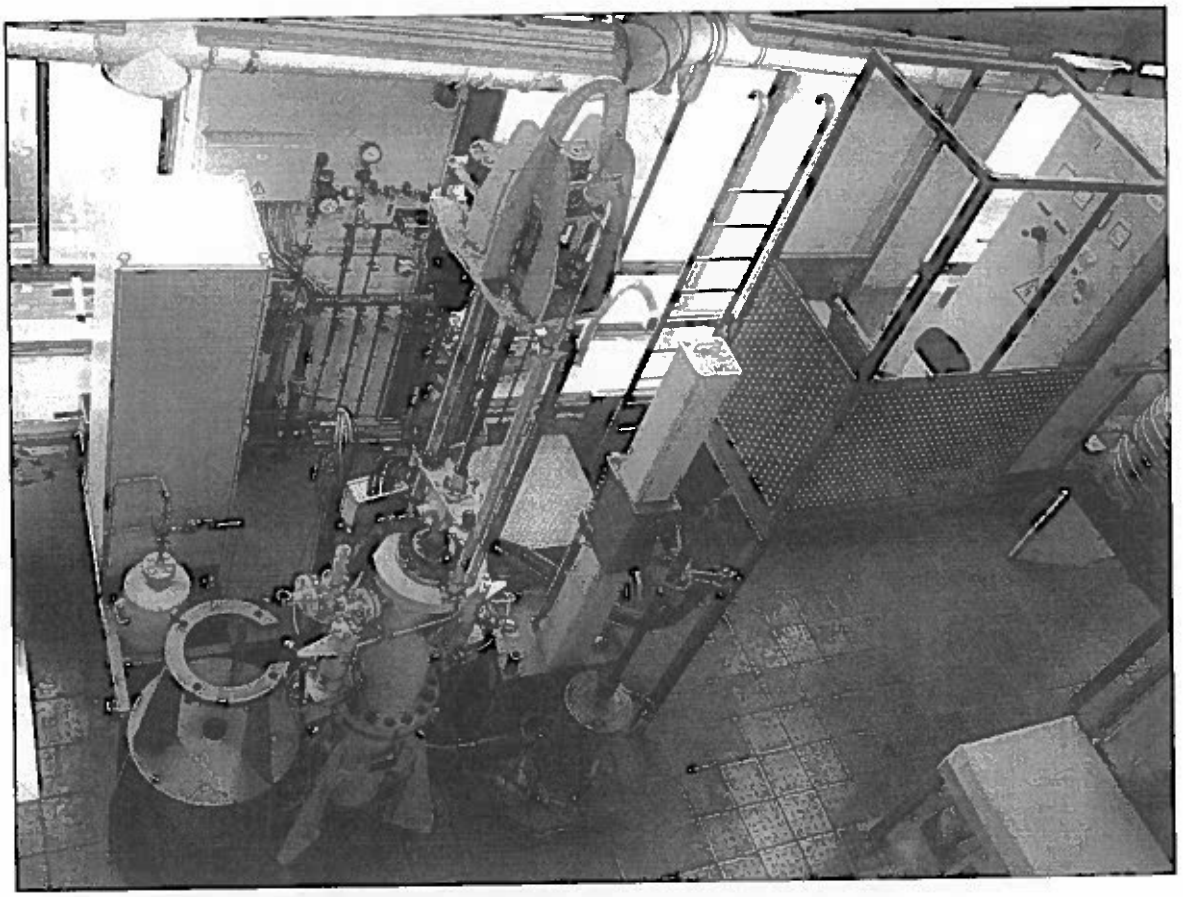


Abbildung 66: kombinierte ESU/ DESU-Anlage am IME nach der Umrüstung für das Umschmelzen von Titan und Titanlegierungen, Herbst 2006

2.3.3.2 Prozessregelalgorithmus

Eines der Hauptziele des Elektroschlackeumschmelzens ist die Einstellung eines gleichmäßigen homogenen Gefüges über die gesamte Blockhöhe. Ein gleichmäßiges Gefüge wird nur dann erreicht, wenn die Erstarrungsrate konstant ist und in einem anlagen- und werkstoffabhängigen Fenster liegt. Durch entsprechende Parameterwahl (hohe Leistung beim Start, niedrige Leistung am Ende, siehe Abbildung 67) können der inhomogene Kopf- und Fußbereich somit klein gehalten werden. Insbesondere während der Umschmelzphase entscheidet der Prozessregelalgorithmus, wie die Anlage auf Störeinflüsse oder Abweichungen von den Sollgrößen reagiert.

Da beim Umschmelzen Stromkonstanz grundsätzlich wichtiger für die Erhaltung gleichmäßiger Prozessbedingungen ist als Spannungskonstanz (keine Änderung der Stromdichte, konstanter Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Schlacke, gleichmäßige elektromagnetische Wirkung, etc.), arbeiten halbleitergestellte Anlagen mit Stromkonstantern, die einen vorgegebenen Sollstrom durch Ändern des Öffnungswinkels der Thyristoren einstellen. Der Sekundärtransformator glättet die durch das Schalten hervorgerufenen Störspitzen. Dieser Primärregelkreis ist in praktisch allen Umschmelzanlagen zu finden. Ausgenommen sind einige Versuchsanlagen z. B. an der DonNTU, Donetsk, Ukraine, die mit diskret einstellbarer Spannung arbeiten.

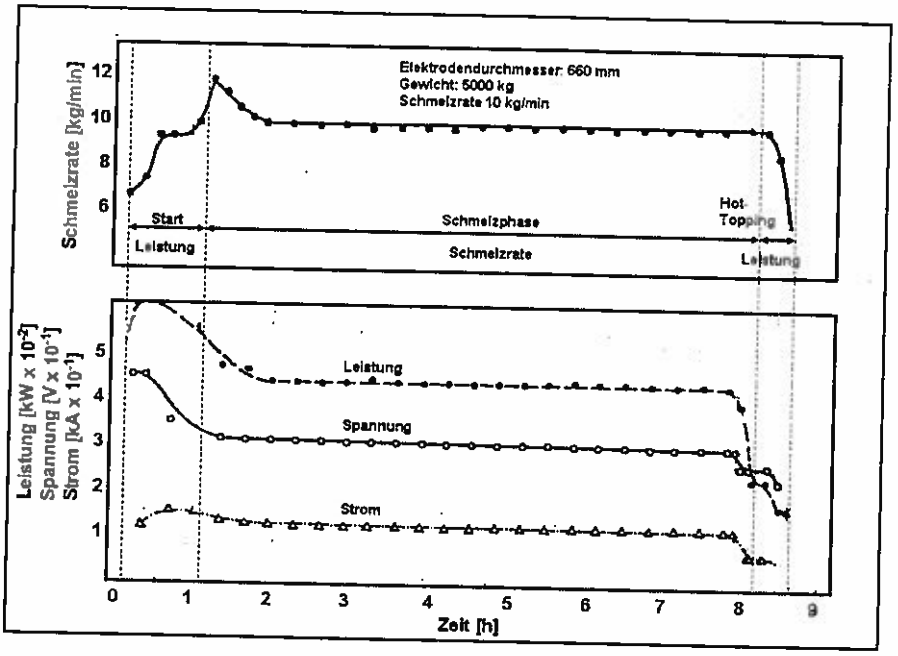


Abbildung 67: Exemplarischer Verlauf der Schmelzrate und der elektrischen Parameter beim ESU [17]

Alle weiteren Regelkreise können sehr unterschiedlich sein und haben jeweils spezifische Vor- und Nachteile. An der IME-Labor-Anlage können mit der bisher verwendeten Steuerung drei Regelmechanismen genutzt werden. Der manuelle Vorschub beinhaltet keine weitere Automatisierung und ist daher hinsichtlich Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit grundsätzlich nicht zu empfehlen. Da die Anlage bei Verwendung Al_2O_3-freier Schlacken allerdings an der elektrischen Belastungsgrenze betrieben werden musste, konnte die Elektrode nur auf diese Weise pulsierend zwischen leichtem Eintauchen (sehr kurz) und wenigen 100 µm (möglichst lang) oberhalb des Schlackenbades gehalten werden. Der Kontaktabriss, der sich durch eine stark zunehmende Beschleunigung des Spannungssignals ankündigt, konnte so durch kurzes Eintauchen mit schnellem Vorschub und anschließend schnelles Anheben auf eine etwas niedrigere Position wirkungsvoll verhindert werden. Das Pulsverhältnis zwischen getauchtem und schwebendem Zustand wurde so eingestellt, dass im Mittel die gewünschte Leistung und damit Umschmelzrate erreicht wurde. Die Frequenz dieser Änderungen ist so hoch, dass das Gesamtsystem noch stationär ist.

Der Automatik I-Betrieb arbeitet mit konstantem Elektrodenvorschub. Anhand des Spannungssignals kann der Operator ablesen, ob die Schmelzrate eingehalten wird (Spannung bleibt gleich), zu niedrig ist (Spannung sinkt), oder zu hoch ist (Spannung steigt, ggf. Kontaktabriss). Dieser Regelmechanismus hat allerdings zahlreiche Nachteile. Bereits im regulären Betrieb wird nicht berücksichtigt, dass mit fortschreitendem Prozess der Elektrodenvorschub sinken muss, da der Block infolge des sinkenden Kokillendurchmessers schneller wächst. Lunker in der Elektrode bleiben ebenfalls unberücksichtigt, da der Operator bei ihrem Auftreten gezwungen wäre, die Leistung zu reduzieren, um Spannungsabriss zu vermeiden, obwohl eigentlich der Vorschub erhöht werden müsste. Zudem ist der Betrieb instabil, da die Leistung bei zu niedriger Schmelzrate sinkt und bei zu hoher Schmelzrate steigt, so dass beide Effekte jeweils verstärkt werden.

Eine Anpassung über den Schmelzstrom führt dann zu einer entgegengesetzten Veränderung der Spannung, sodass es kaum möglich ist, das System in stationärem Zustand zu halten.

Der am häufigsten eingesetzte Prozessregelmechanismus ist der Automatik II-Betrieb. Basierend auf einer Sollspannungsvorgabe wird ein positiver Elektrodenvorschub eingestellt, wenn die Spannung zu hoch ist und ein negativer, wenn die Spannung zu niedrig ist. Bei dieser Betriebsart stabilisiert sich die Anlage selbst, da dem ungewünschten Auftreten zu hoher oder zu niedriger Leistung durch Verfahren der Elektrode automatisch entgegengewirkt wird. Der Operator muss nur die Schmelzrate regelmäßig überprüfen und durch gleichzeitiges Verändern von Sollstrom und Sollspannung über die Leistung anpassen. Das Auftreten von Lunkern in der Elektrode bemerkt der Operator am kurzfristig höheren Kurs, auf ein Eingreifen kann er hier verzichten. Die Leistung kann wegen der zunehmenden Vorwärmung der Elektrode während des Prozesses langsam gesenkt werden, um eine konstante Umschmelzrate zu erreichen. Bei Leistungsanpassungen und einer Änderung des Schlackenwiderstands müssen immer Sollspannung und Sollstrom gleichermaßen geändert werden. Die Regelung erfolgt analog, kann also nicht quasiintelligent auf Störungen wie Kontaktabriss so reagieren, wie oben geschildert. Um ein Überschwingen durch viel zu tiefes Eintauchen nach einem Spannungsabriss und zu langsames Zurückfahren zu vermeiden, muss immer signifikant getaucht gefahren werden (ca. 1 cm), wodurch die maximale Umschmelzrate stark eingeschränkt wird.

Moderne Prozessregelalgorithmen, wie der, der im 3. Quartal 2006 in der IME-Anlage umgesetzt wird, arbeiten generell nicht mit einer Sollstromvorgabe, sondern mit Sollleistung (Primärregelkreis), aus der mittels des automatisch erfassten Schlackenwiderstands über einen Prozessrechner der jeweils einzustellende Sollstrom berechnet und an den Thyristorsteller übertragen wird. Die Positionsbestimmung und Positionsstellung (Sekundärregelkreis) der Elektrode erfolgt über den Widerstandsswing, also den Anteil schneller kurzer Widerstandsänderungen am Gesamtwiderstand infolge des Stromübergangs zwischen Elektrode und Schlackenbad. Je tiefer die Elektrode taucht, desto niedriger ist der Swing. Je nach Wunsch des Operators können eine bestimmte Leistung oder ein bestimmter Vorschub vorgegeben werden, wobei im zweiten Fall die Leistung so geändert wird, dass sich der geforderte Vorschub einstellt. Anstelle des Vorschubs wird in der Regel eine Abschmelzrate ($^{kg}/_{min}$) angegeben. Ein systematischer Unterschied zum Vorschub besteht nur, wenn für die Elektrode eine Gewichtserfassung eingesetzt werden kann, mit der auftretende Lunker erkannt und der Vorschub entsprechend vergrößert werden kann. Für DESU-Anlagen ist die Realisation einer Gewichtserfassung wegen der hohen wirkenden Kräfte bei Druckbeaufschlagung und damit verbundenen Toleranzen nicht trivial lösbar.

2.3.3.3 Sicherheitsaspekte beim Umschmelzen von Titan-Legierungen

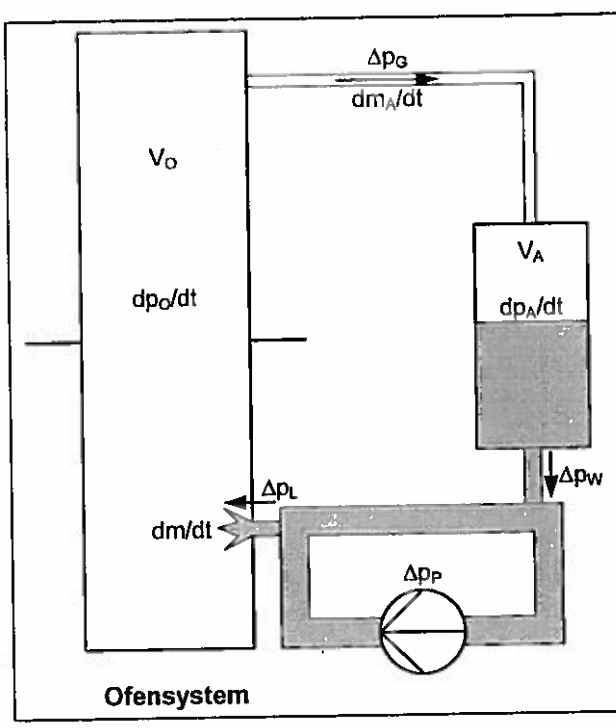
Das grundlegende Sicherheitsproblem aller Umschmelzprozesse, die wassergekühlte Kupfertiegel verwenden (z. B. VAR, ESU, EB), liegt in der Möglichkeit des Versagens einer Dichtung, des Auftretens eines Risses oder Brennen eines Lochs durch einen Lichtbogen oder den Elektronenstrahl. Dies führt zum unmittelbaren Kontakt von Wasser mit dem schmelzflüssigen Metall. Die Reaktionen, die in diesem Fall ablaufen, wurden mittlerweile intensiv untersucht, da Wassereinbrüche gerade beim Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen, der sich in den vergangenen 50 Jahren als das Hauptumschmelzaggregat für reaktive Metalle (v. a. Titan, Zirkon und Hafnium) etablierte, zu erheblichen Explosionen und zahlreichen Personen- und Sachschäden führten.

Nach Poulsen [78] und Evans [27] führt ein Wassereinbruch zunächst zur Bildung von Wasserstoff durch die stark exotherme Reaktion zwischen dem Metall (v. a. Titan) und Wasser und zu einem zusätzlichen Druckanstieg durch verdampftes Wasser. Der erhebliche Druckanstieg führt zum Versagen der Verschlussklammern des Ofens, sodass ein glühend heißes Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch austritt und mit der Umgebungsluft reagiert (Primärexplosion). Durch die auf die Explosion folgende Implosion aufgrund des resultierenden Druckabfalls wird Luft in den Ofen (hier VAR) gesogen und reagiert dort mit der Titanschmelze in einer Sekundärexplosion. Die Gesamtsprengkraft wird von Poulsen mit 100 kg TNT für einen VAR im Industriemaßstab angegeben. Dass gerade Titan besonders kritisch ist, erklärt Evans mit den vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkten verschiedener Titansuboxide, die im Unterschied zu Zirkon und Hafnium keine hochschmelzende Oxidschutzschicht aufbauen, über die die Reaktion gebremst werden könnte.

Der Frage, wie genau ein Wassereinbruch verlaufen muss, um zu einer Explosion zu führen, widmet sich Evans im Hinblick auf mögliche Reaktionen des Anlagenbetreibers auf Explosionsindizien detailliert. So führen ein extrem niedriger und ein extrem hoher Wasserstrom in der Regel nicht zu einer Primärexplosion, da im ersten Fall weniger Gas gebildet wird, als die Vakuumpumpen absaugen können, und im zweiten Fall das System so schnell abgekühlt wird, dass keine hinreichende Reaktionskinetik möglich ist. In diesen Fällen ist somit neben der Stromabschaltung der Weiterbetrieb der Vakuumpumpen auf maximaler Leistung eine günstige Reaktion. Im Falle eines mittleren Wassereinbruchs sind die Vakuumpumpen nicht in der Lage, den Gasstrom abzusaugen. Hier besteht die Möglichkeit, durch schnelles Einblasen von Argon das Gemisch zu verdünnen und nach der unvermeidlichen Primärexplosion zumindest das Risiko einer Sekundärexplosion zu verringern. Da nicht abzusehen ist, welcher der drei Fälle eintritt, gibt Evans keine generelle Empfehlung für die richtige Reaktion auf einen Wassereinbruch.

Zur Übertragung dieser Untersuchungen auf das Elektroschlackeumschmelzen unter Schutzgas erfolgt im ersten Schritt eine Erörterung auf Basis industrieller Erfahrungen beim Umschmelzen nicht-reaktiver Metalle. So berichtet Schmitz [87], dass ein Wassereinbruch beim Druckumschmelzen von Stahl weder zu einem sicherheitstechnisch relevanten Druckanstieg noch zu einer kritischen Änderung der Prozessbedingungen führt. Diese Beobachtung wurde auch im Rahmen eigener Experimente gemacht, wobei trotz des Einsatzes einer aktiven Schlacke durch die Kalziumverbrennung keine signifikanten Prozessstörungen auftraten. Berücksichtigt werden muss bei dieser Aussage allerdings, dass die eingesetzte Anlage (siehe Kapitel 2.3.3) auf einen Betriebsdruck von 50 bar ausgelegt ist, so dass der beobachtete Druckanstieg um 2 bar nicht sicherheitsrelevant war.

Die Geschwindigkeit des Druckanstiegs ist dann limitiert, wenn der zulässige Betriebsdruck des Ofens mehrere bar oberhalb des eingestellten Drucks liegt. In diesem Fall kann ein plötzlicher Druckanstieg im Reaktor über das Druckausgleichssystem nicht unmittelbar auf den Kühlwasserkreislauf übertragen werden, so dass der durch die Pumpwirkung vorherrschende Überdruck nicht mehr reicht, um weiteres Wasser in die Ofenkammer zu drücken. Zur Berechnung der maximalen Druckanstiegsgeschwindigkeit nach Abbildung 68 müsste die Frage beantwortet werden, zu welchem zeitlichen Druckanstieg im Ausgleichsbehälter der durch den Wasserüberdruck bewirkte Gasstrom in der Rohrleitung zwischen Ofenkessel und Ausgleichsbehälter führen kann.



$$\Delta p_P = \Delta p_L + \Delta p_G + \Delta p_W$$

$$\frac{dp_O}{dt} = \frac{dp_A}{dt} = \dot{m} \cdot \frac{k}{V_O + V_A}$$

$$\Delta p_L = k_L \cdot \dot{m}$$

$$\Delta p_G = k_G \cdot \dot{m}_A = k_G \cdot \dot{m} \cdot \frac{V_A}{V_O + V_A}$$

$$\frac{dp_O}{dt} = \frac{\Delta p_P - \Delta p_W}{k_L + k_G \cdot \frac{V_A}{V_O + V_A}} \cdot \frac{k}{V_O + V_A}$$

(Δp_P: Kühlwasserdruck; Δp_L: Druckverlust am Leck; Δp_G: Druckverlust im Gasrohr; Δp_W: Druckverlust zum Kühlkreis; O: Ofen; A: Ausgleichsbehälter; V: Volumen; $\dot{m}$: Massenstrom Wasser/ Dampf; k_L: Verlustkoeffizient Leck; k_G: Verlustkoeffizient Gasrohr; k: Proportionalitätsfaktor zwischen Masse und Volumen unter Berücksichtigung der chem. Reaktion)

Abbildung 68: Schema zur Berechnung eines kontinuierlichen Druckanstiegs durch Wassereinbruch beim Druckelektroschlackeumschmelzen

Die obige Darstellung bildet einen Ansatz für ein stationär auftretendes Leck, über das kontinuierlich Wasser in den Ofen gelangt. Eine Begrenzung des Druckanstiegs kann hier über Überdruckventile bzw. Berstscheiben erfolgen, die für alle druckbetriebenen Umschmelzanlagen vorgeschrieben sind, um einen i. d. R. bei Fehlbedienung auftretenden Überdruck abbauen zu können. Kramer [56] berichtet, dass in der Vergangenheit beim Platzen einer fehlerhaften Berstscheibe einer DESU-Anlage der senkrecht nach oben freigesetzte Gasstrom ein mehrere Quadratmeter großes Loch in die Hallendecke riss. Ein entsprechender Gasstrom würde also auch im Falle eines Wassereinbruchs abgeleitet werden können.

Unberücksichtigt geblieben ist die Totzeit, die vergeht, bis eintretendes Wasser reagiert bzw. verdampft ist und ein entsprechendes Gasvolumen aufgebaut hat. Diese zeitliche Abhängigkeit des Faktors k müsste in einem instationären Modell berücksichtigt werden, da sie einen erheblichen, bei VAR-Anlagen sogar den entscheidenden, Einfluss auf die Entwicklung des Explosionsdrucks hat.

Abschließend wird daher empfohlen, in einer DESU-Anlage unter dem Auslegungsdruck zu arbeiten (z. B. 1-2 MPa in der IME-Anlage), da hierdurch sichergestellt ist, dass zunächst ein Teil der Explosionsenergie für die Kompression des im Ofen enthaltenen Gases benötigt wird. Abbildung 69 zeigt, dass bei einem Betriebsdruck von 1,8 MPa in der IME-Anlage über 280 kJ Bewegungsenergie der Druckwelle innerhalb weniger µs durch die Kompression des vorhandenen Gases gepuffert werden können, ohne dass das Überdruckventil oder die Berstscheibe ansprechen. Ein VAR gleicher Abmessungen könnte bei einem Betriebsdruck von 15 kPa gerade einmal 4,35 kJ abfangen.

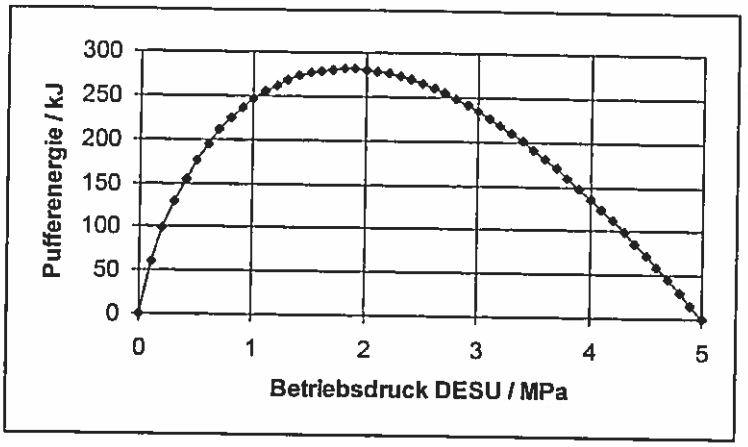


Abbildung 69: pufferbare Energie aus der Explosionsdruckwelle in Abhängigkeit vom Betriebsdruck bei einem zulässigen dynamischen Enddruck von 5 MPa und einem Ofenvolumen von 0,15 m³

2.3.4 Raffination des Vormaterials

2.3.4.1 Umschmelzparameter und chemische Homogenität

Zur Überprüfung der in Kapitel 2.3.2 postulierten Umschmelzparameter wurde ein erster Orientierungsversuch mit der Elektrode durchgeführt, die aus dem Versuch zur Ermittlung der lokalen Reaktionsraten (siehe Kapitel 2.2.2.2) stammte. Durch das Teilaufschmelzen der Backbones war eine deutliche Kontamination mit Eisen aufgetreten, die sich hier jedoch nicht störend auswirkte. Die Zusammensetzung der Ausgangselektrode konnte nicht zerstörungsfrei ermittelt werden, der Speiser wich im Niob- und Aluminiumgehalt so stark von der berechneten Zusammensetzung ab (Tabelle 17), dass hier durch eine peritektische Reaktion ausgeschiedene niobarme Schmelze als Ursache angenommen werden muss.

Tabelle 17: Vergleichsanalysen des Speisers der γ-Titanaluminid-Testelektrode

Analyse / Mass.-%	Ti	Al	Nb	Fe	Si	Zr	Cu	P	O	N	C	Σ
Berechnung	49,4	27,8	21,3						1,45			100,0
IME-RFA	49,0	35,2	6,99	2,61	0,68	0,21	0,07	0,04				94,8
IME-ICP*)	51,9	29,7	7,59	2,60								91,8
GfE	48,6	35,7	7,00	2,13					1,59	0,052	0,10	95,2

*) Al-Analyse wurde vermutlich durch Fluorid vom Aufschluss gestört

Eine detaillierte Beschreibung von Versuchsaufbau und -ablauf ist in [24] dargestellt. Die Umschmelzrate wurde aufgrund der zu niedrigen Anlagenleistung (siehe Kapitel 2.3.3.1) nur mit 50 % der optimalen Umschmelzrate angesetzt. Dieser Wert konnte bei einem mittleren Kurs von 6 $^{mm}/_{min}$ (P ≈ 120 kW) gerade eben erreicht werden. Zudem erfolgte durch eine Verstopfung der Kalziumchargierung nur im untersten Bereich des Blocks (Startphase) eine gezielte Desoxidation des γ-Titanaluminids. Diese verlief nicht vollständig, da die während der Zündung abgeschmolzene Metallmenge zu einer Sauerstoffanreicherung führte, die bei der Kalziumgattierung nicht mitberücksichtigt wurde.

Der Prozessablauf wurde anhand der Massenbilanz der Schlacke (Tabelle 18) rekonstruiert. Die tatsächlich zugegebene Menge an Kalzium und CaF_2 wurde durch Ausgleich der Kalzium- und Fluorbilanz berechnet und ist unter Berücksichtigung des Füllgrades der Chargierbehälter vor und nach dem Versuch realistisch. Während des Umschmelzens wurden 1,8 kg Oxide (davon 92 % Al_2O_3) aus dem Metall in der Schlacke gelöst. Ein kleiner Teil davon wurde zu Prozessbeginn durch das Kalzium reduziert und löste sich wieder im Metall. Die Massenbilanz zeigt zudem, dass der Anfangssauerstoffgehalt in der Elektrode mit 2,6 Mass.-% deutlich höher war, als die Metallanalyse in Tabelle 17 ergeben hatte. Dieser Gehalt kann bereits mit der Oxidhaut auf der Elektrode (0,8 mm) erklärt werden. Insofern sollten künftig blank geschruppte Elektroden verwendet werden.

Tabelle 18: Massenbilanz des γ-Titanaluminid-Umschmelzversuchs

Stoffstrom	Al / kg	Ca / kg	F / kg	Si / kg	Ti / kg	O / kg	Σ / kg
Startschlacke	0,013	2,514	2,345			0,028	4,900
Startkalzium		0,100					0,100
Chargierschlacke	0,006	1,161	1,082			0,013	2,262
Chargierkalzium		0,309					0,309
aufgenommene Oxide	0,894			0,029	0,059	0,857	1,839
Summe Eintrag	**0,913**	**4,084**	**3,427**	**0,029**	**0,059**	**0,898**	**9,410**
reduziertes Al	-0,184						-0,184
Randschlacke	-0,082	-0,866	-0,765	-0,003	-0,007	-0,103	-1,826
Restschlacke	-0,647	-3,218	-2,662	-0,026	-0,052	-0,795	-7,400
Summe Austrag	**-0,913**	**-4,084**	**-3,427**	**-0,029**	**-0,059**	**-0,898**	**-9,410**

Der Verlauf der Blockzusammensetzung über die Höhe ist in Abbildung 70, links dargestellt. Zum Starten war niobfreies γ-Titanaluminidgranulat eingesetzt worden. Dementsprechend zeigten die ersten Blockanalysen deutlich zu niedrige Niob- und zu hohe Aluminium- und Titanwerte. Der hohe Eisengehalt der ersten Blockprobe ist auf das verwendete Eisenstartblech zurückzuführen. Ein Einfluss des Reintitanblechs der Spänebüchse kann nicht festgestellt werden. Die Schwankungsbreite des Titangehalts ab einer Blockhöhe von 100 mm ist mit $\sigma = 0{,}155$ und nicht signifikanter Steigung besser als gefordert. Auch der Aluminium- und der Niobgehalt liegen mit sehr niedriger Standardabweichung (0,123 bzw. 0,124) auf einer Geraden. Allerdings fällt der Aluminiumgehalt inakzeptabel von 22,9 auf 21,6 Mass.-%, während der Niobgehalt von 22,5 auf 23,8 Mass.-% steigt. Dieses Verhalten dürfte eher durch Makroseigerung während des Umschmelzens infolge des ungünstigen (niobfreien) Startmaterials als durch Inhomogenitäten der Elektrode aufgetreten sein, da:

- sich die Steigung für alle Elemente (theoretisch auch Titan) entsprechend der Startphase fortsetzt,
- die Abnahme des Aluminiumgehalts mit der Zunahme des Sauerstoffgehalts und damit mit der schlechter werdenden Desoxidation erklärt werden kann,
- und das Material im DESU-Block, das den höchsten Niobgehalt hat, in der ATR-Kokille in der Nähe des Speisers war und insofern entsprechend der Analysen nach Tabelle 17 eher einen zu niedrigen Niobgehalt haben müsste.

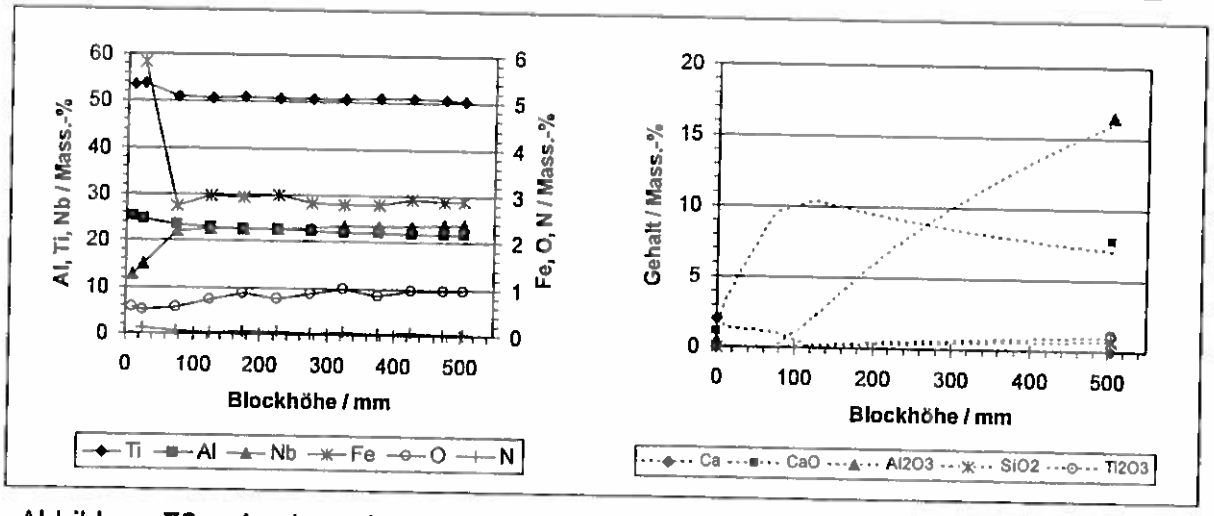


Abbildung 70: Analyse des DESU-γ-TiAl-Blocks am Rand (links), Analyse und modellierte Schlackenzusammensetzung (rechts) über die Blockhöhe

Die Zunahme des Sauerstoffgehalts korreliert mit dem berechneten Verlauf des Al_2O_3-Gehalts in der Schlacke (Abbildung 70, rechts). Ob der dargestellte Kalziumgehalt in der Schlacke zu Beginn des Versuchs tatsächlich noch bestand, erscheint angesichts der hohen Sauerstoffgehalte um 0,5 Mass.-% allerdings fraglich. Der Stickstoffgehalt liegt mit Ausnahme des Fußes über die gesamte Blockhöhe im Bereich von 400 ppm (σ = 60). Dieser Wert liegt bereits nahe an der geforderten Grenze von 300 ppm und kann durch verbesserte Argonspülung der DESU, kleinere Optimierungen am aluminothermischen Abbrand und Aufrechterhaltung der Kalziumförderung sicherlich unterschritten werden.

Zur kontinuierlichen Überwachung des Kalziumgehalts schlagen Troyansky et al. [109] die Messung der Oberwellen des Schmelzstroms vor (ihre Versuchsanlage wird nicht mit Strom- sondern mit Festspannungsstellung betrieben), da der Kalziumgehalt einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung von Störungen des Sinussignals hat. Im Experiment wurde eine Zunahme der Oberwellen von 3 auf 25-30 % bei Zugabe von Kalzium festgestellt. Da die Elektrodenvorschubregelung gängiger ESU-Regelungskonzepte allerdings ebenfalls die Oberwellen auswerten, dürfte die automatisierte Entscheidungsfindung, ob bspw. ein zu niedriger Oberwellenanteil auf eine zu tief getauchte Elektrode oder zu niedrigen Kalziumgehalt zurückzuführen ist, nicht ohne weiteres realisierbar sein.

2.3.4.2 Gefügeuntersuchung

Eine aus dem Fußbereich des DESU-Blocks entnommene Probe zeigte mit 600 HV fast die doppelte Härte wie konventionelle Titanaluminide. Ursächlich ist hier der hohe Sauerstoffgehalt, der bei Zunahme der Härte zu einer deutlichen Reduktion der Duktilität führt. Diese zeigte sich qualitativ bei der Probennahme. Das metallographische Schliffbild zeigt bereits vorherrschend ein voll lamellares Gefüge (Abbildung 71), das durch hohe Abkühlgeschwindigkeit erreicht wird (siehe Kapitel 2.1.2). Zwischen den Körnern befinden sich allerdings große Bereiche mit unerwünschten Phasen, die durch die Verunreinigungen (v. a. Eisen) hervorgerufen wurden.

Eine genauere Untersuchung dieses unbekannten Gefüges erfolgte durch SEM-EDX (Mikrosonde). In Abbildung 72 sind deutlich drei unterschiedliche Phasen zu erkennen, von denen eine (Pos. 1 und 4) doppelt analysiert wurde.

Es zeigt sich, dass neben der eigentlichen α_2/γ-Mischphase (Pos. 2), deren Zusammensetzung bis auf den zu niedrigen Aluminiumgehalt relativ gut mit den erwarteten Werten übereinstimmt, eine eisenreiche Phase (Pos. 3) und eine siliziumreiche Phase (Pos. 1 und 4) auftreten.

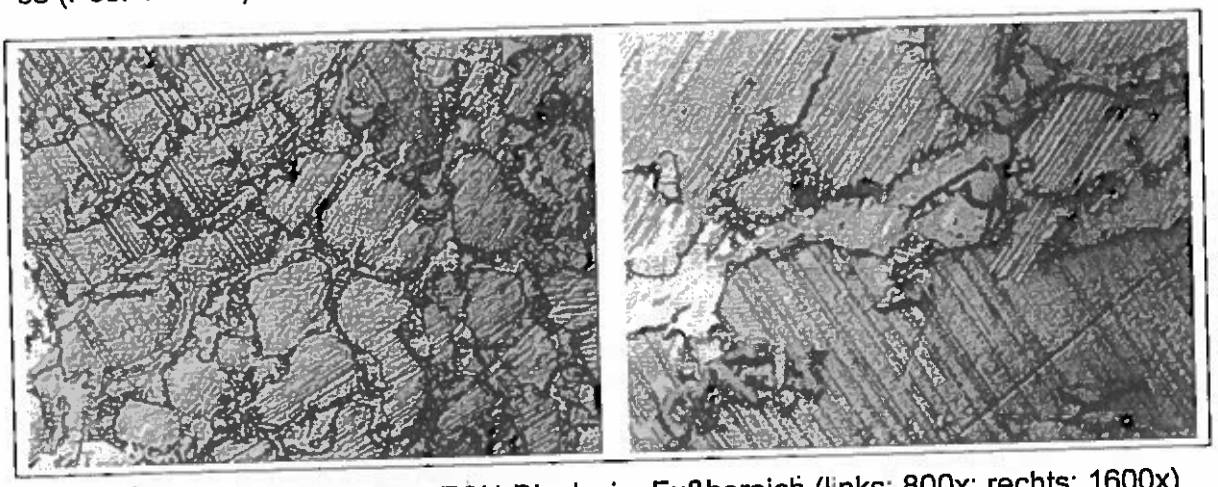
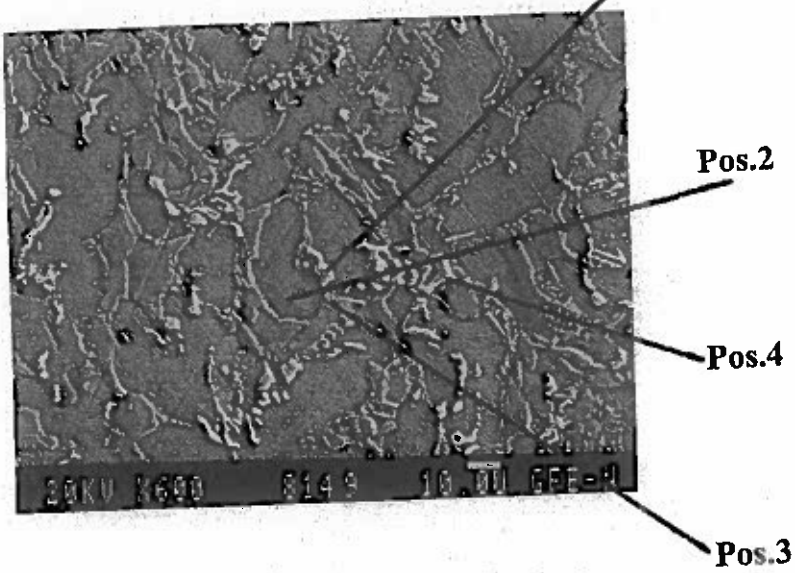


Abbildung 71: Gefüge des DESU-Blocks im Fußbereich (links: 800x; rechts: 1600x)



	Gehalt / Mass.-%			
Pos.	1	2	3*)	4
Ti	65,0	61,2	32,4	64,7
Al	8,7	18,8	37,8	9,1
Nb	16,4	16,8	19,4	16,0
Fe	1,6	3,0	10,4	1,7
Si	8,4			8,3

*) Im Laborbericht wurden irrtümlich 17,8 % beim Aluminiumgehalt angegeben.

Abbildung 72: SEM-EDX-Analyse des Blocks im Fußbereich

Die Gesamtzusammensetzung der untersuchten Probe wird relativ gut erreicht, wenn von einem Phasenanteil von 6 Mass.-% der siliziumreichen Phase und 28 Mass.-% der eisenreichen Phase ausgegangen wird. Eine thermochemische Deutung der Ausscheidungen erscheint mangels geeigneter Daten schwierig. Zum Vergleich fanden Wesemann et al. [114] bei Siliziumgehalten von 0,10 Mass.-% und Eisengehalten von 0,12 Mass.-% (vgl. hier MPIE-Legierung, Tabelle 1) neben α_2 und γ noch keine weiteren Phasen. Durch Vermeidung einer Eisenkontamination und Verringerung der Eintragsmöglichkeiten für Silizium (z. B. Ersatz der Zirkonsilikatschlichte durch CaO-Schlichte) kann das Auftreten beider Phasen somit unterdrückt werden.

Es ist offensichtlich, dass es nicht möglich ist, Rutil, Titanschlacke oder andere Titanträger mit signifikantem Silizium- oder Eisengehalt als Rohstoff für die Aluminothermie einzusetzen, sofern nicht die spezifischen Eigenschaften eines mehrphasigen Werkstoffs entsprechend Abbildung 71 oder Abbildung 72 gewünscht oder toleriert werden.

2.4 Wirtschaftlichkeitsabschätzung für den Kleinproduktionsmaßstab und Hochrechnung auf industrielle Umsetzung im Rahmen eines kmU

Entgegen der langjährigen Überzeugung vieler Werkstoffforscher wird der Einsatz von Bauteilen aus γ-Titanaluminid nicht aufgrund der hervorragenden Eigenschaften erfolgen, sondern dann, wenn etablierte Werkstoffe verdrängt werden können. [39] Insofern stehen die γ-Titanaluminide trotz des kurzen Einsatzes in Premiumsegmenten wie der Formel 1 unter erheblichem Kostendruck und werden nur dann großtechnische Bedeutung erhalten, wenn ein Marktpreis deutlich unter dem gegenwärtigen Niveau realisiert werden kann. Im Folgenden wird in einer Grenzkostenbetrachtung ohne Berücksichtigung notwendiger Halleninfrastruktur vergleichend gezeigt, dass der Verfahrensansatz über aluminothermische Reduktion das Potential zu einer Prozesskostenhalbierung hat. Als Musterlegierung wird die γ-TNB-Legierung entsprechend Tabelle 1 gewählt, die aufgrund der Rohstoffkosten für das Nioboxid vergleichsweise teuer ist. Da im Rahmen der Entwicklung einer Kleinproduktion am IME bereits umfassende Kostendaten erfasst werden konnten, erfolgt zunächst die Darstellung für eine am IME gegenwärtig realisierbare Produktionsmenge von 2,75 $^{t}/_{a}$. Hierbei wird Optimierungspotential hinsichtlich Reaktorgeometrie, Verbrauchs- und Hilfsstoffen und insbesondere dem Kühlwasserbedarf nicht berücksichtigt, um die gegenwärtig bestehende Kostenstruktur nicht zu verwischen.

Basierend auf den Daten der Kleinproduktion erfolgt eine Hochrechnung auf die industrielle Umsetzung des Prozesses in einem kleinen oder mittelgroßen Unternehmen (kmU) mit einer Produktionsleistung von 1 000 $^{t}/_{a}$. Diese erlaubt neben einer Senkung bestimmter Rohstoffkosten eine deutliche Optimierung des Ressourceneinsatzes. Abbildung 73 zeigt das Mengenflussbild des Gesamtprozesses und die spez. Kosten der Zwischen- und Endprodukte.

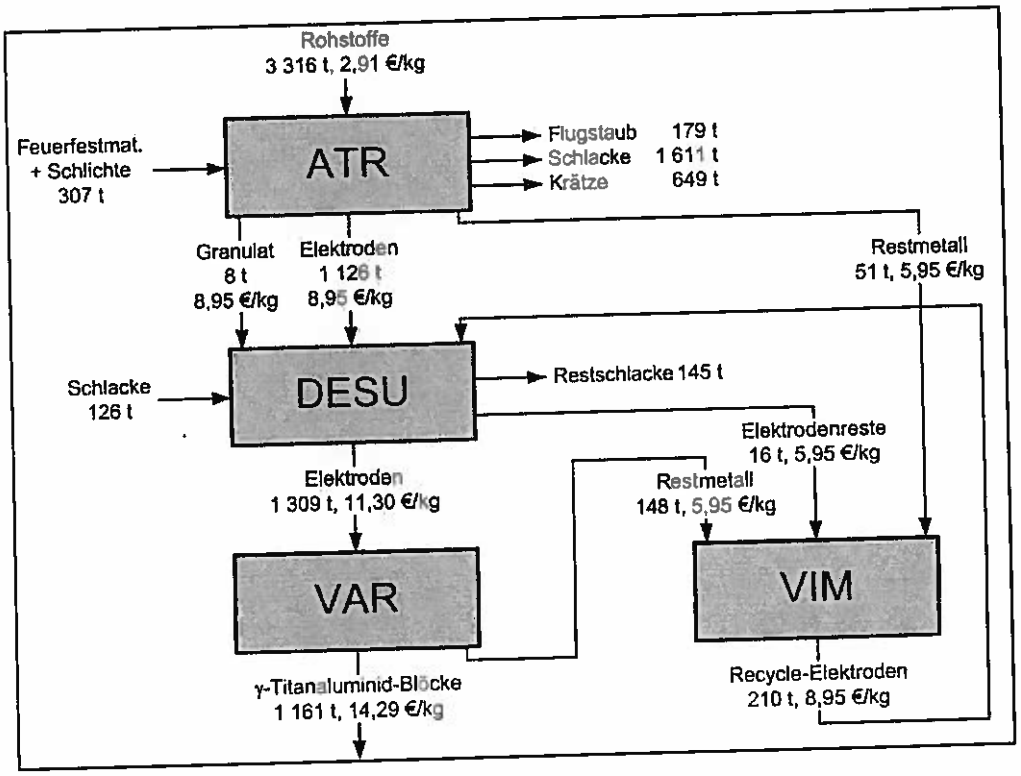


Abbildung 73: Mengenflussbild der γ-Titanaluminidherstellung im Produktionsmaßstab mit spez. Kosten der Zwischen- und Endprodukte

Durch ein integriertes Materialrecycling über VIM mit keramischem Tiegel (Kostenansatz 3 €/kg) können intern anfallende Schrotte wieder rezykliert und erneut der DESU-Raffination zugeführt werden. Dadurch können sie mit einem Wert von 5,95 €/kg statt mit 0,50 €/kg wie bei externer Entsorgung bewertet werden. Der VIM-Prozessschritt ist Bestandteil eines weiteren BMBF-geförderten Projektes am IME und wird daher an dieser Stelle nicht näher dargestellt. Die detaillierte Kostenaufstellung aller anderen Prozessschritte ist im Anhang zu finden.

2.4.1 Vormaterialherstellung

Kleinproduktionsmaßstab

Für das Titanoxid wird der Preis für Pigmentqualität (2 000 US-$/t) angesetzt, da es aufgrund des kleinen Mengenbedarfs unwahrscheinlich ist, dass ein Pigmentherstellen das bereits raffinierte aber noch nicht der Oberflächenveredlung unterzogene TiO_2 aus der Produktionsroute entnehmen und zu einem entsprechend günstigeren Preis anbieten wird. Als Feuerfestmaterial wird der kostenintensive Feuerleichtbeton angesetzt. Es wird davon ausgegangen, dass nach 20 Abbränden statt einer Ausbesserung eine Neuzustellung erfolgen muss. Diese Zahl wurde im Labormaßstab bei sorgsamem Umgang während der Entnahme des Schlackenblocks erreicht und erklärt sich insbesondere mit der vergleichsweise niedrigen Prozesstemperatur von 1 930 °C.

Als Schlichte wird eine vergleichsweise teure Zirkonsilikatschlichte angesetzt, die bisher verwendet wurde. Da erste Experimente zeigten, dass alternativ auch Branntkalk eingesetzt werden kann, wird hier Kosteneinsparungspotential gesehen, sofern sich die Standzeit des Feuerfestmaterials nicht deutlich verringert. Unter Verbrauchsmaterial werden Schrauben, Schläuche und andere Kleinteile zusammengefasst, die regelmäßig ersetzt werden müssen. Nach bisheriger Erfahrung wird davon ausgegangen, dass ein Lichtleiter zur Temperaturmessung immer für fünf Abbrände eingesetzt werden kann, bis er zu kurz ist und ersetzt werden muss.

Der Personalaufwand wurde im Vergleich zur gegenwärtigen Situation relativ eng kalkuliert, da im Falle einer regelmäßigen Produktion eine deutliche Effizienzsteigerung zu erwarten ist. Für die Anlagenabschreibung wurden die realen Kosten angesetzt, lediglich die Prozessüberwachung wurde nur mit 10 000 € angesetzt, da die gegenwärtig eingesetzte Messwerterfassung deutlich überdimensioniert ist. Die Nutzungsdauer der Absaughaube beträgt wegen der erheblichen thermischen Belastung nur zwei Jahre. Alle Nebenprodukte werden als Abfälle eingestuft und mit typischen Entsorgungskosten kalkuliert. Für den verwertbaren Metallschrott wird wegen des Titaninhalts ein Verkaufserlös von 0,50 €/kg angesetzt.

Bei einer Blockmasse von 55 kg (ø113 x 1 325 mm), die pro Abbrand gewonnen wird und 50 Abbränden pro Jahr ergibt sich eine Gesamtproduktion von 2,75 t/a. Die Produktionskosten belaufen sich auf 67 461 € entsprechend 24,53 €/kg. Von den Produktionskosten entfallen 58 % auf die Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe und 40 % auf das Personal. Innerhalb der Rohstoffe ist das Nioboxid der Kostentreiber, gefolgt von Aluminium und dem Feuerfestmaterial. Das Pigment macht gerade 14 % der Rohstoffkosten aus.

Produktionsmaßstab im kmU

Im Produktionsmaßstab ergibt sich durch die größeren Chargen und den erheblich höheren Materialumsatz deutliches Kosteneinsparpotential. Hinsichtlich des TiO_2-Rohstoffs wird die Wertschöpfung für die Raffination aus Ilmenit mit höchstens 1 000 US-$/kg angenommen, so dass ein TiO_2-Preis von 1 100 €/t realistisch erscheint. Da das Feuerfestmaterial teilweise durch eigene Schlacke aus der Aufarbeitung ersetzt werden kann, wird ein niedrigerer Preis in der Größenordnung von E-Korund angesetzt. Insgesamt ist der Bedarf aufgrund der größeren Reaktoren zudem niedriger. Der größere Abbrandmaßstab führt zudem zu einem verbesserten Metall- und Blockausbringen. Es wird davon ausgegangen, dass durch entsprechende Materialvorbehandlung und Gasführung eine kontinuierliche Nachchargierung möglich und ein Abbrandmaßstab von 4,5 t somit realistisch ist. Für Lagerhaltung und Transport werden Materialgemeinkosten in Höhe von 2,5 % berücksichtigt. Für die Produktion der Elektroden über ATR erscheint ein Personalstand von 8 Mitarbeitern ausreichend. Das Investitionsvolumen für Reaktoren und Ofenbau, Materialbehandlung, Abbrandkammer und Prozessüberwachung wird vorsichtig auf 1,76 Mio. € geschätzt. Flugstaub und Krätze müssen entsorgt werden. Die Schlacke ist nach Aufbereitung ein verkaufsfähiges Produkt. Die Metallrückstände aus der Aluminothermie können durch Einschmelzen im VIM intern rezykliert werden und werden daher mit einem Abschlag von 3 €/kg auf die Elektrodenblöcke berücksichtigt. Durch den Einsatz mehrerer Reaktoren (20, davon 15 in Betrieb) ist eine Produktionsleistung von 3 Abbränden pro Tag möglich. Hierbei ist ein Zweischichtbetrieb vorgesehen. Bei einer Verfügbarkeit von 95 % können pro Jahr 1 126 t Elektroden zu einem Preis von 8,95 €/kg produziert werden. Eine Elektrode wiegt 1 580 kg, hat einen Durchmesser von 300 mm und eine Länge von 5 400 mm. Bei den Prozesskosten spielen Personalaufwand und Anlagenabschreibung keine nennenswerte Rolle. Von den Rohstoffkosten ist das Nioboxid mit 43 % erneut der Kostentreiber, gefolgt von Aluminium (28 %) und TiO_2 (12,8 %). Eine niobfreie Legierung könnte um etwa 3 €/kg günstiger sein.

2.4.2 Elektroschlackeraffination

Da die Elektroschlackeraffination lediglich ein Zwischenprozessschritt ist und im Gegensatz zum Vakuumlichtbogenschmelzen keine inhomogen erstarrten Tropfen in der Randschale eingeschlossen sein können, müssen die Blöcke vor dem finalen Umschmelzen im VAR nicht mechanisch bearbeitet werden. Insofern kann das Materialausbringen mit 97 % nahe am theoretischen Maximum angenommen werden. Die Masse des beim Abschmelzen verbleibenden Elektrodenrests dürfte nicht wesentlich größer sein als das Startmaterial, da dieses nicht in Form von Spänen sondern als Granulat vorgegeben wird. Der Betriebsdruck beträgt 0,5 MPa. Aus Sicherheitsgründen wird eine Druckfähigkeit der Anlage von 1 MPa verlangt.

Kleinproduktionsmaßstab

Ein Umschmelzvorgang im Kleinproduktionsmaßstab dauert 1 h. Der mangels Rückkühlersystem erhebliche Kühlwasserbedarf wird voll berücksichtigt. Für Strom und Kühlwasser werden die Preise für Kleinabnehmer angesetzt. Das Schutzgas Argon wird mit dem Preis für 50 l-Flaschen berechnet. Die CaF_2-Schlacke wird vorgeschmolzen in technischer Qualität mit 1 000 €/t kalkuliert.

Anlagentypisches Verbrauchsmaterial, wie Dichtungen, Schmier- und Reinigungsmittel, geht mit 50 € pro Umschmelzvorgang ein. Da die Anlage aus Sicherheitsgründen erst nach Abkühlen der Schlacke geöffnet werden sollte, können nur zwei Elektroden pro Tag umgeschmolzen werden. Die Anlagenauslastung beträgt somit 10 %. Als Investitionskosten werden 800 k€ + 50 % Infrastrukturkosten angenommen. Der Personalaufwand wurde unter Berücksichtigung einer Kleinserienfertigung am IME ermittelt, da diese die Übernahme zahlreicher Tätigkeiten durch stud. Hilfskräfte erlaubt. Der Gesamtkostenaufwand für das Umschmelzen beträgt 33 741 €/a (12,08 €/kg) und verteilt sich relativ gleichmäßig auf Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe (11 023 €/a), Personalkosten (10 718 €/a) und Anlagenabschreibung (12 000 €/a). Die Entsorgungskosten für die Schlacke fallen kaum ins Gewicht.

Produktionsmaßstab im kmU

Im Produktionsmaßstab werden aufgrund der zusätzlichen Raffination des Recyclingmaterials 840 Schmelzen pro Jahr gefahren. Das Umschmelzen einer Elektrode dauert 13,5 h. Die Blockabmessungen betragen ø350 x 4000 mm. Es werden somit zwei DESU-Anlagen benötigt, die allerdings von einem Operator bedient werden können. Die Anlagen werden im Dreischichtbetrieb gefahren, alle zwei Schichten erfolgt ein Elektroden-/ Blockwechsel. Für alle Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe, Wasser und Strom werden Industriepreise angesetzt. Sie werden inkl. der Elektroden mit Materialgemeinkosten in Höhe von 1,5 % beaufschlagt. Die Materialgemeinkosten werden wegen der einfacheren Lagerung niedriger angesetzt. Der spezifische Wasserbedarf pro kg Metall wird mit 2 % vom Pilotmaßstab angesetzt, da ein internes Rückkühlersystem vorausgesetzt wird. Die Kosten für Verbrauchsmaterial werden pauschal mit 200 € pro Schmelze angenommen. Neben dem Operator werden pro Schicht zwei Arbeiter für die Elektrodenvorbereitung benötigt. Für die interne Wartung und Reparatur wird ein Personalaufwand von 2,6 Mannjahren angenommen. Die Investitionskosten werden pro Anlage mit 2,5 Mio. € + 50 % Infrastrukturkosten kalkuliert. Für die Elektrodenvorbereitung werden 250 k€ Investition angenommen. Insgesamt betragen die Kosten für die Elektroschlackeraffination 2 846 k€ entsprechend 2,34 €/kg. Hiervon sind die Hälfte Personalkosten, die andere Hälfte entfällt etwa zu gleichen Teilen auf Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe sowie die AfA.

2.4.3 Endraffination und Homogenisierung im Vakuumlichtbogenofen

Das Materialausbringen im Vakuumlichtbogenofen kann nicht mit 100 % angenommen werden, da Blockfuß und -kopf sowie eine 5 mm dicke Randschale abgedreht werden müssen. Die Dicke der abzutrennenden Blockenden wird konservativ mit dem halben Blockdurchmesser angenommen. Wegen des fehlenden Schlackenbades ist die Energieeffizienz geringfügig größer als beim DESU.

Kleinproduktionsmaßstab

Im Kleinproduktionsmaßstab wird vorausgesetzt, dass immer zwei DESU-Blöcke aufeinander geschweißt werden. Aus Gründen der Homogenität ist es erforderlich, dass die Verbindung bis in die Mitte des Blocks durchgezogen wird, da andernfalls die Wärmetransportbedingungen nicht akzeptabel sind und Lunker auftreten können. Das Verschweißen kann am IME-VAR inline in der Anlage erfolgen, sodass diese Forderung erfüllt werden kann.

Neben Energie und Kühlwasser wird eine geringe Menge an Argon benötigt. Hinsichtlich der Kosten und des Verbrauchs werden die gleichen Daten zugrunde gelegt wie beim DESU. Die Dauer eines Umschmelzvorgangs wird mit 2 h angesetzt. Da das Anschweißen der Blöcke im VAR erfolgt, kann nur eine Schmelze pro Tag durchgeführt werden, sodass die Anlagenauslastung ebenfalls bei 10 % liegt. Basierend auf den erreichbaren Blockabmessungen von ø200 x 845 mm beträgt das Ausbringen 80 %. Wegen der einfacheren Prozessführung wird der Personalaufwand etwas geringer angesetzt. Die Investitionskosten für den VAR beinhalten die notwendigen baulichen Betriebssicherheitsmaßnahmen. Der Gesamtaufwand für das Vakuumlichtbogenschmelzen beträgt wegen des niedrigen Ausbringens und des bereits hohen Materialwerts der Elektroden 26 199 €/a entsprechend 21,31 €/kg und verteilt sich relativ gut auf Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe (8 444 €/a), Personalkosten (7 070 €/a) und Anlagenabschreibung (11 250 €/a). Der Produktionsschrott wird nur mit dem Schrottpreis des Titaninhalts angesetzt und kann für 565 €/a veräußert werden.

Produktionsmaßstab im kmU

Für den Produktionsmaßstab wird angenommen, dass ein DESU-Block im VAR als Elektrode eingesetzt werden kann. Für Energie, Kühlwasser und Argon werden die gleichen Preise angesetzt wie beim DESU. Für Verbrauchsmaterial werden sehr hohe Kosten von 300 € pro Umschmelzvorgang angesetzt. Alle diese Kosten werden inkl. der Elektroden mit 1,5 % Materialgemeinkosten beaufschlagt. Da in DESU und VAR ähnliche Abschmelzraten erforderlich sind, werden zwei VAR-Öfen (je 2,5 Mio. € + 50 % Infrastrukturkosten, Blockmaße vor Bearbeitung: ø400 x 3 000 mm) im Dreischichtbetrieb benötigt. Zusätzlich werden 250 k€ für weitere Anlagen zur mechanischen Bearbeitung kalkuliert. Der Arbeitsbedarf für die Blockbearbeitung wird der DESU entsprechend angesetzt, da die Blöcke abgesägt und plangedreht werden müssen, dafür aber das aufwendige Schruppen der Elektrode entfällt. Die Gesamtkosten betragen für das Vakuumlichtbogenschmelzen 2 691 k€/a und setzen sich ähnlich zusammen wie die Kosten für das DESU. Durch das interne Schrottrecycling liegen die spezifischen Kosten beim γ-Titanaluminid mit 3,00 €/kg zwar immer noch höher als beim DESU, aber nur noch um 30 % und nicht um 100 % wie im Kleinproduktionsmaßstab.

2.4.4 Vergleichende Kalkulation der Gesamtkosten ohne Overheads

Eine Zusammenfassung der Einzelkosten nach Kostenart ist in Tabelle 19 dargestellt. Eine Aufteilung nach Prozessschritten erfolgt in Tabelle 20. Während im Kleinproduktionsmaßstab die Personalkosten den größten Anteil an den direkten Gesamtkosten von 57,92 €/kg haben, betragen im Produktionsbetrieb die Rohstoffkosten 65 % der Gesamtkosten. In beiden Fällen ist somit die Aluminothermie der teuerste Prozessschritt, wobei im Kleinproduktionsmaßstab der VAR-Schritt wegen des niedrigen Ausbringens und der fehlenden Recyclingroute mit geringem Abstand folgt. Unter den dargestellten Bedingungen ergeben sich spezifische direkte Produktionskosten von 14,29 €/kg γ-TNB-Legierung, falls eine großtechnische Umsetzung erfolgt. Da die indirekten Kosten für Entwicklung, Verwaltung, Vertrieb und Finanzierung an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden konnten, wird nachfolgend ein Vergleich mit den nach denselben Kriterien selbst ermittelten Kosten für die konventionelle Prozessroute gezogen.

Hierzu wird davon ausgegangen, dass zunächst eine NbAl-Kornfeiner-Vorlegierung inhouse aluminothermisch hergestellt und gebrochen wird, die anschließend mit Titanschwamm und Aluminium verpresst und lediglich zweimal im VAR umgeschmolzen wird. Mangels Desoxidationsfähigkeit des VAR-Prozesses können die Produktionsschrotte nicht rezykliert werden.

Tabelle 19: Gesamtkostenkalkulation des IME-TiAl-Prozesses nach Kostenart

Kostenart	Kleinproduktion		Produktion	
	Kosten	spez. Kosten	Kosten	spez. Kosten
	€	€/ kg	k€	€ /kg
Rohstoff-/ Materialkosten	28.106	12,78	12.078	10,40
Hilfs-/ Betriebsstoffe	18.382	8,36	1.216	1,05
Entsorgungskosten	804	0,37	-591	-0,51
Energiekosten	8.775	3,99	342	0,29
Personalkosten	44.834	20,38	2.774	2,39
Abschreibungen	26.500	12,05	1.961	1,69
interne Schrotterlöse			-1.182	-1,02
Summe	**127.401**	**57,92**	**16.598**	**14,29**

Tabelle 20: Gesamtkostenkalkulation des IME-TiAl-Prozesses nach Prozessschritt

Prozessschritt	Kleinproduktion		Produktion	
	Kosten	spez. Kosten	Kosten	spez. Kosten
	€	€/ kg	k€	€ / kg
Aluminothermie	67.461	24,53	10.459	8,95
DESU	33.741	12,08	2.846	2,34
Vakuumlichtbogenofen	26.199	21,31	2.691	3,00
internes Schrottrecycling			643	
Summe	**127.401**	**57,92**	**16.639**	**14,29**

Als entscheidender Kostentreiber wirkt der Titanschwamm, dessen Preis aktuell zwischen 24 und 29 $^{US\text{-}\$}/_{kg}$ schwankt. [103] Die für einen γ-Titanaluminid-Hersteller realisierbaren Preise dürften wegen der Reinheitsanforderungen v. a. hinsichtlich Stickstoff und Eisen immer am oberen Ende der Preisspanne liegen. Bei gleicher Produktionsmenge belaufen sich die Produktionskosten somit auf nahezu 35 Mio. $^{€}/_{a}$ oder 30,85 $^{€}/_{kg}$. Der hier ermittelte Preis ist plausibel, da gegenwärtig erstens die Blockabmessungen deutlich kleiner sind als in der Wirtschaftlichkeitsberechnung für eine Großserienproduktion angenommen und zweitens eine Berücksichtigung der Umlage von Prozessentwicklungskosten und sonstigen Gemeinkosten nicht erfolgen konnte.

Nach dieser Wirtschaftlichkeitsbetrachtung können die Produktionskosten einer γ-TNB-Legierung durch Nutzung der Prozessroute über ATR, DESU und VAR um etwa 50 % reduziert werden. Zugleich entfällt die Abhängigkeit vom sehr kritischen Titanschwammmarkt. Durch die deutliche Reduktion der Rohstoffkosten liegt der Anteil der Rohstoffkosten an den Gesamtkosten ähnlich wie beim konventionellen Prozess (75 %). Die unmittelbare Integrationsfähigkeit eines internen Recyclingverfahrens für die Produktionsschrotte ermöglicht zudem die Prozessführung unter Berücksichtigung des Nachhaltigkeitsgedankens. Diese Verfahrensentwicklung ist Inhalt eines zweiten Projekts am IME.

2.5 Bewertung des innovativen Beitrags und industrieller Anwendungsmöglichkeiten der erzielten Ergebnisse

Die o.a. **Wirtschaftlichkeitsbetrachtung** basiert auf einer Jahresproduktion von 1000 t/a. Die Gesamtkostenkalkulation für den hier ermittelten Prozess ergibt spezifische Kosten von etwa 14 €/kg, verglichen mit über 31 €/kg der konventionellen Prozessroute. Der Marktpreis von TiAl-Halbzeug (50 kg Ingots) liegt zur Zeit bei ca. 500€/kg. Selbst unter Berücksichtigung noch nicht veranschlagter Gemeinkosten für Overhead, Vertrieb, Verpackung, Forschung etc. scheint für die wirtschaftliche Umsetzung des beschriebenen Prozesses in Konkurrenz zu etablierten Unternehmen im Markt ein gewisser Spielraum zu bestehen.

Bei einem angenommenen Marktpreis von 50€/kg (+250% der Produktionskosten als Zuschlag für Gemeinkosten und Profit), ergibt sich ein potentieller Umsatz von 50 Mio €/Jahr. Unter Berücksichtigung eines geschätzten Personalbedarfs von rund 57 Vollzeitkräften für die Produktion (direkte Vorgesetzte eingeschlossen) und eines Zuschlags von 30% (+17 Angestellte) für Verwaltungstätigkeiten, Logistik, Führung etc. würde ein solches Unternehmen die Kriterien für eine kmU vollständig erfüllen.

Für die Herstellung von Titanlegierungen und TiAl wird derzeit Titanschwamm aus destillativ gereinigten $TiCl_4$ vorzugsweise nach dem diskontinuierlichen und energieintensiven Kroll-Prozess erzeugt und anschließend durch Zugabe der Legierungselemente im Vakuumlichtbogenofen oder Elektronenstrahlofen umgeschmolzen. Hieraus resultieren die bereits dargestellten Kosten. Daneben führt die dezentrale Chlorierungs-/ Chlorelektrolysetechnik zu unkontrollierten Emissionen, so dass das vorgeschlagene Verfahren auch unter **umwelttechnischen** Gesichtspunkten Vorteile bietet.

Der breite Einsatz von Titanwerkstoffen in modernen technischen Anwendungen, wie Luft- und Raumfahrt, Medizin- oder Automobiltechnik wird neben der Leistungsfähigkeit der Werkstoffe vor allem durch zwei Argumente im Design-Prozess wesentlich beeinflusst. Dies ist sind zum einen die Kosten, genauer, das Kosten-Leistungsverhältnis, zum anderen die Verfügbarkeit des Werkstoffs, die Preisstabilität, Liefertreue und eine stabile Qualität mit einschließt. Neben der Reduzierung der Herstellungskosten wäre bei Umsetzung des Verfahrens in einem wirtschaftlichen Maßstab eine direkte Herstellung von γ-Ti-Al-(X)-Legierungen bzw. γ-Ti-Al unabhängig von der außereuropäischen Titanschwammerzeugung möglich. Das Auftreten zusätzlicher Quellen für diesen Werkstoff wäre demnach ein Argument für Anwender, die großen Wert auf eine konstante Verfügbarkeit zur Versorgung von Massenmärkten legen. Als Beispiel sei der Einsatz von Turboladerlaufrädern im Automobilbereich genannt, der neben den genannten wirtschaftlichen Aspekten für die wekstoffherstellende Industrie in Deutschland auch zu einer deutliche Effizienzsteigerung von Kraftfahrzeugantrieben und damit zu einer Reduzierung von Energieverbrauch und CO_2-Ausstoss führen kann.

3 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags

Zielsetzung	Ergebnis
„Erreichung eines Kosteneinsparungspotentials durch Verkürzung der Prozesskette und durch Verwendung preisgünstigerer Massenrohstoffe."	Erreicht, Halbierung der Prozesskosten
„Aus wissenschaftlich-technischer Sicht stellt das Projekt die Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens unter Zuhilfenahme von veröffentlichten Laborergebnissen zu verschiedenen Einzelprozessschritten dar."	Erreicht, Verfahrensablauf wissenschaftlich und technisch durchdrungen. Experimenteller Nachweis des letzten Prozessschrittes ist Inhalt eines möglichen Nachfolgeprojektes.
„Im aluminothermischen Prozessschritt werden verschiedene Titanrohstoffe (Rutil, unterschiedliche Pigmentqualitäten) für die Reduktion getestet und auf ihre Einsetzbarkeit überprüft."	Erfolgreich
„Weiterhin wird das Reduktionsmittel Aluminium in verschiedenen Mengenverhältnissen (zum Titanoxid) im Hinblick vor allem auf die Sauerstoffkonzentration und die Zusammensetzung des erzeugten Metalls nach der Reduktion getestet."	Erfolgreich
„Um eine optimale Trennung des Metalls von der Schlacke zu erreichen sind die Möglichkeiten einer Modifizierung der Schlackenzusammensetzung z.B. durch Kalziumoxidzugabe zu prüfen."	Erfolgreich, CaO wurde als Schlackenbildner ausgewählt und bestätigt.
„[..]ob die beiden Hauptlegierungselemente der Titanaluminide Niob und Chrom in Form ihrer Oxide der Einsatzmischung beigefügt werden können und welchen Einfluss sie auf den Sauerstoffgehalt im Metall haben."	Erfolgreich, die Zugabe von Nioboxid und Chromoxid zur Einsatzmischung führt zu den jeweiligen Legierungen des TiAl mit Cr bzw. Nb.
„[..]ob die mechanischen Eigenschaften aluminothermisch hergestellter Elektroden den Ansprüchen des Elektroschlackeumschmelzens genügen oder ob weitere Stabilisierungsmaßnahmen nötig sind.	Erfolgreich, die Elektroden sind stabil genug um umgeschmolzen zu werden.

„Das Elektroschlackeumschmelzen ist vor allem hinsichtlich der zu verwendenden Schlackensysteme und der Prozessführung, d. h. Schmelzparameter wie Schmelzgeschwindigkeit, -stromstärke und -spannung etc. genau zu analysieren.“	Erfolgreich, die Prozessparameter wurden theoretisch-wissenschaftlich zusammengestellt und analysiert.
„[..]welche Zusammensetzung von Elektrode und Schlacke vor dem Umschmelzen einzustellen sind, um nach dem Umschmelzen die gewünschte Endzusammensetzung zu erhalten.“	Erfolgreich, es erfolgte eine vollständige thermodynamische Modellierung und das Erstellen eines Prozessmodells.
„Dabei kommt der Steuerung von Ca- und CaO-Gehalten in der Schlacke wahrscheinlich entscheidende Bedeutung zu (kont. Zugabe von Schlackenvolumen)“	Teilweise erfolgreich, es eine vollständige Modellierung erfolgt, eine experimentelle Bestätigung steht noch aus.

4 Ausblick

Wie bereits in dem hier vorliegenden Abschlussberichtes zu AiF-Forschungsvorhaben Nr. 14030 N dargelegt, wurde die Kombination der bekannten Verfahren ATR und ESU zu einer Prozessabfolge für die Herstellung von γ-Ti-Al-(X)-Legierungen erfolgreich durchgeführt. Dies schließt die Ermittlung der wesentlichen Prozessparameter, sowie eine vollständige Modellierung ein. Für den ersten Prozessschritt ist auch eine vollständige experimentelle Validierung und Charakterisierung erfolgt. Diese steht für den zweiten Prozesschritt, das Elektroschlackeumschmelzen noch aus. Hier ist insbesondere die Qualität des erschmolzenen Werkstoffs durch mechanische Untersuchungen (Bruchproben, Kerbschlagzähigkeit, Härte) zu bestimmen, sowie durch chemische Analysen und mikroskopische Untersuchung zu belegen , dass keine kritischen Verunreinigungen (z.B. Ca, F), Einschlüsse (z.B. Schlacke) und Inhomogenitäten (z.B. Entmischungen) auftreten. Für beide Verfahrensschritte muss nach der Bestimmung der technischen Grenzen die letztendliche Bestimmung des wirtschaftlichen Optimums anhand von Betriebsversuchen stehen.

Auf Basis der Werkstoffqualität nach dem ESR-Prozess ist zu entscheiden, ob für bestimmte Güten ein weiteres Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen (VAR) durchgeführt werden muss. Hier ist ggf. das optimale Prozessfenster zu bestimmen, sowie die Qualitätsverbesserung durch diesen dritten Schritt nachzuweisen.

Schließlich sollte der Aufbau einer Pilotfertigung geplant und durchgerechnet werden, als Entscheidungsgrundlage für eine wirtschaftliche Umsetzung des dargestellten Prozesses.

5 Veröffentlichungen und Schutzrechte

Stoephasius, J.-C.; Elektroschlackeraffination aluminothermisch hergestellter γ-Titanaluminide; Schriftenreihe des IME, Band 14; 2006; Shaker Verlag Aachen, ISBN 978-3-8322-5876-4

Stoephasius, J.C., Friedrich, B.; "Production of g-TiAl-Ingots by Aluminothermic Reduction of TiO2 and Refining by ESR; European Metallurgical Conference EMC2005, September 2005, Dresden

Stoephasius, J.-C. and Friedrich, B.; Modellierung metallothermischer Reaktionen – Berechnung der Einsatzmischung unter Berücksichtigung energetischer Effekte - World of Metallurgy - ERZMETALL 57 (2004) 4, S. 177-184, hier: [1]

Stoephasius, J.-C. and Friedrich, B.; Modelling of Metallothermic Reactions (2) – Local Reaction Rates during Aluminothermic γ-TiAl-Nb Production; World of Metallurgy - ERZMETALL 58 (2005) 2, pp. 63-69, hier: [2]

Stoephasius, J.-C. and Friedrich, B.; Advances in Contactless Online-Temperature-Measurement with IR-Pyrometry; World of Metallurgy - ERZMETALL 58 (2005) 3, pp. 129-134, hier: [3]

Stoephasius, J.C., Reitz, J., Friedrich, B; "ESR Refining Potential for Titanium Alloys using a CaF_2-based Active Slag"; Advanced Engineering Materials 9, No. 4, 2007; DOI: 10.1002/adem.200700009

6 Schrifttum

[4] Aberle, D.; Metallothermische Herstellung von Titan; Studienarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2001

[5] Alvarez, A.-M. et al.; Hydrogen embrittlement of a metastable β-titanium alloy; Acta mater. 52 (2004), pp. 4161-4175

[6] Appel, F. et al.; Recent Progress in the Development of Gamma Titanium Aluminide Alloys; Advanced Engineering Materials 2 (2000) 11, pp. 699-720

[7] Auburtin, P. et al.; Freckle Formation and Freckle Criterion in Superalloy Castings; Metallurgical and Materials Transactions B 31B (2000) August, pp. 801-811

[8] Bale, C. W. et al.; FactSage Thermochemical Software and Databases; Calphad 26 (2002) 2, pp. 189-228

[9] Benz, M. G. and Carter, W. T.; Ultra-Clean Nickel-Base and Titanium-Base Alloy Manufacturing Using Innovative Extensions of ESR Technology; in: 4th Symp. Advanced Technologies and Processes for Metals and Alloys, 1999, ALD Vacuum Technologies AG, Erlensee, S. 86-89

[10] Bertram, L. A. et al.; The Macroscale Simulation of Remelting Processes; JOM 50 (1998) 3, pp. 18-21

[11] Biebricher, U. and H. Scholz, U.; Electro Slag Remelting Technologies in the Past and in the Future; MPT International 3 (1998), pp. 36-44

[12] Busse, P.; Bau einer Pilotanlage zur Massenfertigung von TiAl-Motorventilen; in: Titan-Aluminid-Legierungen - Eine Werkstoffgruppe mit Zukunft (Ed.: M. Dietrich), 2003, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, ISBN 3-89336-318-1, S. 96-100

[13] Bystrzanowski, S. et al.; Creep behaviour and related high temperature microstructural stability of Ti-46Al-9Nb sheet material; Intermetallics 13 (2005) 5, pp. 515-524

[14] Carneiro, T. and Kim, Y.-W.; Evaluation of ingots and alpha-extrusions of gamma alloys based on Ti-45Al-6Nb; Intermetallics 13 (2005) 9, pp. 1000-1007

[15] Chen, C. Q. et al.; An investigation on structure, deformation and fracture of hydrides in titanium with a large range of hydrogen contents; Acta mater. 52 (2004), pp. 3697-3706

[16] Chen, G. and Sundman, B.; Thermodynamic Assessment of the Ti-Al-N System; Journal of Phase Equilibria 19 (1998) 2, pp. 146-160

[17] Choudhury, A.; Vacuum Metallurgy, 1990, ASM International, ISBN 0-87170-398-X, pp. 127-161

[18] Clemens, H. et al.; Processing and Application of Engineering γ-TiAl Based Alloys; in: Lütjering, G. & Albrecht, J. (Ed.): Ti-2003 Science and Technology, Vol. IV, 2004, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-30306-5, pp. 2123-2136

[19] Corathers, L. A.; Silicon; in: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Vol. 1, 2002, Interior Dept., Geological Survey, ISBN 0-16-073161-5, pp. 68.1-68.16

[20] Cunningham, L. D.; Columbium (Niobium) and Tantalum; in: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Vol. 1, 2002, Interior Dept., Geological Survey, ISBN 0-16-073161-5, pp. 21.1-21.20

[21] Dautzenberg, W.; Aluminothermie; in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 7, 4. Aufl. 1974, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr., ISBN 3-527-200000-2, S. 351-361

[22] Dietrich, M.; in: Titan-Aluminid-Legierungen - Eine Werkstoffgruppe mit Zukunft (Ed.: M. Dietrich), 2003, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, ISBN 3-89336-318-1

[23] Dreizin, E. L.; On the Mechanism of Asymmetric Aluminum Particle Combustion; Combustion and Flame 117 (1999), pp. 841-850

[24] Echterhof, T.; Desoxidation von γ-Titanaluminiden durch Elektroschlackeumschmelzen; Diplomarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2005

[25] Eck, S. J. and Ardell, A. J.; Fracture toughness of Ti-46,5Al-2,1Cr-3,0Nb-0,2W from finite element analysis of miniaturized disk-bend test results; Intermetallics 6 (1998) 6, pp. 471-477

[26] Ergun, S.; Fluid flow through packed columns; Chemical Engineering Progress 48 (1952), pp. 89-94

[27] Evans, S. C. and McLaughlin; A Thermodynamic Investigation into Reactive-Metal Melting-Furnace Explosions; JOM 57 (2005) 10, pp. 49-52

[28] FIA Formula One World Championship; 2005 Technical Regulations; Internetpräsenz http://www.fia.com (2004) Dezember, Artikel 22.2

[29] Fleischer, H.-J.; Stand und Metallurgie des ESU-Verfahrens; Stahl und Eisen 15 (1984) Juli, S. 727-735

[30] Fletcher G. W.; Aluminothermic Process; U.S. Patent 4,169,722 (1979-10-02)

[31] Friedrich, B. und Hammerschmidt, J.; Elektroschlackeumschmelzen von aluminothermisch hergestellten Titan-Aluminiumlegierungen - eine Alternative zum Kroll-Prozess?; BHM 146 (2001) 5, S. 203-209

[32] Friedrich, B. et al.; Aluminothermische Reduktion von Titanoxid; Erzmetall 56 (2003) 2, S. 82-93

[33] Froes, F. H. (Sam); Institute for Materials and Advanced Processes, University of Idaho, USA, pers. Information 15.07.2003 zu Präsentation [88]

[34] Gambogi, J.; Titanium; in: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Vol. 1, 2002, Interior Dept., Geological Survey, ISBN 0-16-073161-5, pp. 79.1-79.22

[35] Ganem, D.; Aluminothermische TiO_2-Nb_2O_5-Reduktion; Studienarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2005

[36] Georgallides, T.; Internetpräsenz http://www.rallycars.com

[37] GTT-Technologies, Herzogenrath, Thermodynamiksoftware ChemSage 4.2, FactSage 5.1

[38] Gudenau, H. W.; Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie; 4. Auflage, IEHK, RWTH Aachen 1997/98, S. 506-521

[39] Guntlin, R.; ACCESS e. V., Aachen, D, pers. Information 27.03.2006

[40] Güther, V., Otto, A., Kestler, H. and Clemens, H.; Processing of Gamma-TiAl Based Ingots and Their Characterization; in: Gamma Titanium Aluminides 1999 (Eds.: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, and M. H. Loretto), Mar. 1999, International Symposium on Gamma Titanium Aluminides, San Diego, ISBN 0-87339-451-8, pp. 225-230

[41] Güther, V.; Herstellung von TiAl-Legierungsmaterial; in: Titan-Aluminid-Legierungen - Eine Werkstoffgruppe mit Zukunft (Ed.: M. Dietrich), 2003, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, ISBN 3-89336-318-1, S. 38-47

[42] Güther, V. , Chatterjee, A. and Kettner, H.; Status and Prospects of γ-TiAl Ingot Production; in: Gamma Titanium Aluminides 2003 (Eds.: Clemens, Kim, Rosenberger), 2003, TMS, ISBN: 0-87339-543-3, pp. 241-247

[43] Güther, V., Joos, R. and Clemens, H.; Microstructure and Defects in γ-TiAl Based Vacuum Arc Remelted Ingot Materials; in: Structural Intermetallics, Third International Symposium (Eds.: K. J. Hemker and D. M. Dimiduk), 2002, TMS, ISBN: 0-87339-511-5, pp. 167-173

[44] Hammerschmidt, J.; Entwicklung einer Prozessroute zur Herstellung von γ-TiAl-Legierungen durch Aluminothermie und Schutzgas-Elektroschlackeumschmelzen; Schriftenreihe des IME Bd. 8, 2003, Shaker Verlag, Aachen, ISBN 3-8322-1971-4

[45] Hapgood, et al.; Drop Penetration into Porous Powder Beds; Journal of Colloid and Interface Science 253 (2002), pp. 353-366

[46] Heinen, K.-H.; Elektrostahlerzeugung; 4. Auflage 1997, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, ISBN: 3-514-00446-3, S. 246ff.

[47] Hellwig, A., Palm, M. and Inden, G.; Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures; Intermetallics (1998) 6, pp. 79-94

[48] Hernandez-Morales, B. and Mitchell, A.; Review of mathematical models of fluid flow, heat transfer, and mass transfer in electroslag remelting process; Ironmaking and Steelmaking 26 (1999) 6, pp. 423-438

[49] Hoyle, G.; Electroslag Processes – Principles and Practice, 1983, Applied Science Publishers, London New York, ISBN 0-85334-164-8

[50] Iffert, M. und Reek, T.; Trimet Aluminium AG, Essen, D, pers. Information 30.08.2004

[51] Iwao, T. et al.; Radiation power emitted from Ar torch short plasma as a function of input power in several kW; Vacuum 59 (2000) 1, pp. 88-97

[52] Janschek, P.; Titanaluminid – eine neue Werkstoffklasse für den Leichtbau in Flugtriebwerken und Hochleistungsmotoren; ThyssenKrupp techforum (2004) Dezember, S. 76-79

[53] Jewett, T. J. et al.; Stability of TiAl in the Ti-Al-Cr system; Materials Science and Engineering A 225 (1997), 29-37

[54] Kim, S. W. et al.; Mechanical properties of Si- and C-doped directionally solidified TiAl-Nb alloys; Intermetallics 12 (2004) 5, pp. 499-509

[55] Knippschild L. und Janschek, P.; Bewertung des Einsatzes von TiAl-Bauteilen (Thyssen); in: Titan-Aluminid-Legierungen - Eine Werkstoffgruppe mit Zukunft (Ed.: M. Dietrich), 2003, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, ISBN 3-89336-318-1, S. 108-109

[56] Kramer, K.-H., Mülheim an der Ruhr, pers. Information, 18.01.2006

[57] Kreyenberg, J. and Schwerdtfeger, K.; Stirring velocities and temperature field in the slag during electroslag remelting; Arch. Eisenhüttenwes. 50 (1979) 1, pp. 1-6

[58] Krüger, J. et al.; Electrothermal Reactors; in: Metallurgical Furnaces; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Ed. Electronic Release 2004, Wiley-VCH Verlag, Weinheim

[59] Lachmund, H. und Bannenberg, N.; Innovative Messmethoden zur Prozesskontrolle im Stahlwerk, Stahl und Eisen 124 (2004) 4, S. 61-65

[60] Lee, B.-J. and Saunders, N.; Thermodynamic Evaluation of the Ti-Al-O Ternary System; Z. Metallkd. 88 (1997) 2, pp. 152-159

[61] Lee, J.-S. et al.; The thermal properties of $KClO_4$ with different particle size; Thermochimica Acta 367-368 (2001), pp. 381-385

[62] Lichter, B. D.; in: Landolt-Börnstein - Group IV (Ed. Predel, B.), Vol. 5C (1993), Springer-Verlag Heidelberg, ISSN 1616-9557, phase diagram Ca-CaF_2

[63] Loh, J. und Schmilinsky, E.; Verbesserung des nichtmetallischen Reinheitsgrades von Nickellegierungen durch ESU-VAR Verfahren; in: DGM Fortbildungsseminar Vakuummetallurgie (Ed.: B. Friedrich), 2003, Hanau

[64] Loria, E. A.; Gamma titanium aluminides as prospective structural materials; Intermetallics 8 (2000) 9-11, pp. 1339-1345

[65] Maeda M. et al.; Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide; Materials Transactions, JIM 34 (1993) 7, pp. 599-603

[66] Magyar, M. J.; Molybdenum; in: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Vol. 1, 2002, Interior Dept., Geological Survey, ISBN 0-16-073161-5, pp. 52.1-52.15

[67] Maiworm, U.; Raffination von Titan-Aluminium-Legierungen im Elektronenstrahlofen; Studienarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2003

[68] Mitchell, A.; The prospects for large forgings of segregation-sensitive alloys; Advances in Electrometallurgy (2005) 2, pp. 2-7

[69] Mukunda, H. S. and Paul, P. J.; Universal Behaviour in Erosive Burning of Solid Propellants; Combustion and Flame 109 (1997), pp. 224-236

[70] National Institute of Standards and Technology (NIST); Atomic Spectra Database; Internetpräsenz http://www.nist.gov/srd/index.htm

[71] Niven, R. K.; Physical insight into the Ergun and Wen & Yu equations for fluid flow in packed and fluidised beds; Chemical Engineering Science 57 (2002), pp. 527-534

[72] Ohnuma, I. et al.; Phase Equilibria in the Ti-Al Binary System; Acta mater. 48 (2000), pp. 3113-3123

[73] Okabe, T. H. et al.; Thermodynamic Properties of Dilute Titanium-Oxygen Solid Solution in Beta Phase; Materials Transactions, JIM 32 (1991) 5, pp. 485-488

[74] o. V.; Non-Ferrous Primary Metals; Metal Bulletin (2003) March, 3rd, p. 21

[75] Paton, B. E. et al.; Electroslag remelting of titanium: Yesterday, today and tomorrow; Advanced Engineering Materials 15 (1999) 2, pp. 59-62

[76] Pelton, A. D. et al.; Thermodynamic Modelling of Solutions and Alloys; Calphad 21 (1997) 2, pp. 155-170

[77] Plunkert, P. A.; Aluminum; in: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Vol. 1, 2002, Interior Dept., Geological Survey, ISBN 0-16-073161-5, pp. 5.1-5.22

[78] Poulsen, E.; Safety-Related Problems in the Titanium Industry in the Last 50 Years; JOM 52 (2000) 5, pp. 13-17

[79] Prasad, K., Yetter, R. A. and Smooke, M. D.; An Eigenvalue Method for Computing the Burning Rates of HMX Propellants; Combustion and Flame 115 (1998), pp. 406-416

[80] Röhrle, M. D.; Mehr Titan im Automobil; Aluminium 81 (2005) 9, S. 746-748

[81] Rosenband, V.; Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metals; Combustion and Flame 137 (2004), pp. 366-375

[82] Ryabtsev, A. D.; Electroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type; Thesis for a Doctor's degree in technical sciences, The E. O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2004

[83] Ryabtsev, A. D. et al.; Structure Transformation in Titanium Alloys during Nitrogen-rich Inclusion Dissolution in a Chamber ESR Process; in: Lee, P. D. et al. (Ed.): Proceedings of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, 2005, Santa Fe, New Mexico, USA, pp. 249-253

[84] Sauthoff, G.; Intermetallic Phases as High-Temperature Materials; Z. Metallkde. 77 (1986) 10, pp. 654-666

[85] Sauthoff, G.; Intermetallic Phases – Materials Developments and Prospects; Z. Metallkde. 80 (1989) 5, pp. 337-344

[86] Sauthoff, G.; Intermetallic Materials; in: Landolt-Börnstein, Group VIII, Vol. 2, Subvol. A, Part 2, 2002, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-42961-1, p. 14-5

[87] Schmitz, J., Energietechnik Essen GmbH, pers. Information, März 2005

[88] Scholz, H. et al.; An Advanced ESR Process for the Production of Ti-Slabs; in: Lütjering, G. and Albrecht, J. (Ed.): Ti-2003 Science and Technology, 2004, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, pp. 205-212

[89] Sebenik, R. F., Dorfler, R. R., Leichtfried, G., Meyer-Grünow, H.; Molybdenum and Molybdenum Compounds; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 16, 5. Ed. 1990, VCH Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-20116-5, pp. 655-675

[90] Seo, W. G. et al.; Calulation of phase diagrams for the $CaO-CaF_2$ and CaO-BaO binary systems by using molecular dynamics; in: VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts (Ed.: The South African Institute of Mining and Metallurgy), 2004, Johannesburg, ISBN 1-919-78358-X, pp. 835-838

[91] Servaites, J. et al.; Ignition and Combustion of Aluminium Particles in Shocked $H_2O/O_2/Ar$ and $CO_2/O_2/Ar$ Mixtures; Combustion and Flame 125 (2001), pp. 1040-1054

[92] Servant, C. and Ansara, I.; Thermodynamic Assessment of the Al-Nb-Ti System; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 102 (1998) 9, pp. 1189-1205

[93] Shao, G. and Tsakiropoulos, P.; Solidification structures of Ti-Al-Cr alloys; Intermetallics 7 (1999), 579-587

[94] Shoshin, Y. L. et al.; Preparation and Characterization of Energetic Al-Mg Mechanical Alloy Powders; Combustion and Flame 128 (2002), pp. 259-269

[95] Sibum, H.; Titanium and Titanium Alloys; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 27, 5. Ed. 1996, VCH Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-20127-0, pp. 95-104

[96] Sport Compact Car Magazine; Internetpräsenz http://www.sportcompactcarweb.com

[97] Staffansson, L.-I. and Sichem, D.; A thermodynamic study of the $Ca-CaF_2$, $Ca-CaCl_2$, $Ca-CaBr_2$ and $Ca-CaI_2$ systems; Scandinavian Journal of Metallurgy 21 (1992), pp. 165-171

[98] Stoephasius, J.-C.; Konzeption eines In-Line-Prozesses zur Herstellung von TiAl-Elektroden unter Nutzung der aluminothermischen Reduktion von TiO_2; Studienarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2002

[99] Stoephasius, J.-C.; Untersuchungen zur Raffination aluminothermisch hergestellter TiAl-Elektroden in einer Elektroschlackeumschmelzanlage; Diplomarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2002

[100] Stoephasius, J.-C. und Friedrich, B.; Eine neue Prozessroute zur Herstellung von Titanlegierungen durch aluminothermische Reduktion von Titandioxid und Raffination durch Elektroschlackeumschmelzen; GDMB Fachausschuss Sondermetalle 2002, Laufenburg

[101] Suzuki, R. O. and Inoue, S.; Calciothermic Reduction of Titanium Oxide in Molten $CaCl_2$; Metallurgical and Materials Transactions B 34B (2003) Juni, pp. 277-285

[102] Tacke, K.-H. and Schwerdtfeger, K.; Melting of ESR electrodes; Arch. Eisenhüttenwes. 52 (1981) 4, pp. 137-142

[103] Tageszeitung DIE WELT, 15.04.2006, S. 21

[104] Takasaki, A. and Furuya, Y.; Mechanical Alloying of the Ti-Al System in Atmosphere of Hydrogen and Argon; NanoStructured Materials 11 (1999) 8, pp. 1205-1217

[105] Tammann, G.; Lehrbuch der Metallkunde, 4. Auflage 1932, Leopold Voss Verlag, Leipzig, S. 338 ff.

[106] Tashiro, S. et al.; Prediction of energy source properties of free-burning arcs; in press: doi:10.1016/j.vacuum.2006.01.058

[107] Terekhov, S.V. et al.; Activity of Components in $CaO-CaF_2$, $Al_2O_3-CaF_2$, $Ca-CaF_2$ Slag Systems; Problemy Spetsial'nio Elektrometallurgii (1987), pp. 7-10

[108] Terekhov, S.V. et al.; Thermodynamic Analysis of the $Ca-CaF_2-CaO$ Slag System; Problemy Spetsial'nio Elektrometallurgii (1987), pp. 10-12

[109] Troyansky, A. A. et al.; Application of harmonic analysis of electric parameters for monitoring and control of ESR process; Advances in Electrometallurgy (2004) 4, pp. 7-9

[110] Tsukihashi, F. et al.; Thermodynamics of Calcium and Oxygen in Molten Titanium and Titanium-Aluminium Alloy; Metallurgical and Materials Transactions B 27B (1996) December, pp. 967-972

[111] Umetrics AB, Umeå, Schweden, Modde Version 5.0

[112] Valente Simoes, J.-P.; Aluminothermische Herstellung von Ti-Al-Legierungen; Studienarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2002, S. 34-37

[113] Wagenknecht, I.; Aluminothermische Herstellung von TiAl-Nb-Elektroden; Studienarbeit am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen 2005

[114] Wesemann, J. et al.; Microstructure and mechanical properties of an extruded γ-TiAlMoSi alloy; Intermetallics 9 (2001) 4, pp. 273-278

[115] Yuasa, S., et al.; Ignition and Combustion of Aluminium in Oxygen/ Nitrogen Mixture Streams; Combustion and Flame 108 (1997), pp. 387-396

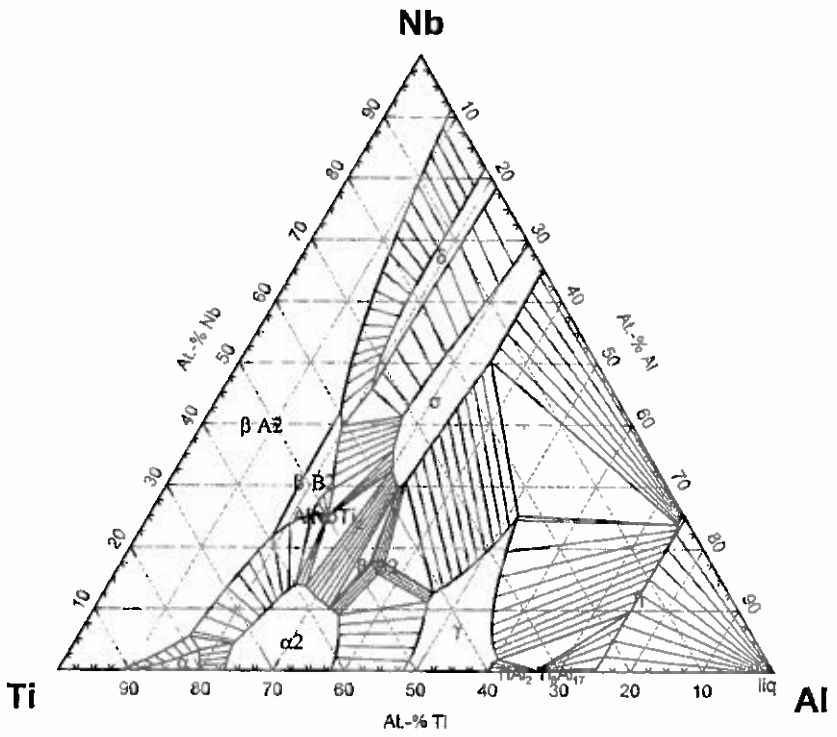
[116] Zaitsev, A. I. and Mogutnov, B. M.; Thermodynamics of the $Ca-CaO-CaF_2$ System; Metallurgical Transactions B 32B (2001) April, pp. 305-311

[117] Zhang, W. J. et al.; On the origin of superior high strength of Ti-45Al-10Nb alloys; Intermetallics 10 (2002) 5, pp. 403-406

[118] Zhu, Y. and Yuasa, S.; Effects of Oxygen Concentration on Combustion of Aluminium in Oxygen/ Nitrogen Mixture Streams; Combustion and Flame 115 (1998), pp. 327-334

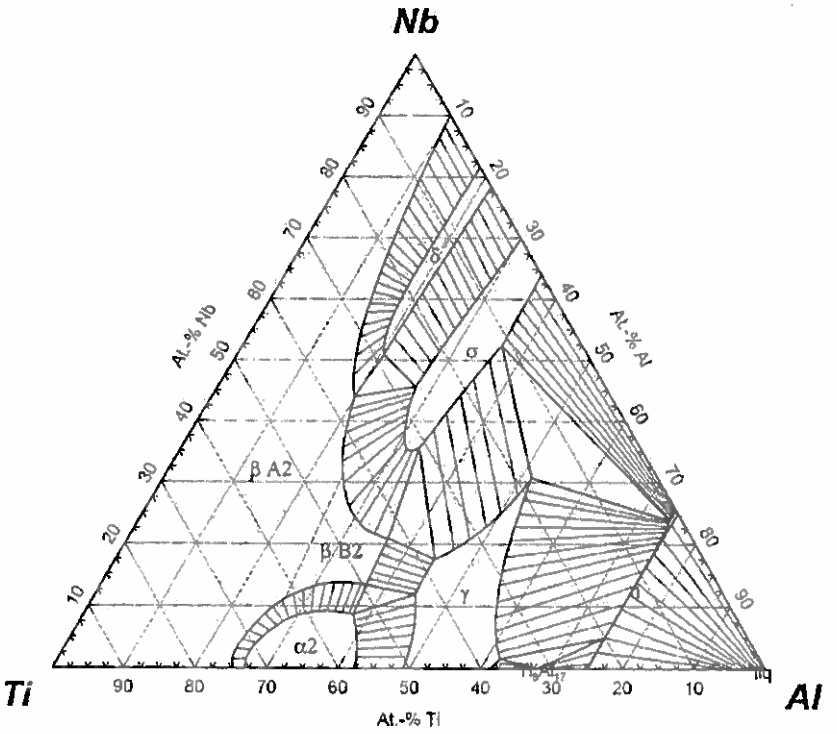
7 Anhang

7.1 Isotherme Schnitte des Ti-Al-Nb-Zustandsdiagramms



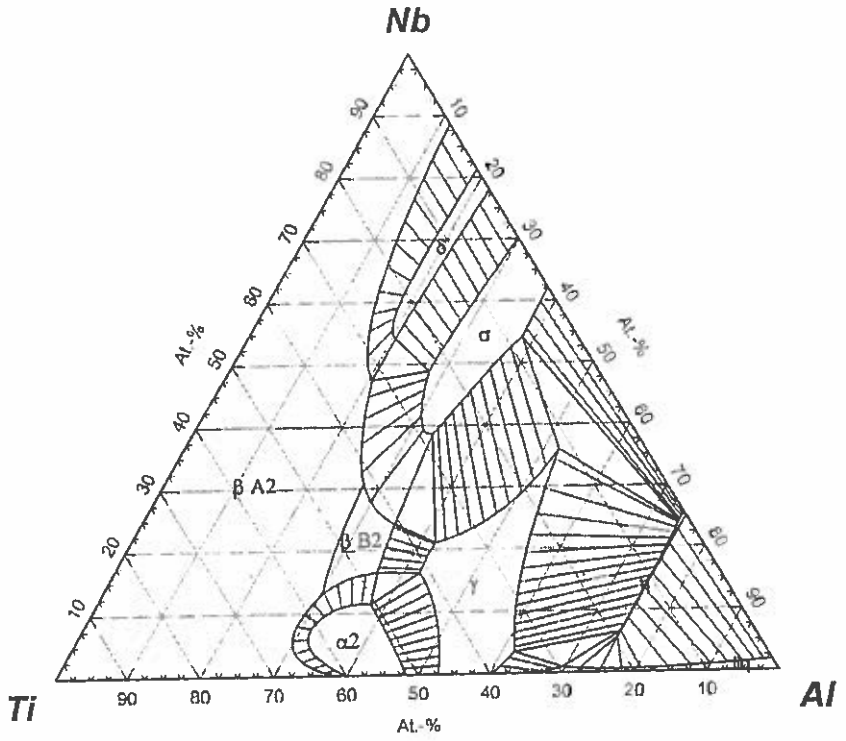
Temperatur:
1 000 °C

Phasen:
- α-Titan
- α2-Ti_3Al
- β A2-Ti-Nb
- β B2-Ti-Nb
- γ-TiAl
- δ-$(Nb,Ti)_4Al$
- η-$(Nb,Ti)Al_3$
- σ-$(Nb,Ti)_2Al$
- $TiAl_2$
- Ti_8Al_{17}
- $AlNbTi_2$
- liq



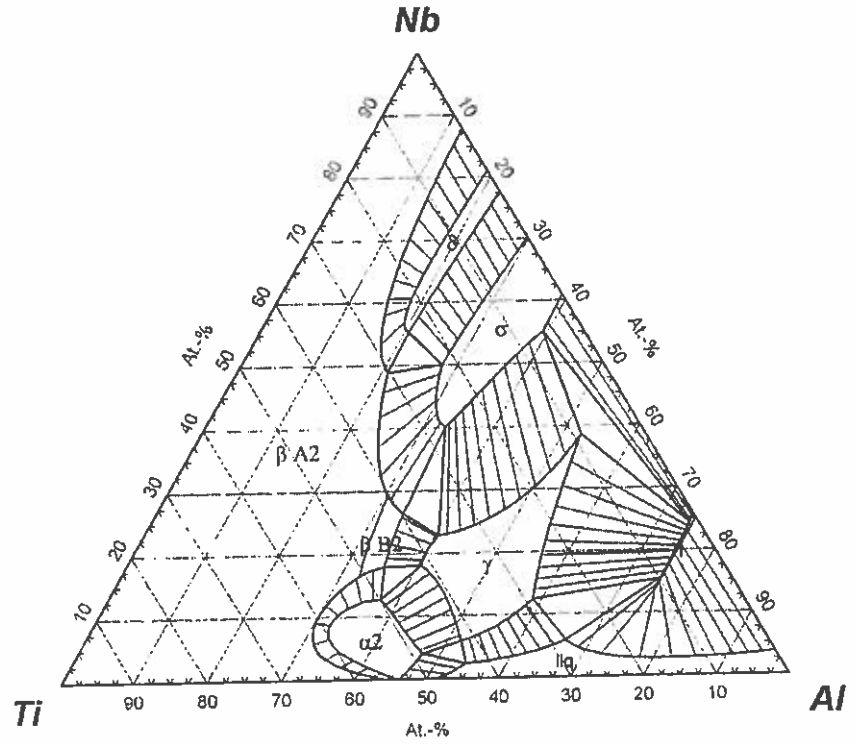
Temperatur:
1 200 °C

Phasen:
- α2-Ti_3Al
- β A2-Ti-Nb
- β B2-Ti-Nb
- γ-TiAl
- δ-$(Nb,Ti)_4Al$
- η-$(Nb,Ti)Al_3$
- σ-$(Nb,Ti)_2Al$
- Ti_8Al_{17}
- liq



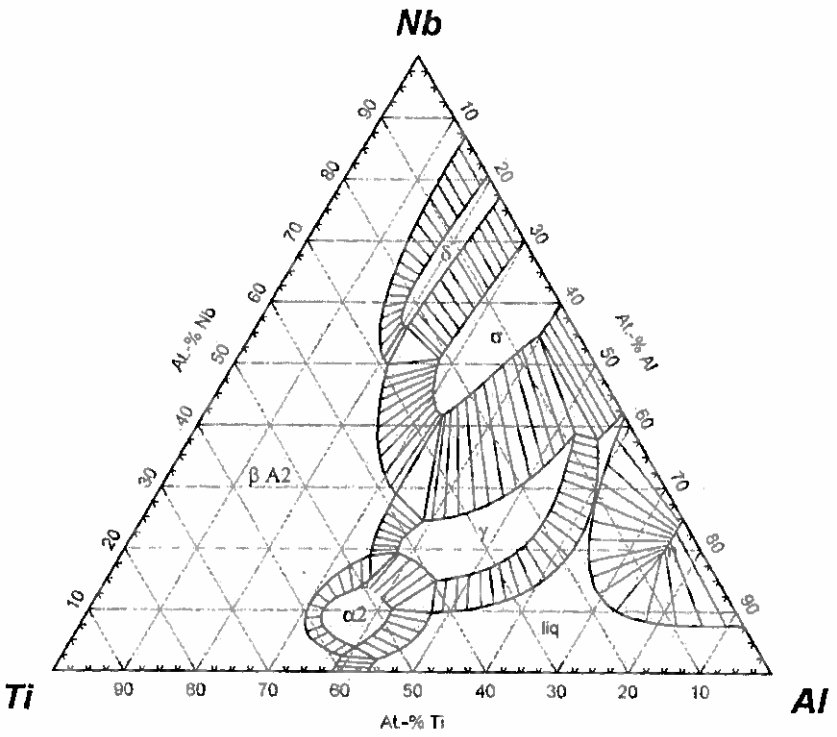
Temperatur:
1 400 °C

Phasen:
- α2-Ti_3Al
- β A2-Ti-Nb
- β B2-Ti-Nb
- γ-TiAl
- δ-$(Nb,Ti)_4Al$
- η-$(Nb,Ti)Al_3$
- σ-$(Nb,Ti)_2Al$
- liq



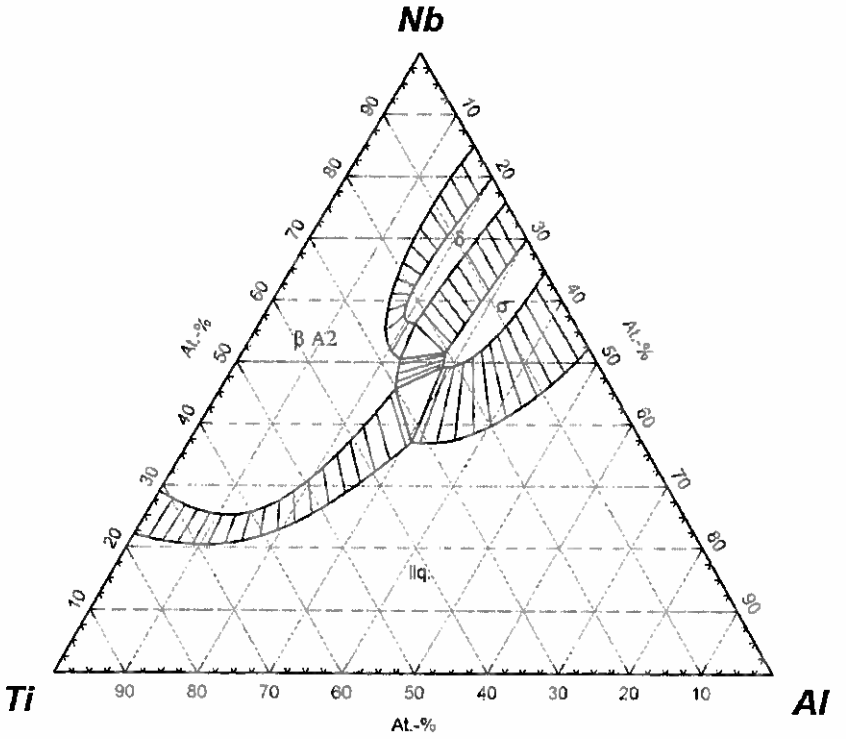
Temperatur:
1 500 °C

Phasen:
- α2-Ti_3Al
- β A2-Ti-Nb
- β B2-Ti-Nb
- γ-TiAl
- δ-$(Nb,Ti)_4Al$
- η-$(Nb,Ti)Al_3$
- σ-$(Nb,Ti)_2Al$
- liq



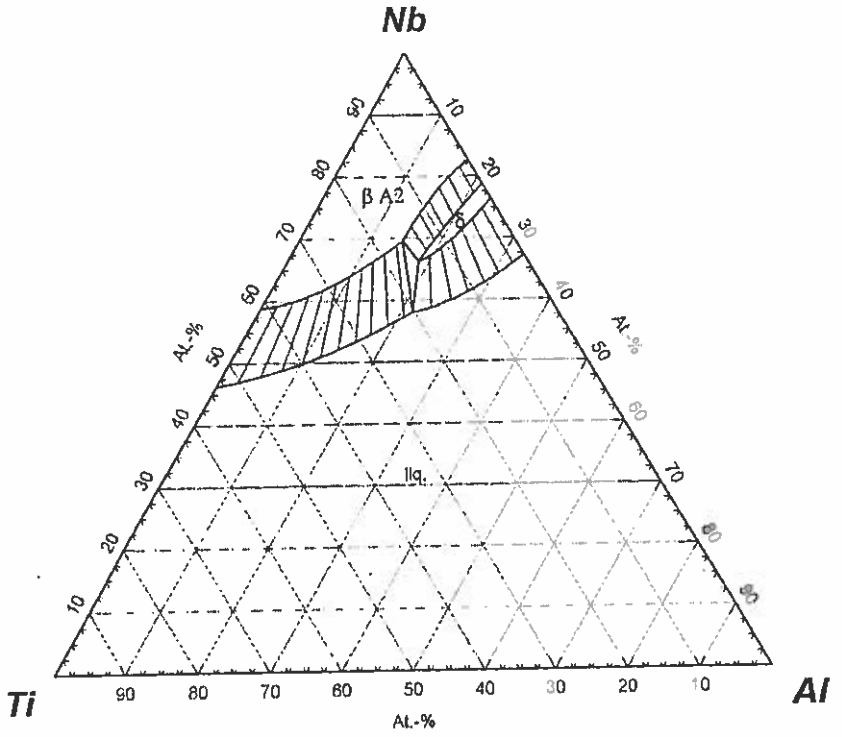
Temperatur:
1 600 °C

Phasen:
- α2-Ti_3Al
- β A2-Ti-Nb
- γ-TiAl
- δ-$(Nb,Ti)_4Al$
- η-$(Nb,Ti)Al_3$
- σ-$(Nb,Ti)_2Al$
- liq



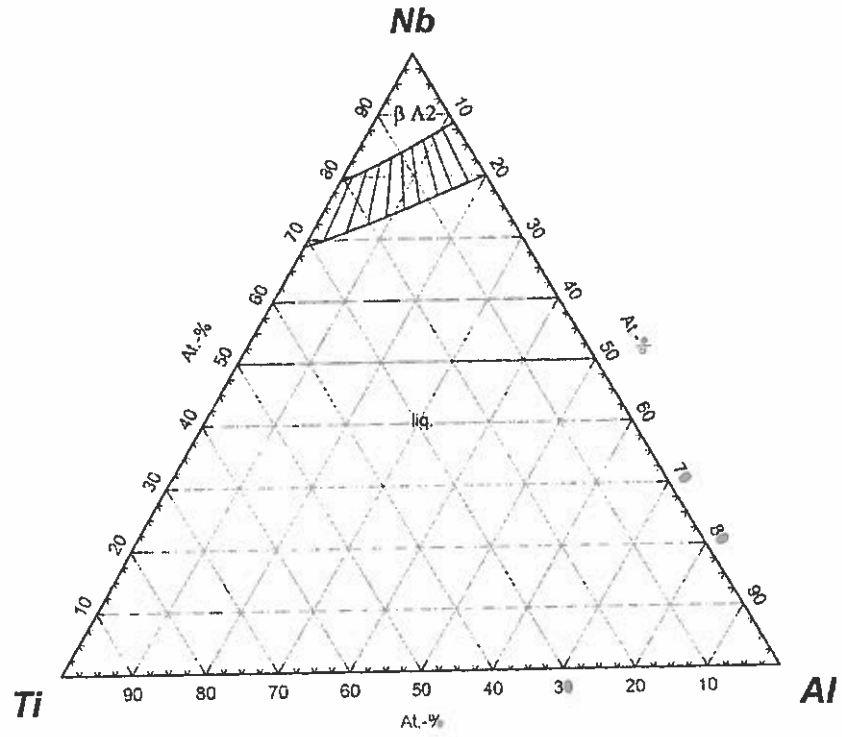
Temperatur:
1 800 °C

Phasen:
- β A2-Ti-Nb
- δ-$(Nb,Ti)_4Al$
- σ-$(Nb,Ti)_2Al$
- liq



Temperatur:
2 000 °C

Phasen:
- β A2-Ti-Nb
- δ-(Nb,Ti)$_4$Al
- liq



Temperatur:
2 200 °C

Phasen:
- β A2-Ti-Nb
- liq

Abbildung 74: Isotherme Schnitte des Ti-Al-Nb-Zustandsdiagramms basierend auf der 9329-Ti-Al-Nb-Datenbank

7.2 Auswahl der Phasen für das ATR-Modell im System Ti-Al-Nb-O-x

- Gasphase:
  FACT 5.3-Datenbank, reales Verhalten,
- Metallphase, flüssig:
  SGSL-LIQUID, FACT53-TiO (liq) mit log γ = 0,5 als gelöst hinzugefügt,
- Schlackenphase, flüssig:
  FToxid-SLAGA, FACT53-NbO (liq) mit log γ = 0 als gelöst hinzugefügt,
- Schlackenphasen, fest:
  - FToxid-MeO_A (I-Option): $[Al_2O_3]$-[CaO]-Mischkristall,
  - FToxidCaTi: $[CaO]_3$-$[TiO_2, Ti_2O_3]$-Mischkristall,
  - FToxidPERO: $[CaO]_2$-$[TiO_2, Ti_2O_3]$-Mischkristall,
  - FACT53-Nb_xO_y,
  - FToxid-Datenbank, vollständig,
- sonstige stöchiometrische Verbindungen:
  - FACT53-TiB, fest,
  - FACT53-TiB_2, fest,
  - FACT53-TiC, fest,
  - FACT53-Nb, fest,
  - FACT53-NbB_2, fest.

7.3 Darstellung des kinematischen DESU-Prozessmodells

Das Prozessmodell unterscheidet folgende vier Typen Formelzeichen:

- Konstanten sind nicht änderbare Anlagendimensionen, Naturkonstanten und physikalische Messwerte.
- Parameter I sind prozessbedingt unveränderbare Größen wie Schlackendichte, Abmessungen der Spänebüchse, mittlere Gasraumtemperatur, etc.
- Parameter II sind prozessbedingt veränderbare Größen wie Elektroden- und Stubabmessungen, Schmelzrate, Betriebsdruck, Masse von Elektrode, Startschlacke, Spänen, etc.
- Variablen sind die durch das Modell berechneten Größen wie Kurs, Schmelzdauer, Chargierraten, Zuschlagmasse, etc. Zu unterscheiden sind dabei:
  - Stationäre Variablen (z. B. Schmelzdauer oder Elektrodendichte) sind während des gesamten Prozesses konstant.
  - Instationäre Variablen (z. B. Kalziumzugabe oder Blockhöhe) ändern sich laufend und werden iterativ in Abhängigkeit vom Prozessfortschritt berechnet.

Tabelle: Konstanten des Prozessmodells

Größe	Wert	Einheit	Beschreibung	Größe	Wert	Einheit	Beschreibung
D_{Ku}	178	mm	Kokillendurchmesser unten	R	8,314	$J/_{mol.K}$	Gaskonstante
D_{Ko}	159	mm	Kokillendurchmesser oben	k	$1{,}381 \cdot 10^{-23}$	$J/_K$	Boltzmann-Konstante
h_K	880	mm	Innenhöhe der Kokille	r_{Ca}	$1{,}974 \cdot 10^{-10}$	m	Radius des Ca-Atoms
y_{Eo}	-15	mm	oberste Elektrodenposition*)	r_{Ar}	$9{,}800 \cdot 10^{-11}$	m	Radius des Ar-Atoms
y_{Eu}	963	mm	unterste Elektrodenposition*)	g	9,807	$m/_{s^2}$	Erdbeschleunigung

Größe	Wert	Einheit	Beschreibung	Größe	Wert	Einheit	Beschreibung
M_O	15,999	g/mol	Molmasse von Sauerstoff	μ_a	271,25	1	experimentelle Parameter zur Berechnung der Argon-Viskosität
M_{Ca}	40,078	g/mol	Molmasse von Kalzium	μ_b	116,70	1	
M_{Ar}	39,948	g/mol	Molmasse von Argon	μ_c	336,20	1	

*) Ablesung vom Bedienpult der (D)ESU-Anlage aus

Tabelle: Parameter I des Prozessmodells

Größe	Wert	Einheit	Beschreibung	Größe	Wert	Einheit	Beschreibung
h_{SB}	130	mm	Höhe Spänebüchse	$\eta°_{M:S}$	30	Mass.-%	Metallanteil am eingeschmolzenen Material beim Start
D_{SB}	80	mm	Durchmesser Spänebüchse	t_Z	5	min	Dauer Zünd- und Startvorgang
d_{BSB}	1	mm	Blechdicke Spänebüchse	$w°_{CO:S}$	1,17	Mass.-%	CaO-Gehalt Fluoridschlacke
ρ_{Sliq}	2.430	kg/m³	Dichte Schlacke flüssig	s_{SH}	1,0	mm	Schlackenhautdicke
ρ_{Ssol}	2.670	kg/m³	Dichte Schlacke fest	dm_{FS}	1,852	g/Hub	Förderrate Fluoridschlacke
d_{Bu}	172	mm	Durchmesser Block unten	dm_C	1,563	g/Hub	Förderrate Kalzium
d_{BZE}	175	mm	Durchmesser Block Zündende	ϑ_G	100	°C	Gasraumtemperatur DESU

Tabelle: Parameter II des Prozessmodells (exemplarisch)

Größe	Wert	Einheit	Beschreibung	Größe	Wert	Einheit	Beschreibung
D_E	110	mm	Durchmesser Elektrode	m_{SP}	0,8	kg	Masse Startspäne
$L°_E$	1.320	mm	Startlänge Elektrode	Δh_{SP}	5	mm	Überhöhung Startspäne
$y°_E$	0	mm	Einbauelektrodenposition*)	$m°_S$	5,00	kg	Startmasse Schlacke
$\Delta h°_E$	695	mm	Einbaueintauchtiefe Elektrode*)	$m°_{S,B}$	0,50	kg	Startmasse Schlacke in Spänebüchse
h_{Stub}	70	mm	Höhe des Stubs	$h°_{S,R}$	125	mm	Füllhöhe Schlacke
$m°_E$	48,40	kg	Startmasse Elektrode	w_{OE}	15.900	ppm	Sauerstoffgehalt Elektrode
dm/dt_Z	51,52	kg/h	Zielschmelzrate	p	1,013	MPa	Betriebsdruck (absolut)

*) Nach Anschweißen der Elektrode wird für eine beliebige Zeigerposition $y°_E$ (z. B. 0 mm) ermittelt, wie weit die Elektrode unter dem DESU-Oberteil hervorsteht, also so tief in die Kokille taucht. Dabei muss gelten: $h_K - h_{SB} - \Delta h_{SP} - (\Delta h°_E - y°_E) > 0$. Andernfalls muss der Stub gekürzt werden.

Tabelle: Stationäre Variablen des Prozessmodells

Größe	Einheit	Beschreibung	Größe	Einheit	Beschreibung
ρ_E	kg/m³	mittlere Dichte Elektrode*)	$m_{C,P}$	kg	Kalziumzugabe im Prozess
$\rho_{S,S}$	kg/m³	Schüttdichte Schlacke	$r_{FS:C}$	1	Verhältnis Fluoridzugabe zu Ca-Zugabe
$w°_C$	Mass.-%	Ca-Gehalt Schlacke bei Zündung	dL_E/dt	mm/min	Zielabschmelzrate Elektrode
$m°_{FS}$	kg	Masse Fluoridschlacke bei Zündung	$k_\varnothing$	mm/min	mittlerer Kurs
$m°_C$	kg	Masse Kalzium bei Zündung	t'_Z	min	Zieldauer Gesamtprozess
y_Z	mm	Elektrodenposition Beginn Zündung	h'_B	mm	Endhöhe Block
y_S	mm	Elektrodenposition Beginn Startphase	m'_S	kg	Endmasse Schlacke

Größe	Einheit	Beschreibung	Größe	Einheit	Beschreibung
K	mm	Gesamtkurs	h'_S	mm	Endhöhe Schlacke
y_E	mm	Elektrodenposition Prozessende	w'_{CS}	Mass.-%	Endkalziumgehalt Schlacke
$m_{FS,P}$	kg	Fluoridschlackezugabe im Prozess	w'_{COS}	Mass.-%	Endkalziumoxidgehalt Schlacke

*) Lunker können weder im Rahmen des Prozessmodells noch anlagentechnisch erfasst werden, da eine Gewichtsaufnahme der Elektrode in der DESU noch in Entwicklung ist.

Tabelle: Instationäre Variablen des Prozessmodells

Größe	Einheit	Beschreibung	Größe	Einheit	Beschreibung
ξ_Z	1	Prozessfortschritt Zündung + Start [0..1]	y	mm	aktuelle Elektrodenposition
ξ_U	1	Prozessfortschritt Umschmelzen [0..1]	t	min	aktuelle Prozesszeit
D_{KBo}	mm	Durchmesser Kokille Block oben	D_{KSo}	mm	Durchmesser Kokille Schlacke oben
m_B	kg	aktuelle Masse Block	m_{CFS}	kg	Fluoridinhalt in der Schlacke
d_B	mm	aktueller Durchmesser Block	m_{CS}	kg	Kalziuminhalt in der Schlacke
h_B	mm	aktuelle Höhe Block	m_{COS}	kg	Kalziumoxidinhalt in der Schlacke
h_S	mm	aktuelle Höhe Schlacke	m_S	kg	aktuelle Masse Schlacke
dm_{FS}/dt	g/min	aktuelle Fluoridschlackezugaberate	m_{SI}	kg	m_S nach Abzug Schlackenhaut (final)
Δm_{FS}	g	aktuelle Fluoridschlackezugabe	w_{CFS}	kg	Fluoridgehalt in der Schlacke
$\Delta m_{C,DO}$	g	Kalziumbedarf für Desoxidation	w_{CS}	kg	Kalziumgehalt in der Schlacke
$\Delta m_{C,M}$	g	Kalziumaufnahme durch das Metall	w_{COS}	kg	Kalziumoxidgehalt in der Schlacke
$\Delta m_{C,V}$	g	Kalziumverdampfungsverluste	$\Delta m_{C,G}$	g	Ca-Bedarf Metall-Schlacke-Gleichgewicht
L_E	mm	aktuelle Elektrodenlänge	dm_C/dt	g/min	aktuelle Kalziumzugaberate
m_E	kg	aktuelle Elektrodenmasse	k	mm/min	aktueller Kurs

Für die nachfolgend dargestellten Berechnungen wird zur vereinfachten Darstellung angenommen, dass Funktionen existieren, die mit den Parametern Gleichgewichtstemperatur, Aluminium- und Sauerstoffzielgehalt im Metall abhängig vom Kalziumoxidgehalt in der Schlacke den einzustellenden Kalziumgehalt in der Schlacke, den vorliegenden Kalziumpartialdruck und den resultierenden Kalziumgehalt im Metall liefern. Tatsächlich konnten diese Funktionen nicht ermittelt werden; die Rückgabewerte wurden durch lineare Interpolation diskret berechneter und tabellierter Gleichgewichtszustände ermittelt.

$$w_{CS}(w_{COS}) = F_1(\vartheta_{eq}, w_{AlM}, w_{OM}, w_{COS})$$

$$p_C(w_{COS}) = F_{2a}(\vartheta_{eq}, w_{AlM}, w_{OM}, w_{COS}) \wedge j_C(w_{COS}) = F_{2b}(p_C(w_{COS}))$$

$$w_{CM}(w_{COS}) = F_3(\vartheta_{eq}, w_{AlM}, w_{OM}, w_{COS})$$

(w_{CS}: Kalziumgehalt in der Schlacke [Mass.-%]; w_{COS}: Kalziumoxidgehalt in der Schlacke [Mass.-%]; ϑ_{eq}: Gleichgewichtstemperatur Metall-Schlacke-Reaktion [°C]; w_{AlM}: Aluminiumgehalt im Titan oder Titanaluminid [Mass.-%]; w_{OM}: Zielsauerstoffgehalt im Metall [ppm]; p_C: Kalziumpartialdruck über der Schlacke [atm]; w_{CM}: Kalziumgehalt im Metall [Mass.-%])

Berechnung der stationären Variablen

$$\rho_E = \frac{4 \cdot m_E^0 \cdot 10^9}{\pi \cdot D_E^{\,2} \cdot L_E^0}$$

$$\rho_{S,S} = \frac{4 \cdot (m_S^0 - m_{S,B}^0) \cdot 10^9}{\pi \cdot (D_{Ku}^{\,2} - D_{SB}^{\,2}) \cdot h_{S,R}^0}$$

$$w_C^0 = F_1\left(w_{COS}^0\right)$$

$$m_{FS}^0 = m_S^0 \frac{100 - w_C^0}{100}$$

$$m_C^0 = m_S^0 \frac{w_C^0}{100} + m_{SP}\left(\frac{w_{OE} - w_{OM}}{10^6} \cdot \frac{M_{Ca}}{M_O} + F_3\left(w_{COS}^0\right)\right)$$

$$y_Z = h_K - h_{SB} - \Delta h_{SP} - \left(\Delta h_E^0 - y_E^0\right)$$

$$y_S = y(\xi_Z = 1, \xi_U = 0)$$

$$K = y_E - y_S$$

$$y_E = y(\xi_Z = 1, \xi_U = 1)$$

$$m_{FS,P} = 0{,}001 \cdot \sum_{\xi_U=0}^{1} \Delta m_{FS}(\xi_Z = 1, \xi_U)$$

$$m_{C,P} = 0{,}001 \cdot \left[\sum_{\xi_Z=0}^{1} \Delta m_C(\xi_Z, \xi_U = 0) + \sum_{i=\{DO,M,V,G\}} \left(\sum_{\xi_U=0}^{1} \Delta m_{C,i}(\xi_Z = 1, \xi_U)\right)\right]$$

$$r_{FS:C} = \frac{dm_{FS}}{dm_C}$$

$$\frac{dL_E}{dt} = \frac{1}{60} \cdot \frac{dm_Z}{dt} \cdot \frac{L_E^0}{m_E^0}$$

$$\bar{k} = \frac{1}{60} \cdot \frac{dm_Z}{dt} \cdot \frac{K}{m_E^0}$$

$$t_Z^1 = t(\xi_Z = 1, \xi_U = 1)$$

$$h_B^1 = h_B(\xi_Z = 1, \xi_U = 1)$$

$$m_S^1 = m_S(\xi_Z = 1, \xi_U = 1)$$

$$h_S^1 = h_S(\xi_Z = 1, \xi_U = 1)$$

$$w_{CS}^1 = w_{CS}(\xi_Z = 1, \xi_U = 1)$$

$$w_{COS}^1 = w_{COS}(\xi_Z = 1, \xi_U = 1)$$

Berechnung der instationären Variablen

$$y(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} y_Z & \xi_Z < \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ h_K - h_B(\xi_Z,\xi_U) - h_S(\xi_Z,\xi_U) - \Delta h_E^0 + y_E^0 & \xi_Z = \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ h_K - h_B(\xi_Z,\xi_U) - h_S(\xi_Z,\xi_U) - \Delta h_E^0 + y_E^0 + L_E^0 - L_E(\xi_Z,\xi_U) & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U \ge 0 \end{cases}$$

$$t(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ \frac{\xi_Z \cdot m_S^0 - m_{S,B}^0}{m_S^0 - m_{S,B}^0} \cdot t_Z & \xi_Z \ge \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ t_Z & \xi_Z = 1, \xi_U = 0 \\ t(\xi_Z, \xi_U - \Delta\xi_U) + \frac{m_E(\xi_Z, \xi_U - \Delta\xi_U)}{\frac{dm_Z}{dt} \cdot (1 - \xi_U + \Delta\xi_U)} \cdot 60 & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$D_{KBo}(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} --- & \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ D_{Ku} - \frac{D_{Ku} - D_{Ko}}{h_K} \cdot h_B(\xi_Z,\xi_U) & \xi_Z = 1, \xi_U \ge 0 \end{cases}$$

$$D_{KSo}(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} --- & \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ D_{Ku} - \frac{D_{Ku} - D_{Ko}}{h_K} \cdot (h_B(\xi_Z,\xi_U) + h_S(\xi_Z,\xi_U)) & \xi_Z = 1, \xi_U \ge 0 \end{cases}$$

$$m_B(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ m_{SP} + \frac{\pi \cdot h_{SB} \cdot D_{SB} \cdot d_{BSB}}{10^9} \cdot \rho_E & \xi_Z = \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ m_B\left(\frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, 0\right) + \frac{t(\xi_Z,\xi_U)}{t_Z} \cdot \frac{m_S^0 - m_{S,B}^0}{\frac{100 - \eta_{M:S}^0}{\eta_{M:S}^0}} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U = 0 \\ m_B(\xi_Z, \xi_U - \Delta\xi_U) + \frac{m_E(\xi_Z, \xi_U - \Delta\xi_U)}{(1 - \xi_U + \Delta\xi_U)} & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$d_B(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ d_{Bu} + \frac{\xi_Z \cdot m_S^0 - m_{S,B}^0}{m_S^0 - m_{S,B}^0} \cdot (d_{BZE} - d_{Bu}) & \xi_Z \geq \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \leq 1, \xi_U = 0 \\ D_{KBo} - 2 \cdot s_{SH} & \xi_Z = 1, \xi_U \geq 0 \quad \text{ggf. Unstetigke it!} \end{cases}$$

$$h_B(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ \frac{m_B(\xi_Z,\xi_U) \cdot 4 \cdot 10^9}{\rho_E \cdot d_B^2(\xi_Z,\xi_U) \cdot \pi} & \xi_Z = \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ h_B(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U) + \frac{12 \cdot (m_B(\xi_Z,\xi_U) - m_B(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U)) \cdot 10^9}{\rho_E \cdot \left(d_B^2(\xi_Z,\xi_U) + d_B(\xi_Z,\xi_U) \cdot d_B(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U) + d_B^2(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U)\right) \cdot \pi} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \leq 1, \xi_U = 0 \\ h_B(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U) + \frac{4 \cdot (m_B(\xi_Z,\xi_U) - m_B(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U)) \cdot 10^9}{\rho_E \cdot d_B^2(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U) \cdot \pi} & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$h_S(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} \xi_Z \cdot \frac{m_S^0}{m_{S,B}^0} \cdot \frac{4 \cdot m_{S,B}^0 \cdot 10^9}{\rho_{Sliq} \cdot D_{SB}^2 \cdot \pi} & \xi_Z \leq \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ \frac{4 \cdot \left(m_{Sf}(\xi_Z,\xi_U) - \left(1 - \frac{\xi_Z \cdot m_S^0 - m_{S,B}^0}{m_S^0 - m_{S,B}^0}\right) \cdot \left(m_S^0 - m_{S,B}^0\right)\right) \cdot 10^9}{\rho_{Sliq} \cdot D_{Ku}^2 \cdot \pi} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \leq 1, \xi_U = 0 \\ \frac{4 \cdot m_{Sf}(\xi_Z,\xi_U) \cdot 10^9}{\rho_{Sliq} \cdot d_B^2(\xi_Z,\xi_U - \Delta\xi_U) \cdot \pi} & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$\dot{m}_{FS}(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ r_{FS:C} \cdot \dot{m}_{FS}(\xi_Z,\xi_U) & \xi_Z = 1, \xi_U \geq 0 \end{cases}$$

$$\Delta m_{FS}(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} \dot{m}_{FS}(\xi_Z,\xi_U) \cdot (t(\xi_Z + \Delta\xi_Z,\xi_U) - t(\xi_Z,\xi_U)) & \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ \dot{m}_{FS}(\xi_Z,\xi_U) \cdot (t(\xi_Z,\xi_U + \Delta\xi_U) - t(\xi_Z,\xi_U)) & \xi_Z = 1, \xi_U \geq 0 \end{cases}$$

$$\Delta m_{C,DO}(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ \frac{(m_B(\xi_Z + \Delta\xi_Z,\xi_U) - m_B(\xi_Z,\xi_U)) \cdot (w_{OE} - w_{OM})}{1000} \cdot \frac{M_{Ca}}{M_O} & \xi_Z \geq \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ \frac{(m_B(\xi_Z,\xi_U + \Delta\xi_U) - m_B(\xi_Z,\xi_U)) \cdot (w_{OE} - w_{OM})}{1000} \cdot \frac{M_{Ca}}{M_O} & \xi_Z = 1, \xi_U \geq 0 \end{cases}$$

$$\Delta m_{C,M}(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ (m_B(\xi_Z + \Delta\xi_Z,\xi_U) - m_B(\xi_Z,\xi_U)) \cdot w_{CM}(w_{COS}(\xi_Z,\xi_U)) \cdot 10 & \xi_Z \geq \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ (m_B(\xi_Z,\xi_U + \Delta\xi_U) - m_B(\xi_Z,\xi_U)) \cdot w_{CM}(w_{COS}(\xi_Z,\xi_U)) \cdot 10 & \xi_Z = 1, \xi_U \geq 0 \end{cases}$$

$$\Delta m_{C,V}(\xi_Z,\xi_U) = \begin{cases} 0 & \xi_Z < 1, \xi_U = 0 \\ \frac{j_C(w_{COS}(\xi_Z,\xi_U)) \cdot M_{Ca} \cdot (t(\xi_Z,\xi_U + \Delta\xi_U) - t(\xi_Z,\xi_U)) \cdot 60 \cdot \left(D_{KSo}^2(\xi_Z,\xi_U) - D_E^2\right) \cdot \pi}{10^6} & \xi_Z = 1, \xi_U \geq 0 \end{cases}$$

$$L_E(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} L_E^0 & \xi_Z \le \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ L_E^0 \cdot \frac{m_E(\xi_Z,\xi_U)}{m_E^0} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U \ge 0 \end{cases}$$

$$m_E(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} m_E^0 & \xi_Z \le \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ m_E\left(\frac{m_{S,B}^0}{m_S^0},0\right)+m_B\left(\frac{m_{S,B}^0}{m_S^0},0\right)-m_B(\xi_Z,\xi_U) & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U = 0 \\ m_E(1,0)+m_B(1,0)-m_B(\xi_Z,\xi_U) & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$m_{CFS}(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} m_{FS}^0 \cdot \frac{100-w_{COS}^0}{100} & \xi_Z = 0, \xi_U = 0 \\ m_{CFS}(0,0)-\frac{\left(D_{Ku}^2-d_{Bu}^2\right)\cdot\pi\cdot h_B(\xi_Z,\xi_U)}{4\cdot 10^9}\cdot\rho_{Ssol} & \xi_Z \le \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ m_{CFS}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)\cdot\frac{m_{Sf}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)}{m_S(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)}+\frac{\Delta m_{FS}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)}{1000}\cdot\frac{100-w_{COS}^0}{100} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U = 0 \\ m_{CFS}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)\cdot\frac{m_{Sf}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}{m_S(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}+\frac{\Delta m_{FS}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}{1000}\cdot\frac{100-w_{COS}^0}{100} & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$m_{CS}(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} m_C^0 & \xi_Z = 0, \xi_U = 0 \\ \left(m_S^0\cdot\frac{w_C^0}{100}-m_C^0\right)\cdot\frac{m_S^0}{m_{S,B}^0}\cdot\xi_Z+m_C^0 & \xi_Z \le \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ m_{CS}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)+\frac{\Delta m_{C,G}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)}{1000} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U = 0 \\ m_{CS}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)\cdot\frac{m_{Sf}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}{m_S(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}+\frac{\Delta m_{C,G}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}{1000} & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$m_{COS}(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} m_{FS}^0 \cdot \frac{w_{COS}^0}{100} & \xi_Z = 0, \xi_U = 0 \\ m_{COS}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)+\left(m_{CS}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)-m_{CS}(\xi_Z,\xi_U)\right)\cdot\frac{M_{Ca}+M_O}{M_{Ca}} & \xi_Z \le \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ m_{COS}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)+\frac{\Delta m_{FS}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)}{1000}\cdot\frac{w_{COS}^0}{100}+\frac{\Delta m_{C,DO}(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)}{1000}\cdot\frac{M_{Ca}+M_O}{M_{Ca}} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U = 0 \\ m_{COS}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)+\frac{\Delta m_{FS}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}{1000}\cdot\frac{w_{COS}^0}{100}+\frac{\Delta m_{C,DO}(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)}{1000}\cdot\frac{M_{Ca}+M_O}{M_{Ca}} & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$m_S(\xi_Z,\xi_U)=m_{CFS}(\xi_Z,\xi_U)+m_{CS}(\xi_Z,\xi_U)+m_{COS}(\xi_Z,\xi_U)$$

$$m_{Sf}(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} m_S(\xi_Z,\xi_U) & \xi_Z \le \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0}, \xi_U = 0 \\ m_S(\xi_Z,\xi_U)-\frac{\rho_{Ssol}\cdot\left(D_{Ku}^2-d_B^2(\xi_Z,\xi_U)\right)\cdot\left(h_B(\xi_Z,\xi_U)-h_B(\xi_Z-\Delta\xi_Z,\xi_U)\right)\cdot\pi}{4\cdot 10^9} & \xi_Z > \frac{m_{S,B}^0}{m_S^0} \wedge \xi_Z \le 1, \xi_U = 0 \\ m_S(\xi_Z,\xi_U)-\frac{\rho_{Sliq}\cdot\left(D_{KBo}^2(\xi_Z,\xi_U)-d_B^2(\xi_Z,\xi_U)\right)\cdot\left(h_B(\xi_Z,\xi_U)-h_B(\xi_Z,\xi_U-\Delta\xi_U)\right)\cdot\pi}{4\cdot 10^9} & \xi_Z = 1, \xi_U > 0 \end{cases}$$

$$w_{CFS}(\xi_Z,\xi_U)=\frac{m_{CFS}(\xi_Z,\xi_U)}{m_S(\xi_Z,\xi_U)}\cdot 100$$

$$w_{CS}(\xi_Z,\xi_U)=\frac{m_{CS}(\xi_Z,\xi_U)}{m_S(\xi_Z,\xi_U)}\cdot 100$$

$$w_{COS}(\xi_Z,\xi_U)=\frac{m_{COS}(\xi_Z,\xi_U)}{m_S(\xi_Z,\xi_U)}\cdot 100$$

$$\Delta m_{C,G}(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} 0 & \left|\ \xi_Z<\frac{m^0_{S,B}}{m^0_S},\xi_U=0\right. \\ m_S(\xi_Z,\xi_U)\cdot\left(w_{CS}(w_{COS}(\xi_Z,\xi_U))-w_{CS}(\xi_Z,\xi_U)\right)\cdot 10 & \left|\ \xi_Z\geq\frac{m^0_{S,B}}{m^0_S},\xi_U\geq 0\right. \end{cases}$$

$$\dot{m}_C(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} 0 & \left|\ \xi_Z<\frac{m^0_{S,B}}{m^0_S},\xi_U=0\right. \\ \frac{\Delta m_{C,DO}(\xi_Z,\xi_U)+\Delta m_{C,M}(\xi_Z,\xi_U)+\Delta m_{C,V}(\xi_Z,\xi_U)+\Delta m_{C,G}(\xi_Z,\xi_U)}{t(\xi_Z+\Delta\xi_Z,\xi_U)-t(\xi_Z,\xi_U)} & \left|\ \xi_Z\geq\frac{m^0_{S,B}}{m^0_S}\wedge\xi_Z<1,\xi_U=0\right. \\ \frac{\Delta m_{C,DO}(\xi_Z,\xi_U)+\Delta m_{C,M}(\xi_Z,\xi_U)+\Delta m_{C,V}(\xi_Z,\xi_U)+\Delta m_{C,G}(\xi_Z,\xi_U)}{t(\xi_Z,\xi_U+\Delta\xi_U)-t(\xi_Z,\xi_U)} & \left|\ \xi_Z=1,\xi_U\geq 0\right. \end{cases}$$

$$k(\xi_Z,\xi_U)=\begin{cases} --- & \left|\ \xi_Z<\frac{m^0_{S,B}}{m^0_S},\xi_U=0\right. \\ \frac{y(\xi_Z+\Delta\xi_Z,\xi_U)-y(\xi_Z,\xi_U)}{t(\xi_Z+\Delta\xi_Z,\xi_U)-t(\xi_Z,\xi_U)} & \left|\ \xi_Z\geq\frac{m^0_{S,B}}{m^0_S}\wedge\xi_Z<1,\xi_U=0\right. \\ \frac{y(\xi_Z,\xi_U+\Delta\xi_U)-y(\xi_Z,\xi_U)}{t(\xi_Z,\xi_U+\Delta\xi_U)-t(\xi_Z,\xi_U)} & \left|\ \xi_Z=1,\xi_U\geq 0\right. \end{cases}$$

7.4 Detaillierte Kalkulation der direkten Gesamtkosten

7.4.1 Prozessschritt ATR

Kleinproduktionsmaßstab		
Gesamtkosten	67.461	€
Jahresblockproduktion	2.750	kg
Granulat für DESU	100	kg
Abbrände pro Tag	1/5	Stk
Arbeitstage pro Jahr	250	Stk
Verfügbarkeit	100	%
Anzahl Abbrände	50	Stk
Masse Einzelblock	55	kg
Metallausbringen*	87	%
Blockausbringen**	91	%

Produktionsmaßstab		
Gesamtkosten	10.081	k€
Jahresblockproduktion	1.126	t
Granulat für DESU	8	t
Abbrände pro Tag	3	Stk
Arbeitstage pro Jahr	250	Stk
Verfügbarkeit	95	%
Anzahl Abbrände	713	Stk
Masse Einzelblock	1.580	kg
Metallausbringen*	95	%
Blockausbringen**	95	%

Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
Titanoxid	3.400	kg	1,65	5.610
Nioboxid	900	kg	14,00	12.600
Kalk, gebrannt	750	kg	0,06	45
Aluminium	3.300	kg	2,50	8.250
Kaliumperchlorat	900	kg	2,25	2.025
Kornfeiner	15	kg	20,00	300
Feuerfestmaterial	2.500	kg	2,50	6.250
Schlichte	50	kg	3,00	150
Verbrauchsmaterial	50	Stk	50,00	2.500
Lichtleiter	10	Stk	132,59	1.326
Summe				39.056

Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Titanoxid	1.217	t	1,10	1.339
Nioboxid	322	t	14,00	4.510
Kalk, gebrannt	268	t	0,06	16
Aluminium	1.181	t	2,50	2.953
Kaliumperchlorat	322	t	2,25	725
Kornfeiner	5	t	20,00	107
Feuerfestmaterial	301	t	1,00	301
Schlichte	6	t	3,00	18
Verbrauchsmaterial	713	Stk	0,25	178
Lichtleiter	143	Stk	0,13	19
Materialgemeinkosten	2,5	%		254
Summe				10.421

Personalaufwand	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
Techniker	600	Std	18,18	10.908
stud. Hilfskraft	1.000	Std	8,02	8.020
wiss. Assistent	250	Std	32,47	8.118
Summe				27.046

Personalaufwand	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
ATR/ Ofenbau	8,00	MaJa	45,00	360
Wartung und Reparatur	5,00	%		18
Direkter Overhead	30,00	%		108
Summe				486

Anlagenkosten / -abschreibung	Anzahl Stk	Investition €	Nutzungsdauer a	AfA €
Reaktor	1	10.000	10	1.000
Kokille	1	5.000	10	500
Absaughaube	1	1.500	2	750
Prozessüberwachung	1	10.000	10	1.000
Summe				3.250

Anlagenkosten / -abschreibung	Anzahl Stk	Investition k€	Nutzungsdauer a	AfA k€
ATR/ Ofenbau	1	1.000	10	100
Materialbehandlung	1	500	10	50
Abbrandkammer	1	250	10	25
Prozessüberwachung	1	10	10	1
Summe				176

Erlöse / Entsorgungskosten	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
Flugstaub (Deponie)	500	kg	0,20	100
Schlacke (Deponie)	4.500	kg	0,10	450
Krätze/ Restmüll (Dep.)	1.500	kg	0,10	150
Restmetall (Granulat)	275	kg	-0,50	-138
Granulat für DESU	100	kg	-24,53	-2.453
Elektroden	2.750	kg	-24,53	-67.461

Erlöse / Entsorgungskosten	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Flugstaub (Aufbereiter)	179	t	0,20	36
Schlackeaufbereitung	1.611	t	0,05	81
Schlacke (Wertstoff)	1.611	t	-0,50	-805
Krätze/ Restmüll (Aufb.)	649	t	0,10	65
Restmetall (Granulat)	51	t	-5,95	-303
Granulat für DESU	8	t	-8,95	-75
Elektroden	1.126	t	-8,95	-10.081

*) tatsächliche/ theoretisch erreichbare Metallproduktion
**) Blockmasse/ tatsächliche Metallproduktion

7.4.2 Prozessschritt DESU

Kleinproduktionsmaßstab		
Gesamtkosten	101.202	€
Jahresblockproduktion	2.765	kg
Anzahl Schmelzen	50	Stk
Masse Einzelblock	55	kg
Masse Startgranulat	2	kg
Blockausbringen	97,0	%

Produktionsmaßstab		
Gesamtkosten	14.786	k€
Jahresblockproduktion	1.309	t
Anzahl Schmelzen	840	Stk
Masse Einzelblock	1.558	kg
Masse Startgranulat	10	kg
Blockausbringen	98,0	%

Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
ATR-Elektroden	2.750	kg	24,53	67.461
Granulat zum Zünden	100	kg	24,53	2.453
Kalziumfluorid	375	kg	1,00	375
Kalzium	105	kg	10,00	1.050
Argon	88	Nm³	5,00	438
Strom	7.500	kWh	0,15	1.125
Wasser	600	m³	5,00	3.000
Verbrauchsmaterial	50	-	50,00	2.500
Summe				78.401

Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
ATR+Rec-Elektroden	1.336	t	8,955	11.960
Granulat zum Zünden	8	t	8,955	75
Kalziumfluorid	78	t	0,500	39
Kalzium	48	t	3,700	177
Argon	41	kNm³	0,900	37
Strom	3.551	MWh	0,040	142
Wasser	5.682	m³	0,005	28
Verbrauchsmaterial	840	-	0,200	168
Materialgemeinkosten	1,5	%		189
Summe				12.816

Personalaufwand	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
Techniker	100	Std	18,18	1.818
stud. Hilfskraft	300	Std	8,02	2.406
wiss. Assistent	200	Std	32,47	6.494
Summe				10.718

Personalaufwand	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Betrieb DESU	5,00	MaJa	60,00	300
Elektrodenvorbereitung	10,00	MaJa	45,00	450
Wartung und Reparatur	2,60	MaJa	50,00	130
Direkter Overhead	30,00	%		264
Summe				1.144

Anlagenkosten / -abschreibung	Anzahl Stk	Investition k€	Nutzungsdauer a	AfA €
DESU-Anlage	0,1	800	10	8.000
Infrastrukturkosten	50	%		4.000
Summe				12.000

Anlagenkosten / -abschreibung	Anzahl Stk	Investition k€	Nutzungsdauer a	AfA k€
DESU-Anlage	2,0	2.500	10	500
mech. Bearbeitung	1,0	250	10	25
Infrastrukturkosten	50	%		263
allg. Betriebskosten	20	%		105
Summe				893

Erlöse / Entsorgungskosten	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
Schlacke	522	kg	0,20	104
Elektrodenreste	44	kg	-0,50	-22
Elektrodenblöcke	2.765	kg	-36,61	-101.202

Erlöse / Entsorgungskosten	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Schlacke (Aufbereiter)	145	t	0,20	29
Elektrodenreste (Rec.)	16	t	-5,95	-95
Elektrodenblöcke	1.309	t	-11,30	-14.786

7.4.3 Prozessschritt VAR

Kleinproduktionsmaßstab		
Gesamtkosten	127.401	€
Jahresblockproduktion	2.200	kg
Anzahl Schmelzen	25	Stk
Masse Einzelblock	88	kg
Blockausbringen	80	%

Produktionsmaßstab		
Gesamtkosten	16.598	k€
Jahresblockproduktion	1.161	t
Anzahl Schmelzen	840	Stk
Masse Einzelblock	1.383	kg
Blockausbringen	89	%

Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
DESU-Elektroden	2.765	kg	36,61	101.202
Argon	9	Nm³	5,00	44
Strom	6.000	kWh	0,15	900
Wasser	750	m³	5,00	3.750
Verbrauchsmaterial	25	-	150,00	3.750
Summe				109.646

Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
DESU-Elektroden	1.309	t	11,30	14.786
Argon	5	kNm³	0,900	4
Strom	3.168	MWh	0,040	127
Wasser	7.919	m³	0,005	40
Verbrauchsmaterial	840	-	0,300	252
Materialgemeinkosten	1,5	%		228
Summe				15.436

Personalaufwand	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
Techniker	100	Std	18,18	1.818
stud. Hilfskraft	250	Std	8,02	2.005
wiss. Assistent	100	Std	32,47	3.247
Summe				7.070

Personalaufwand	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Betrieb VAR	5,00	MaJa	60,00	300
Blockbearbeitung	10,00	MaJa	.45,00	450
Wartung und Reparatur	2,60	MaJa	50,00	130
Direkter Overhead	30,00	%		264
Summe				1.144

Anlagenkosten / -abschreibung	Anzahl Stk	Investi-tion k€	Nutzungs-dauer a	AfA €
VAR-Anlage	0,10	750	10	7.500
Infrastrukturkosten	50	%		3.750
Summe				11.250

Anlagenkosten / -abschreibung	Anzahl Stk	Investi-tion k€	Nutzungs-dauer a	AfA k€
VAR-Anlage	2,0	2.500	10	500
mech. Bearbeitung	1,0	250	10	25
Infrastrukturkosten	50	%		263
allg. Betriebskosten	20	%		105
Summe				893

Erlöse / Entsorgungskosten	Menge	Einh.	€ / Einh.	€
Schrott	565	kg	-1,00	-565
Titanaluminidingot	2.200	kg	-57,92	-127.401

Erlöse / Entsorgungskosten	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Betriebsmedien etc.	20	t	0,20	4
Schrott	148	t	-5,95	-879
Titanaluminidingot	1.161	t	-14,29	-16.598

7.4.4 Konventioneller Prozess mit vergleichbare Datenbasis

Produktionsmaßstab		
Gesamtkosten	34.732	k€
Jahresproduktion	1.126	t
Kosten Titanaluminidingot	30,85	€ / kg

Vorlegierungsherstellung	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Jahresproduktion	281	t		
Abbrände pro Tag	1	Stk		
Arbeitstage pro Jahr	250	Stk		
Verfügbarkeit	95	%		
Anzahl Abbrände	238	Stk		
Masse pro Abbrand	1.183	kg		
Metallausbringen	90	%		
Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe				
Nioboxid	432	t	14,00	6.049
Aluminium	186	t	2,50	466
Kaliumperchlorat	35	t	2,25	78
E-Korund	226	t	1,00	226
Kornfeiner	5	t	20,00	107
Materialgemeinkosten	2,5	%		173
Personalaufwand				162
Anlagenkosten / -abschreibung				59
Erlöse / Entsorgungskosten				
Flugstaub	52	t	0,20	10
Aufbereitung Schlacke	514	t	0,05	26
Schlacke	514	t	-0,50	-257
Krätze / Restmüll	31	t	0,10	3
Materialkonditionierung	281	t	0,50	140
Summe Vorlegierungsherstellung			25,78	7.242

Primärelektrodenfertigung	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe				
Titanschwamm	754	t	24,00	18.105
Aluminium	377	t	2,50	943
Personalaufwand				486
Anlagenkosten / -abschreibung				54
Summe Primärelektrodenfertigung			17,31	19.589

1. Vakuumlichtbogenschmelzen	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
			k€ / Einh.	k€
Blockausbringen	90 %			
Elektrodenmasse	1.413	t	3,00	4.238
Erlöse Schrott	144	t	-0,50	-72
Summe 1. Vakuumlichtbogenschmelzen			7,12	4.166

2. Vakuumlichtbogenschmelzen	Menge	Einh.	k€ / Einh.	k€
Blockausbringen	89 %			
Elektrodenmasse	1.269	t	3,00	3.806
Erlöse Schrott	143	t	-0,50	-72
Summe 2. Vakuumlichtbogenschmelzen			6,42	3.735

7.5 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2: Ti-Al-Zweistoffsystem nach Ohnuma et al. und Berechnung mit FactSage 5.3.1 (9329-Al-Nb-Ti-Datenbank, Daten: Klaus Hack mit AlNbTi von Himo Ansara) 5
Abbildung 3: α-γ-Feld des Ti-Al-Zweistoffsystems nach Clemens et al. und durch Wärmebehandlung einstellbare Gefüge 6
Abbildung 4: Oxidationsbeständigkeit aktuell untersuchter γ-Titanaluminide 7
Abbildung 5: Streckgrenze aktuell untersuchter γ-Titanaluminide 8
Abbildung 6: Kriechverhalten aktuell untersuchter γ-Titanaluminide 8
Abbildung 7: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit einer γ-Titanaluminidlegierung von Gefüge und Temperatur 9
Abbildung 8: isothermes Schmieden von Hochdruckverdichterschaufeln (links), fertiges Produkt (rechts) 9
Abbildung 9: γ-Titanaluminid-Turboladerrad (ABB-2-Legierung, Howmet) 10
Abbildung 11: Hauptprozessschritte zur Herstellung von γ-Titanaluminid-Ingots 11
Abbildung 12: Absolute Abweichung des Aluminiumgehalts vom Sollwert in Abhängigkeit von der Zahl der VAR-Schmelzen 12
Abbildung 13: Ingot nach dem ersten Umschmelzen im VAR 14
Abbildung 14: Verfahrensvorschlag zur Herstellung von Ti-Al-X-Legierungen 16
Abbildung 15: Ternäres isothermes Ti-Al-O Phasendiagramm bei 1 400 °C 17
Abbildung 16: Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes im Metall von φ, ψ und ϑ (links: ϑ = 1 400 °C, rechts: $\varphi = 2^1/_3$) 18
Abbildung 17: Ternäres isothermes Ti-Al-N Phasendiagramm bei 1 400 °C 19
Abbildung 18: Einfluss- und Zielgrößen bei der aluminothermischen Reduktion von TiO_2 20
Abbildung 19: Koeffizientenprofil und Konfidenzintervalle für Sauerstoff und Stickstoff in der Metallphase 20
Abbildung 20: Sauerstoffkonzentration im Metall in Abhängigkeit von φ 21
Abbildung 21: Schema und Photo der Anlage zur In-Line-Elektrodenproduktion 22
Abbildung 24: Bedingungen zur Ausbildung einer hochwertigen (links) und welligen (rechts) Blockoberfläche nach Hoyle 24
Abbildung 26: Liquidusisothermen des Systems CaF2-CaO-Ca 26
Abbildung 27: Abhängigkeit der Reaktionslaufzahl ξ vom Ca/CaF_2-Verhältnis γ und vom CaO/CaF_2-Verhältnis δ ($TiAl_{1,0452}O_{0,0678}$, 1 400 °C, κ = 100) 27
Abbildung 28: theoretischer Sauerstoffgehalt und Schlackenparameter während der Desoxidation einer $TiAl_{1,0452}O_{0,0678}$-Elektrode 27
Abbildung 29: Theoretische Solidus- und Liquidustemperatur von γ-Titanaluminiden der Summenformel $TiAlNb_x$ 29
Abbildung 30: Vergleich der Berechnungsmethoden nach Shemtchushny und Dautzenberg zur Ermittlung optimaler Prozessbedingungen (konstante Reaktionstemperatur) 31
Abbildung 31: Mittlere Zusammensetzung der Metall- (links) und Schlackenphase (rechts) in Abhängigkeit von der gewünschten Niobkonzentration im Metall 32
Abbildung 32: Isothermer Schnitt des Ti-Al-Cr-Zustandsdiagramms bei 1 000 °C 33

Abbildung 33: Theoretische Solidus- und Liquidustemperatur von γ-Titanaluminiden der Summenformel $TiAlCr_x$ ... 34
Abbildung 34: Prozesstemperatur bei der Herstellung von γ-$TiAlCr_x$ (links: Versuchsserie, rechts: Messkurve während eines Versuches) ... 35
Abbildung 35: uninterpretierte Analyse der Metall- (links) und Schlackenproben (rechts) bei der Herstellung von γ-$TiAlCr_x$ (Linie: Berechnung, Punkte: Analyse) ... 35
Abbildung 36: korrigierte Analyse der Metall- (links) und Schlackenproben (rechts) bei der Herstellung von γ-$TiAlCr_x$ (Linie: Mittelwert, Punkte: korrigierte Analyse) ... 36
Abbildung 37: Strukturplan zur iterativen Bestimmung der Gleichgewichtsprozesstemperatur unter Berücksichtigung von Abdampfverlusten ... 38
Abbildung 38: Parameter, Konstanten und Zielgrößen zur Berechnung der Reaktionsmischung und der theoretischen Zusammensetzungen von Metall und Schlacke ... 40
Abbildung 39: Abhängigkeit des Druckverlusts von Zwischenraumanteil und Gasgeschwindigkeit (Berechnung für IME-Reaktor) ... 43
Abbildung 40: Orientierungsversuch zur Ermittlung des Abbrandverhaltens ... 44
Abbildung 41: Versuchsaufbau zur Messung der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten (4 Backbones A-D mit je 84 Sensoren) ... 45
Abbildung 42: Querschnitt zwischen den A-C Backbones (links) und den B-D Backbones (rechts) mit dem interpolierten Verlauf der Reaktionsfront ... 45
Abbildung 43: Vertikaler Fortschritt der Reaktionsfront in der Mitte des Reaktors (A-D: Backbones) ... 46
Abbildung 44: Theoretische Massenbilanz für die aluminothermische Herstellung von γ-TiAl-Nb-B,C zur Berechnung der Reaktionsmischung ... 47
Abbildung 45: Theoretische Energiebilanz für die aluminothermische Reaktion bei der Herstellung von γ-TiAl-Nb-B,C und Prozesstemperatur ... 49
Abbildung 46: Schematische Zeichnung des ATR-Pilotreaktors ... 51
Abbildung 47: Anschluss für Argon-Spülgas (links: Eingang, rechts: Ausgang) mit Kühlprofil zur Verringerung der thermischen Belastung des Gasschlauches ... 52
Abbildung 48: ATR-Pilotreaktor mit montierter Kokille ... 52
Abbildung 49: Simulation des Erstarrungsvorgangs der Schmelze am Anker (Materialdefinition und Temperaturfeld nach 15, 120 und 600 s) ... 53
Abbildung 50: Stahlanker als Verbindungsstück zwischen Elektrode und Stub der DESU-Anlage (links: Zeichnung, Mitte und rechts: Fixierung in der Kokille) ... 53
Abbildung 51: Absaugung des ATR-Pilotreaktors vor (links) und nach (rechts) der Optimierung entsprechend einer FMEA ... 54
Abbildung 52: Atomemissionsspektrum einer Ti-45Al-10Nb-Legierung und Empfindlichkeitsbereiche des Quotientenpyrometers QKTR 1485 ... 55
Abbildung 53: Schaltplan des Schaltkreises zur Speicherung der kurzzeitig gemessenen Maximaltemperatur ... 55
Abbildung 54: Aufbauplan zur Temperaturmessung mittels Quotientenpyrometer ... 56
Abbildung 55: Feldlinienverlauf des elektromagnetischen Feldes entsprechend der Plausibilitätsprüfung ... 57

Abbildung 56: Metalltemperatur in der Kokille und Abgastemperatur hinter der Absaughaube und am Filter ... 62
Abbildung 57: Modell zur Berechnung des Aufheizverhaltens der Thermoelemente im Abgasschacht (links) und angenommener Temperaturverlauf des Abgases als Randwert des Problems (rechts) ... 62
Abbildung 58: Homogenität der Elektrode des ersten Pilotversuchs längs der Achse ... 66
Abbildung 59: Abhängigkeit des Kalziumgehaltes vom Sauerstoffgehalt in TiAl und Titan im Gleichgewicht mit einem CaO-Tiegel ... 68
Abbildung 60: Löslichkeitsprodukt L_c von Kalzium und Sauerstoff in TiAl und Titan in Abhängigkeit von der Temperatur ... 68
Abbildung 61: Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffgehalts in Reintitan bei Anwesenheit von Kalzium und Kalziumoxid ... 69
Abbildung 62: Liquidusisothermen im ternären CaF_2-Ca-CaO-System (Berechnung nach Daten akzeptierter Randsysteme) ... 71
Abbildung 63: Notwendiger Ca-Gehalt in der Schlacke in Abhängigkeit vom CaO-Gehalt für Titan (r = 0,4, links) und γ-Titanaluminid (r = 2, rechts) zu Erzielung spezifikationskonformer Sauerstoffgehalte ... 71
Abbildung 64: Abhängigkeit des Gleichgewichtsauerstoffgehalts in Titan und γ-Titanaluminid vom a_{CaO}/a_{Ca}-Verhältnis r ... 72
Abbildung 65: Bruchbild einer γ-Titanaluminid-Elektrode mit Nitrideinschlüssen aufgrund schneller Abkühlung ... 73
Abbildung 66: Fluorgehalt w_F in Titan und Fluorpartialdruck p_F bei Verwendung einer reinen und einer aktiven (0,5 Mass.-% Ca) CaF_2-Schlacke ... 75
Abbildung 77: Prozessschritte während der Desoxidation von γ-Titanaluminid (v. l.: vor Zündung, Zündung, Startphase, Umschmelzphase, Hot Topping) ... 77
Abbildung 78: CaO und Ca-Gehalt in der Schlacke in Abhängigkeit vom Prozessfortschritt und notwendige Zugabemenge an Ca und CaF_2 ... 78
Abbildung 79: elektrische Leitfähigkeit (links) und Ausbildung (rechts) von Lichtbögen in unterschiedlichen Gasen bei Standarddruck ... 79
Abbildung 80: kombinierte ESU/ DESU-Anlage am IME, Herbst 2002 ... 81
Abbildung 81: kombinierte ESU/ DESU-Anlage am IME nach der Umrüstung für das Umschmelzen von Titan und Titanlegierungen, Herbst 2006 ... 82
Abbildung 82: Exemplarischer Verlauf der Schmelzrate und der elektrischen Parameter beim ESU ... 83
Abbildung 83: Schema zur Berechnung eines kontinuierlichen Druckanstiegs durch Wassereinbruch beim Druckelektroschlackeumschmelzen ... 86
Abbildung 84: pufferbare Energie aus der Explosionsdruckwelle in Abhängigkeit vom Betriebsdruck bei einem zulässigen dynamischen Enddruck von 5 MPa und einem Ofenvolumen von 0,15 m³ ... 87
Abbildung 85: Analyse des DESU-γ-TiAl-Blocks am Rand (links), Analyse und modellierte Schlackenzusammensetzung (rechts) über die Blockhöhe ... 89
Abbildung 86: Gefüge des DESU-Blocks im Fußbereich (links: 800x; rechts: 1600x) ... 90
Abbildung 87: SEM-EDX-Analyse des Blocks im Fußbereich ... 90

Abbildung 88: Mengenflussbild der γ-Titanaluminidherstellung im Produktionsmaßstab mit spez. Kosten der Zwischen- und Endprodukte 92
Abbildung 89: Isotherme Schnitte des Ti-Al-Nb-Zustandsdiagramms basierend auf der 9329-Ti-Al-Nb-Datenbank 112

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3: Zusammensetzung der zwei wichtigsten γ-Titanaluminid-Legierungen ... 13
Tabelle 4: Untersuchungsbereich der Versuche zur Optimierung der Reaktionsmischung ... 20
Tabelle 5: Parameter zur Berechnung der Zusammensetzung von Metall und Schlacke nach der aluminothermischen Reduktion für das System $TiAlNb_x$ ... 32
Tabelle 6: Biegebruchfestigkeit der aluminothermisch gewonnenen γ-Titanaluminide vor Optimierung der Zusammensetzung und vor Desoxidation ... 33
Tabelle 7: Parameter zur Berechnung der Zusammensetzung von Metall und Schlacke nach der aluminothermischen Reduktion für das System $TiAlCr_x$ ... 36
Tabelle 8: Parameter und Variablen zur Berechnung der Gleichgewichtstemperatur unter Berücksichtigung von Abdampfverlusten ... 39
Tabelle 9: Parameter zur Berechnung der Zusammensetzung von Metall und Schlacke nach der aluminothermischen Reduktion ($n_{Nb}/n_{Ti} = 0,1$) ... 47
Tabelle 10: Gasförmige Produkte bei der Reaktion von 185 kg aluminothermischer Mischung zur Herstellung von γ-TiAl-Nb-B,C (Berechnung) ... 48
Tabelle 11: Gasförmige Produkte bei der Reaktion von 185 kg aluminothermischer Mischung unmittelbar nach der Nachverbrennung (Berechnung) ... 49
Tabelle 12a: FMEA der mittelbaren Vorbereitungen für einen aluminothermischen Abbrand zur Herstellung von γ-Titanaluminid-Vormaterial ... 59
Tabelle 12b: FMEA der mittelbaren Vorbereitungen für einen aluminothermischen Abbrand zur Herstellung von γ-Titanaluminid-Vormaterial ... 59
Tabelle 12c: FMEA der mittelbaren Vorbereitungen für einen aluminothermischen Abbrand zur Herstellung von γ-Titanaluminid-Vormaterial ... 60
Tabelle 13: Berechnung der Abgastemperatur an den Thermoelementen anhand der gemessenen Temperaturen ... 63
Tabelle 14: erfasste Produktströme und Analysen des zweiten Pilotversuchs ... 63
Tabelle 15: Experimentelle Massenbilanz des zweiten Pilotversuchs zur Herstellung von γ-Titanaluminid ... 65
Tabelle 16: Empfohlene Zusammensetzung der ATR-Mischung für die Herstellung der ausgewählten γ-Titanaluminid-Phase ... 67
Tabelle 17: Freie Standardreaktionsenthalpie für die Stickstoffentfernung aus TiN durch verschiedene Reduktionsmittel ... 72
Tabelle 18: Parameter für das kinematische Modell zum Umschmelzen von Elektroden ohne signifikante Änderung der Schlacke ... 76
Tabelle 19: Vergleichsanalysen des Speisers der γ-Titanaluminid-Testelektrode ... 87
Tabelle 20: Massenbilanz des γ-Titanaluminid-Umschmelzversuchs ... 88
Tabelle 21: Gesamtkostenkalkulation des IME-TiAl-Prozesses nach Kostenart ... 97
Tabelle 22: Gesamtkostenkalkulation des IME-TiAl-Prozesses nach Prozessschritt ... 97