



Montanuniversität Leoben -University of Leoben

Department Metallurgie -Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie -Nonferrous Metallurgy

AMAG
rolling



www.unileoben.ac.at

DIPLOMARBEIT

Thema:

Optimierung von Kathodenblechen in der Zinkelektrolyse



Ersteller:

Philip Pucher

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, September 07

Optimierung von Kathodenblechen in der Zinkelektrolyse

Aluminium findet in sehr vielen Bereichen industriellen Einsatz, wobei es in der Zinkelektrolyse eine besondere Stellung einnimmt. Die Verwendung dieses Metalls als Kathodenblech ergibt hierbei nicht nur Vorteile, um eine Wasserstoffüberspannung zu garantieren, sondern es entsteht zugleich eine Reihe an Nachteilen. Daher führt dies zu der Notwendigkeit, verstärkt die Aluminium-Kathoden hinsichtlich mechanischer und Korrosionseigenschaften zu optimieren.

Die Firma AMAG rolling GmbH, welche Aluminiumanwendungen für verschiedene technische Anwendungen anbietet, produziert unter anderem Kathodenbleche sowie Systemkomponenten für Kathodenblechelemente für die Zinkelektrolyse. Das Anforderungsprofil ist aus enger Zusammenarbeit mit den Kunden bekannt.

Im Rahmen der durchgeführten Diplomarbeit soll eine ausführliche Literaturrecherche die Einflussparameter bei der Elektrolyse ermitteln und Optimierungspotentiale gefunden werden. In praktischen Untersuchungen wird im Speziellen auf das Korrosionsverhalten der Aluminium-Kathode und die Haftfähigkeit des Stripphilfen-Materials eingegangen, wobei unterschiedliche Auslagerungstests der Aluminiumlegierungen und Kunststoffvarianten angedacht sind.

Die praktische Ausarbeitung umfasst die Umsetzung der definierten Aufgaben in dementsprechende Versuchsreihen. Die daraus hervorgehenden Ergebnisse sollen Aufschluss über mögliche Verbesserungen in der Verwendung von Aluminium-Kathoden bringen.

Hauptaugenmerk wird in dieser Arbeit auf folgende Punkte gelegt:

- Steigerung der Festigkeit des Kathodenblechs
- Leitfähigkeit des Kathodenblechs
- Chemische Beständigkeit des Kathodenblechs
- Steigerung der Festigkeit der Stripphilfe
- Erhöhung der Haftfähigkeit des Stripphilfenmaterials

Aus den experimentellen Untersuchungen soll die Bewertung von Kathodenblech- bzw. Stripphilfenmaterialien für eine Eignung in der Zinkelektrolyse erfolgen.

Leoben, im Juli 2007

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Pucher Philip

Leoben, September 07

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Studienjahr 2006/07 am Institut für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität mit der Firma Austria Metall Aktiengesellschaft Ranshofen (AMAG) durchgeführt.

Dem Leiter des Institutes Herrn Ao. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. mont. H. Antrekowitsch danke ich für die Übertragung und für die Betreuung dieser Diplomarbeit sowie der ständigen Hilfsbereitschaft während meines Studiums.

Mein besonderer Dank bei Austria Metall Aktiengesellschaft Ranshofen gilt Herrn Dipl. Ing. Dr. techn. G. Anger, Herrn Dipl. Ing. M. Kosi, Herrn Dipl. Ing. Dr. techn. P. Oberhauser, und Herrn Ing. M. Schmidt für ihre Betreuung sowie Unterstützung während dieser Arbeit, aber auch für die moralische Unterstützung und der ständigen Diskussionsbereitschaft.

Danken möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. G. Mori für seine unermüdliche Diskussionbereitschaft und für die Einbringung wichtiger Aspekte im theoretischen Teil dieser Arbeit.

Meinen größten Dank möchte ich meinen Eltern zubringen für die uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Optimierung von Kathodenblechen in der Zinkelektrolyse

In der Zinkelektrolyse wird Aluminium seit langem als Kathodenblech eingesetzt. Der Grund dafür liegt in der positiven Beeinflussung der Elektrolyse hinsichtlich der Wasserstoffüberspannung. Die Nutzung von Aluminium bringt aber nicht nur Vorteile, sondern auch eine Reihe an Nachteilen mit sich.

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit der Firma AMAG rolling GmbH, um die derzeitige Problematik im Elektrolysebetrieb, speziell für das Element Kathodenblech aufzuzeigen. Die dabei gefundenen negativen Prozessparameter wurden nach ihrer Wichtigkeit erfasst. Die Untersuchungen trugen daher ausschließlich der Verbesserung der Kathode bei, wobei die Festigkeit des Bleches im Mittelpunkt stand. Um festere Aluminium-Legierungen in der Elektrolyse einsetzen zu können, müssen sie jedoch im sauren Milieu für eine gewisse Zeitspanne beständig sein. Zu diesem Zweck wurden gebräuchliche Legierungsvarianten gewählt, die vergleichbar niedrige Kosten gegenüber den konventionellen Aluminium-Werkstoffen aufweisen. Die Korrosionsbeständigkeit konnte mit Hilfe von Alterungsversuchen überprüft werden. Zum Einsatz kamen hierbei die Legierungsvarianten Al 1070.3 (Al 99,7), Al 99,5K, Al 99,5KN und AG1S (AlMg1). Weitere Untersuchungen dienten der Ermittlung von mechanischen und physikalischen Kennwerten. Dadurch konnten die positiven sowie auch negativen Auswirkungen der Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Bleche aufgezeigt werden.

Ein weiterer Hauptpunkt dieser Arbeit war der Verbesserung des Stripphilfematerials gewidmet, wobei hier alternative Kunststoffe gesucht und anschließend in einem labortechnischen hergestellten Elektrolyten ausgelagert wurden, um so deren Haftfähigkeit zu überprüfen.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihen konnte die Eignung der Materialien als Kathodenblech bzw. als Stripphilfenmaterial beurteilt werden.

Optimization of cathode sheet metal in the zinc electrolysis

In zinc electrolysis aluminium has been used as cathode sheet for a long time, due to the positive influence on electrolysis regarding hydrogen over voltage. However, the use of aluminium leads not only to advantages, but also disadvantages.

The present work was carried out in co-operation with the company AMAG rolling GmbH, in order to point out the current complex of problems in electrolysis operations, particularly regarding to the cathode sheet. The detected negative process parameters were determined and recorded due to their importance. Therefore the investigations include the improvement of the cathode, whereby the strength of the sheet metal was the main focus. In order to be able to use resistant aluminium alloys in the electrolysis, they have to be resistant to the acid milieu for a certain time interval. For this reason alloys were selected, which are in use currently and additionally exhibit low costs. The corrosion resistance was examined by means of aging experiments. Here Al 1070.3 (Al 99,7), Al 99,5K, Al 99,5KN and AG1S (AlMg1) were used. Further investigations were carried out, in order to determine mechanical and physical characteristic values. Thus, the positive as well as negative effects of a change of chemical composition of the sheet metals could be pointed out.

A further focus of this work was the improvement of the stripping assistance material, whereby new plastics were searched and afterwards tested in artificial electrolytes in laboratory experiments, in order to examine their adhesive strength. As result of these test series the suitability of the different materials could be evaluated as cathode sheet and as stripping assistance material.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	GRUNDLAGEN	4
2.1	Allgemeines über Zink	4
2.2	Hydrometallurgie von Zink	7
2.2.1	Rösten	8
2.2.2	Laugung von Röstblende	8
2.2.3	Eisenfällung und Laugenreinigung	9
2.2.4	Jarositfällung	9
2.2.5	Laugenreinigung	9
2.2.6	Gewinnungselektrolyse	11
2.2.6.1	Theorie der Zinkelektrolyse	11
2.2.6.2	Ablauf und Aufbau der Zinkelektrolyse	12
2.2.6.3	Das Element Kathode	14
2.2.7	Betriebliche Einflussgrößen der Elektrolyse	16
2.2.7.1	Kennzahlen der technischen Elektrolyse	16
2.2.7.1.1	Einfluss der Temperatur	17
2.2.7.1.2	Einfluss des Säure- und Zinkgehaltes im Elektrolyten	18
2.2.7.1.3	Einfluss von Elektrolytzusätzen und Verunreinigungen	19
2.2.7.1.4	Chlor- und Fluor-Problematik in der Zinkelektrolyse	23
2.2.7.1.4.1	Chlor	23
2.2.7.1.4.2	Fluor	24
2.2.7.1.5	Einfluss der Stromdichte	24
2.2.7.1.6	Einfluss der Abscheidung und Korrosion an der Kathode	25
2.2.8	Energieverbrauch in der Elektrolyse	28
2.2.8.1	Zersetzungsspannung	28
2.2.8.2	Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes im Elektrolyten	31

2.2.8.3	Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes von Leitungen, Kontakten und Schweißverbindungen	33
2.2.8.4	Überspannung	37
2.2.8.4.1	Durchtrittsspannung $U_{\text{ÜD}}$	37
2.2.8.4.2	Reaktionsüberspannung $U_{\text{ÜR}}$	37
2.2.8.4.3	Diffusionsüberspannung $U_{\text{Üd}}$	37
2.2.8.4.4	Kristallisationsüberspannung $U_{\text{ÜK}}$	37
2.2.8.5	Abschließende Betrachtung des Energiebedarfs in der Elektrolyse.....	38
3	AUFGABENBESCHREIBUNG	39
3.1	Aluminiumkathode	39
3.1.1	Standzeitdefinierende Faktoren des Bleches	40
3.1.1.1	Chemische Beanspruchung.....	40
3.1.1.2	Mechanische Beanspruchung	41
3.1.1.3	Verunreinigungen im Blech.....	41
3.1.1.4	Verunreinigungen durch Zinkkonzentrat.....	41
3.1.1.5	Lagerung und Transport der Kathode.....	42
3.1.2	Anforderung an das Kathodenblech	42
3.1.3	Werkstoff und Gefügestände	43
3.1.4	Stripverfahren	47
3.1.5	Blechspezifikationen	48
3.1.6	Aktuelle Situation und Lösungsansätze der Problematik seitens der AMAG	49
3.2	Stripphilfe.....	50
3.2.1	Schädigungs- und Verschleißmechanismen	51
3.2.2	Mechanische Beanspruchung	51
3.2.3	Chemische Beanspruchung.....	52
3.2.4	Anforderung an die Stripphilfe	55
3.2.5	Anforderung der Stripphilfe aus der Zinkindustrie	55
3.2.6	Derzeitige Situation und Lösungswege der Problematik bei der AMAG im Bereich LZS	56

3.3	Kupfer-Aluminium Kontakt bei den Kathodenblechen	56
3.3.1	Schädigungs- und Verschleißmechanismen	59
3.3.2	Anforderungen an den Kupfer-Aluminiumkontakt.....	60
3.3.3	Anforderung aus der Zinkindustrie.....	60
3.3.4	Derzeitige Situation und Lösungswege bei der AMAG im Bereich Kupfer- Aluminiumkontakte	60
4	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	61
4.1	Ziel der Versuche.....	61
4.2	Aufbau des Alterungsbeckens für Kathodenbleche	62
4.2.1	Festlegung des Prüfprogramms und Auswahl der zu untersuchenden Werkstoffe im Alterungsbecken	63
4.3	Aufbau der Härteprüfanlage nach Brinell.....	65
4.3.1	Festlegung des Prüfprogramms und Auswahl der Werkstoffe für Härteprüfung nach Brinell	67
4.4	Auslagerungstests der Stripphilfe	68
5	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION	72
5.1	Ergebnisse des Alterungsversuchs für die ausgewählten Aluminium-Werkstoffen.....	72
5.1.1	Al 1070.3 H36	72
5.1.2	Al 99,5K H34.....	77
5.1.3	Al 99,5KN H34	81
5.1.4	AG1S H34.....	85
5.1.5	Variable Schwefelsäurekonzentration mit Gehalten an Zink im Elektrolyt.....	91
5.1.6	Abschließende Betrachtung des Alterungsversuchs	94
5.2	Ergebnisse der Härte-, Festigkeits- und elektrischen Leitfähigkeitsprüfung	96
5.2.1	Härte- und Festigkeitswerte	96
5.2.2	Elektrische Leitfähigkeit	97
5.2.3	Abschließende Betrachtung der Ergebnisse aus der Härte- Festigkeits- und elektrischen Leitfähigkeitsprüfung	97
5.3	Ergebnisse der Alterung bei den Stripphilfen	98

6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	102
7	LITERATUR.....	104
8	TABELLEN-UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS	107
8.1	Tabellenverzeichnis	107
8.2	Abbildungsverzeichnis	109
9	ANHANG	I

1 Einleitung und Zielsetzung

Aluminium ist ein sehr vielseitiger Werkstoff, der sich in den verschiedensten Anwendungen etabliert hat. Aufgrund des hohen Metallpreises (LME) erscheint es als sinnvoll, Verbesserungen durchzuführen, um eine Kostenreduktion zu erfahren. Eine vielleicht nicht spektakuläre aber dennoch sehr anspruchsvolle Anwendung dieses Metalls ist in der Zinkelektrolyse als Kathodenblech gegeben. Aluminium wird hier aufgrund der positiven Beeinflussung der Wasserstoffüberspannung verwendet, wodurch die Gewinnung von Zink durch die Hydrometallurgie erst durchführbar wird. Aufgrund der Arbeitsbedingungen in der Elektrolyse ergeben sich verschiedene Beanspruchungen der Kathode, die sich im Wesentlichen in zwei Punkte einteilen lassen:

- Mechanisch
- Chemisch

Die mechanische Beanspruchung der Kathode ergibt sich in erster Linie durch den Strippvorgang, wobei die Bleche hier vollkommen zerstört werden können, wenn die Führung des Strippmeißels nicht präzise eingestellt ist. Durch das Eintauchen der Kathode in den Elektrolyten erfolgt ein korrosiver Angriff des Metalls, speziell im Bereich oberhalb des Badspiegels (Liquidzone). Höher- und hochfeste Aluminiumlegierungen besitzen keine ausreichende Beständigkeit im saueren Milieu. Als Standardkathodenmaterial kommt Aluminium bei der AMAG mit den modifizierten Qualitäten Al 99,7 bzw. Al 99,5, zum Einsatz. Elektrolysebetreiber sowie auch Kathodenhersteller sind bestrebt, korrosionsresistentere, sowie härtere Materialien einzusetzen. Problematik dieser Bestrebung ist die gegenseitige Beeinflussung dieser beiden Forderungen. Legierungen, die mechanisch beständiger sind, wie die wesentlich härtere Aluminium-Magnesium-Legierung (5xxx), besitzen eine geringere Beständigkeit bei niedrigen pH-Wert, aufgrund des unedleren Magnesiums. Weiters verschlechtern Legierungselemente die Leitfähigkeit und führen somit zur Erhöhung des Energieverbrauchs in der Elektrolyse. Auf der anderen Seite muss vor allem der Kostenfaktor mitberücksichtigt werden, um ein neues Produkt einführen zu können.

Eine besondere Herausforderung in Bezug auf das Stripphilfenmaterial stellt der Strippvorgang dar. Dieser soll durch ein Nicht-Anwachsen des Zinks an der Kathode das Lösen des anhaftenden Zinks erleichtern. AMAG hat sich im Laufe der vergangenen Jahren in zahlreichen Versuchen bemüht, die dabei entstehende Problematik in den Griff zu bekommen. Kunststoffe, die hier verwendet werden, müssen sowohl eine mechanische als auch chemische Beständigkeit aufweisen. Ein wesentlicher Punkt ist aber die Haftfähigkeit

dieses Kunststoffes, der, wenn keine gute Verbindung vorliegt, ein Versagen der Stripphilfe in kurzer Zeit zur Folge hat.

Die hier vorliegende Arbeit entstand aus mehreren Gründen. Im Vorfeld der eigentlichen experimentellen Untersuchungen sollen die aktuellen Probleme der Zinkelektrolyse, bezogen auf das Kathodenblech, erfasst werden. In Zusammenarbeit mit der AMAG, welche die derzeitigen Anforderungen aufgrund von Kundenberichten kennt, wurden die folgenden Themenbereiche definiert:

- I. Kathodenblech
- II. Stripphilfe am Kathodenblech
- III. Elektrische Kontakte an der Tragstange

Aus den daraus abgeleiteten Verbesserungen werden die Einflussparameter und das Anforderungsprofil in dieser Arbeit formuliert, um auf die Anregungen der Kunden in Zukunft bestmöglich eingehen zu können. Die praktischen Experimente beziehen sich daher auf:

- I. Mechanische Beanspruchung des Kathodenblechs
- II. Chemische Beanspruchung des Kathodenblechs
- III. Elektrische Leitfähigkeit des Kathodenblechs
- IV. Mechanische Beanspruchung der Stripphilfe
- V. Chemische Beanspruchung der Stripphilfe

Hinsichtlich der mechanischen und chemischen Bewertung des Kathodenblechs sollen neben den aktuellen eingesetzten Legierungsvarianten der AMAG auch vergleichsweise günstige, höherfeste Legierungen untersucht werden. Bei weiterer Betrachtung dieser Auswahl wird über die physikalischen sowie mechanischen Eigenschaften und die Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit eine Aussage hinsichtlich der Eignung von Legierungen als Kathodenblech gegeben.

Für die Untersuchung der Stripphilfe sind alternative Materialien oder Materialkombinationen zu entwickeln, die anschließend bezüglich Beständigkeit einer Prüfung unterzogen werden. Aufgrund der komplizierten Situation, dass ein sehr harter Kunststoff (z.B. Polypropylen) keine Haftung zum Aluminium herstellen kann und ein sehr weicher Kunststoff (z.B. Polyethylen) zu weich für die Beanspruchung ausgehend vom Strippschneidwerkzeug ist, sollen dennoch in dieser Arbeit, Materialien auf Basis dieser beiden Kunststoffe gesucht und getestet werden. Grundlagen für die Auswahl sind:

- I. Haftfähigkeit des Kunststoffes zum Aluminium
- II. Härte des Kunststoffes
- III. Beständigkeit des Kunststoffes im Elektrolyten

Ziel dieser Versuchsreihe ist es, die gefundenen Kunststoffe auf ihre Eignung als Stripphilfe für den industriellen Einsatz zu bewerten.

2 Grundlagen

In dem nun nachfolgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen sowie auch Praxis relevante Daten über die Zinkelektrolyse beschrieben, um ein besseres Verständnis des Themas in dieser Arbeit zu bekommen.

2.1 Allgemeines über Zink

Die jährliche Hüttenproduktion von Zink aus der Primär- und Sekundärmetallurgie liegt derzeit bei knapp über 10 Millionen Tonnen und Zink ist damit, mengenmäßig gesehen hinter Eisen, Aluminium und Kupfer das viertwichtigste Metall.

Der Durchschnittsgehalt in der Erdkruste beträgt 83 g/t. Die natürlichen Zinkerze enthalten 5 – 15 % Zn [6]. Selten bestehen sie nur aus ZnS, vielfach sind sie mit FeS und PbS vergesellschaftet. Lagerstätten von Zinkerzen befinden sich rund um den Globus, in West-Europa, Kanada, Australien und der GUS, wobei die Abbauwürdigkeit bei 4 % liegt. Die wichtigsten Zinkminerale sind Zinkblende oder Sphalerit (ZnS) und Galmei (ZnCO₃), wobei die bekanntesten in Tabelle 2.1 aufgelistet stehen [1 – 4].

Tabelle 2.1: Zinkerze [4]

Name	Zusammensetzung	Zn-Gehalt [%]
Zinkblende	ZnS	67
Marmatit	(Zn,Fe)S	45
Zinkspat, Galmei	ZnCO ₃	52
Kieselgalmei	Zn ₂ SiO ₄ ·H ₂ O H ₂ O	54
Willemit	Zn ₂ SiO ₄	58
Rotzinkeiz	ZnO	80

Für die Zinkgewinnung werden ausschließlich Sphalerit und Galmei herangezogen, wodurch über 95 % des weltweit produzierten Zinks über Zinkblende hergestellt wird [6].

Alle hydro- als auch pyrometallurgischen Verfahren benötigen als Ausgangsmaterial oxidisches Einsatzgut (ZnO). Aus diesem Grund ist eine Röstung der Erze unumgänglich. Für die anschließende Laugung wird möglichst feinkörniges Röstgut, für den thermischen Prozess (IS-Ofen) stückiges und poröses Material, verwendet. Dies hat zur Folge, dass für eine Weiterverarbeitung in der Pyrometallurgie die Sinterröstung und in der Hydrometallurgie die Wirbelschichtröstung zur Anwendung kommt.

Der Zinkverbrauch steigt aufgrund des starken Einsatzes (siehe Abbildung 2.1) als Beschichtungsmaterial für Autobleche (als Korrosionsschutz von Stahlblechen).

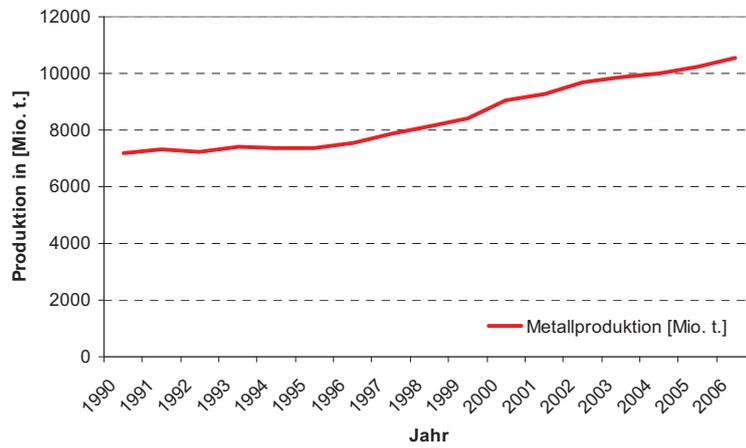
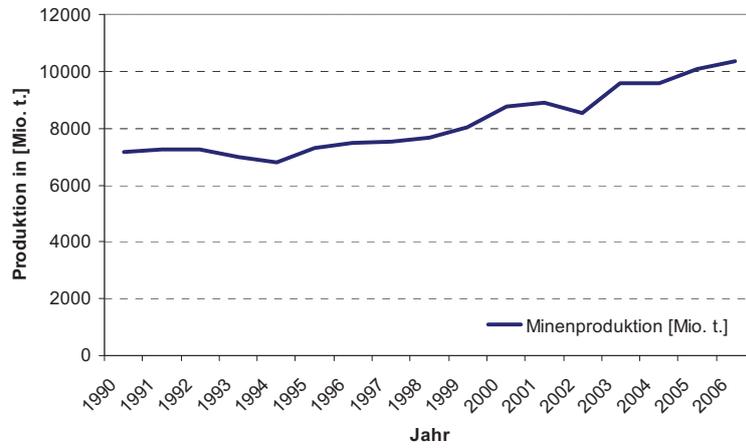


Abbildung 2.1: Minen-, Metallproduktion und Kostenverlauf von Zink [20 – 23]

Die Minenproduktion in Abbildung 2.1 bezieht sich auf den direkten Zn-Gehalt im Erz. Daraus lässt sich zugleich erkennen, wenn ein Vergleich mit der Metallproduktion angestellt wird, dass ein Recycling dieses Metalls noch nicht gut ausgeprägt ist. 50 % des derzeit erzeugten Zinks werden für das Verzinken verbraucht, davon 60 % in der Beschichtung von Automobilblechen. Durch die Galvanisierung hat sich die Produktion von Zink in den letzten zwei Jahrzehnten mehr als verdoppelt. Aus dieser Tatsache heraus lässt sich auch erahnen, dass Zink in den Stahlwerksprozess immer mehr eingeschleust wird und ein großer Anfall an sekundären Zinkrohstoffen in Form von Stahlwerksstäuben gegeben ist. Dieser Staub wird jedoch durch Anreicherungsverfahren, wie z.B. dem Wälzprozess, anschließender Laugung (Soda und Wasser) und abschließender Reinigung bei weiterer Röstung zu Zinkoxid verarbeitet. Aufgrund der Anwesenheit von Fluor und Chlor ist das Konzentrat in den Laugungsprozess nur begrenzt einsetzbar (max. 15 – 20 % vermischen mit Erzkonzentrat) [4].

Für die Produktion von Zink wird hauptsächlich das hydrometallurgische Verfahren, Laugung und Elektrolyse eingesetzt. Diese hat einen beispiellosen Siegeszug gegenüber dem pyrometallurgischen Weg erfahren. Zurzeit werden etwa 82 % des Zinks über diese Route gewonnen [4].

2.2 Hydrometallurgie von Zink

Der Ablauf der hydrometallurgischen Zinkgewinnung ist in Abbildung 2.2 dargestellt und umfasst folgende wesentliche Verfahrensschritte [1, 4]:

- Röstung
- Laugung von Röstblende
- Eisenfällung
- Laugenreinigung
- Gewinnungselektrolyse
- Umschmelzen der Kathoden und Vergießen

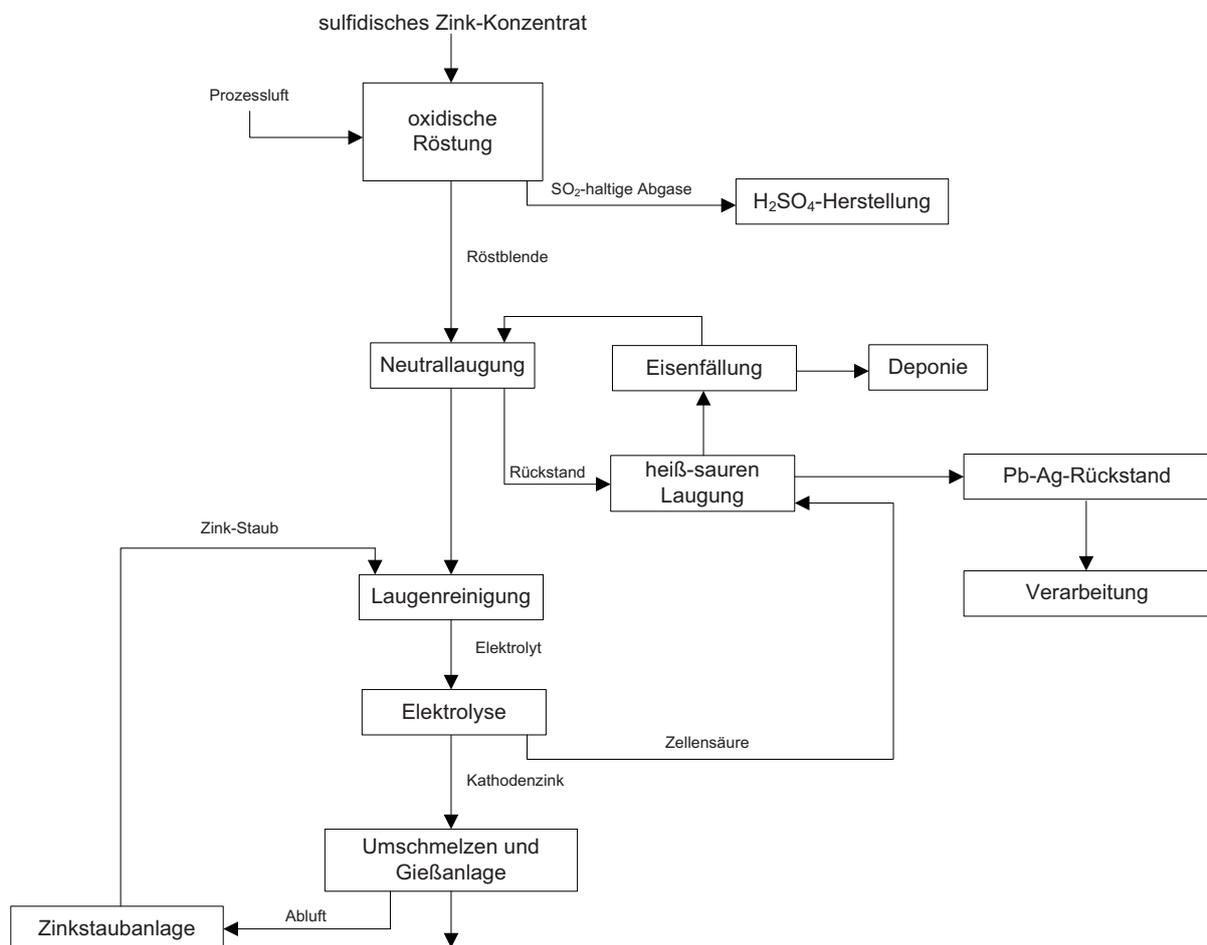


Abbildung 2.2: Hydrometallurgie von Zink [7]

2.2.1 Rösten

Das Einsatzmaterial für die hydrometallurgische Zinkgewinnung bilden ausschließlich oxidische Erze, welche nach einem Röstprozess einen möglichst kleinen Kornaufbau besitzen sollen. Das konventionelle Röstaggregat ist demnach die Wirbelschichtröstung. Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt [4]:



Die Prozesstemperatur beträgt bei der Wirbelschichtröstung 900 °C. Vorteilhaft wirkt sich bei diesen Verfahren die gute Einstellbarkeit von Gasgeschwindigkeit, Verweilzeit, Betthöhe und Temperatur aus. Nachteilig ist jedoch die Bildung von Zinkferrit. Das damit gebundene Zink ist nur mit erhöhtem Säureverbrauch in der Elektrolyse wieder zu gewinnen [4].

2.2.2 Laugung von Röstblende

Ein Problem bei der Laugung von reinem Zinkoxid ist, dass ein beachtlicher Anteil des Zinks in Form von Zinkferrit gebunden ist und dadurch eine H_2SO_4 -Konzentration von mehr als 120 g/l benötigt wird, um diese Ferrite aufzulösen. Bedingt durch die hohe H_2SO_4 -Konzentration wird eine hohe Eisenlöslichkeit erreicht. Eisen ist jedoch wie auch eine Vielzahl von anderen Elementen in der Elektrolyse, unerwünscht und muss durch aufwendige Verfahren aus der Lauge entfernt werden. Hinsichtlich der großen Reststoffmengen, die durch diesen Arbeitsschritt entstehen, müssen diese anschließend deponiert werden [4].

Der Laugungsprozess selbst ist meist zweistufig, wobei das Konzentrat zuerst bei niedrigen Schwefelsäuregehalten von ca. 15 g/l H_2SO_4 gelaugt wird (Neutrallaugung). Dabei muss eine Auflösung von Eisen, Arsen und Antimon weitgehend vermieden werden (Betriebsparameter sind dementsprechend eingestellt). Anschließend wird eine Filtration durchgeführt und der Rückstand der heiß-sauren Laugung zugeführt oder alternativ deponiert.

Bei der heiß-sauren Laugung (zweite Stufe) findet Zellensäure aus der Elektrolyse mit einer Temperatur von 95 °C Verwendung. Hinsichtlich der Konzentration ergeben sich Werte von 100 bis 150 g/l H_2SO_4 . Der durch Filtration gewonnene Rückstand kann in Bleihütten als Einsatzmaterial verwendet werden, da größere Mengen an Blei und 4 bis 5 % Zink enthalten sind [4].

Die aus diesem Prozess gewonnene Lösung beinhaltet Zink und das gesamte Eisen, Antimon, Arsen, Germanium sowie Nickel. Anschließend wird nach einer

Feststoffabtrennung die Eisenfällung nachgeschaltet, wobei eine sorgfältige Laugenreinigung unumgänglich ist, um schädliche Elemente (Verunreinigungen) zu entfernen [4].

2.2.3 Eisenfällung und Laugenreinigung

Für die Entfernung von Eisen werden drei verschiedene Verfahrensrouten verwendet. Diese sind Jarosit-, Goethit- oder Hämatitfällung, wovon in erster Linie die Jarositfällung Einsatz findet [1, 2, 4].

2.2.4 Jarositfällung

Bei der Jarositfällung wird durch Zusatz von Alkali- oder Ammoniumionen eine Fällung erreicht. Somit bilden sich Verbindungen, die in ihrer Art und Zusammensetzung dem Mineral Jarosit entsprechen und bei den gegebenen Bedingungen nicht löslich sind.

Zuerst muss aber eine Aufoxidation des zwei- zu dreiwertigem Eisen erfolgen, um die Bildung von Jarosit zu ermöglichen. Dies geschieht durch Zugabe von MnO_2 . Daraus ergibt sich folgende Gesamtreaktion [4, 5]:



Fällungsbedingungen sind Temperaturen von ca. 95 °C und ein pH-Wert von 1. Eine Zugabe von Röstgut ist für die Einstellung der Säurekonzentration (Vorneutralisation) notwendig. Das Fällprodukt wird durch Filtration abgetrennt und in weiterer Folge deponiert. Es entsteht eine Tonne Jarosit pro Tonne metallischem Zink mit einem Wassergehalt von 50 % [4].

2.2.5 Laugenreinigung

Verunreinigungen, die sich nach durchgeführter Eisenfällung sich noch immer in der Lauge befinden, können einen Einfluss auf die Abscheidung des Zinks haben und die Stromausbeute reduzieren [4, 5].

- Arsen, Antimon, Selen, Tellur und Germanium beeinflussen die Wasserstoffüberspannung in der Gewinnungselektrolyse.
- Blei, Kadmium sowie Zinn können sich mit dem Kathodenzink mit abscheiden.
- Aluminium, Mangan und Magnesium führen im Elektrolyten zur Viskositätserhöhung.
- Nickel, Kupfer und Kobalt haben eine Wiederauflösung des an der Kathode abgeschiedenen Zinks zur Folge [4].

Verfahren zur Laugenreinigung sind:

- Zementation
- chemische Fällung

Es hat sich ausschließlich die Zementation mit Zinkstaub als Laugereinigungsverfahren durchgesetzt [4, 5].

Heutzutage wird die Laugenreinigung meist mehrstufig ausgeführt, vereinzelt noch einstufig. Eine Unterscheidung der Verfahren ist durch verschiedene Zementationshilfsmittel und Variationen der Temperatur und Verweilzeit gegeben. Der Zinkstaubverbrauch für die meisten Zementationsverfahren liegt bei etwa 3 – 8 % der Kathodenzinkproduktion. In der ersten Stufe (heiß-kalte Laugenreinigung) wird mit zwei hintereinander geschalteten Fällstufen gearbeitet. Durch eine Zugabe von Zinkstaub und Arsen- bzw. Antimonoxid als Aktivator wird in dieser Stufe

- Kupfer
- Kobalt
- Arsen
- Antimon
- Nickel

durch Zementation entfernt [4]. Betriebsbedingungen der ersten Stufe sind Temperaturen von 90 °C und ein pH-Wert von 4 – 4,5 [4].

In einer zweiten Stufe erfolgt eine Entfernung von Kadmium durch Zugabe von Kupfersulfat als Aktivator. Bedingungen der zweiten Stufe sind niedrigere Temperaturen und ein pH-Wert von 3,5 – 4 [4].

2.2.6 Gewinnungselektrolyse

An der nachfolgenden Beschreibung der Zinkelektrolyse wird im Speziellen auf die Kathode eingegangen.

2.2.6.1 Theorie der Zinkelektrolyse

Das Standardpotenzial von Zink beträgt - 0,76 V. Daher würde sich thermodynamisch zuerst Wasserstoff an der Kathode abscheiden und eine Gewinnung von metallischem Zink über eine wässrige Elektrolyse unmöglich machen. Jedoch kommt der Zink-Elektrolyse eine Besonderheit zugute, nämlich die sogenannte Wasserstoffüberspannung. Mit diesem Effekt wird verhindert, dass sich Wasserstoff vor Zink abscheidet. Begründet wird dies mit der Herabsetzung des Potenzials des Wasserstoffes unter jenes von Zink (Hemmung der H₂-Abscheidung). Durch diese Tatsache wird eine wässrige Elektrolyse erst ermöglicht [1, 4, 5].

Die Wasserstoffüberspannung ist in Gleichung 2.2 (Tafelschen Gleichung) definiert

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (2.3)$$

		Benennung
Symbol	η	Wasserstoffüberspannung
	a	Stoffkonstante (Kathodenmaterial, Elektrodenoberfläche, pH-Wert, Elektrolytzusätze)
	b	Tafel-Konstante = 0,117
	i	Stromdichte [A/m ²]

Wie aus der Gleichung hervorgeht, wird mit steigender Stromdichte die Wasserstoffüberspannung erhöht. Eine Steigerung der Temperatur würde hingegen die Überspannung senken. Daraus ergibt sich eine maximal zulässige Temperatur von 40 °C für den Elektrolyten der Elektrolyse [4].

Weiters können hohe Temperaturen zu einer Veränderung der Kristallstruktur und zu übermäßig starkem Haften des abgeschiedenen Zinks führen.

Verunreinigungen im Elektrolyten sowie höhere Oberflächenrauheit der Kathoden können zur Absenkung der Wasserstoffüberspannung und sogar zu einer Auflösung des abgeschiedenen Zinks führen [4].

Bei der Gewinnungselektrolyse von Zink aus wässrigen Zinksulfatlösungen laufen folgende Teilreaktionen ab [4].

Dissoziation des Zinksulfates:



Kathodenreaktion:



Anodenreaktion:



Rekombination der Schwefelsäure:



2.2.6.2 Ablauf und Aufbau der Zinkelektrolyse

Mit einem Gehalt von 60 – 70 g/l Zink wird die aus der Neutrallaugung kommende Lösung nach dem Elektrolyseprinzip an den Kathoden abgeschieden. Der Verlust an Zink in der Lösung ist lediglich 6 – 7 g/l Zink, um zu hohe Konzentrationsgefälle und einen damit verbundenen hohen Energieverlust zu vermeiden [4].

Eine große Menge der zugeführten elektrischen Energie wird in Wärme umgewandelt. Daraus resultiert ein Temperaturanstieg von 6 – 8 °C. Daher muss die Temperatur des Elektrolyten immer auf 32 – 34 °C gekühlt werden, da diese Einflüsse auf die

- Wasserstoffüberspannung
- Kristallstruktur des abgeschiedenen Zinks (führt zu erhöhter Haftung des Niederschlages an der Kathode) und
- erhöhte Bleiabscheidung an den Kathoden

hat [4]. Die Elektrolyse wird mit einer Badspannung von 3,3 – 3,5 V und einer Stromdichte zwischen 375 und 700 A/m² betrieben. Für eine optimale Ausnutzung der Wasserstoffüberspannung soll die Stromdichte hoch sein, damit verbunden sind jedoch unebene Niederschläge, wodurch die Oberfläche der Kathode vergrößert wird und eine Herabsenkung der Stromdichte erfolgt [1, 2, 4].

Die Elektrolysezelle selbst wird heute großteils aus Fertigbetonwannen mit einer sehr dichten Polyethylenauskleidung (Paralinauskleidung) ausgeführt.

Als Kathode wird Aluminium (meist Al 99,5) verwendet, welches die Wasserstoffüberspannung besonders positiv beeinflusst. Die Kathodendicke liegt zwischen 4 und 7 mm und die Flächen der Kathoden betragen zwischen 1 bis 4 m² (beidseitig). Es gibt verschiedene Kathodentypen am Markt. Die Standardausführungen besitzen neben dem Kathodenblech eine Tragstange mit meist sprengplattierten Kupferkontakten [4, 31].

Als Anodenmaterial dient eine Bleilegierung mit 0,25 – 0,75 % Silber zum Schutz gegen die Korrosion (insbesondere Chlorionen). Neue Entwicklungen verwenden Strontium-, Kalzium-, und Titanzusätze bzw. einen MnO₂-Belag, um höhere Festigkeitswerte und Korrosionwiderstände zu erreichen [1, 2, 4].

Die Entfernung der Zinkschichten von den Kathoden erfolgt durch Strippen, wobei es hier verschiedene mechanische Ausführungen am Markt gibt. Die Strippperioden betragen je nach Stromdichte 24 – 48 Stunden [4].

Das gestrippte hochreine Material (>99,9 % Zink) wird eingeschmolzen und zu Barren vergossen. In Tabelle 2.1 sind alle Kenndaten der Zinkelektrolyse zusammengefasst [1, 4].

Tabelle 2.2: Kennwerte der Zinkelektrolyse

Badspannung:	3,3 - 3,5 V
Stromdichte:	375 - 700 A/m ²
Energieverbrauch:	3200 - 3400 kWh
Kathodenmaterial:	Aluminium
Anodenmaterial:	Bleilegierung
Kathodendicke:	4 - 7 mm
Kathodenfläche:	1 - 4 m ²
Temperatur des Elektrolyten:	max. 40 °C
Konzentration des Elektrolyten:	50 - 70 g/l Zn 150 - 200 g/l H ₂ SO ₄
Strippperioden:	24 - 48 h

2.2.6.3 Das Element Kathode

Die Kathode besteht nicht nur aus dem Blech, sondern abhängig von der Kundenspezifikation, auch aus einer optionalen Stripphilfe und LZS (Liquid-Zonen-Schutz), einer Tragstange, der Kathode selbst und einem Cu-Al-Kontakt. In Abbildung 2.4 und Abbildung 2.3 ist das Komplettlement (der AMAG) dargestellt.

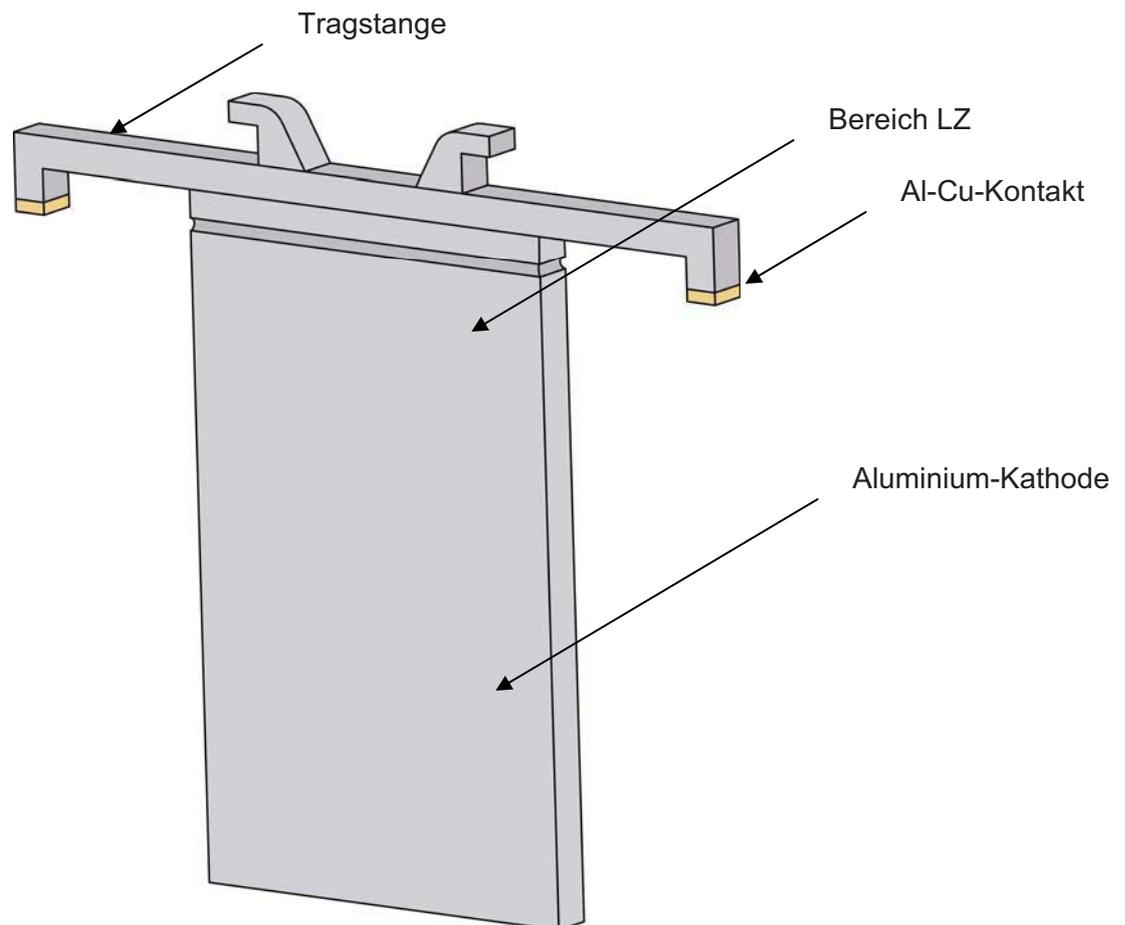


Abbildung 2.3: Komplettlement



Abbildung 2.4: Komplettelement (AMAG)

2.2.7 Betriebliche Einflussgrößen der Elektrolyse

Im nun nachfolgenden Abschnitt werden für die Elektrolyse wichtige Kennzahlen sowie die betrieblichen Einflussgrößen beschrieben.

2.2.7.1 Kennzahlen der technischen Elektrolyse

In der hydrometallurgischen Zinkgewinnung liegt der Gesamtenergieaufwand bei ca. 50 GJ/t SHG-Zink (Special-High-Grade). Davon besitzt die Elektrolyse einen Anteil von rund 80 %, wobei mehr als ein Drittel davon etwa 1250 bis 1560 kWh/t Zink während der Elektrolyse in Wärme umgewandelt wird [1, 2, 18, 19, 24].

Eine wichtige Kenngröße in der Elektrolyse ist der spezifische Energieverbrauch E_S . Er definiert sich wie folgt:

$$E_S = \frac{U \cdot I \cdot t}{m} \quad (2.8)$$

		Benennung
Symbol	U	Badspannung [V]
	I	Stromstärke [A]
	t	Elektrolysedauer [s]
	m	tatsächlich abgeschiedene Zinkmenge [kg]

Durch Erhöhung der Stromausbeute bzw. der abgeschiedenen Zinkmenge und einer niedrigeren Badspannung lässt sich auch der spezifische Energieverbrauch senken [1].

Eine weitere wichtige Kenngröße, die Stromausbeute, ist das Verhältnis der tatsächlich abgeschiedenen zu der nach dem Faradayschen Gesetz theoretisch berechneten Zinkmenge [1].

$$E_S = \frac{m_{\text{tatsächlich}}}{m_{\text{theoretisch}}} \quad (2.9)$$

Wobei:

$$m_{\text{theoretisch}} = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (2.10)$$

		Benennung
Symbol	<i>M</i>	Molmasse [kg/mol]
	<i>F</i>	Faradaykonstante
	<i>z</i>	Wertigkeit

2.2.7.1.1 Einfluss der Temperatur

Die Stromausbeute und der Energieverbrauch werden in einer sehr komplexen Weise von der Temperatur beeinflusst. Mit steigender Temperatur tritt eine Abnahme der Wasserstoffüberspannung ein, was wiederum ein Sinken der Stromausbeute zur Folge hat, wie dies auch aus Abbildung 2.5 ersichtlich ist [1].

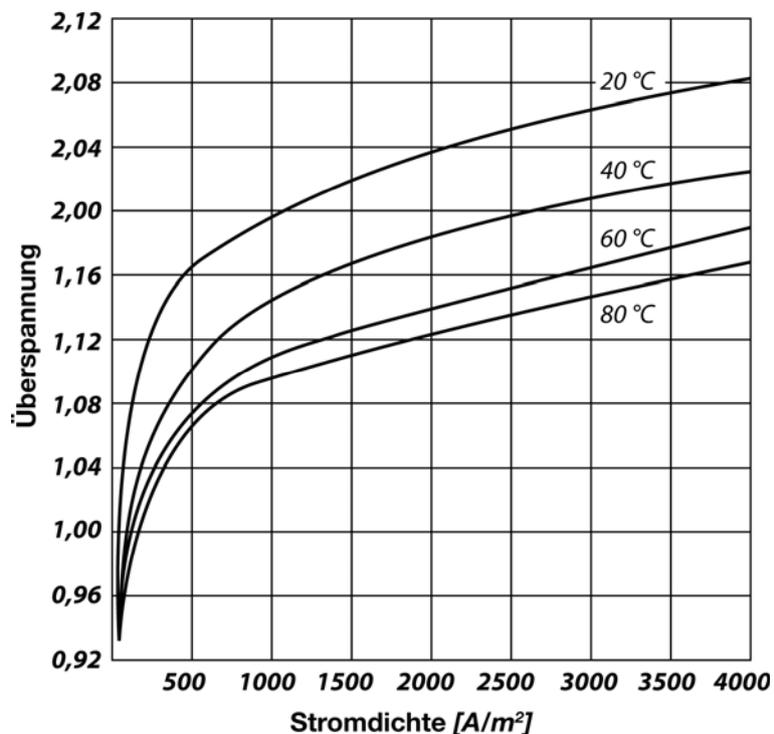


Abbildung 2.5: Wasserstoffüberspannung an Zinkkathoden in n-H₂SO₄-Lösungen bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C [1]

Die Temperatur bestimmt auch die Kinetik der Korrosionsreaktionen. Dies geht aus den Laborversuchen von [2] hervor. Daher kommt es zur Erhöhung des Lochfraßes und zum Wiederauflösen des Zinks durch die Schwefelsäure. Der Anstieg kann hier exponentiell mit der Temperatur angesehen werden [1, 2].

Einen weiteren Einfluss besitzt die Temperatur auf die Dicke der Diffusionsschicht und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit des abgeschiedenen Zinks. Obwohl ein Anstieg der Zersetzungsspannung minimal ist, sinkt durch die Verminderung des ohmschen Widerstandes des Elektrolyten die Badspannung mit steigender Temperatur [1, 8].

Aus den soeben besprochenen Auswirkungen, die durch Veränderung der Temperatur entstehen können, ist durch diese teilweise sehr komplexen Abhängigkeiten je nach Reinheit des Elektrolyten ein Optimum der Temperatur zwischen 35 – 40 °C zu erwarten. Dennoch ist es nicht möglich, die Temperatur sehr niedrig zu halten, da sich in den meisten Elektrolysen hohe Ca- und/oder Mg-Gehalte im Elektrolyten befinden und dadurch die Gefahr der Vergiftungen von Rinnen, Rohrleitungen und den Bädern selbst gegeben ist [1].

2.2.7.1.2 Einfluss des Säure- und Zinkgehaltes im Elektrolyten

Der Zinkgehalt im Elektrolyten wirkt sich mit höheren Gehalten geringfügig durch eine Erhöhung der Badspannung aus. Dadurch wird die spezifische Leitfähigkeit herabgesetzt. Gleichzeitig nimmt die Wasserstoffüberspannung stark ab (siehe auch Abbildung 2.6). Diese Senkung führt zu vermehrter Wasserstoffabscheidung und dadurch bedingt, zu geringerer Stromausbeute mit erhöhtem spezifischem Energieverbrauch [1].

Der Säuregehalt wirkt sich ebenfalls mit zunehmendem Gehalt negativ auf die Stromausbeute aus. Begründet ist dies durch den zunehmenden Einfluss in der Mitabscheidung von Wasserstoff und die Rücklösung des Zinks [1]. Elektrolysebetreiber fahren je nach Art der betriebenen Elektrolyse (ein- oder mehrstufig) mit Säuregehalten von 150 – 200 g/l H_2SO_4 (bei einstufiger Fahrweise werden höhere Säuregehalte verwendet) und Zinkgehalte von 50 – 70 g/l Zn [1, 4].

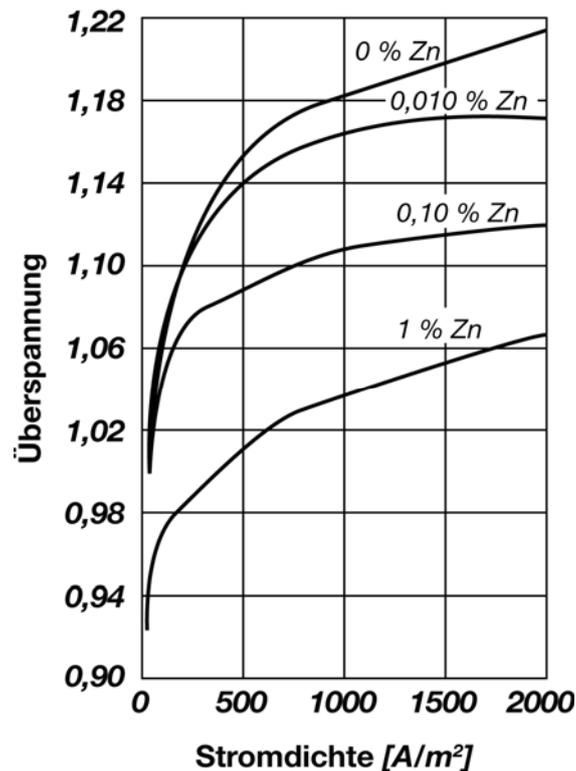


Abbildung 2.6: Wasserstoffüberspannung in 17% -iger H_2SO_4 -Lösung bei Zinkgehalten von 0 bis 1 % im Elektrolyten [1]

2.2.7.1.3 Einfluss von Elektrolytzusätzen und Verunreinigungen

Zusätze sowie Verunreinigungen beeinflussen mehrere Parameter der Elektrolyse wie Wasserstoffüberspannung, Elektrolytviskosität, Kristallwachstum sowie auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Ein optimaler Betrieb erfordert eine gezielte Einstellung dieser Parameter.

Um das Dendritenwachstum zu vermindern und dadurch die Kurzschlussgefahr zu reduzieren, werden dem Elektrolyten organische und anorganische Substanzen wie Leim, Wasserglas oder Gummiarabikum zugegeben. Gleichzeitig ergibt sich durch Zugabe der oben genannten Reagenzien ein feinkristalliner Zinkniederschlag mit glatter Oberfläche. Damit verbunden sind günstige Bedingungen für eine hohe Wasserstoffüberspannungen und somit einer guten Stromausbeute [1].

Aus den Untersuchungen von Elektrolytzusätzen und deren Einfluss auf die Stromausbeute von Fukubayashi u. a. [1, 10] gehen folgende Erkenntnisse hervor. Leim und Gummiarabikum haben einen negativen Einfluss auf die Stromausbeute, während Wasserglas und eine Kombination von Wasserglas und Leim die Stromausbeute erhöhen [1, 2].

Die Differenz des Abscheidungspotenzials zwischen Zink und Wasserstoff bei Betriebsbedingungen in der Zinkelektrolyse ist sehr gering. Es beträgt nur etwa 0,05 V [1, 2]. Aus dieser Tatsache lässt sich erkennen, dass Verunreinigungen im Elektrolyten einen wesentlichen Einfluss auf die Abscheidung des Zinks an der Kathode haben. Die Wirkung fremder Kationen auf die Zinkabscheidung ist, je nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe und nach der Wasserstoffüberspannung an diesen Metallen, verschieden. Diese können einerseits die Wasserstoffüberspannung herabsetzen und andererseits mit dem Zink Lokalelemente bilden [1, 9]. Dabei geht das unedlere Metall (hier Zink) in Lösung, wenn es mit einem edleren leitend verbunden ist und in eine Lösung taucht. Die freigewordenen Elektronen wandern zum edleren Metall und bilden dort mit Wasserstoffionen atomaren Wasserstoff, der zu molekularem Wasserstoff reagiert und als Gasblase aufsteigt [1]. Die schematische Auflösung des Zinkes durch Lokalelementbildung kann in Abbildung 2.7 beobachtet werden.

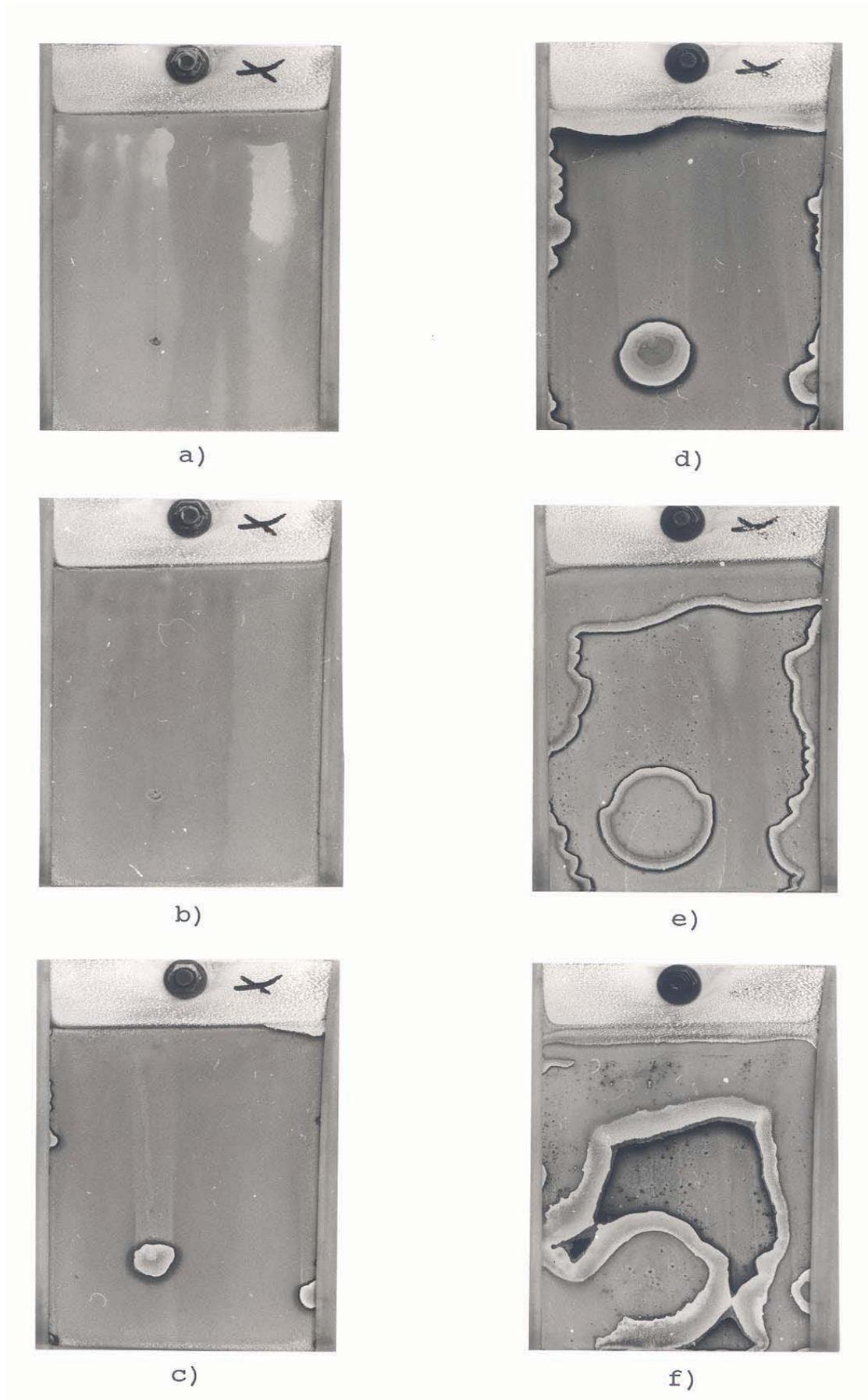


Abbildung 2.7: a – f Verlauf der Lokalelementbildung [30]

Untersuchungen über die Auswirkungen von Verunreinigungen im Elektrolyten fanden schon in zahlreichen Arbeiten statt. Dabei wurden maximal tolerierbare Verunreinigungsgehalte im Elektrolyten ermittelt, um eine bestmögliche Stromausbeute zu bekommen und damit einen niedrigen Energieverbrauch einzustellen. Hinsichtlich der dadurch gewonnenen Werte bei diesen Untersuchungen ist aber immer zu beachten, dass eine Umlegung auf die technische Zinkelektrolyse sehr schwierig ist. Begründet wird dies in der größeren Auswahl von Verunreinigungen im Elektrolyten, die bei praktischen Versuchen im Labor niemals simuliert bzw. berücksichtigt werden kann. Weiters stellt der individuelle Verfahrensablauf der Elektrolyse selbst eine Schwierigkeit dar. Diese Problematik lässt sich sehr deutlich aus Tabelle 2.3 erkennen, wo Gehalte der Verunreinigungen von Elektrolyten in der Zinkelektrolyse sehr stark variieren können. Weiteren Einfluss auf die Quantität und der Art der Verunreinigungen nehmen die Verfahren der Eisenfällung und der anschließenden Laugenreinigung ein.

Tabelle 2.3: Verunreinigungsgehalte von technischen Zinkelektrolysen [1]

Elektrolyse	Cu	Co	Ni	Pb	Cd	Sb	Ge	Fe	As	Ti
	[mg/l]									
Teck Cominco, Kanada	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,02	0,01	0,9		
Zinifex Clarksville, USA	0,2	0,03	0,01		0,2	0,01	0,2			
Canadian Electrolytic Zinc Ltd. Quebec, Kanada	0,1	0,1			0,2	0,02			0,02	
New Boliden Kokkola, Finnland	0,05	0,15	0,05		0,4				0,02	
Mitsui Mining & Smelting Kamioka, Japan	0,2	0,1	0,01		1			10		0,1
Xstrata Zinc Nordenham, Deutschland	0,3	0,016	0,008		0,11	0,02	0,005			
Durchschnitt	0,16	0,12	0,04	0,2	0,35	0,01	0,07	5,5	0,1	0,01

Laut Anzinger [2] können die Elemente Germanium und Antimon als die am schädlichsten betrachtet werden, wenn sie sich im Elektrolyten befinden, gefolgt von Nickel und Kobalt, wie dies auch aus Abbildung 2.8 ersichtlich ist.

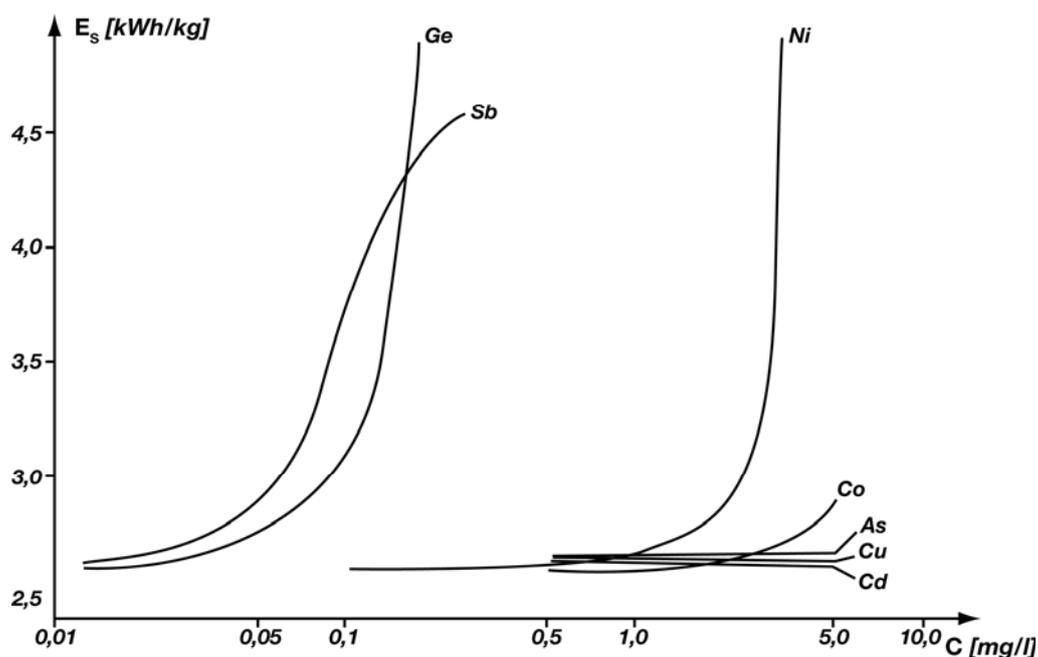


Abbildung 2.8: Einfluss des Verunreinigungsgehaltes im Elektrolyten auf den spezifischen Energieverbrauch [1]

2.2.7.1.4 Chlor- und Fluor-Problematik in der Zinkelektrolyse

Durch den vermehrten Einsatz von Zinkoxid, wie zum Beispiel aus ELBO-Stäuben, (Elektro-Lichtbogen-Ofen) verursachen die im Elektrolyten gelösten Halogene, Schwierigkeiten in der Gewinnungselektrolyse. Daher werden von den Zinkelektrolysebetreibern sehr niedrige Grenzgehalte an Fluor und Chlor toleriert.

Chlor stammt in erster Linie aus den im Schrott enthaltenen Kunststoffen (chlorierte Kohlenwasserstoffe). Potenzielle Quellen sind hierbei Kunststoffkabelmäntel, organische Blechbeschichtungen oder auch der Unterbodenschutz von Autos. Fluor hingegen gelangt meist durch den Stahlherstellungsprozess selbst als Flussmittel in den Staub [3, 17].

2.2.7.1.4.1 Chlor

Das Vorhandensein von Chlor äußert sich in stärkerer Korrosion der Aluminium-Kathoden sowie auch der Blei-Silber-Anoden. Weiters ergibt sich das Problem der Chlorgasbildung an der Anode. Diese Tatsache übt zwar keine negativen Einflüsse auf den Elektrolysebetrieb selbst, jedoch auf die Arbeitssicherheit und daher auf die Gesundheit der Mitarbeiter. Die in der Literatur angegebene maximal zulässige Chlorkonzentration im Elektrolyten wird sehr uneinheitlich mit 30 bis 200 mg/l angeführt. Jedoch werden in der Zinkindustrie Werte kleiner 100 mg/l verlangt [3, 11, 12, 13, 14].

2.2.7.1.4.2 Fluor

In der Zinkelektrolyse bewirkt Fluor ein starkes Anhaften des abgeschiedenen Zinks an der Aluminium-Kathoden. Dadurch kommt es zu einer Beeinträchtigung des Strippvorganges und einer möglichen Beeinflussung der Kathoden-Lebensdauer. Die Ursache für dieses Problem liegt in der Bildung des ZnF^+ -Komplexes. Dieser wandert durch seine positive Ladung zur Kathode und zersetzt sich dort nach Gleichung 2.7 unter Bildung von HF [3].



Da Aluminium eine sehr hohe Affinität zum Sauerstoff besitzt, bildet es immer eine schützende Oxidschicht aus. Diese ist aber nicht bei starken Säuren beständig, wie es beispielsweise HF ist. Durch die Auflösung der Al_2O_3 -Schicht an der Aluminiumkathode wird ein direkter Kontakt des Zinks mit dem Aluminium hergestellt und es kommt zu einem starken Anhaften des Zinks (Sticking) [3].

Daher liegen die Grenzwerte für Fluor je nach Literaturangabe zwischen kleiner 10 bis 50 mg/l. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass der obere Grenzwert nur dann seine Zulässigkeit hat, wenn der Betrieb über Kathodenwascheinrichtungen verfügt bzw. die Kathoden nach jedem Strippvorgang gebürstet werden, um die Verunreinigungen zu entfernen.

Da aus heutiger Sicht weder Fluor noch Chlor aus dem Elektrolyten gezielt entfernbar sind, ergeben sich für die Einsatzmaterialien relativ strenge Grenzwerte hinsichtlich der Halogengehalte (F und Cl jeweils < 0,001 %) [3, 12, 13, 15, 16].

Zinkoxide aus ELBO-Staubverarbeitung erfüllen diese Anforderung oft jedoch nicht und müssen einem Zwischenschritt der Dehalogenierung unterzogen werden. Aber auch danach ist es notwendig, sie meist mit Erzkonzentrat zu vermischen. Alternativ könnten diese Konzentrate über den pyrometallurgischen Weg verarbeitet werden [3].

2.2.7.1.5 Einfluss der Stromdichte

Mit einer Erhöhung der Stromdichte wird zwangsläufig eine Steigerung der Wasserstoffüberspannung und dadurch eine Erhöhung der Stromausbeute erreicht. In der Praxis ergeben sich jedoch oftmals andere Ergebnisse. Um einen bestimmten Säuregehalt aufrechtzuerhalten, muss der Elektrolytzulauf proportional zur Stromdichte erfolgen. Da jedoch viele Verunreinigungen abgeschieden werden, kann auch die Zahl der zur Korrosion führenden Lokalelemente zunehmen. Durch vermehrtes Dendritenwachstum entstehen Kurzschlüsse [1]. Weiters lässt sich bei Erhöhung der Stromdichte eine Vergrößerung der

abgeschiedenen Zinkkristalle feststellen (siehe Abbildung 2.9). Dies geht aus der Arbeit von [30] hervor.

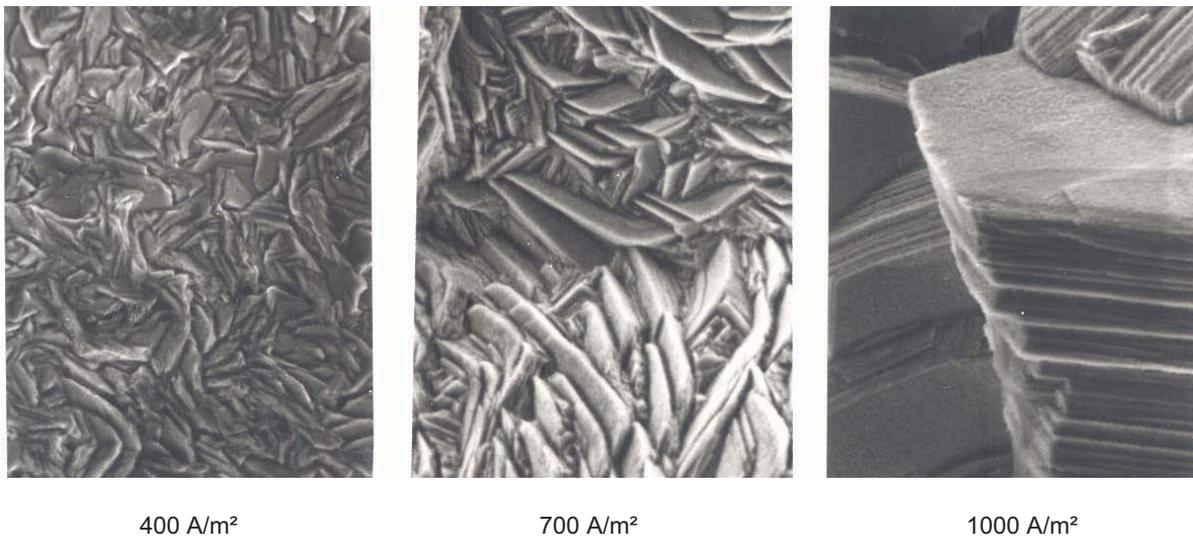
400 A/m²700 A/m²1000 A/m²

Abbildung 2.9: REM-Aufnahmen des Niederschlages bei den Stromdichten 400, 700 und 1000 A/m² [30]

2.2.7.1.6 Einfluss der Abscheidung und Korrosion an der Kathode

Aus verschiedenen Literaturstellen [26, 27, 28] geht hervor, dass die Elektrolytzusammensetzung, Oberfläche der Kathode und Elektrolysetemperatur sehr starken Einfluss auf die Abscheidung des Zinks haben. Gewünscht wird eine feldorientierte Abscheidung (geringe Haftung).

Um die Oberfläche der Kathode kann es z.B. durch hervorgerufene Korrosion der Kathodenoberfläche zu einem Verankern des Zinks kommen und somit zu erhöhter Haftung (basisorientierte Abscheidung). Verfahren, um die Abscheidung des Zinks zu beeinflussen gibt es mehrere. Andrienne [27] kam aus seinen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass das Bürsten der Kathode die billigste und einfachste Lösung darstellt.

Gehalte von Nickel und Blei im Elektrolyten kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Diese Elemente führen zu einer Verdreifachung der Haftungswerte. Eindeutig geht aus den Literaturstellen hervor, dass Gehalte von Nickel und Blei eine basisorientierte Abscheidung hervorrufen [1, 26, 27, 28].

Unter der Berücksichtigung der Rauigkeit der Kathodenoberfläche, die naturgemäß den größten Einfluss auf die Haftkraft zwischen Al-Matrix und Zn-Niederschlag besitzt, muss besonders darauf hingewiesen werden, dass Elektrolyseparameter wie Temperatur, Stromdichte und Elektrolytzusammensetzung (vor allem F- und Cl-Gehalte) den weitaus

größten Einfluss auf die Haftfestigkeit des Zn-Niederschlages haben. Dies geht auch aus den Untersuchungen von [1] hervor.

Chlor und Fluor führen bei zunehmenden Gehalten zu basisorientierten Abscheidungen des Zinks, was wiederum hohe Haftfestigkeiten erwarten lässt [1].

Die Form (Struktur) der Abscheidung und die Qualität des abgeschiedenen Zinks werden in hohem Maße von den Verunreinigungen im Elektrolyten beeinflusst. Wie schon vorhin angesprochen, sind die schädlichsten Elemente Germanium, Antimon, Nickel und Kobalt. Bei Kupfer, Cadmium und Arsen sind laut Untersuchungen aus [2], Konzentrationsbereiche bis 5 mg/l im Elektrolyt zu vernachlässigen.

- Die Abscheidungen von Zink mit **Cadmium** als Verunreinigung im Elektrolyt führt bei niedrigen Gehalten zu einer porösen Oberfläche. Bei Zunahme der Cd-Konzentration, wird jedoch ähnlich wie bei **Kupfer** eine immer flachere Oberfläche ausgebildet. Weiters wurde bei den Untersuchungen aus [2] eine Dendritenbildung an der Unterkante der Kathode beobachtet. Bei Kupfer verlief das Wachstum gehemmter. Dabei muss aber besonders darauf hingewiesen werden, dass diese Ergebnisse aus Versuchen im kleinen Maßstab herrühren. Grundsätzlich haben Gehalte unter 30 mg Cu/l keine negativen Auswirkungen bezogen auf die Stromausbeute. Jedoch beträgt der Cu-Gehalt im abgeschiedenen Zink wegen seines edleren Charakters bei 0,5 mg/l schon 30 ppm. Daher sind Gehalte unter 0,2 mg Cu/l im Elektrolyten gefordert, um eine problemlose SHG-Zinkgewinnung zu gewährleisten [2, 30].
- Bei Versuchen mit **Germanium** kam Anzinger [2] zu schlechten Ergebnissen. Es wurde mit Verunreinigungskonzentrationen mit bis zu 0,25 mg Ge/l im Elektrolyten eingestellt. Daraus ergab sich folgendes Ergebnis: Bei Versuchen mit 0,15 mg Ge/l hatte die Korrosion das abgeschiedene Zink bereits angegriffen. Insbesondere bei den Rändern der Kathode waren schwarze Korrosionspunkte zu verzeichnen. Bei 0,25 mg Ge/l kam es zum Zusammenbruch der Elektrolyse mit starker Wasserstoffbildung. Nur ein kleiner Teil der Kathode war mit Zink bedeckt [2].
- Aus den Versuchen mit **Antimon** lassen sich folgende Ergebnisse schließen: Mit zunehmenden Gehalten wurde die Oberfläche immer spröder und der Niederschlag schied sich kugelförmig ab. Bei Gehalten von 0,25 mg Sb/l ergaben sich wulstartige Gebilde, die sich hauptsächlich am Rand entstanden sind. Außerdem konnte eine Korrosion durch das Lokalelement festgestellt werden [2].

- Aufgrund der Versuche aus [2] mit **Nickel** ließ sich feststellen, dass schon bei geringeren Gehalten eine Dendritenbildung auftrat (0,5 mg Ni/l). Korrosionserscheinungen treten ab Gehalten von 1,6 mg Ni/l auf. Dies erfolgt wiederum mit schwarzen Löchern an der Unterkante. Bei noch größeren Gehalten kann der für Nickel typisch auftretende Effekt beobachtet werden, dass Abscheiden und Wiederauflösen des Zinks. Gleichzeitig wurde eine Korrosion vermehrt an den Kanten festgestellt, wobei auch schwarze Punkte im Kathodenblech zu verzeichnen waren. Einen weiteren negativen Einfluss übt Nickel auf die Stromausbeute aus. Dabei reichen schon Gehalte von 1,5 mg Ni/l für dramatische Auswirkungen. Begründet wird dies einerseits im edlen Charakter des Elements und andererseits kommt es zu einer geringeren Wasserstoffüberspannung beim abgeschiedenen Nickel (vermehrte Wasserstoffbildung) [2, 30, 32, 33].
- **Kobalt** verhält sich ähnlich wie Nickel. Jedoch verschlechtert sich die Stromausbeute erst bei Gehalten zwischen 3 und 12 mg Co/l, wobei dies durch die Elektrolysebedingungen beeinflusst wird. Gründe dieses Verhaltens liegen in der verringerten Wasserstoffüberspannung gegenüber Nickel. Aus den Untersuchungen von [2] geht weiters hervor, dass Kobalt eine starke Dendritenbildung und bei Gehalten über 1,5 mg Co/l zu Korrosionserscheinungen führt [2].

Aus den Untersuchungen von [2] ist zu beachten, dass diese Tests bezüglich der Auswirkung von Verunreinigungen auf das abgeschiedene Zinks im Labor durchgeführt wurden und die jeweiligen Elemente im Elektrolyt nie parallel im Einsatz waren. Dennoch lässt sich daraus die Schadhaftheit der Elemente Germanium, Antimon, Nickel und Kobalt abschätzen. Es sollte daher angestrebt werden, diese Metalle so weit wie möglich im Elektrolyten zu begrenzen.

Neben Verunreinigungen sind Badzusätze (Elektrolytzusätze) ein weiterer Einflussparameter auf die elektrolytische Metallabscheidung aus wässrigen Elektrolyten. Die Beeinflussung durch diese Hilfsmittel wurde im Kapitel 2.2.7.1.3 schon diskutiert.

2.2.8 Energieverbrauch in der Elektrolyse

Die zuletzt beschriebenen Einflussfaktoren der Zinkelektrolyse haben einen großen Einfluss auf den theoretischen sowie praktischen Energieverbrauch einer Elektrolysezelle. Aus diesem Grund werden alle theoretischen Einflussgrößen und Verluste in der Elektrolyse dargelegt [2]. Die Badspannung aus Gleichung 2.8 setzt sich aus folgenden Spannungen zusammen:

- I. Zersetzungsspannung
- II. Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes im Elektrolyten
- III. Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes von Leitungen und Kontakten
- IV. Überspannung

2.2.8.1 Zersetzungsspannung

Die Zersetzungsspannung ist der erste Teil der Badspannung und definiert sich wie folgt:

$$U_z = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (2.12)$$

Das heißt, die Zersetzungsspannung kann als thermodynamisches Potenzial, der bei der Elektrolyse ablaufenden Bruttoreaktion aus Gleichung 2.12 angesehen werden, wobei sich die freie Energie nach folgender Gleichung errechnet [2]:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{Zn} \cdot a_{H_2SO_4} \cdot a_{O_2}}{a_{ZnSO_4} \cdot a_{H_2O}} \quad (2.13)$$

Aktivität von Zink und Wasser können gleich 1 und die Aktivität des Sauerstoffes durch seinen Partialdruck ersetzt werden, wobei auch dieser mit 1 angenommen werden kann [2].

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{ZnSO_4}} \quad (2.14)$$

Die in der obigen Gleichung benötigte Standardenergie $\Delta^\circ G$ ergibt sich aus [2]:

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{H_2SO_4} - \Delta G^\circ_{H_2O} - \Delta G^\circ_{ZnSO_4} = 369,526 \text{ kJ/mol} \quad (2.15)$$

Damit errechnet sich die freie Enthalpie aus [2]:

$$\Delta G = 369,526 + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{ZnSO_4}} \quad (2.16)$$

Mit Kombination der Gleichung 2.12 ergibt sich die Zersetzungsspannung zu [2]:

$$U_Z = -\frac{369,526}{z \cdot F} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{ZnSO_4}} \quad (2.17)$$

$$U_Z = -1,91494 - 0,01328 \cdot \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{ZnSO_4}}$$

Aktivitätskoeffizienten γ können aus Abbildung 2.10 entnommen werden [2].

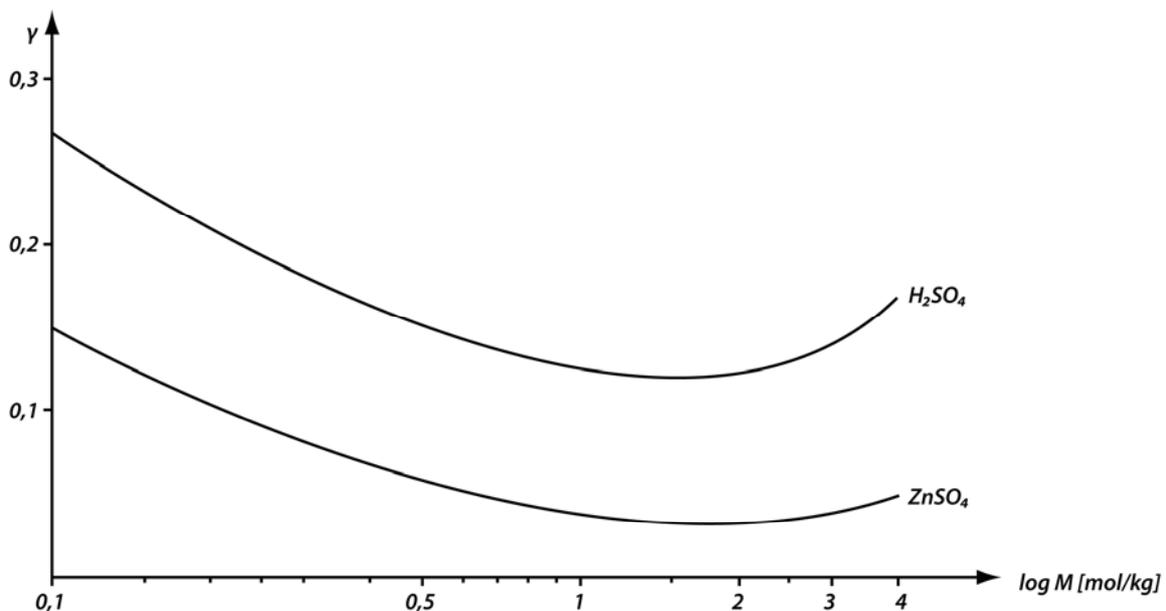


Abbildung 2.10: Mittlere Aktivitätskoeffizienten γ bei 25 °C für $ZnSO_4$ und H_2SO_4 in Abhängigkeit von deren Konzentrationen [2]

Aus diesen Angaben lassen sich die mittlere Aktivität des Zinksulfats und der Schwefelsäure berechnen [2]:

$$a_{ZnSO_4} = (M \cdot \gamma_{ZnSO_4})^2 \quad (2.18)$$

$$a_{H_2SO_4} = 4 \cdot (M \cdot \gamma_{H_2SO_4})^3$$

Die Zersetzungsspannung ist umso größer, je höher die Konzentration der freien Schwefelsäure und je geringer die Konzentration des Zinksulfates ist. Eine Erhöhung der Temperatur bringt ebenfalls eine Steigerung der Zersetzungsspannung mit sich (dies geht aus Gleichung 2.17 hervor) [2].

		Benennung
Symbol	U_z	Zersetzungsspannung
	R	Ideale Gaskonstante [J/mol K)
	T	Temperatur [k]
	A	Aktivität [mol/l]
	z	Wertigkeit [1]
	$\Delta G^\circ_{H_2SO_4}$	-739,138 kJ/mol
	$\Delta G^\circ_{H_2O}$	-237,433 kJ/mol
$\Delta G^\circ_{ZnSO_4}$	+871,231 kJ/mol	

Die Abhängigkeiten der Zersetzungsspannung sind in Abbildung 2.11 nochmals grafisch dargestellt.

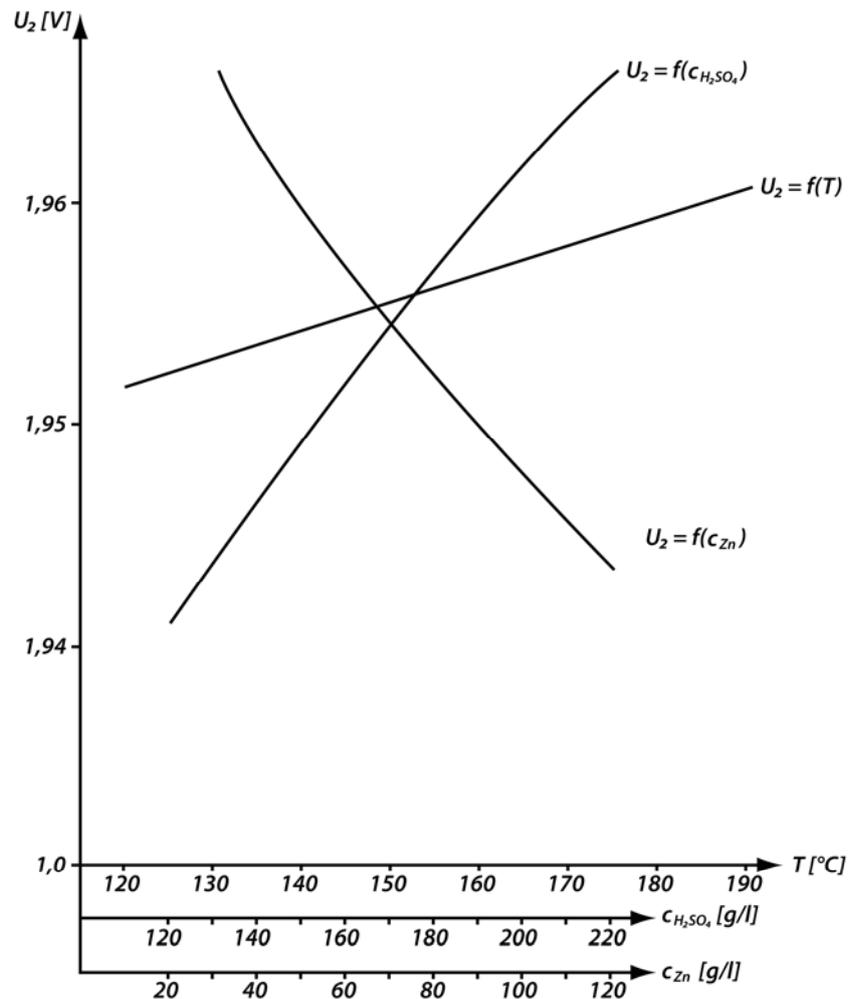


Abbildung 2.11: Abhängigkeit der Zersetzungsspannung U_z von der Temperatur sowie den Konzentrationen von H_2SO_4 und ZnSO_4 [2]

2.2.8.2 Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes im Elektrolyten

Einen weiteren Anteil der Badspannung bringt die Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes im Elektrolyten ein welche sich ergibt sich aus der angewendeten Stromstärke I und dem Widerstand des Elektrolyten R_E [2].

$$U_E = I \cdot R_E \quad (2.19)$$

Der Widerstand R_E ergibt sich weiters aus dem spezifischen Widerstand ρ_E , dem mittleren Elektrodenquerschnitt A_K und den Elektrodenabstand l_E , bzw. lässt sich die Stromdichte mit

$D = \frac{I}{A_K}$ definieren. Aus diesem Zusammenhang folgt Gleichung 2.20 [2].

$$U_E = D \cdot \rho_E \cdot I_E \quad (2.20)$$

Der spezifische Widerstand ist ebenso eine Funktion von der Zusammensetzung als auch von der Temperatur des Elektrolyten. Dies lässt sich mit Gleichung 2.21 beschreiben [2].

$$\frac{1}{\rho_E} = H_E = H_{E18} \cdot [1 + \alpha \cdot (T - 18)] \quad (2.21)$$

		Benennung
Symbol	U_E	Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes [V]
	D	Stromdichte [A/m^2]
	H_E	Spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten [$1/\Omega \cdot m$]
	A_K	Kathodenfläche [m^2]
	ρ_E	Spezifischer Elektrolytwiderstand [Ωm]
	T	Temperatur [$^{\circ}C$]

Wie sich aus dieser Gleichung erkennen lässt, steigt mit Erhöhung der Temperatur auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten an bzw. es nimmt der spezifische Widerstand ab. Daher würden hohe Temperaturen niedrige Werte für die Spannung U_E ergeben [2].

Spannungsverluste entstehen auch mit dem zunehmenden Abstand der Elektroden zueinander, jedoch muss ein Mindestabstand, in den meisten Fällen von 20 – 40 mm, eingehalten werden, um Kurschlüsse zu vermeiden und um so ein optimales Ziehen der Kathode zu ermöglichen [2].

Eine Erhöhung der Spannung ergibt sich auch durch zunehmende Stromdichten. Daher werden Grenzen von 400 – 700 A/m^2 angegeben [2].

Demnach lässt sich der Spannungsverlust aus ökologischer Sicht nur über die Beeinflussung des spezifischen Widerstandes bewerkstelligen. Abbildung 2.12 gibt den spezifischen Widerstand von schwefelsauren Zinksulfatlösungen bei 25 und 42 $^{\circ}C$ wieder.

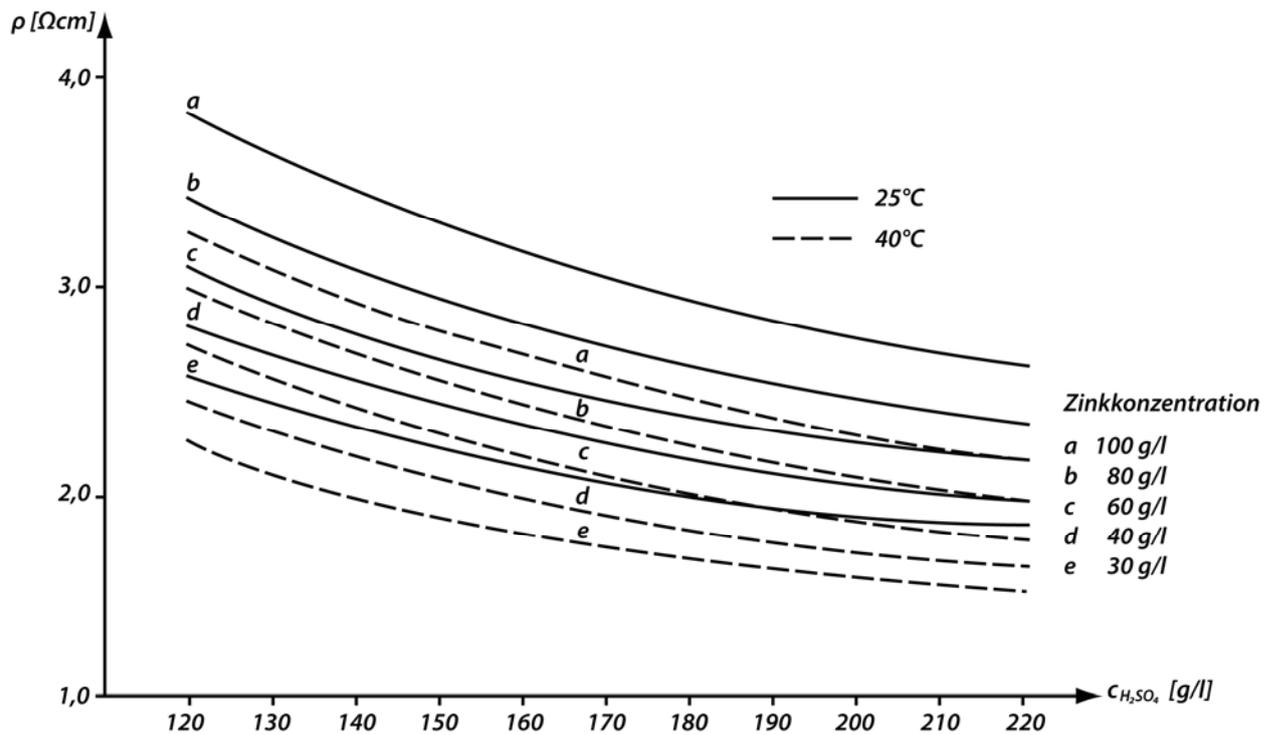


Abbildung 2.12: Spezifischer Widerstand von schwefelsauren Zinksulfatlösungen bei 25 und 42 °C [2]

2.2.8.3 Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes von Leitungen, Kontakten und Schweißverbindungen

Die Berechnung des Widerstands der Leitung kann wie folgt mit dem spezifischen Widerstand ρ_L , der Länge des Leiters l_L und den Querschnitt A_L erfolgen [2]:

$$R_L = \rho_L \cdot \frac{l_L}{A_L} \quad (2.22)$$

Multipliziert mit dem Strom ergibt sich der Spannungsverlust [2].

$$U_R = I \cdot \rho_L \cdot \frac{l_L}{A_L} \quad (2.23)$$

Leitungsmaterialien ändern ihren Widerstand mit der Temperatur nach folgender Beziehung [2].

$$R_T = R_{15} \cdot [1 + \alpha(T - 15)] \quad (2.24)$$

		Benennung
Symbol	U_R	Spannung zur Überwindung des Leitungswiderstandes [V]
	I	Strom [A]
	R_L	Leitungswiderstand [Ω]
	A_L	Leitungsquerschnitt [m ²]
	ρ_L	Spezifischer Leitungswiderstand [Ωm]
	T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]

Daher werden zur Vermeidung von Leitungsverlusten die Drehstromtransformatoren und Gleichrichter so nahe wie möglich nebeneinander gebaut und direkt neben der Elektrolysezelle aufgestellt [2].

Eine Beschreibung der Übergangswiderstände ist schwierig, da diese von einer Mehrzahl von Faktoren beeinflusst werden, z.B.:

- Qualität der gefertigten Kontakte
- Korrosion der Kontakte
- Verschmutzung der Auflageflächen
- Eigengewicht der Elektrode

Der Kontaktwiderstand selbst ergibt sich aus (Abbildung 2.13):

- Engewiderstand R_E
- Fremdschichtwiderstand R_F

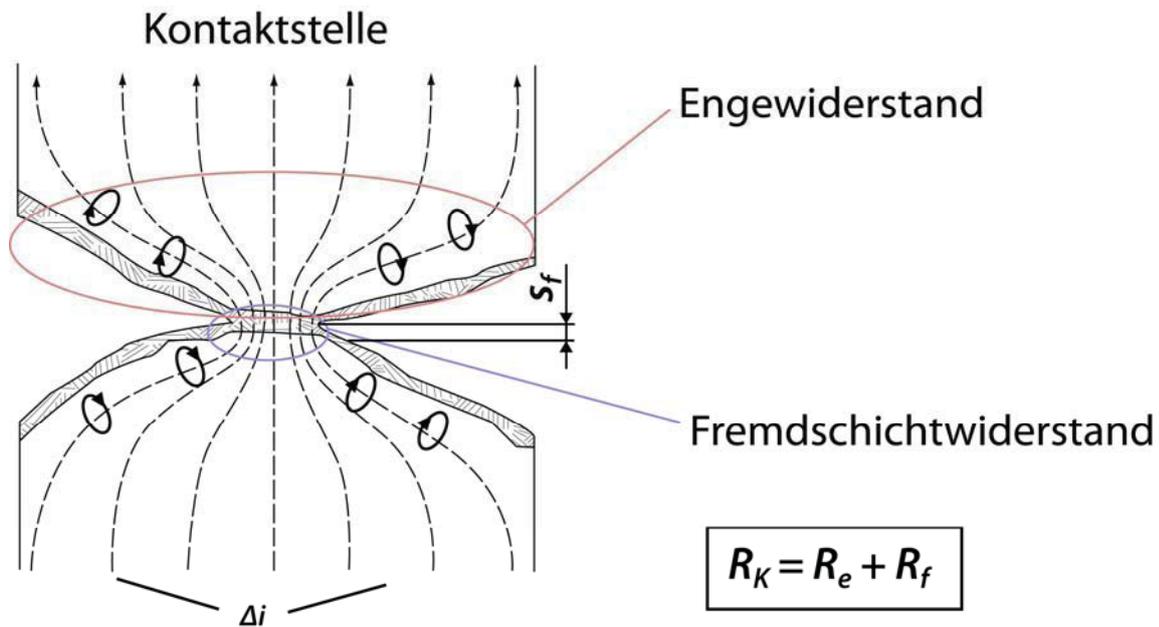


Abbildung 2.13: Enge- und Fremdschichtwiderstand

$$R_E = \frac{\rho}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot H_K}{F_K}} \tag{2.25}$$

$$R_F = \frac{\rho_F \cdot 2 \cdot s}{\pi \cdot r_s^2} \tag{2.26}$$

		Benennung
Symbol	R_E	Engewiderstand [Ω]
	R_F	Fremdschichtwiderstand [Ω]
	ρ_F	Spezifischer Widerstand [Ωm]
	r_s	Radius der Berührungsfläche [m]
	s	Fremdschichtdicke [m]
	H_K	Kontakthärte Für Aluminium $[1,8 - 4 \cdot 10^8 \text{ N/mm}^2]$ Für Kupfer $4 - 7 \cdot 10^8 \text{ N/mm}^2]$
	F_K	Kontaktkraft [N]

Der Engewiderstand entsteht durch die mikroskopischen Unebenheiten der Kontaktflächen. Dadurch werden die Strombahnen zusammengeschnürt und dort auf sehr enge Leiterquerschnitte eingengt. Parameter der Beeinflussung sind hierbei:

- Spezifischer Widerstand des Leiters
- Oberflächenunebenheiten
- Anzahl der Kontaktpunkte

Hierbei ergibt sich die Anzahl der Kontaktpunkte aus der Kontaktpunktnormalkraft und der Härte bzw. Festigkeit des Oberflächenwerkstoffes [2, 35 – 38]. Kontakthärten können aus [38] entnommen werden.

Fremdschichtwiderstände entstehen beispielsweise durch Korrosion an den Kontaktflächen und erhöhen dadurch den Widerstand. Beim Schalten hoher Leistungen wird hier diese Schicht sehr schnell durchdrungen. Die Spannung die nötig ist, um eine solche Fremdschicht zu durchschlagen, nennt man Frittspannung [2, 36, 37].

Sowohl der Engewiderstand als auch der Fremdschichtwiderstand sind abhängig von der Kontaktkraft, mit der die Berührflächen miteinander angepresst werden. Je stärker die Kraftbelastung ist, desto größer ist die Anzahl (durch elastische oder plastische Verformung) der Berührflächen und Fremdschichten können teilweise zerstört werden, wodurch der Gesamtwiderstand verringert wird [36].

Da sich in Realität der Kontaktwiderstand um einiges komplexer erweist als in der Theorie, ist es praktisch unmöglich, den Einfluss der Kontaktkraft in einer exakten allgemeingültigen Formel zu definieren. Jedoch kann nach M. Christ [37] eine empirisch ermittelte Beziehung des Kontaktwiderstandes näherungsweise vorausberechnet werden.

$$R_E = 0,89 \cdot \frac{(\rho_1 + \rho_2)}{2} \cdot \left(\frac{H_K}{F_K}\right) \tag{2.27}$$

		Benennung
Symbol	R_E	Engewiderstand [Ω]
	ρ_1	Spezifischer Widerstand Kontaktwiderstand 1 [Ωm]
	ρ_2	Spezifischer Widerstand Kontaktwiderstand 2 [Ωm]
	H_K	Kontakthärte Für Aluminium $1,8 - 4 \cdot 10^8$ [N/mm^2] Für Kupfer $4 - 7 \cdot 10^8$ [N/mm^2]
	F_K	Kontaktkraft [N]

2.2.8.4 Überspannung

Die Überspannung U_0 ist die Abweichung vom Gleichgewichtspotenzial. Grund dafür ist, dass bestimmte Stromdichten an Elektroden nur durch Abweichung vom Gleichgewichtszustand zu erzielen sind. Die Überspannung selbst lässt sich in vier relevante Anteile aufteilen [2]:

- I. Durchtrittsspannung
- II. Reaktionsüberspannung
- III. Diffusionsüberspannung
- IV. Kristallisationsüberspannung

2.2.8.4.1 Durchtrittsspannung $U_{ÜD}$

Dieser Teil entsteht durch eine mögliche Hemmung beim Übergang von Ladungen durch die elektrolytische Doppelschicht an den Elektroden [2].

2.2.8.4.2 Reaktionsüberspannung $U_{ÜR}$

Diese Spannung kommt zustande, wenn eine rein chemische, vor- oder nachgelagerte Reaktion an der Elektrode oder im Elektrolyten gehemmt verläuft. Wie bei der Zinkelektrolyse die kathodische Abscheidung von Wasserstoffatomen, die anschließend in molekularen Wasserstoff übergehen [2].

2.2.8.4.3 Diffusionsüberspannung $U_{Üd}$

Sie tritt auf, wenn Stoffe, die erzeugt oder verbraucht werden, eine Behinderung beim Transport hin bzw. weg zur Elektrodenoberfläche erfahren [2].

2.2.8.4.4 Kristallisationsüberspannung $U_{ÜK}$

Ein Auftreten dieser Spannung kommt bei der Verzögerung des Ein- oder Ausbaus von Metallatomen in ein oder aus einem Kristallgitter der Elektrode zustande [2].

2.2.8.5 Abschließende Betrachtung des Energiebedarfs in der Elektrolyse

Elektrolysen bedürfen hoher Mengen an Energie. Aus ökonomischer Sicht erscheint es daher als wichtig, Verluste zu minimieren und dadurch Einsparungen zu realisieren. Im letzten Abschnitt wurden die wichtigsten Energieverbraucher definiert. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass der Kontaktwiderstand der größte ungewollte Verbraucher der Energie ist. Hierbei ist ein enormer Spannungsabfall möglich, der davon abhängig ist, in welchem Zustand sich der Al-Cu-Kontakt befindet. Ein korrodierter, sich ablösender Kontakt kann zugleich als hoher Stromverbraucher angesehen werden. Auch verschmutzte Stellen an Zuleitungsschienen können sich negativ auswirken.

Alle anderen Verbraucher, die nicht für die Gewinnung des Metalls benötigt werden, sind im Verhältnis zum Übergangswiderstand des Kontakts, sehr klein. Somit wären auch die Auswirkungen einer Verschlechterung der Leitfähigkeit der Kathode gering, wenn niedrige Gehalte an Legierungselemente vorliegen. Berechnungen befinden sich im Anhang E.

3 Aufgabenbeschreibung

Die Al-Kathodenbleche stellen einen wichtigen Bereich bei der Zn-Elektrolyse dar und können diese auch beeinflussen. Daher sind einerseits die Spezifikationen als auch die laufenden Modifikationen der Ausgangsmaterialien entscheidende Parameter bei der Entwicklung von neuen Materialien.

3.1 Aluminiumkathode

Aluminium-Kathoden werden in der Regel für die Zinkelektrolyse aus Al 99,5 bzw. Al 99,7 mit angepasster chemischer Zusammensetzung hergestellt. Die Spezifikationen von Kathoden sind aus Tabelle 3.1 ersichtlich bzw. detaillierte Zeichnungen der einzelnen Kathoden der Kunden der AMAG sind in Anhang A zu finden.

Tabelle 3.1: Spezifikation der Kathode (AMAG)

Werkstoff:	Al 99,5 oder Al 99,7
Zustand:	kaltverfestigt (H14, H16) und ggf. entspannungsgeglüht (H34, H36)
Dicken:	4 (ohne Randleisten) – 7 mm
Breiten:	530 – 1100 mm
Längen:	920 – 2027 mm
Gewichte:	8 – 40 kg
Standzeit:	9 – 24 Monate (ohne Liquid-Zonen-Schutz)

Aluminium-Kathoden werden während ihres Einsatzes chemisch und mechanisch beansprucht.

- Korrosion
- Mechanische Beanspruchung (Abrasion)
- Verunreinigungen im Blech
- Verunreinigungen im Zinkkonzentrat
- Lagerung und Transport der Kathode

3.1.1 Standzeitdefinierende Faktoren des Bleches

Die nachfolgenden Parameter stellen die wesentlichen Einflüsse auf die Standzeit der Kathode dar. Durch eine Optimierung ist eine entsprechende Kostenreduktion im Elektrolysebetrieb möglich.

3.1.1.1 Chemische Beanspruchung

Probleme durch Korrosion ergeben sich insbesondere beim Übergang Bad und Atmosphäre. In diesem Bereich (bis ca. 100 mm über dem Badspiegel) wird ein verstärkter Angriff des Kathodenblechs durch den H_2SO_4 -Elektrolyten festgestellt (H_2SO_4 -Sprühnebel durch Sauerstoffbildung an der Anode).

An Lösungen zur Reduzierung der Auswirkungen der Korrosion wird schon seit Jahren gearbeitet. In der AMAG wurde beispielsweise der so genannte Liquid-Zonen-Schutz (LZS) entwickelt. Dieser soll den Angriff des Kathodenblechs durch einen 1,2 mm dicken Nucrel-Streifen (bzw. Wachs bei anderen Herstellern) verhindern, wobei die Haftung des Streifens am Blech mittels Druck, Temperatur und Zeit (aufgeheiztes Aluminiumblech) über eine chemische Reaktion erfolgt. Aus den Untersuchungen der AMAG und Kundenberichten kann ein verminderter korrosiver Anspruch des Bleches im Bereich der Liquid-Zone bestätigt werden. Das Problem des LZS besteht in seiner limitierten Festigkeit. Dies kann bei altem Anlagenequipment zur Zerstörung des Nucrel-Streifens durch den Strippprozess führen. Speziell bei alten Anlagen kann dieser abgetragen und zerstört werden. Aus dieser Problematik lassen sich folgende Anforderungen an den LZS definieren.

- mechanische Festigkeit, schlag- bzw. abriebfest
- chemisch beständig
- Verbindung zum Aluminium, da sonst Spaltkorrosion
- darf nicht verspröden, daher hohe Zähigkeit erwünscht
- hitzebeständig gegenüber dem Schweißprozess (oder genügend Abstand)
- soll Erhaben sein

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich auch beim Übergang von LZS zur Stripphilfe bzw. zwischen LZS und der Randleiste. Aufgrund der Fertigungstoleranzen kann speziell bei diesen Übergängen die Spaltkorrosion wirken, wobei es hier wiederum zu einem chemischen Angriff des Aluminiumblechs kommt.

3.1.1.2 Mechanische Beanspruchung

Für die Abscheidung des Zinks, ist es umso besser, je reiner das Blech ist. Somit muss die Kathode, so weit als möglich, frei von Verunreinigungen sein. Durch eine höhere Reinheit verringert sich aber auch die mechanische Festigkeit des Blechs. Daher können beim Strippen durch die Strippmesser Beschädigungen entstehen und das Material abgetragen werden. Daher sind höhere Festigkeiten erwünscht, weil sie nicht nur die mechanische Beanspruchung erhöhen, sondern auch zu höheren Korrosionsschutz führen, wie dies aus Meinung des Zinkproduzenten Kokkola hervorgehen [31].

Eine Frage, die sich im Zusammenhang mit der Erhöhung der Festigkeit ergibt, betrifft den Einfluss von Legierungselemente wie zum Beispiel Magnesium und Mangan. Dies müsste in Untersuchungen geklärt werden.

3.1.1.3 Verunreinigungen im Blech

Verunreinigungen in den Aluminium-Kathoden selbst können Einfluss auf die Festigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit der Kathode haben. Mögliche Einflüsse der Verunreinigungen im Blech auf die Abscheidungsqualität müssen gegebenenfalls in Versuchsreihen ermittelt werden.

Aus den Untersuchungen in [1] geht jedoch hervor, dass die chemische Analyse der Kathodenbleche auf die Haftfestigkeit des Zn-Niederschlages keinen Einfluss hat [1].

3.1.1.4 Verunreinigungen durch Zinkkonzentrat

Durch den vermehrten Einsatz von Zink-Stäuben aus der Stahlindustrie, kommt, wie in Kapitel 2.2.7 schon erwähnt, neben den Verunreinigungen im Elektrolyten vermehrt auch die Fluor- und Chlor-Problematik zu tragen. Gründe liegen in der massiven Schädigung des Kathodenblechs durch Korrosion. Aus dieser Problematik heraus lässt sich sehr leicht erkennen, dass es nötig ist, einen zusätzlichen Prozessschritt einzuführen, um eine ausreichende Vorreinigung des Zinkkonzentrates zu erreichen.

3.1.1.5 Lagerung und Transport der Kathode

Aus den Untersuchungen der AMAG hat sich gezeigt, dass die Lagerung und der Transport der fertigen Kathodenbleche einen wesentlichen Einfluss auf die Planheit besitzen. Bei nicht ausreichender Zwischenanlagerung sowie unplaner Holzplatten beim Transport kann es aufgrund geringer Blechfestigkeiten zu einer Deformation der Bleche kommen und somit zu veränderten Elektrolysebedingungen (Abständen von Kathode zu Anode in der Elektrolyse 60 – 100 mm; siehe auch Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Optimale Lagerung der Kathoden [31]

3.1.2 Anforderung an das Kathodenblech

Aus den verschiedenen Beanspruchungen der Kathode lassen sich folgende Anforderungen ableiten:

- Haftung für die Zinkschicht muss gegeben sein (ggf. gebürstet)
- Ausreichende Beständigkeit gegenüber mechanischer als auch chemischer Beanspruchung
- Hohe Leitfähigkeit (hohe Reinheit des Aluminiums)
- Qualität bzw. Reinheit des Aluminiums (keine Verunreinigungen)
- Formtoleranz (vor allem Planheit)
- Spannungsfreiheit (große Formate entspannungsgeglüht; Zustand H3X)

3.1.3 Werkstoff und Gefügestände

Als Werkstoffe für die Kathoden in der Zinkelektrolyse werden i.d.R. Legierungsvarianten von Al 99,5 oder Al 99,7 eingesetzt. Diese werden im Zuge des Walzprozesses unterschiedlich stark verfestigt z.B. zu den Zuständen H14 bzw. H16. Abhängig von der Blechgröße können durch eine abschließende Entspannungsglühung die H1x-Zustände in H3x-Zustände (H34 bzw. H36) übergeführt werden. AMAG bietet folgende Legierungsvarianten/Zustände an (Tabelle 3.2 und 3.3):

Tabelle 3.2: Legierungsvarianten [31]

Werkstoff	% Al
Al 99,5K	99,5
Al 99,5KN	99,5
Al 99,5	99,5
Al 99,7	99,7

Tabelle 3.3: Festigkeiten unterschiedlicher Zustände [31]

Zustand	Rm	Rp _{0,2}
H14	120 MPa	115 MPa
H34	110 MPa	100 MPa
H16	135 MPa	130 MPa
H36 (Problem bei RL oder LZS)	120 MPa	110 MPa

In Abbildung 3.2 ist ein Überblick der Zugfestigkeitsbereiche wichtiger Aluminium-Knetlegierungen gegeben. Wie zu erkennen ist, haben die derzeit verwendeten Al-Legierungen die niedrigste Zugfestigkeit.

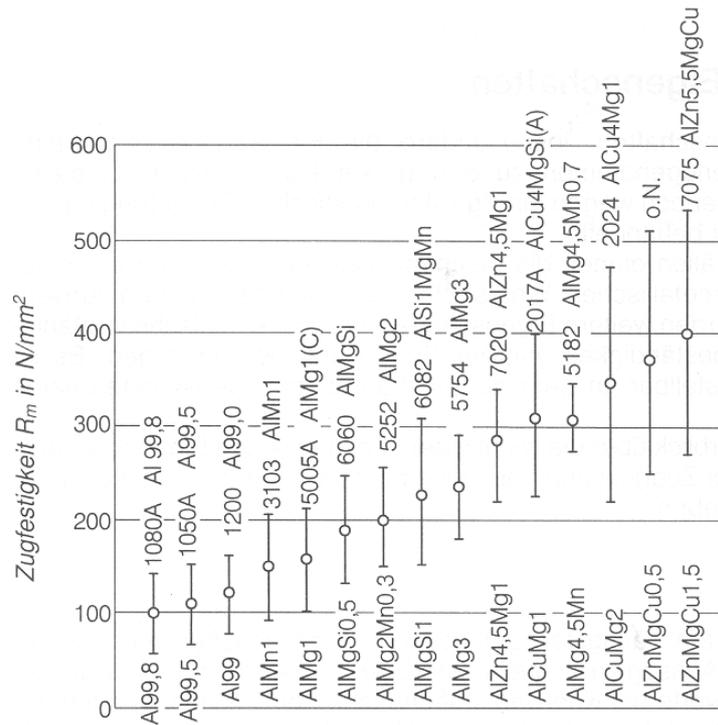


Abbildung 3.2: Überblick über die Zugfestigkeitsbereiche wichtiger Aluminium-Knetlegierungen [25]

Das Zulegieren diverser Legierungselemente zur Festigkeitssteigerung führt wiederum zu einer negativen Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit, wie dies auch aus Abbildung 3.3 hervorgeht.

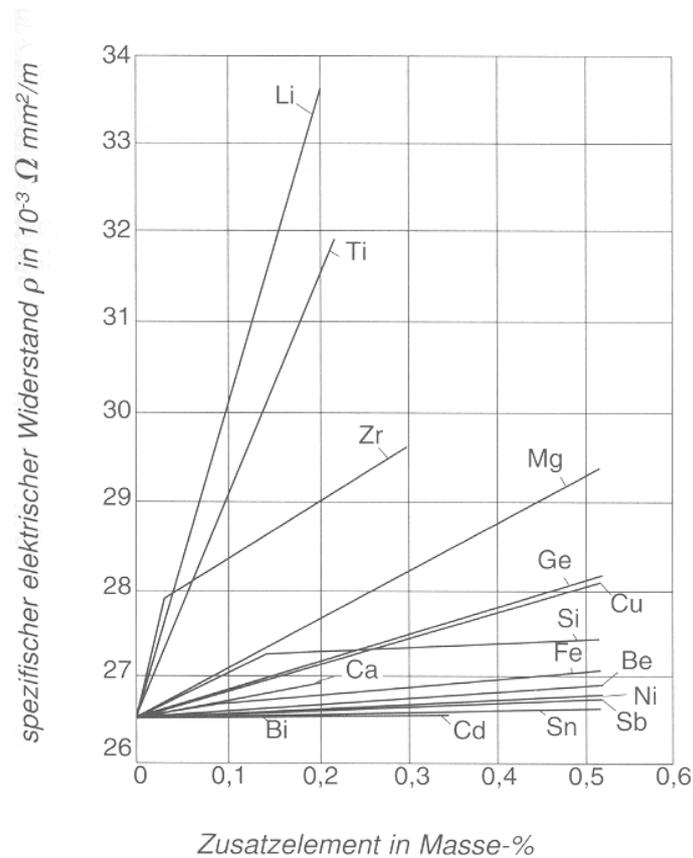


Abbildung 3.3: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzelementes [25]

Vom Mitbewerber der AMAG (z.B. Dolgarrog Aluminium Ltd., Wales) werden auch andere Legierungsvarianten (zum Beispiel „H1S“ im Zustand „H19“) angeboten. Diese entsprechen bei näherer Betrachtung jedoch wieder Al 1050 bzw. Al 1070 und die angegebenen Zustände existieren für diese Legierungen/Dicken gar nicht offiziell. Die Kathodenblechherstellung (Arbeitsschritte bei der AMAG) ist im folgenden Flussdiagramm dargestellt (Abbildung 3.4)

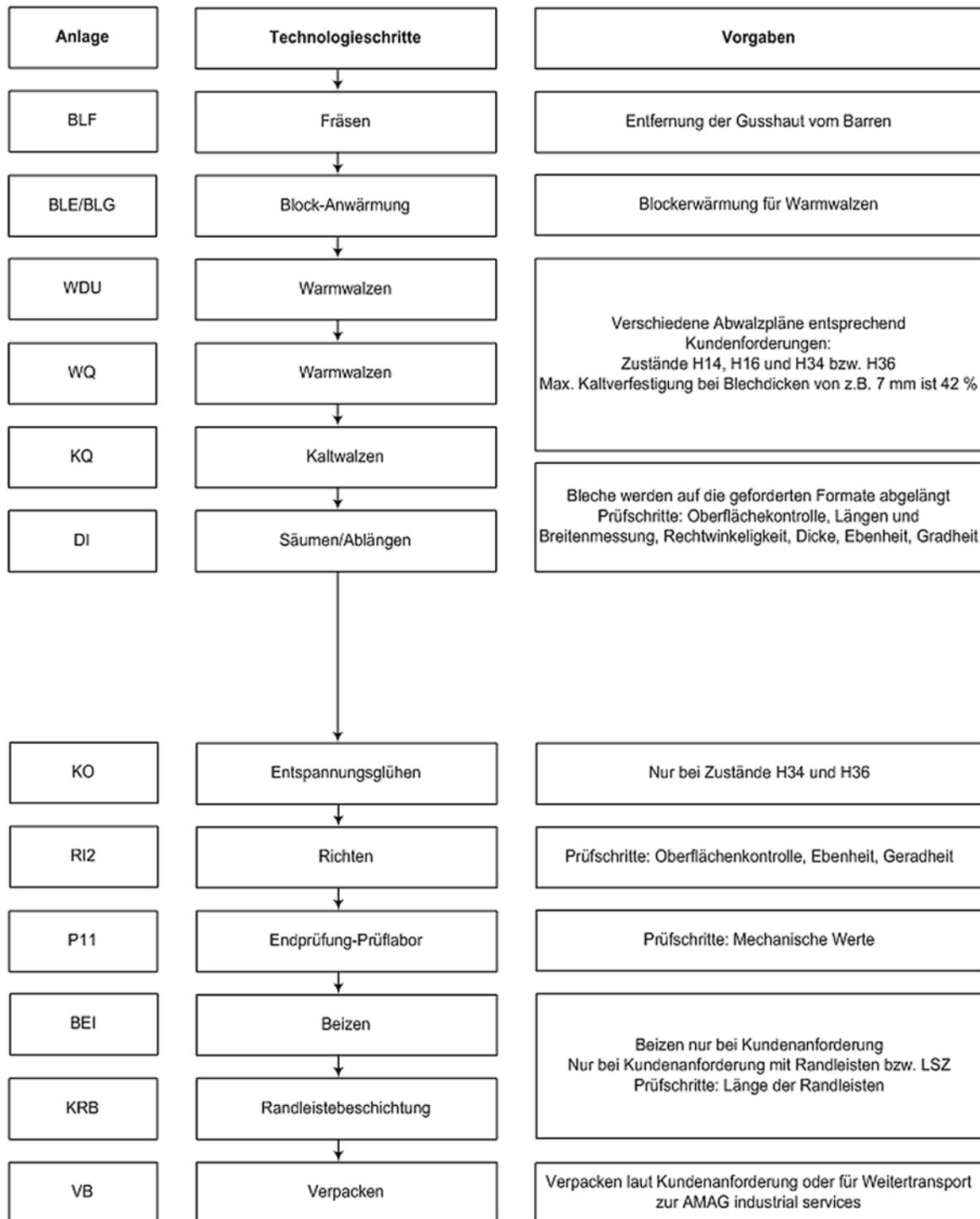


Abbildung 3.4: Prozessablauf Kathodenblechherstellung

Bei der Betrachtung des Herstellungsweges ist zu beachten, dass nicht immer ein Glühprozess bzw. eine Aufbringung von Randleisten durchgeführt wird, da dies nur gemäß Bestellvorschrift des Kunden erfolgt.

3.1.4 Strippverfahren

Für die Abtrennung der Zinkschicht von der Kathode können verschiedene Strippverfahren eingesetzt werden. Durch das Strippen selbst wird die Kathode mechanisch beansprucht, jedoch ergeben sich auf Grund der verschiedenen Technologien am Markt, die von den einzelnen Zinkproduzenten angewandt werden, unterschiedliche beanspruchte Stellen am Blech. Es gibt heute insgesamt vier betrieblich erprobte Strippssysteme. Diese sind in Abbildung 3.5 dargestellt [8].

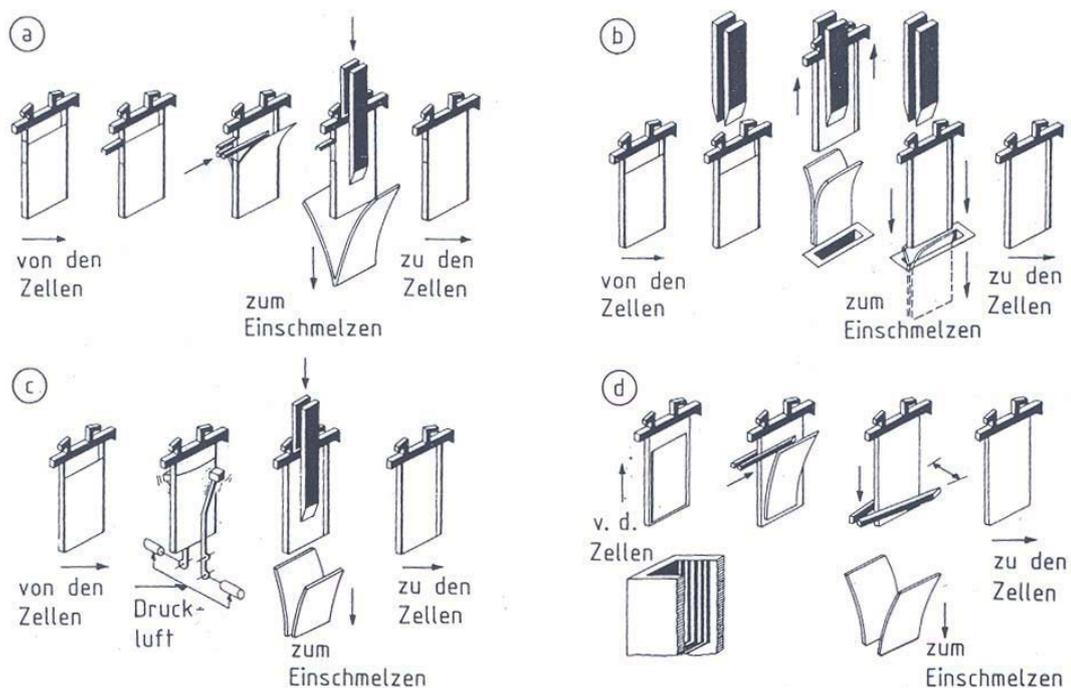


Abbildung 3.5: Die geläufigsten Strippssysteme: a.) Porto Marghera, b.) Vieille Montagne c.) Mitsui d.) Toho-Zink [8]

Die Varianten im Vergleich:

- Das System Porto Marghera (aus Italien), ist ein Strippsystem, bei der ein kleines Seitenstück der Kunststoffleisten (Flipper) der Kathoden abgeklappt und dadurch eine Angriffsfläche für das Strippmesser gebildet wird. Dieses System wurde auch noch später von Dowa Mining in Japan übernommen (z.B. Hudson Bay, Portovesme und Chelyabinsk Zink Plant) [8, 31].

- Das heute am weitesten verbreitete System ist das Vieille Montagne. Es besteht aus zwei Meißeln, die gegen die Kathode geklappt werden. Anschließend wird die Kathode bei feststehenden Meißeln nach oben gezogen, wobei die Zinkplatten nach unten abfallen. Dieses System wird entweder mit oder ohne Stripphilfen angewendet. (z.B. New Boliden, Zinifex, Umicore, Ruhrzink und Kamioka) [8, 31].
- Ein anderes System kommt aus Japan von der Firma Mitsui, bei der pneumatisch angetriebene Hämmer ein Ablösen des kathodisch abgeschieden Zinks bewirken, wobei zum vollständigen Entfernen zusätzlich Meißel verwendet werden [8].
- Der am wenigsten eingesetzte Prozess kommt von der Firma Toho-Zink aus Japan. Wobei hier eine Fixierung der Seitenleisten in den Bädern wo die Messer nach dem Herausziehen der Kathoden angesetzt und gestrippt werden können [8].

Wegen der großen mechanischen Beanspruchung der Kathoden ist auch eine große Forderung an höheren Festigkeiten gegeben. Verbreitet wird noch manuell gestrippt, wobei sich hier noch größere Beschädigungen des Blechs ergeben können.

3.1.5 Blechspezifikationen

Die Anforderungen an das Kathodenblech seitens der Zinkindustrie beziehen sich ausschließlich auf die Festigkeit und die Formtoleranzen. Zur Erhöhung der mechanischen Beanspruchbarkeit des Bleches zu erhöhen, wurden folgende Maßnahmen angedacht:

- Erhöhung der Blechdicke
- Höhere Kaltverfestigung
- Erhöhung der Legierungselemente
- Div. Coatings
- Glattwalzen
- Kugel-Sandstrahlen

3.1.6 Aktuelle Situation und Lösungsansätze der Problematik seitens der AMAG

Die derzeitige Situation bei der AMAG ergibt sich aus den Kundenanforderungen und lässt sich wie folgt beschreiben. Aus den Kundenberichten der AMAG geht hervor, dass die Festigkeit des Bleches einen erhöhten Einfluss auf die Lebensdauer der in Betrieb befindlichen Kathoden hat. Diese Aussage bezieht sich auf die erhöhte mechanische Beanspruchung beim Strippen. Weiters wurde seitens der Kunden beobachtet, dass eine höhere Festigkeit des Blechs auch eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeiten zu Folge hat. Nach einer Zerstörung der Stripphilfe muss meist von automatischen Strippen zum manuellen Strippen umgestellt werden. Dadurch kommt es zu einem noch höheren Verschleiß der Kathode. Derzeit werden keine Untersuchungen bezogen auf die Festigkeit der Bleche bei der AMAG durchgeführt. Grund dafür sind folgende Randbedingungen:

- Erhöhung der Blechdicke nicht möglich (kundenspezifisch)
- Erhöhung des Kaltwalzgrades nicht möglich (Anlagenspezifisch KQ, nur „lauwarmes,, Warmwalzen z.B. bei Zustand H16/H36)
- Erhöhter Anteil von Legierungselementen verringert die Leitfähigkeit

Ein erhöhter Anteil von Legierungselementen verringert die Leitfähigkeit. Daher sollen in dieser Arbeit die verschiedenen Verfestigungsmechanismen für das Blech betrachtet und in geeigneten Versuchen untersucht werden, um eine Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Werte ziehen zu können.

3.2 Stripphilfe

Bei Aluminium-Kathoden für die Zinkindustrie sind unter anderem Kathoden mit und ohne Stripphilfe zu unterscheiden. Bei Elementen ohne Stripphilfe besitzt das Blech keine Vertiefungen oder Ausnehmungen, wo ein nichtmetallisches Material eingearbeitet wird. Bei jenen mit Stripphilfen sind daher Materialien in das Blech eingearbeitet, die an dieser Stelle das Abscheiden des Zinkes verhindern und dadurch einen Ansatzpunkt für den Strippeißel bereitstellen.

Die Unterscheidung der einzelnen Stripphilfen wird durch ihre Aufbringung (geklistert, geklebt oder gegossen), bzw. aus den verwendeten Kunststoff gemacht (siehe auch Abbildung 3.6) oder auch an der Stelle, wo sie angebracht sind. Die derzeitig verwendeten Materialien (AMAG) für die Stripphilfe sind Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC). Bei diesen Kunststoffen liegt aufgrund der erhöhten mechanischen Beanspruchung eine Faserverstärkung vor.

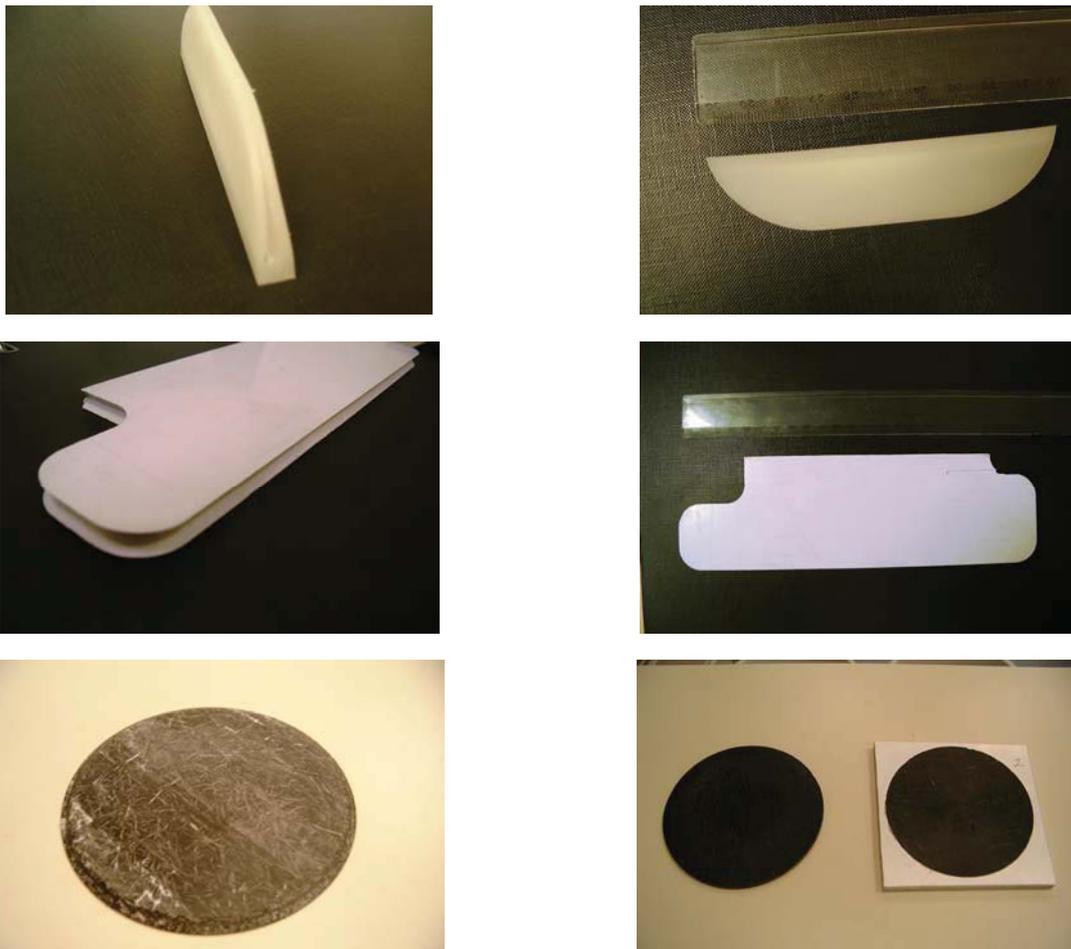


Abbildung 3.6: Verschiedene Stripphilfen bei Aluminium-Kathoden (oben: Flipper, mitte: Niere, unten: Disc)

Detaillierte Zeichnungen der einzelnen Kathodentypen mit den dazugehörigen Stripphilfetypen sind im Anhang A zu finden.

Stripphilfen werden, wie die Aluminium-Kathode selbst, auch durch chemische und mechanische Mechanismen angegriffen. Ihr Verschleiß wird in folgende Punkte gegliedert.

- Mechanische Beanspruchung (Abrasion durch Strippeißel)
- Chemische Beanspruchung (indirekt; Spaltkorrosion durch Säure H_2SO_4)

3.2.1 Schädigungs- und Verschleißmechanismen

In dem nun nachfolgenden Abschnitt werden die Beanspruchungen der Stripphilfe und deren Auswirkung auf den Verschleiß beschrieben.

3.2.2 Mechanische Beanspruchung

Aufgrund der erhöhten mechanischen Beanspruchung der Stripphilfe werden höchste Festigkeiten der Kunststoff-Materialien angestrebt. Die derzeit verwendeten Materialien besitzen zwar hohe Festigkeiten, jedoch kann keine direkte Haftung des Kunststoffes mit Aluminium erreicht werden. Generell kann gesagt werden, dass jene Kunststoffe, die eine hohe Festigkeit aufweisen, nur eine mangelhafte chemische Anbindung an Aluminium zeigen. In Abbildung 3.7 lassen sich die mechanischen Beanspruchungen von Kathoden durch das Strippmesser sehr gut erkennen. Es treten tiefe Riefen unter dem LZS auf.



Abbildung 3.7: Ausschnitt einer außer Betrieb genommenen Kathode

3.2.3 Chemische Beanspruchung

Das Problem mit der chemischen Beständigkeit wird sehr stark durch den mechanischen Verschleiß beeinflusst, da derzeit keine chemische Verbindung (kleben) von Kunststoff (Stripphilfe) und Aluminium erzeugt werden kann. Aufgrund dieser Tatsache ergibt sich hier ein bevorzugter Angriffspunkt für die Spaltkorrosion, die besonders in diesem Übergang wirkt.

Die Spaltkorrosion entsteht durch Verarmung an Sauerstoff im Spalt und somit fehlendem Elektrolytaustausch. Daraus folgt die Bildung eines lokalen Belüftungselements und Trennung in Anode (Spalt) und Kathode (Außenoberfläche). Damit verbunden ist eine Ansäuerung im Spalt (H^+) und weiters einen Abfall des pH-Wertes (nicht genügend Sauerstoff im Spalt zur Aufrechterhaltung der Passivschicht). Folglich kommt es zu einer Entpassivierung im Spalt und zur galvanischen Elementbildung [29].

Durch diesen Mechanismus erfolgt eine Schädigung durch Korrosion des Aluminiums hinter der Stripphilfe. In weiterer Folge kommt es zu einem Herausdrücken der Stripphilfe (durch das Korrosionsprodukt), wodurch (meist am Steg der Fräsung bzw. in späterer Folge auch zwischen den beiden Deckelhälften) ein Herausreißen der Stripphilfe auftreten kann (einhacken des Meißels; siehe auch Abbildung 3.8)



Abbildung 3.8: Abgefallene Stripphilfe (rechte Seite)

Die aktuelle verwendete AMAG-Variante beinhaltet eine Verklebung von zwei Dischälften mittels Hotmelt (als Klebstoff). Die dabei entstehende Problematik ist die nicht sehr gute

chemische Beständigkeit der Verbindung auf längere Zeit und das Nichtkleben zwischen Aluminium und Kunststoff.

Das derzeit beste System aus AMAG-Sicht wäre eine direkt auf die Ausfräsung extrudierte Disc mit spezieller Geometrie der Blechfräsung zur mechanischen Unterstützung der Stripphilfe. Gemäß Kundeninformation erfolgt auch bei dieser Variante eine Schädigung durch die Spaltkorrosion, jedoch verzögert (zB. bei Umicore, Boliden Odda). Der zum Spritzguss verwendete Kunststoff ist relativ weich und nicht faserverstärkt, weshalb die Schlagfestigkeit dieser Variante nicht optimal ist. Nach Ausfall der Disc muss ein größeres Loch gefräst und eine neue Disc (zwei Dischälften) in das Blech nach konventioneller Art und Weise eingeklebt werden (Abbildung 3.9).

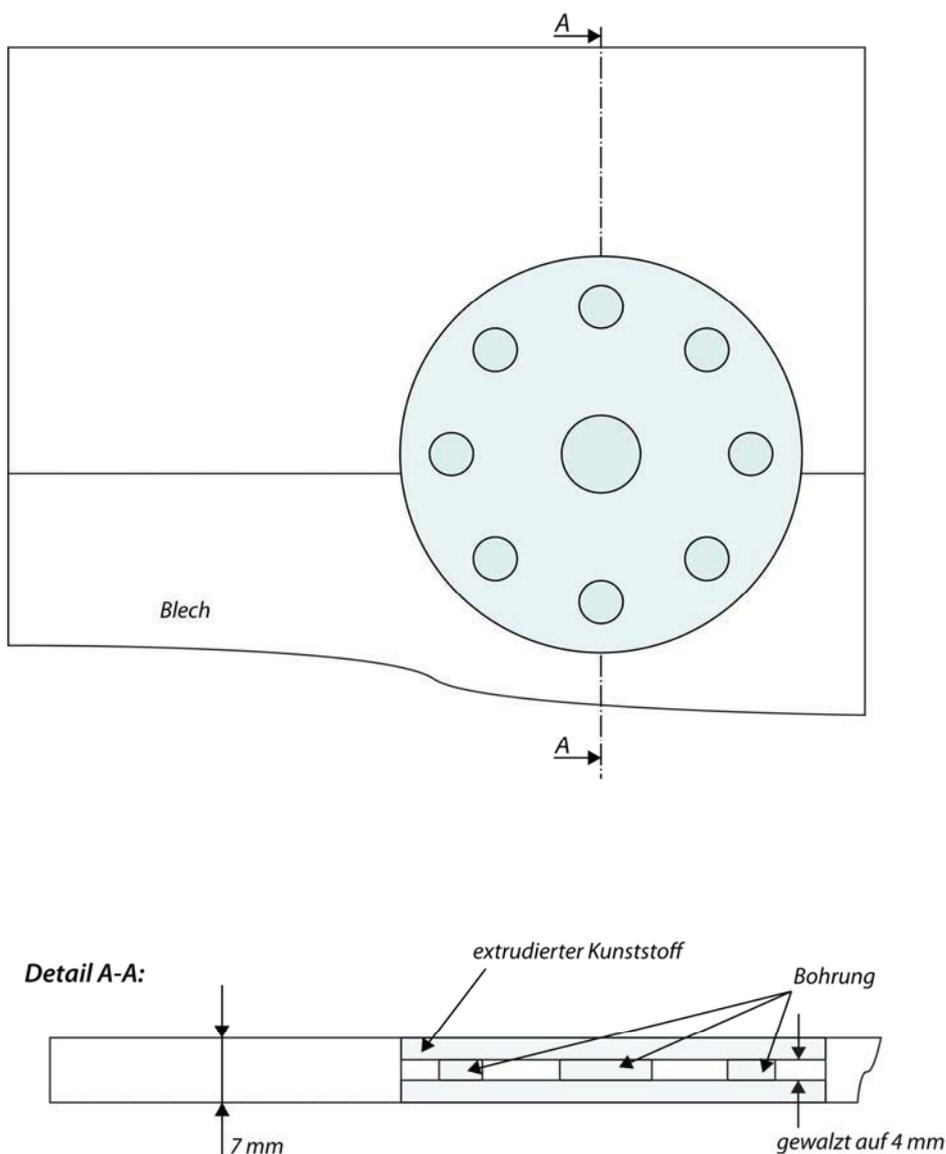


Abbildung 3.9: Extrudierte Disc (Umicore) [31]

In Abbildung 3.10 ist ein Kathodenblech von der Firma New Boliden Odda nach siebenmonatigem Einsatz zu sehen. Die AMAG-Stripphilfe war in diesem Fall bereits sehr bald ausgefallen und wurde durch die Kundenvariante ersetzt. Diese hält nun beinahe zwei Jahre und erweist sich als sehr beständig. Wahrscheinlich aus dem Grund, da sie aus einem Stück gefertigt (eingegossen) ist (D.h. bei der AMAG-Variante dürfte der derzeit verwendete Werkstoff beständig sein, lediglich die Ausführung/Montage müsste verbessert werden). Nach dem beinahe 2-jährigen Einsatz ist die Stripphilfe selbst in ihrem Durchmesser reduziert und dadurch kommt vermehrt das blanke Metall zum Vorschein, wo sich die Spaltkorrosion schon ausgebreitet hat (siehe auch Abbildung 3.11).



Abbildung 3.10: Kathodenblech mit LZS und Stripphilfe nach siebenmonatigem Einsatz (Boliden Odda, Norzink)



Abbildung 3.11: Abgeschnittenes Kathodenblech mit LZS und Stripphilfe nach siebenmonatigem Einsatz (New Bolida Odda)

3.2.4 Anforderung an die Stripphilfe

Aus den oben beschriebenen Beanspruchungsmechanismen lassen sich folgende Anforderungen definieren:

- Mechanisch, chemisch sowie formbeständig
- Gleiche Ebene (Dicke) wie Blech
- Dichte (chemische) Verbindung zum Aluminium um Spaltkorrosion zu verhindern
- Darf nicht Verspröden (wie z.B. Wachs)

3.2.5 Anforderung der Stripphilfe aus der Zinkindustrie

Da die Installation der Stripphilfe an das Kathodenblech eine große Erleichterung beim Strippvorgang mit sich bringt, ist eine Optimierung der Stripphilfe unumgänglich. Ob eine Stripphilfe verwendet werden kann, ist jedoch von dem jeweils verwendeten Strippvorgang abhängig. Gründe einer Verbesserung liegen aus der Sicht der AMAG im derzeitigen verwendeten Kleber (Hotmelt) selbst und eventuell auch im Kunststoff. Generell würde seitens der AMAG jedoch eine Lösung ohne Hotmelt bevorzugt werden.

3.2.6 Derzeitige Situation und Lösungswege der Problematik bei der AMAG im Bereich LZS

Da Untersuchungen der eingesetzten Kathoden bei Kunden der AMAG eine maximale Haltbarkeit der Stripphilfe von 4 – 9 Monaten ergaben, jedoch das Blech selbst eine Mindestlebensdauer (ohne LZS) von 9 – 24 Monaten besitzt und dadurch immer wieder ein Nachbessern der Stripphilfe erfordert, ist eine Suche nach einer optimaleren Lösung erstrebenswert. Derzeitige Versuche mit PP (Polypropylen) und PC (Polycarbonat) führten bei bisherigem Einsatz zu keinem befriedigten Ergebnis, da hier keine chemische Haftung hergestellt werden kann.

Aus diesem Grund sollen auch in dieser Arbeit die verschiedenen Kunststoffe für Stripphilfen beschrieben bzw. nach geeigneten Klebstoffen gesucht und mittels Versuchen die Eignung der unterschiedlichen Kombinationen getestet werden.

3.3 Kupfer-Aluminium Kontakt bei den Kathodenblechen

Um einen möglichst geringen Widerstand und die somit bestmögliche Leitfähigkeit zu erreichen, wird bei der Kontaktherstellung zwischen der Aluminium-Kathode (Tragstange) und den stromführenden Cu-Schienen („bass bars“) ein Aluminium/Kupferkontakt verwendet. Da die Auflagefläche des Kupfersockels sehr klein ist (nur die beiden Längskanten sorgen für optimalen Stromübergang), erscheint es wichtig, hohe Leitfähigkeiten zu erreichen. Die derzeitigen Ausführungen des Kontaktes werden individuell basierend auf Kundenwunsch hergestellt [31].

- **Sprengplattiert:** Ist die einfachste, billigste und daher häufigste Variante. Nachteil ist die limitierte Korrosionsresistenz durch die offene Kontaktfläche Cu-Al, welche teilweise Mikrorisse oder -poren aufweist. Die dabei zu erwartende Lebensdauer ist sehr von den Elektrolysebedingungen abhängig und somit bei jedem Elektrolysebetreiber unterschiedlich [31].
- **FSW (Reibrührschweißen):** Dies stellt derzeit die aktuelle AMAG-Variante dar. Jedoch wird hier nur eine geringfügig verbesserte Korrosionsresistenz gegenüber der sprengplattierten Variante festgestellt. Dies lässt sich wiederum aus der offenen Kontaktfläche Cu-Al begründen [31].

- **Gegossene Variante (geplant):** Durch verschiedene Untersuchungen der AMAG wäre dies derzeit aus technischer Sicht die beste Lösung, jedoch auch die teuerste. Bei diesem Kontakt gibt es keinen offenen Cu-Al-Übergang, da eine Kapselung (Cu-Näpfchen) erfolgt. Ein weiterer Vorteil ist die große Grenzfläche von Cu-Al [31].
- **Voll-Cu-Kontakt:** Hier wird der Voll-Cu-Teil mittels Presspassung in Tragstange fixiert. Es ist eine relativ teure Variante, da ein höherer Kupferanteil in diesem Kontakt verarbeitet ist. Nachteil ist der Spalt um den Cu-Teil am Übergang zur Tragstange. Dieser lässt sich nicht zuschweißen, wodurch wiederum Spaltkorrosion entsteht [31].
- **Limpact-Kontakt:** Besitzt eine sehr lange Lebensdauer, da die Grenzfläche Cu-Al außen mit einer Aluminiumlasche abgedeckt ist [31].

Einige der vorhin vorgestellten Varianten der Aluminium-Kupferkontakte sind in den Abbildungen 3.12 bis 3.14 dargestellt.



Abbildung 3.12: Gegossener Al-Cu-Kontakt



Abbildung 3.13: Gepresster Vollkupferkontakt



Abbildung 3.14: FSW-geschweißter Al-Cu-Kontakt

Der Verschleiß der Aluminium-Kupferkontakte lässt sich dadurch wie folgt definieren:

- Chemischer Angriff (Spaltkorrosion)
- Mechanischer Abrieb (Abrasion)
- Elektrischer Abtrag der Längskanten (AMAG Kontakt) durch Stromüberschläge (Funken)

3.3.1 Schädigungs- und Verschleißmechanismen

Durch die entstehende galvanische Korrosion beim Übergang vom Aluminium zum Kupfer wird hier der Kontakt am stärksten verschlissen. Der Grund liegt im offenen Übergang und dem geringen Abstand zum Bad. Dadurch ergibt sich eine korrosive Beanspruchung zwischen den beiden Materialien. Die Folge ist, dass das unedlere Element (in diesem Fall Aluminium) schneller korrodiert als das edlere (Kupfer).

Aus diesem Grund ist der Schutz der Grenzfläche notwendig, um höhere Standzeiten zu erzielen. In Abbildung 3.15 ist ein angegriffener Al-Cu-Kontakt der derzeitigen benutzten AMAG-Variante (FSW-geschweißt) abgebildet. Daraus lässt sich gut erkennen, wie sich die aufgeschweißte Kupferplatte aufgrund der Korrosion abzuheben beginnt.



Abbildung 3.15: Angegriffener Cu-Kontakt (New Bolid Odda, Norzink)

Die mechanische Beanspruchung rührt allein aus dem ständigen Verschieben der Kontakte auf den Stromschienen her. Abhilfe könnte hier durch einfaches Erhöhen der Dicke der Kupferplatte schaffen.

3.3.2 Anforderungen an den Kupfer-Aluminiumkontakt

Aus der Beanspruchung können folgende Anforderung abgeleitet werden:

- Geringer Übergangswiderstand
- Korrosionsresistenz (Verbindungsqualität Al-Cu entscheidend)
- Geometrie
- Mechanische Beständigkeit (jedoch keine großen Einfluss)

3.3.3 Anforderung aus der Zinkindustrie

Potenzielle Verbesserungsansätze seitens der Industrie zielen auf die Verwendung eines chemisch beständigeren Cu-Al-Kontakts ab, da diese den Aufwand für den Austausch verschlissener Kontakte verringern.

3.3.4 Derzeitige Situation und Lösungswege bei der AMAG im Bereich Kupfer-Aluminiumkontakte

Aus der aktuellen Sicht der Kundenanforderung lässt sich erkennen, dass dieses Element nicht die höchste Priorität bei der Optimierung des Kompletmoduls besitzt. Daher wird nach kostengünstigen Schutzmechanismen des Überganges Aluminium und Kupfer gesucht, um die derzeitige Herstellung der Verbindung durch FSW oder Sprengplattieren beizubehalten. Ziel ist es, dass die Lebensdauer des Kontaktes gleich jener der Tragstange ist. Auf eine Optimierung des Cu-Kontaktes wird in dieser Arbeit in weiterer Folge nicht mehr näher eingegangen.

4 Experimentelle Untersuchungen

Im Rahmen der Versuchsdurchführung wurden die zuvor beschriebenen Probleme analysiert, um daraus die durchzuführenden Untersuchungen festlegen zu können. Im nun folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erklärt.

4.1 Ziel der Versuche

Die Gründe für die Auswahl der nachfolgenden Untersuchungen zielten in erster Linie auf eine Verbesserung hinsichtlich der Festigkeit der Aluminiumbleche ab. Um eine Steigerung der mechanischen Beständigkeit von Aluminium erreichen zu können, werden heute großtechnisch verschiedene Legierungskonzepte verfolgt, die durch unterschiedliche Verfestigungsmechanismen die Härte steigern. Eine andere Möglichkeit wäre die Kaltverfestigung mittels Steigerungen der Abwalzgrade, welche aber aus technologischen Gründen bei der AMAG nicht durchführbar ist. Als schwierig gestaltet sich die Auswahl an geeigneten Legierungselementen, die einerseits die Festigkeit erhöhen und andererseits die Korrosionsbeständigkeit und Leitfähigkeit des Kathodenblechs nicht all zu sehr beeinträchtigen. Aus der Fülle der unterschiedlichen Aluminiumlegierungen blieb schließlich ein Legierungselement, Magnesium, übrig, deren Legierungsvarianten ähnlich kostengünstiger herstellbar sind, wie Reinaluminium. Darüber hinaus wurden einige Standard-Kathodenblechlegierungen getestet, um einen Vergleich anstellen zu können. Es ergaben sich nun folgende Anforderungen:

- Gleichbleibende Korrosionsbeständigkeit der Kathode
- Höhere Festigkeit der Kathode
- Minimale Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit

Aus diesen Gesichtspunkten heraus wurden folgende Untersuchungen an den Aluminiumblechen durchgeführt.

- Alterungsversuche der Aluminiumbleche in 20 % H_2SO_4 (mit verschiedenen Parametern)
- Härteprüfung der Aluminiumlegierungen nach Brinell (DIN EN ISO 6501-1)
- Bestimmung der Festigkeitswerte
- Elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Aluminiumlegierungen

Für die Untersuchungen im Alterungsbad wurden verschiedene Legierungen bei unterschiedlichen Randbedingungen ausgelagert, um die Beständigkeit in saurem Milieu zu überprüfen. Gleichzeitig sollte der Einfluss von Fluoridionen (Zugabe von NaF) bestimmt werden, um Aussagen über das „Sticking“ bzw. eine erhöhte Korrosionsrate treffen zu können.

Für die Ermittlung von mechanischen und physikalischen Kennwerten, wurden Festigkeits-Härte- und elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen angestellt.

Zusätzlich stand die Verbesserung der Haftfähigkeit des Stripphilfenmaterials am Aluminium bei gleichbleibender bzw. besserer Widerstandsfähigkeit gegen den Strippmeißel im Mittelpunkt der Arbeit. Speziell für diese Problemstellung wurden auf Basis von Erfahrungsberichten glasfaserverstärkte Kunststoffe angefertigt (mit Unterstützung von TCKT Wels). Bei diesen Materialien kam es anschließend zu einem Alterungsversuch bei 20 % H_2SO_4 und 60 °C.

4.2 Aufbau des Alterungsbeckens für Kathodenbleche

Die Untersuchungen der Korrosionsbeständigkeit der ausgewählten Aluminiumlegierungen wurden in einem Alterungsbecken an der Montanuniversität am Institut für Nichteisenmetallurgie durchgeführt.

Wie aus der Abbildung 4.1 zu erkennen ist, wurde eine Edelstahlwanne (60x40x40), welche mit Wasser gefüllt war, als Heizbecken benutzt. Um das Füllmedium (Wasser) zu erhitzen, kam ein thermoelementgeregelter Heizstab (Leistung 6000 W) zum Einsatz. Eine konstante Temperaturverteilung im Bad konnte mit Hilfe eines Rührers erfolgen.



Abbildung 4.1: Ausrüstung für Alterungsversuch

Durch eine Isolierung aller Wände des Beckens mit Hartstyroporplatten war es möglich, die Wärme konstant und den Wasserverlust (durch Verdampfen) in Grenzen zu halten. Freiwählbare Parameter in dieser Versuchserie waren:

- Temperatur des Bades
- Säurestärke der Schwefelsäure (H_2SO_4)
- Alterungsdauer
- Zugaben von Zinkoxid und Natriumfluorid

Um nun die verschiedenen Parameter einstellen zu können, kamen Bechergläser (Volumen 5 l) zum Einsatz (siehe auch Abbildung 4.2), in welchen die jeweiligen Bedingungen simuliert wurden. Zugeschnittene Bleche (ca. 10x50x7 mm und 100 g bzw. bei AG1S 10x50x5 mm und 65 g) wurden mit Hilfe von säurebeständigen Standfüßen (siehe auch Abbildung 4.3) in die Behälter gestellt. Dadurch wurde sicher gestellt, dass die Blechzuschnitte Freiraum vom Boden und auch zueinander hatten.



Abbildung 4.2: Bechergläser mit Al-Blechzuschnitten



Abbildung 4.3: Standfüße

4.2.1 Festlegung des Prüfprogramms und Auswahl der zu untersuchenden Werkstoffe im Alterungsbecken

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Temperatur bei 60 °C und eine konstante Säurekonzentration eingestellt. Eine Überprüfung des Säuregehaltes, erfolgte durch Titration, wobei als Titrationsflüssigkeit 1 N NaOH und als Indikator eine Phenolphthaleinlösung diente (detaillierte Durchführung der Titration befindet sich im Anhang D). Variable Parameter waren die Mengen an zugegebenem NaF und Zinkoxid sowie die Wahl der zu untersuchenden Aluminiumlegierungen.

Die festgelegten Parameter im sauren Milieu wurden wie folgt definiert:

- I. 225 g/l H₂SO₄
- II. 225 g/l H₂SO₄ und 70 g/l Zinkoxid
- III. 144 g/l H₂SO₄ und 70 g/l Zinkoxid
- IV. 225 g/l H₂SO₄ und 20 mg/l Fluorid (20 mg/l F)
- V. 225 g/l H₂SO₄ und 60 mg/l Fluorid (60 mg/l F)

Eine Auslagerung fand mit folgenden Aluminiumlegierungen statt:

- Al 1070.3
- Al 99,5K
- Al 99,5KN
- AG1S (AlMg1)

Die nachfolgende Tabelle 4.1 gibt Aufschluss über die Zusammensetzung der hier verwendeten Legierungen.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung der einzelnen Legierungsvarianten

Werkstoff	% Al	% Si	% Fe	% Cu	% Mn	% Mg	% Cr	% Zn	% Ti	% Ni
Al 1070.3	99,79	0,05	0,15	0,001	0	0	0	0	0,01	0,0030
Al 99,5K	99,50	0,09	0,20	0,005	0	0,003	0,01	0,01	0,01	0,0300
Al 99,5KN	99,50	0,08	0,22	0,005	0	0,010	0,01	0,03	0,03	0,0015
AG1S	98,97	0,07	0,17	0,010	0	0,770	0	0	0,01	0

Die Alterungsdauer erfolgte über einen Zeitraum von 3 Wochen. Für die Versuchsreihen sind jeweils drei Blechabschnitte pro Legierung zum Einsatz gekommen, um Abweichungen in den Abtragsraten analysieren zu können.

4.3 Aufbau der Härteprüfanlage nach Brinell

Härteprüfungen nach Brinell werden in der Regel nach der Internationalen Norm DIN EN ISO 6506-1 durchgeführt. Der Versuch selbst erfolgte direkt bei der AMAG (siehe auch Abbildung 4.4).



Abbildung 4.4: Härteprüfanlage nach Brinell (Standort AMAG)

Bei der Härteprüfung nach Brinell wird mit einer festgelegten Prüfkraft F eine Hartmetallkugel (Abbildung 4.5) mit dem Durchmesser D in die Oberfläche des zu prüfenden Werkstückes gedrückt [34]. Die Prüfung erfolgt bei Raumtemperatur. Alle weiteren Randbedingungen können aus der Norm DIN EN ISO 6506-1 entnommen werden.

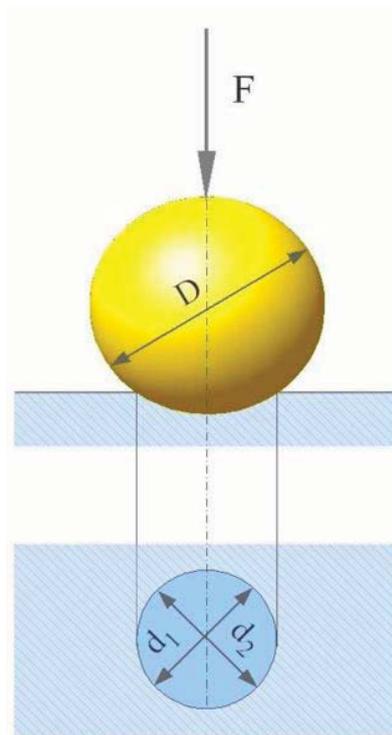


Abbildung 4.5: Prüfkörper bei der Härteprüfanlage nach Brinell [39]

		Benennung
Symbol	D	Durchmesser der Kugel [mm]
	F	Prüfkraft in [N]
	d	Mittlerer Durchmesser des Eindrucks [mm]
	d ₁ , d ₂	Durchmesser des Eindrucks, gemessen um 90° [mm]
	h	Eindrucktiefe: $h = \frac{D}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{D^2}}\right)$
	Brinellhärte	$HBW = k \frac{F}{A}$
	k	Konstante = 0,102

4.3.1 Festlegung des Prüfprogramms und Auswahl der Werkstoffe für Härteprüfung nach Brinell

Das hierbei festgelegte Versuchsprogramm sowie auch die Anforderungen an das Probenmaterial entspricht wiederum der Norm DIN EN ISO 6506-1. Bezüglich der Proben waren daher folgende Punkte zu beachten:

- Die Prüffläche muss eine Oberflächenbearbeitung aufweisen, die frei von Verunreinigungen ist, um eine exakte Messung der Eindruckdiagonalen zu ermöglichen.
- Die Probendicke muss mindestens das 1,5-fache der mittleren Diagonalenlänge des Eindruckes betragen.
- Die Auflagefläche darf keine Verformungen aufweisen.

Wiederum kamen die Aluminiumbleche:

- Al1070.3
- Al99,5k
- Al99,5kN
- AG1S

mit den chemischen Zusammensetzungen laut Tabelle 4.1 zum Einsatz. Im Zuge der Härtemessung soll auch eine Überprüfung der Festigkeitswerte und der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt werden.

4.4 Auslagerungstests der Stripphilfe

Die hierbei zu prüfenden Materialien begrenzten sich auf drei Varianten:

- I. **Variante 1:** Besteht aus Polypropylen mit 20 %-iger Glasfaserverstärkung. Entspricht den derzeit verwendeten Kunststoffen der AMAG, als Stripphilfenmaterial und wird daher als Referenzmaterial angesehen.
- II. **Variante 2:** Modifiziertes Polypropylen 20 % Glasfaser bleibt erhalten, jedoch soll eine verbesserte Haftung des Polypropylen zu Aluminium mittels "Maleinsäure" hergestellt werden.
- III. **Variante 3:** Glasfaserverstärktes Polyethylen (coPE mindestens 40 % Glasfaser), um die Festigkeit des gut haftenden coPE zu verbessern.

In Abbildung 4.6 sind die getesteten Kunststoffe abgebildet.

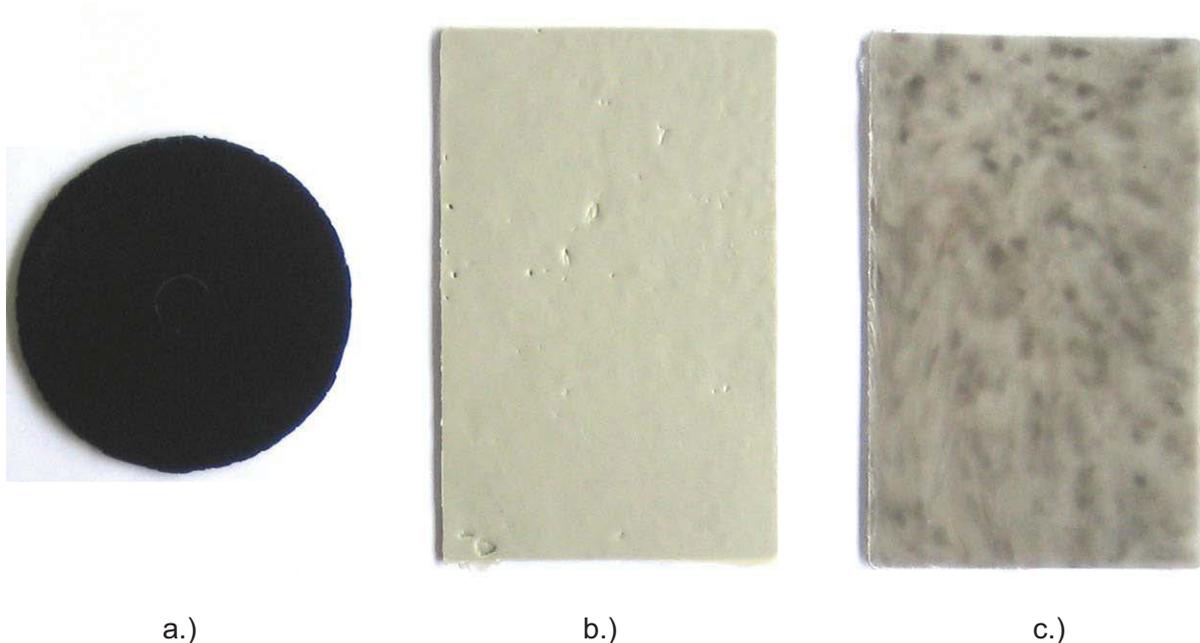


Abbildung 4.6: a.) PP 20% GF, b.) PP 20 % GF und Maleinsäure c.) coPE 40 % GF

Bei den zwei letztgenannten Kunststoffen handelt es sich um Materialien, die durch die Mithilfe von TCKT Wels (Transfercenter für Kunststofftechnik) hergestellt worden sind, da diese Werkstoffe nicht der Norm entsprechen.

Die Prüfung sah vor, alle drei Varianten zu testen. Da aber das Standardmaterial (PP 20 % GF) schon im Vorfeld den gleichen Test durchlaufen hatte, kam es hier nicht mehr zum Einsatz. Es wurde hier lediglich das damalige Prüfergebnis mit den neu erhaltenen Ergebnissen verglichen. (siehe Anhang E).

Die Auslagerungstests der Stripphilfen wurden in der gleichen Apparatur wie die Blechzuschnitte gealtert. Der einzige Unterschied bestand im verwendeten Versuchsbehälter. Die eingepressten Discs wurden bis 3 cm vom unteren Rand eingetaucht, um annähernd die gleichen Bedingungen wie im Elektrolysebetrieb zu bekommen. In Abbildung 4,7 ist das Equipment für diesen Versuch dargestellt.

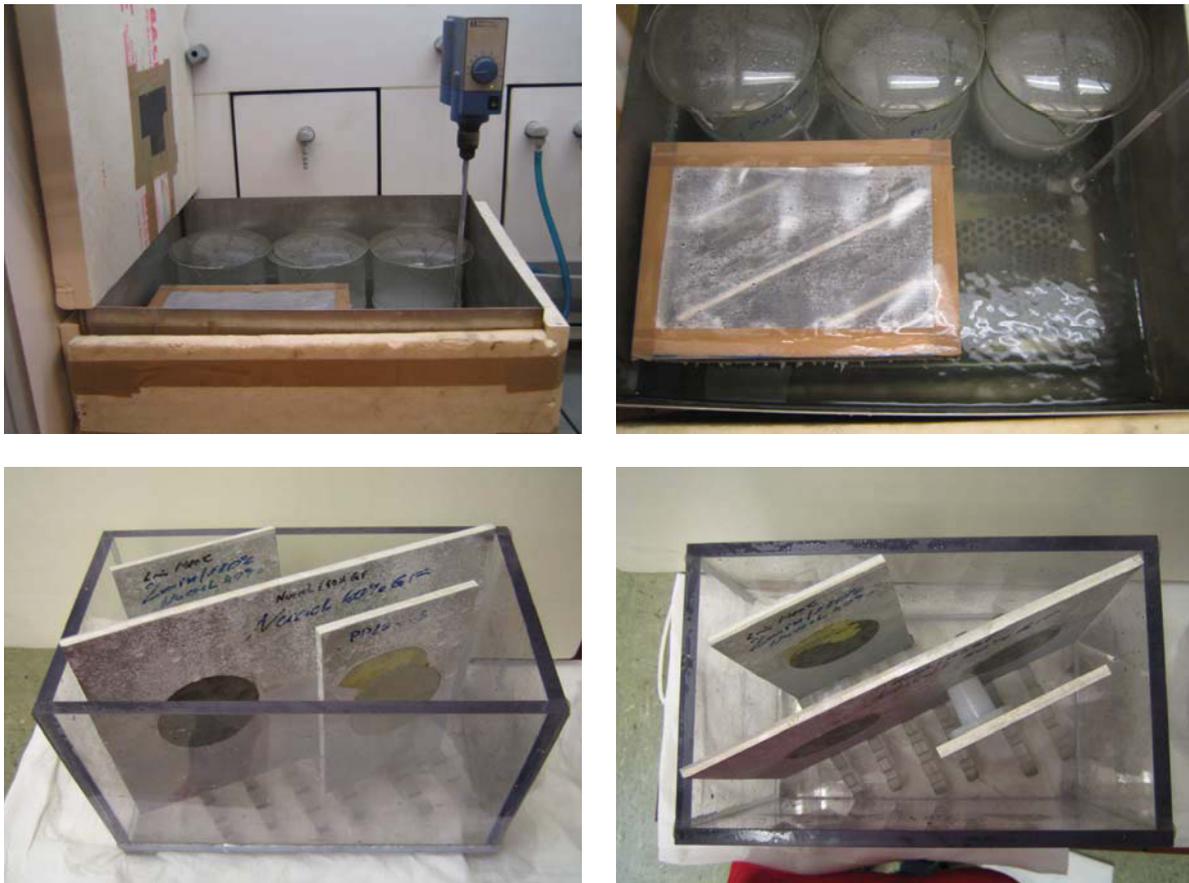


Abbildung 4.7: Behälter für Alterungstests der Stripphilfen

Die Probenvorbereitung gliederte sich in folgende Schritte:

- I. Zuschnitt von Aluminiumblechen (aus Al 99,5K)
- II. Herstellung der Fräsungen für den Einsatz der Disc

III. Vorwärmen der Aluminiumbleche (160 °C) und Einpressen der Kunststoffteile unter bestimmten Parametern (siehe auch Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9)

Die Parameter der Einpressung waren wie folgt:

- Konstanter Druck
- Haltedauer von t bzw. $2 \times t$
- Konstante Einpresstemperaturen



Abbildung 4.8: Einlegen der Disc in Heißpresse



Abbildung 4.9: Heißpresse mit Aluminiumfolie für eine bessere Wärmeübertragung

Die Einpressung des glasfaserverstärkten coPE konnte ohne Probleme durchgeführt und die gewünschte Haftung zum Aluminium hergestellt werden. Beim Einpressen von PP kam es zu keinem oberflächigen Aufschmelzen des Materials und somit zu einer nicht zufrieden stellenden Haftung am Blech (siehe Abbildung 4.10).

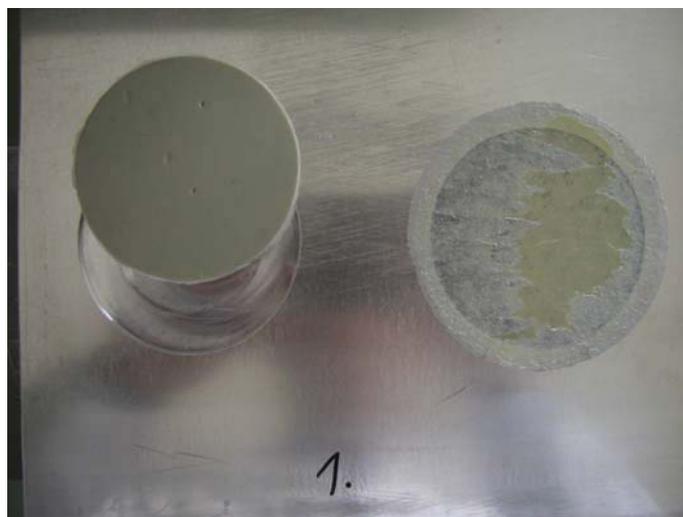


Abbildung 4.10: Links kein Haften der PP Disc

Aus diesem Grund wurde eine coPE-Folie zwischen Aluminium und der Kunststoffdisc eingelegt, um dadurch die gewünschte Haftung zu erzeugen. Die eingepressten Discs sind in den Abbildungen 4.11 – 4.13 dargestellt.



Abbildung 4.11: GF-coPE; Einpressung bei 180 °C und Haltedauer von 2 min

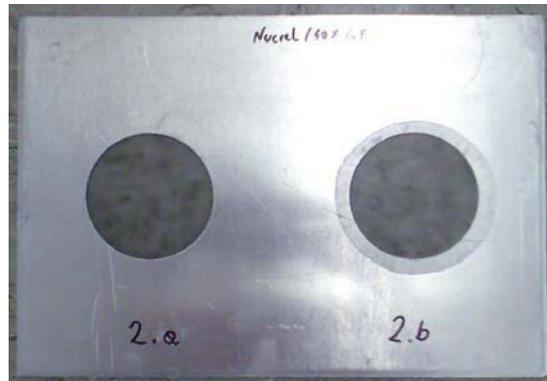


Abbildung 4.12: GF-coPE; Einpressung bei 180 °C und Haltedauer von 1 min



Abbildung 4.13: PP mit eingelegter coPE-Folie

5 Auswertung der Ergebnisse und Diskussion

In dem nun nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus den in Kapitel 4 erklärten Versuchsdurchführungen analysiert und diskutiert.

5.1 Ergebnisse des Alterungsversuchs für die ausgewählten Aluminium-Werkstoffe

Um die einzelnen Kathodenbleche miteinander vergleichen zu können, wurden die ermittelten Daten grafisch dargestellt. Dies geschah mit Hilfe des Tabellen-Kalkulations-Programms MS Excel und der Versuchsplanungssoftware Modde 7.0. Die Mehrheit der angeführten Diagramme bezieht sich jeweils auf 21 Tage und ist somit auf die Versuchsdauer ausgelegt. Zusätzlich ist aufgrund der geringen Abweichung der einzelnen Messungen eine zweite Ordinate eingeführt, wo die Schwankungen vom dargestellten Mittelwert in einem größeren Maßstab veranschaulicht sind. Die Berechnung erfolgt hierbei auf Basis der Abweichung der Höchst- bzw. Minimalwerte vom jeweiligen Mittelwert.

5.1.1 Al 1070.3 H36

Al 1070.3 ist das reinste, hier getestete Aluminium. Die chemische Zusammensetzung aller getesteten Al-Materialien ist in Tabelle 4.1 zu finden. Für die Auswertung des Versuchs mit variablen Fluorgehalten wurde in Abbildung 5.1 die Abtragsrate im Verlauf der Versuchsdauer (21 Tage) dargestellt. Dabei ergeben sich Abweichungen der Versuchsergebnisse zueinander. Diese sind beispielsweise nach 3 Tagen Alterung zwischen 1,35 g (Min) und 1 g (Max) bei einem Verlust von 210,75 g/m². Mit steigender Auslagerungsdauer sind jedoch höhere Werte zu erwarten, die aber dennoch sehr gering erscheinen, wenn sie mit dem Gesamtverlust an Aluminium verglichen werden. So ergeben sich Minimalwerte für die Messergebnisse von 1 g bzw. 27,56 g als Maximalwert (siehe auch Tabelle 5.1). Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich folgern, dass die Streuung der Ergebnisse sehr gering ist. Auffällig ist nur die Zunahme der Schwankungsbreite mit zunehmendem Fluorgehalt.

Tabelle 5.1: Mittelwerte und Abweichungen für AI 1070.3

Fluor [mg/l]	3 T	Min	Max	7 T	Min	Max	10 T	Min	Max
0	210,75	1,35	1,00	515,78	0,89	0,99	744,83	1,36	2,18
20	218,80	1,47	1,65	533,78	4,39	6,09	764,49	9,75	6,51
60	242,90	2,69	3,16	554,05	11,71	11,08	799,14	14,11	16,97

Fluor [mg/l]	14 T	Min	Max	17 T	Min	Max	21 T	Min	Max
0	1071,20	1,47	1,84	1359,03	1,43	1,38	1664,89	1,06	1,39
20	1105,85	6,93	9,47	1379,32	9,22	14,62	1670,38	11,75	6,78
60	1130,61	12,92	20,67	1425,03	20,07	27,56	1739,50	16,28	26,41

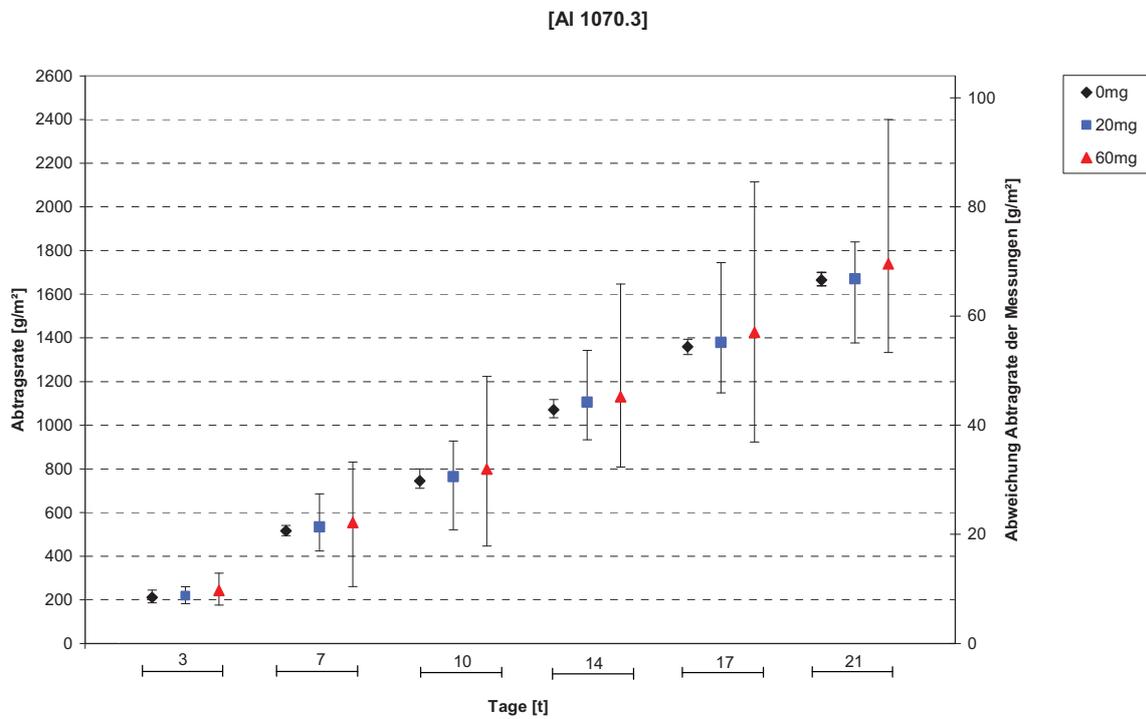


Abbildung 5.1: Abtragsrate von AI 1070.3 für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l

Aus Abbildung 5.1 lässt sich weiter erkennen, dass Gehalte bis 20 mg/l Fluor im Elektrolyten keine sehr massive Korrosionssteigerung hervorruft. Eine wesentliche größere Änderung ergibt sich mit einer Zugabe von 60 mg Fluor, die aber dennoch im Vergleich der Gesamtabtragsrate nur gering ist. Die Ergebnisse der durchschnittlichen Verluste zeigt Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: Mittlere Abtragsraten für Al 1070.3 bei verschiedenen Fluorgehalten

Fluor [mg/l]	Verlust [g/m ² .d]
0	79,28
20	79,54
60	82,83

Um zusätzliche Informationen über eine weitere Zugabe von Fluor zu bekommen, ist mit Hilfe der ermittelten Daten ein Modell bis 100 mg/l Fluor extrapoliert worden, welches in Abbildung 5.2 zu sehen ist. Der Trend, welcher sich schon zuvor abgezeichnet hat, kann auch hier beobachtet werden.

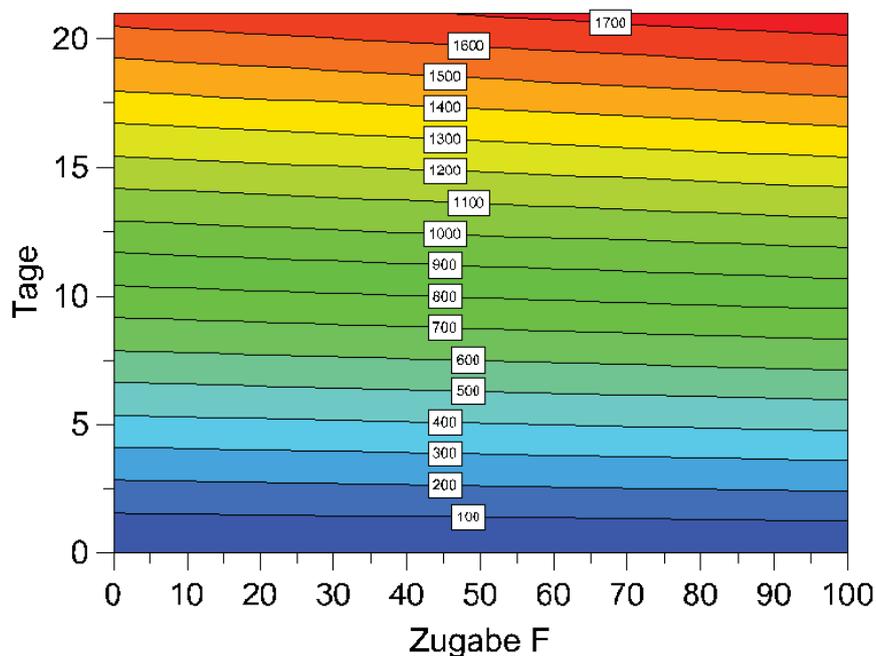


Abbildung 5.2: Abtragsrate von Al 1070.3 für eine Versuchsdauer von 21 Tagen (Versuchsdauer) und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (extrapoliert bis 100 mg/l in Modde)

Eine weitere Auskunft über das Korrosionsverhalten von Al 1070.3 wird aus der Mikrostruktur des Werkstoffes gewonnen. In Abbildung 5.3 sind Längs- und Querschliffe abgebildet. Eine Interpretation im Zusammenhang der hier dargestellten Mikrostruktur und dem Alterungsverhalten kann aber nur mit Zuhilfenahme der Walzparameter und Temperaturführung während der Walzung durchgeführt werden.

Wie aus den einzelnen Schliffbildern (Abbildung 5.3) zu erkennen ist, besteht das Gefüge aus sehr feinen, lang gestreckten Körnern (z.B. Vergleich zu Al 99,5K). Diese Struktur ist typisch für ein kaltgewalztes Kathodenblech. Tatsächlich wurde durch eine niedrigere Warmwalztemperatur ($< 400\text{ °C}$) keine (vollständige) Rekristallisation des Gefüges erreicht, da hier die kritische Rekristallisationstemperatur schon beim Haspeln nach der Warmwalzung unterschritten worden war. Daher kann nur eine geringe dynamische Rekristallisation stattfinden (während des Warmwalzprozesses und über der R_{xx} -Temperatur), die hier für eine gewisse Neubildung der Körner sorgt. Daher liegen die Körner im Rand- sowie auch im Mittenbereich sehr lang gestreckt vor. Dieser hier dargestellte Gefügezustand lässt den Schluss zu, dass ein lang gestrecktes Korn (sowie es hier der Fall ist) einen negativen Einfluss auf die Korrosion besitzt. Die Korrosion wandert bei diesem Gefüge entlang der Korngrenze, weshalb ein schichtförmiger Abtrag zu erwarten ist. Aufgrund dessen liegt eine höhere Korrosionsrate vor, was durch die Untersuchungen bestätigt wurde.

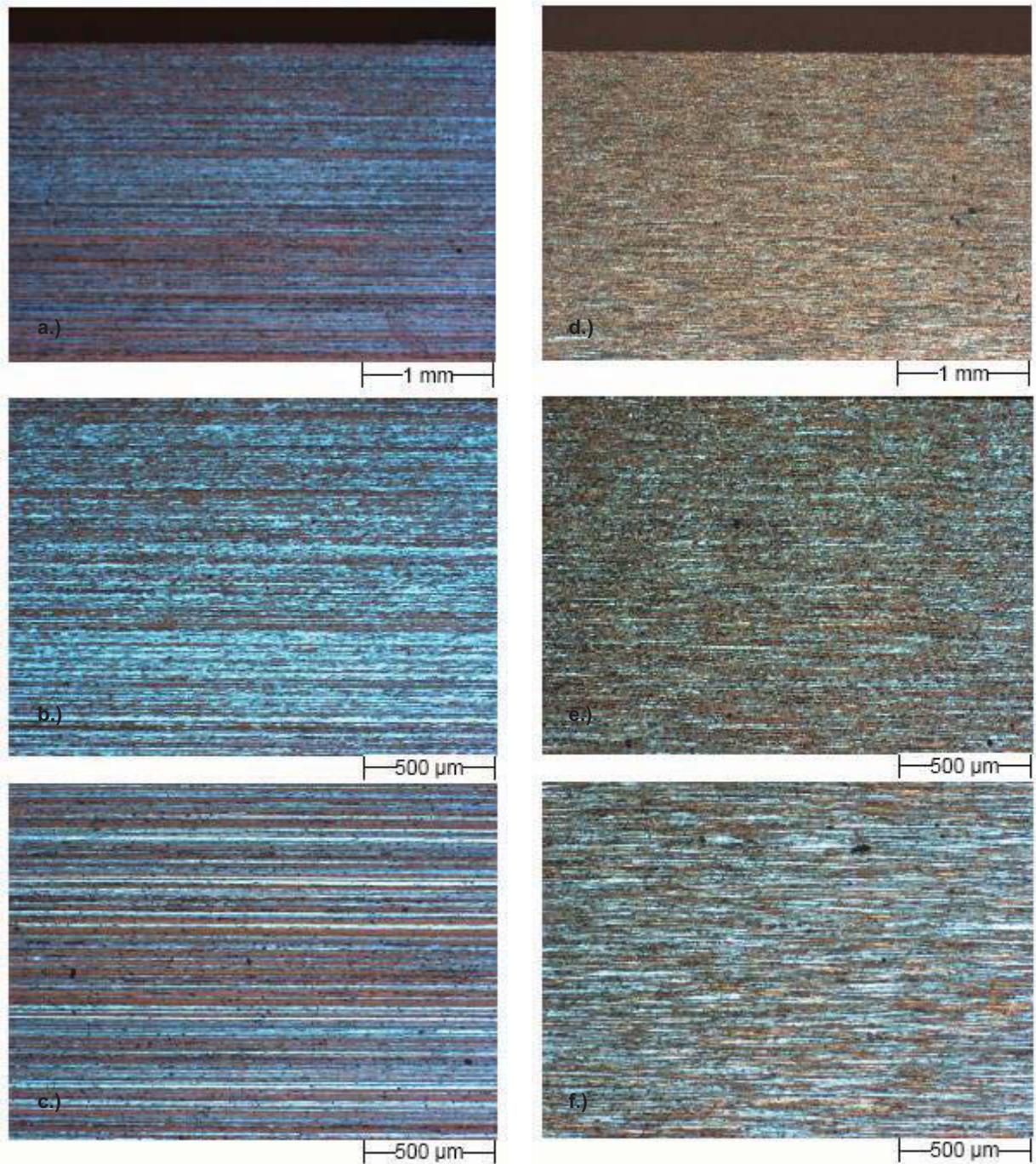


Abbildung 5.3: Schliffe des Werkstoffes Al 1070.3: **a.)** Längsschliff Übersicht, **b.)** Längsschliff Randbereich, **c.)** Längsschliff Mittenbereich, **d.)** Querschliff Übersicht **e.)** Querschliff Randbereich **f.)** Querschliff Mittenbereich

5.1.2 Al 99,5K H34

Al 99,5K ist im Gegensatz zu Al 1070.3 geringfügig unreiner. Es besitzt hauptsächlich höhere Gehalte an Eisen und Silizium. Beide Elemente sind edler als Aluminium und werden in der Literatur als schädlich beschrieben, wenn sie im Kathodenblech vorliegen. Begründet wird dies mit der Neigung dieser Elemente zur Lokalelementbildung, woraus sich eine erhöhte Korrosion des Aluminiums ergibt. Daher sollte diese hier betrachtete Legierung eine erhöhte Abtragsrate aufweisen als die zuvor analysierte. Wie aber aus Tabelle 5.3 und dem Abtragungsschaubild (Abbildung 5.4) ersichtlich, entspricht dies nicht den angenommenen Erwartungen. Tatsächlich zeigt diese Legierung eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber allen in dieser Arbeit getesteten Al-Wekstoffen

Tabelle 5.3: Mittelwerte und Abweichungen für Al 99,5K

Fluor [mg/l]	3 T	Min	Max	7 T	Min	Max	10 T	Min	Max
20	163,87	0,96	1,27	412,99	1,23	0,95	605,35	0,24	0,16
20	218,80	1,47	1,65	533,78	4,39	6,09	764,49	9,75	6,51
60	242,90	2,69	3,16	554,05	11,71	11,08	799,14	14,11	16,97

Fluor [mg/l]	14 T	Min	Max	17 T	Min	Max	21 T	Min	Max
20	895,29	0,97	1,07	1141,11	1,56	2,61	1406,39	2,67	3,31
20	1105,85	6,93	9,47	1379,32	9,22	14,62	1670,38	11,75	6,78
60	1130,61	12,92	20,67	1425,03	20,07	27,56	1739,50	16,28	26,41

Erkennen lässt sich weiters eine ähnliche Schwankungsbreite der Messergebnisse wie auch bei Al 1070.3. Auch die Tendenz, dass mit steigenden Gehalten an Fluor die Abtragsrate zunimmt, entspricht den Ergebnissen mit Al 1070.3.

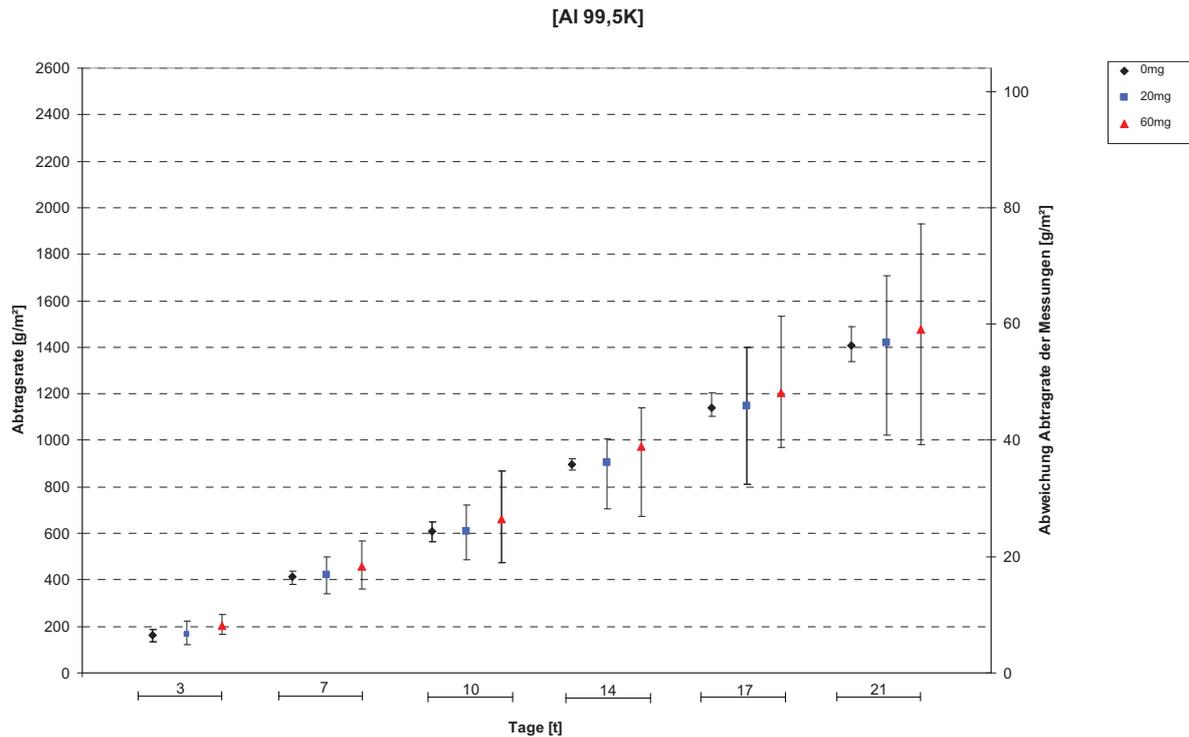


Abbildung 5.4: Abtragsrate von Al 99,5K für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l

Aus Abbildung 5.4 ist wieder die Tendenz bei höherem Fluor-Gehalt zu erkennen (mit steigendem Fluor erhöht sich die Abtragsrate). Bis 20 mg/l F ergibt sich eine Differenz von nur lediglich 0,69 g zu 0 mg/l F. Eine wesentliche merkbare Änderung ergibt sich mit einer Zugabe von 60 mg, denn hier beträgt die Differenz schon 3,37 g. Die Ergebnisse der durchschnittlichen Abtragsraten des Metalls gibt Tabelle 5.4 wieder. Bei einem direkten Vergleich zu Al 1070.3 zeigt sich bei allen Testergebnissen ein um 12 g/m²d geringerer Abtrag.

Tabelle 5.4: Mittlere Abtragsraten für Al 99,5K bei verschiedenen Fluorgehalten

Fluor [mg/l]	Verlust [g/m ² .d]
0	66,97
20	67,66
60	70,34

Um auch hier den Einfluss von einem Gehalt von 100 mg/l an Fluoridionen im Elektrolyt zu bestimmen, erfolgte wiederum eine Extrapolation mit Hilfe der Simulationssoftware Modde 7.0, wobei sich Abtragsraten bis zu 73 g/m²d ergeben können (siehe Abbildung 5.5).

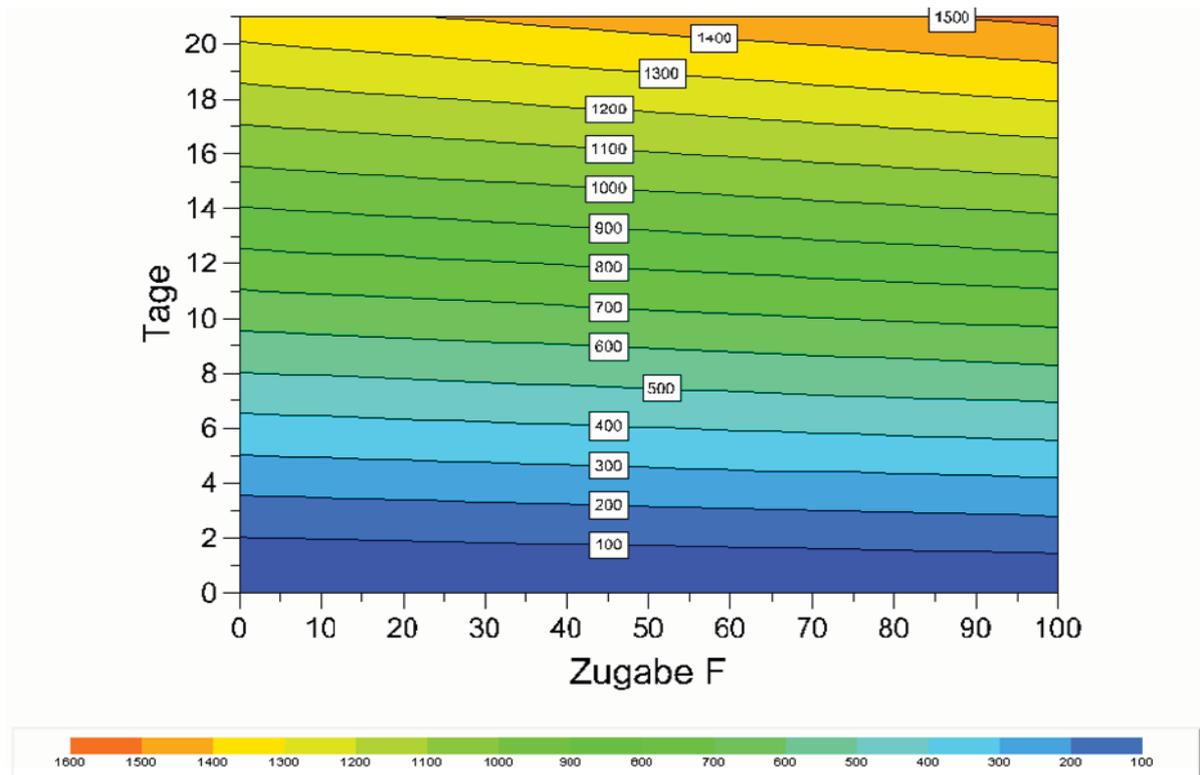


Abbildung 5.5: Abtragsraten von Al 99,5K für eine Versuchsdauer von 21 Tagen und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (Simuliert bis 100 mg/l in Modde)

Unter Berücksichtigung der Gefügestruktur (Abbildung 5.6) kann eine verbesserte Analyse des Korrosionsverhaltens von Al 99,5K durchgeführt werden. Bei gleichzeitiger Betrachtung von Walzparameter und Temperaturführung während der Walzung sowie der Gefügestruktur lässt sich der Grund der verbesserten Korrosionsbeständigkeit des Al 99,5K erkennen. Die um einiges höheren Walztemperaturen (Walzung für Zustand H34) ermöglichen dynamische als auch statische Rekristallisation während der gesamten Warmwalzung. Daraus ergibt sich ein vollkommen anderes Gefüge als es bei Al 1070.3 der Fall ist. Die Mikrostruktur ist hier durch größere nicht mehr so lang gestreckte Körner geprägt. Hinsichtlich dieser Form der Körner kann die verbesserte Korrosionsbeständigkeit dieses Al-Werkstoffes erklärt werden. In Abbildung 5.6 sind die Längs- und Querschliffe von Al 99,5K abgebildet, um einen direkten Vergleich tätigen zu können. Erkennbar ist das zum Teil rekristallisierte Gefüge, welches anschließend durch die Kaltwalzung gestreckt wurde.

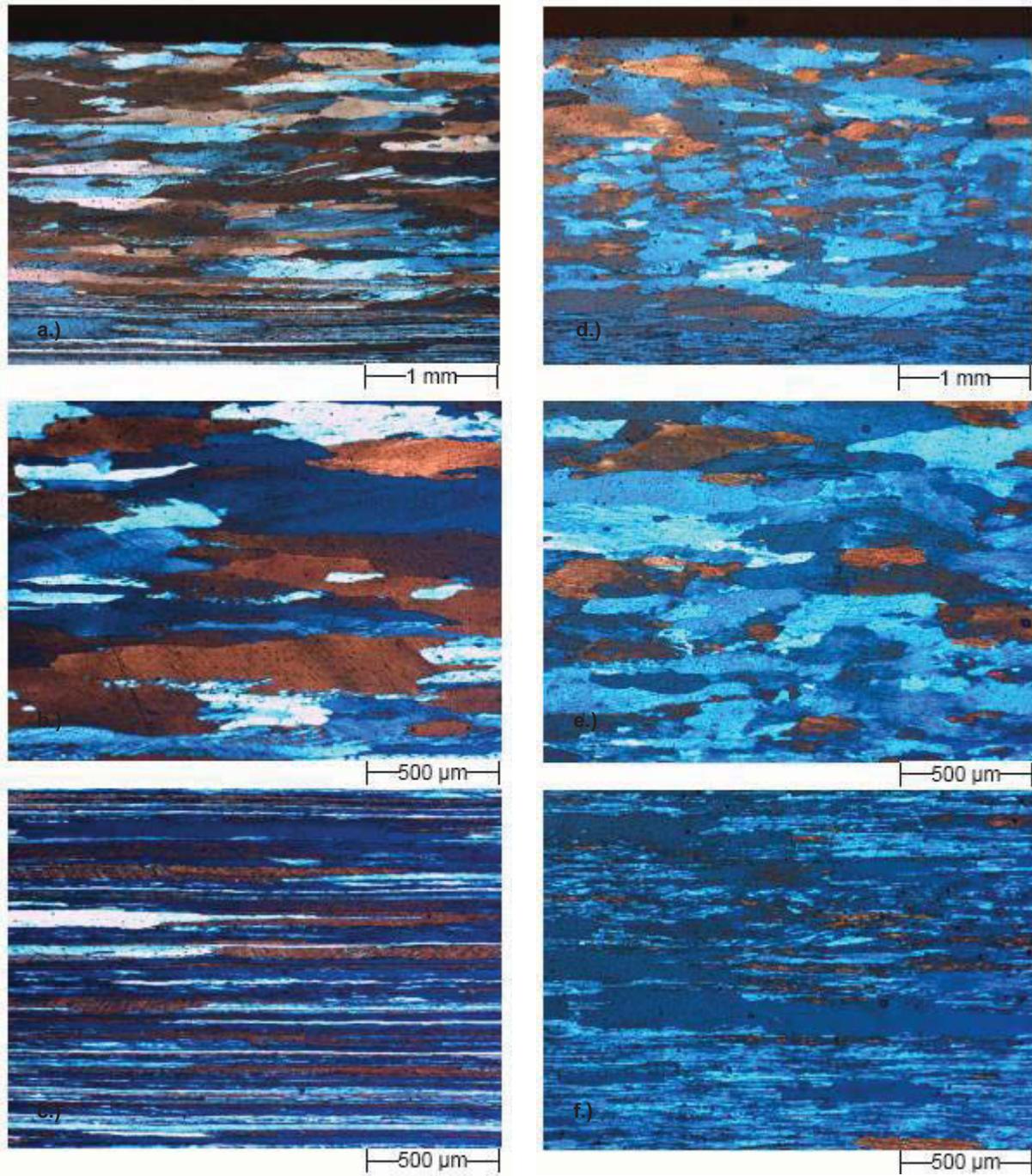


Abbildung 5.6: Schiffe der Legierung Al 99,5K: **a.)** Längsschliff Übersicht, **b.)** Längsschliff Randbereich, **c.)** Längsschliff Mittenbereich, **d.)** Querschliff Übersicht **e.)** Querschliff Randbereich **f.)** Querschliff Mittenbereich

5.1.3 Al 99,5KN H34

Die dritte analysierte Legierung ist Al 99,5KN. Sie ist, wie auch die vorigen Werkstoffe, ein Standardwerkstoff für Kathodenbleche. Sie unterscheidet sich vom Al 99,5K lediglich durch die Gehalte von Nickel und Titan bzw. auch in punkto Walzparameter sowie der Temperaturführung während der Walzung. Laut einigen Zinkelektrolysenbetreibern sollte die chemische Zusammensetzung zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit führen. Dies kann aber bei den hier durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden. Al 99,5KN weist in dieser Untersuchung eine geringfügig schlechtere Korrosionsbeständigkeit als Al 99,5K auf. Jedoch sind diese Abweichungen, die zu diesem Schluss führen, so gering, dass diese beiden Legierungen als gleichwertig hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit betrachtet werden können. Die Abweichungen der einzelnen Mittelwerte sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Weiters lassen sich ähnliche Abweichungen wie bei Al 99,5K erkennen (siehe auch Abbildung 5.7).

Tabelle 5.5: Mittelwerte und Abweichungen für Al 99,5KN

Fluor [mg/l]	3 T	Min	Max	7 T	Min	Max	10 T	Min	Max
0	180,69	1,06	1,47	460,68	1,85	1,30	675,28	1,23	1,18
20	177,26	0,94	1,05	457,13	2,46	2,54	675,66	1,80	3,49
60	204,83	1,80	1,27	482,84	3,40	2,40	699,90	4,38	6,05

Fluor [mg/l]	14 T	Min	Max	17 T	Min	Max	21 T	Min	Max
0	936,83	3,03	4,35	1.147,37	3,18	5,52	1.416,77	3,76	6,08
20	945,23	4,42	6,84	1.149,86	10,50	5,32	1.431,09	10,76	7,22
60	982,53	5,71	5,79	1.206,93	7,61	10,23	1.477,05	8,56	11,93

Die Zugabe von Fluor verursacht wie bei den zuvor betrachteten Al-Materialien erhöhte Abtragsraten, wobei Gehalte unter 20 mg/l keine wesentliche Steigerung der Korrosion zur Folge haben. Mit weiteren zunehmenden Gehalten an Fluor steigt die Abtragsrate mit an.

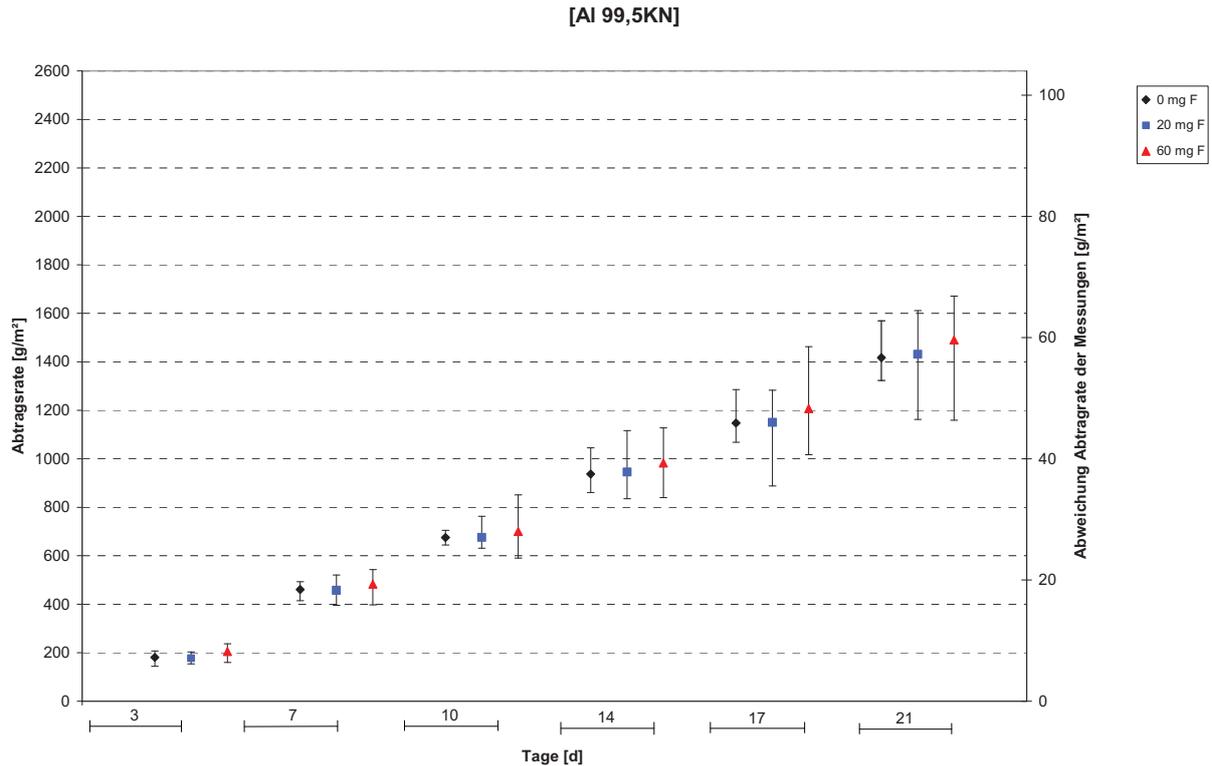


Abbildung 5.7: Abtragsrate von Al 99,5KN für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l

Der mittlere Verlust pro Tag bei verschiedenen Fluorgehalten ist in Tabelle 5.6 zu sehen, wobei sich hier, wie vorhin erwähnt, geringfügig höhere Abtragsraten ergeben als bei Al 99,5K.

Tabelle 5.6: Mittlere Abtragsraten für Al 99,5KN bei verschiedenen Fluorgehalten

Fluor [mg/l]	Verlust [g/m².d]
0	67,47
20	68,15
60	70,72

In Abbildung 5.8 wurde für die bessere Darstellbarkeit mit den gewonnenen Daten wieder die Zugabe von 0 – 100 mg Fluor berechnet

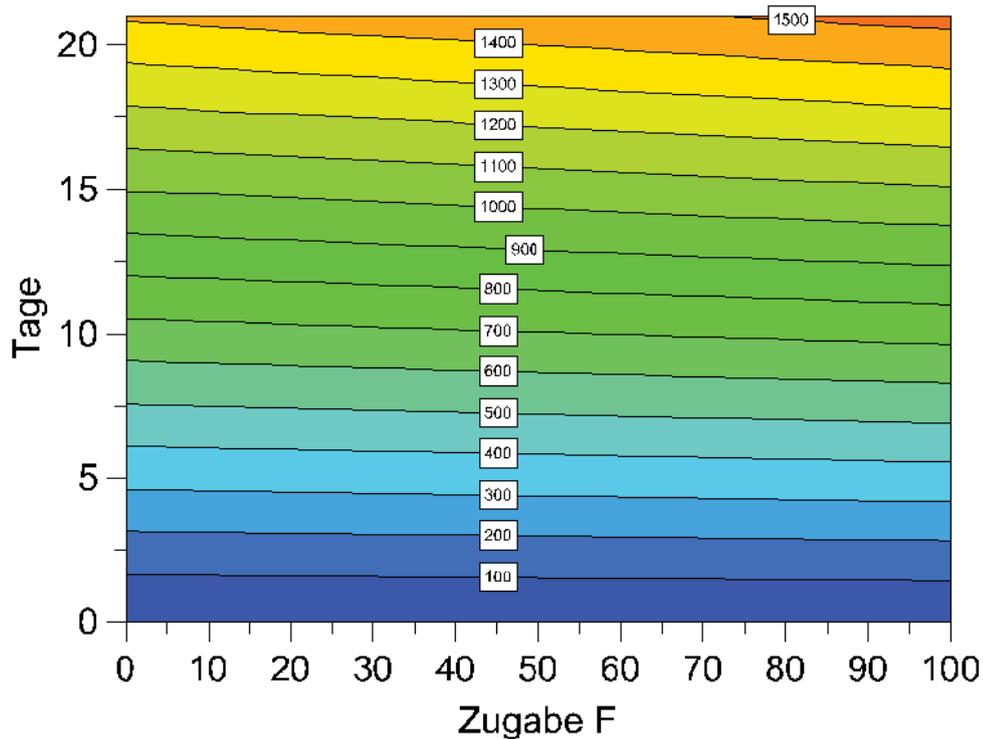


Abbildung 5.8: Abtragsrate von Al 99,5KN für eine Versuchsdauer von 21 Tagen und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (Simuliert bis 100 mg/l in Modde)

Die Gründe der dennoch hier geringfügig schlechteren Korrosionsbeständigkeit gegenüber Al 99,5K kann mit Hilfe der Mikrostruktur erklärt werden. Der Einfluss der Legierungszusammensetzung lässt sich auf Grund der geringen Abweichung ausschließen. Aufgrund der Walzparameter und Temperaturführung während der Walzung ist das sich gebildete feinere Gefüge beschrieben (Walzung für Zustand H34). Aufgrund des größeren Abwalzgrades im Warmduo bzw. Warmquarto ergeben sich höhere Versetzungsdichte, die für die primäre sowie dynamische Rekristallisation als Keimstellen der neuen Körner förderlich ist. 99,5KN (Korngröße ca. 0,1 – 0,15 mm im Randbereich, siehe auch Abbildung 5.9) weist dadurch ein feineres Gefüge auf. Wegen der kleineren Korngröße ergeben sich größere Korngrenzenkonzentration (Korrosion wirkt an Korngrenzen stärker) und somit ein sehr geringe, aber dennoch merklich erhöhte Abtragsrate.

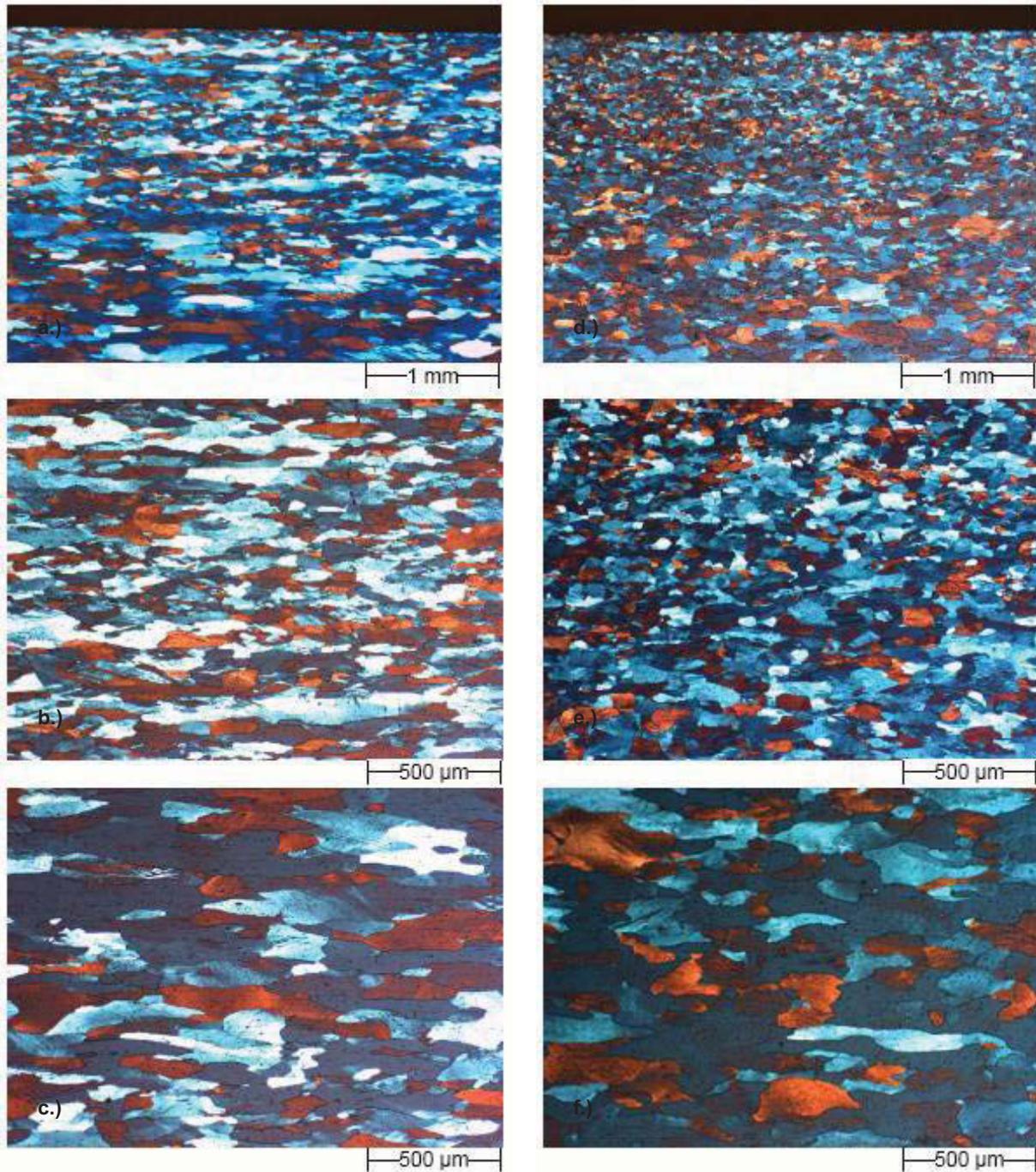


Abbildung 5.9: Schlitze der Legierung Al 99,5KN: a.) Längsschliff Übersicht, b.) Längsschliff Randbereich, c.) Längsschliff Mittenbereich, d.) Querschliff Übersicht e.) Querschliff Randbereich f.) Querschliff Mittenbereich

5.1.4 AG1S H34

Die letzte getestete Legierung in dieser Versuchsreihe, die durch ihre höhere Festigkeit in dieses Versuchsprogramm mit aufgenommen wurde, stellte sich bei der Überprüfung der Korrosionsbeständigkeit als die am wenigsten beständigste heraus. Diese Erkenntnis kommt nicht unerwartet, da Aluminiumwerkstoffe mit zunehmendem Gehalt an Magnesium an Korrosionsbeständigkeit verlieren. Die gewonnenen Daten der Abtragsrate zeigen daher auch kein positives Ergebnis. Durch den Vergleich von Tabelle 5.8 mit zuvor getesteten Legierungen ergeben sich Differenzen von beispielsweise 33,53 g/m²d (bei Al 99,5K und 0 mg F) oder 20,97 g/m²d (bei Al 1070.3 und 0 mg F). Daher liegt eine prozentmäßige Steigerung der Abtragsrate von 50,7 % bzw. 26,76 % vor. Das Auslagerungsverhalten von AG1S über 21 Tage bzw. der daraus resultierenden mittleren Abtragsraten sind in Abbildung 5.11 bzw. in Tabelle 5.8 angeführt (Abweichungen der Mittelwerte zeigt die Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Mittelwerte und Abweichungen für AG1S

Flour [mg/l]	3 T	Min	Max	7 T	Min	Max	10 T	Min	Max
0	318	0,26	0,15	719	1,82	1,10	1014	1,18	2,09
20	318	2,17	1,69	719	3,60	2,09	1017	2,88	3,10
60	322	2,19	2,74	728	4,40	3,64	1031	3,70	6,56

Flour [mg/l]	14 T	Min	Max	17 T	Min	Max	21 T	Min	Max
0	1407	3,38	1,90	1709	5,08	3,23	2102	6,71	4,03
20	1414	2,02	6,23	1724	6,09	3,28	2100	4,42	6,25
60	1449	10,5	5,59	1742	6,19	8,54	2130	5,82	11,32

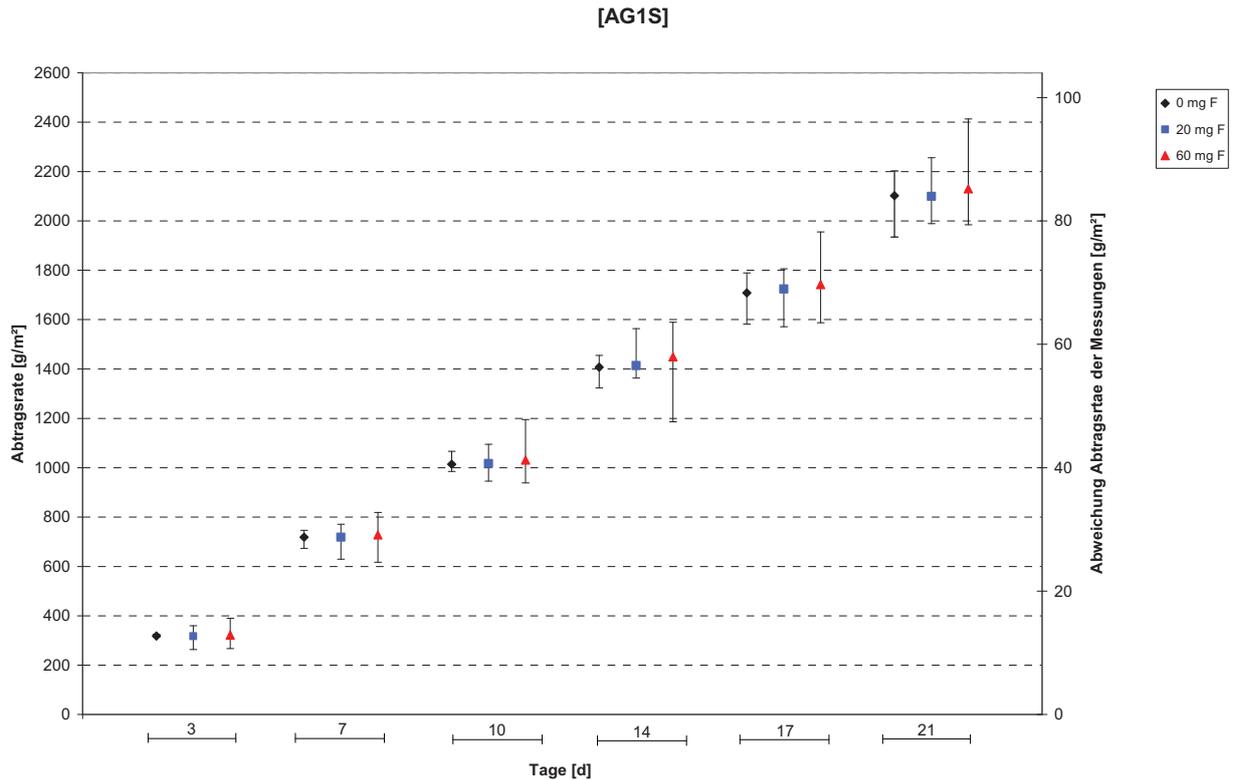


Abbildung 5.10: Abtragsrate von AG1S für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l

Tabelle 5.8: Mittlere Abtragsraten für AG1S bei verschiedenen Fluorgehalten

Fluor [mg/l]	Verlust [g/m²d]
0	100,51
20	101,41
60	102,48

Die Abtragsraten von AG1S bei einer Zugabe von bis zu 100 mg Fluor wurden wiederum extrapoliert (siehe Abbildung 5.11). Allgemein lässt sich erkennen, dass die Zugabe von Fluor einen nicht so signifikanten Einfluss besitzt, wie es zuvor der Fall war.

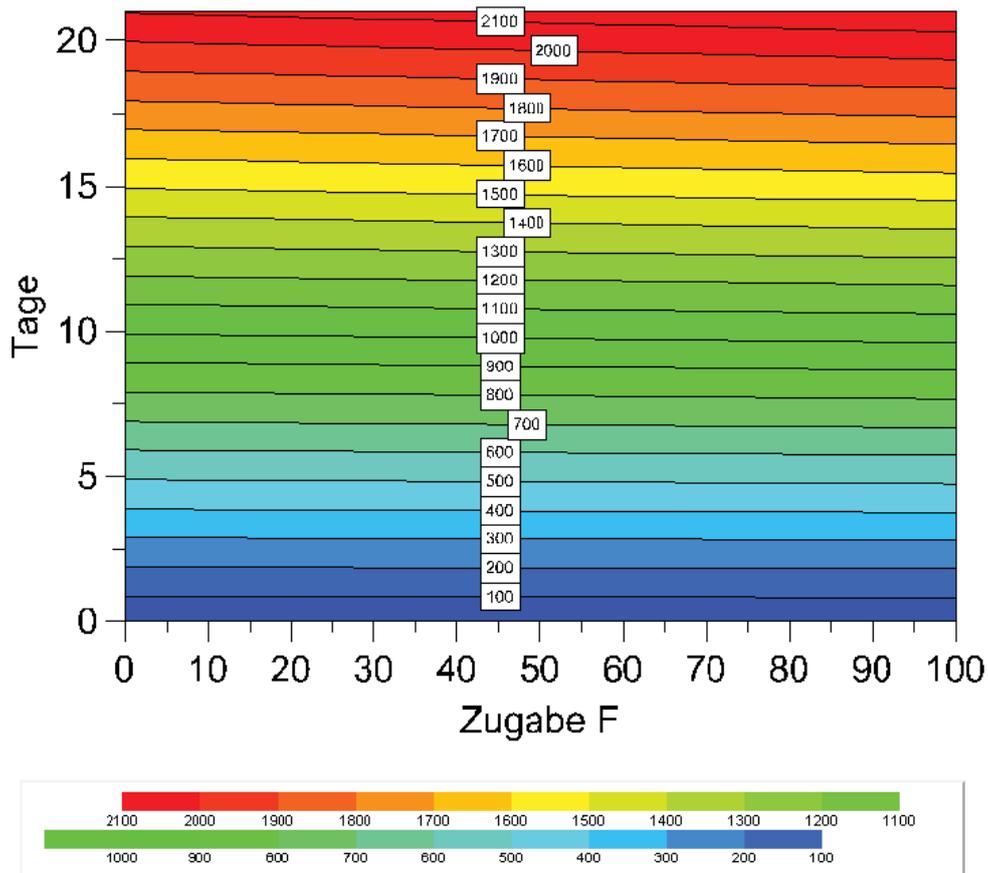


Abbildung 5.11: Abtragsrate von AG1S für eine Versuchsdauer von 21 Tagen und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (Simuliert bis 100 mg/l in Modde)

Die geringere Korrosionsbeständigkeit von Aluminium-Magnesium-Legierungen ist im Allgemeinen aus verschiedenen Literaturquellen bekannt. Aluminium besitzt für Magnesium eine Löslichkeitsgrenze bei 100 °C von ca. 2,5 % (siehe Abbildung 5.12). Daher beruht die erhöhte Korrosion ausschließlich auf dem im Aluminium gelösten Magnesiums, und nicht auf jenes, welcher bei der Übersättigung in Form der ausgeschiedenen und korrosionsanfälligeren β' -Phase (Al_3Mg_2) auftritt. Dies geht auch aus der Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop hervor (Abbildung 5.13). Bei dieser Untersuchung wurden alle erkennbaren Einschlüsse analysiert, wobei hier Magnesium zu fast gleichen Gehalten verteilt vorliegt (siehe auch Tabelle 5.9)

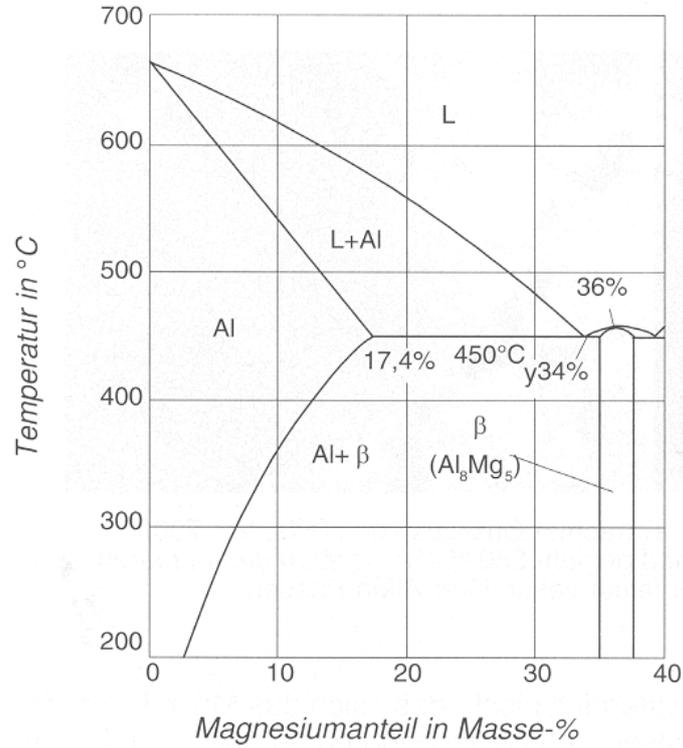


Abbildung 5.12: System Al-Mg; Teilbereich Al-Al₈Mg₅

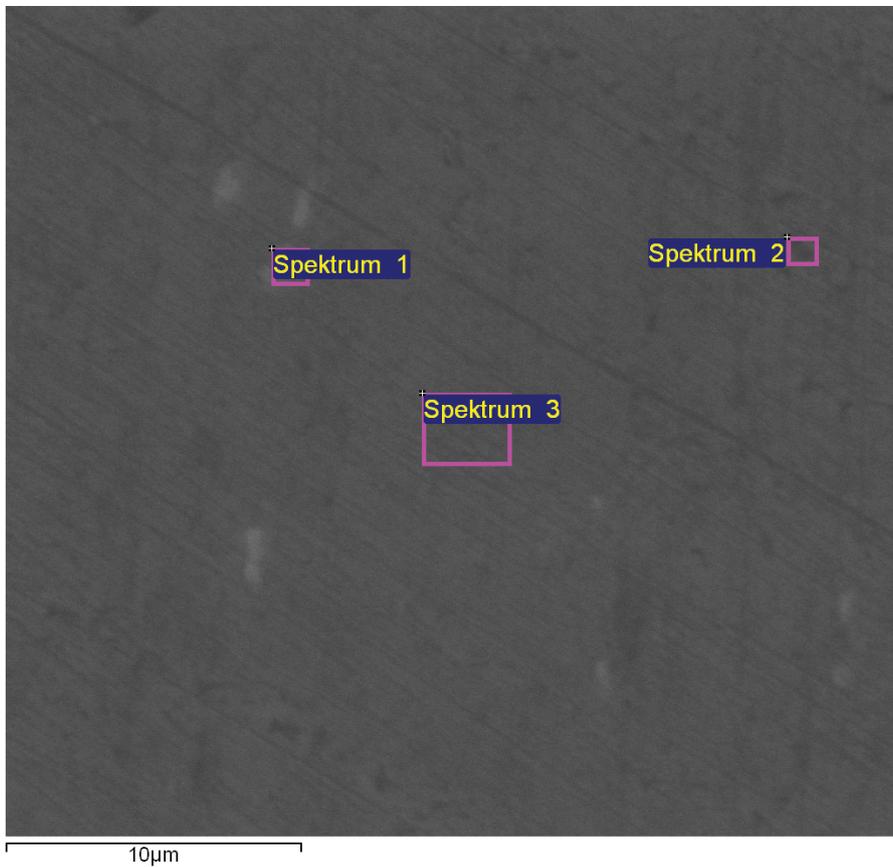


Abbildung 5.13: REM-Aufnahme der Legierung AG1S (Prüfbericht befindet sich im Anhang C)

Tabelle 5.9: Analyse der REM der einzelnen Spektren

Spektrum	Mg [%]	Al [%]	Fe [%]	Summe [%]
Spektrum 1	0,87	92,28	6,85	100,00
Spektrum 2	0,65	99,35		100,00
Spektrum 3	0,73	99,27		100,00
Max.	0,87	99,35	6,85	
Min.	0,65	92,28	6,85	

Die Mikrostruktur von AG1S (siehe Abbildung 5.14) ist dem von Al 99,5 KN (Walzung für Zustand H34) sehr ähnlich. Es gibt jedoch aufgrund der chemischen Zusammensetzung keine direkte Vergleichsbasis. Man würde aber durch die erhöhte Stichabnahme am Warmquarto ein noch feineres Gefüge erwarten.

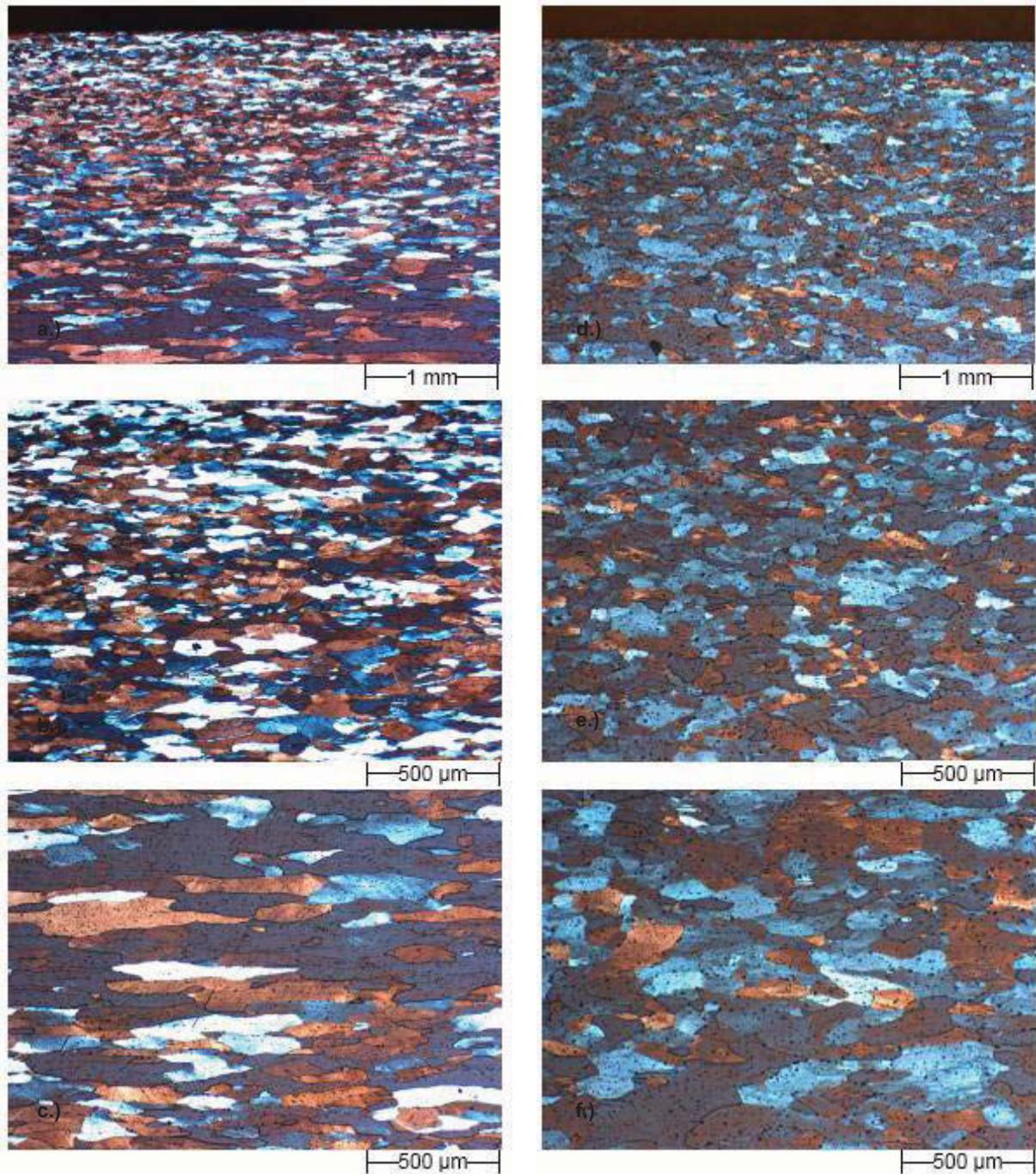


Abbildung 5.14: Schliffe der Legierung AG1S: a.) Längsschliff Übersicht, b.) Längsschliff Randbereich, c.) Längsschliff Mittenbereich, d.) Querschliff Übersicht e.) Querschliff Randbereich f.) Querschliff Mittenbereich

5.1.5 Variable Schwefelsäurekonzentration mit Gehalten an Zink im Elektrolyt

Um den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration im Elektrolyt beurteilen zu können, wurde das Verhalten der Werkstoffe Al 1070.3 und Al 99.5K bei einem Gehalt von 144 bzw. 225 g/l H_2SO_4 mit zusätzlichen 70 g/l an Zinkionen studiert, wobei der Gehalt an Zink der industriellen Bedingungen entspricht. Mit den so gewonnenen Daten aus dieser Versuchreihe war es wiederum möglich, den Einfluss der H_2SO_4 -Konzentration zu analysieren. Daraus wurde auf Werte zwischen 0 – 250 g/l freie H_2SO_4 extrapoliert. Wie aus Abbildungen 5.15 und 5.16 zu erkennen ist, nimmt mit steigender H_2SO_4 -Konzentration auch die Korrosionsbeständigkeit ab, wobei geringe Mengen an H_2SO_4 (< 15 g/l) nur wenig Auswirkung auf Korrosionsbeständigkeit der Kathode besitzen. Jedoch zeigen sich auch hier hohe Abtragsraten, wenn Gehalte von 170 g/l H_2SO_4 vorliegen (dies entspricht dem Gehalt in der industriellen Zinkelektrolyse).

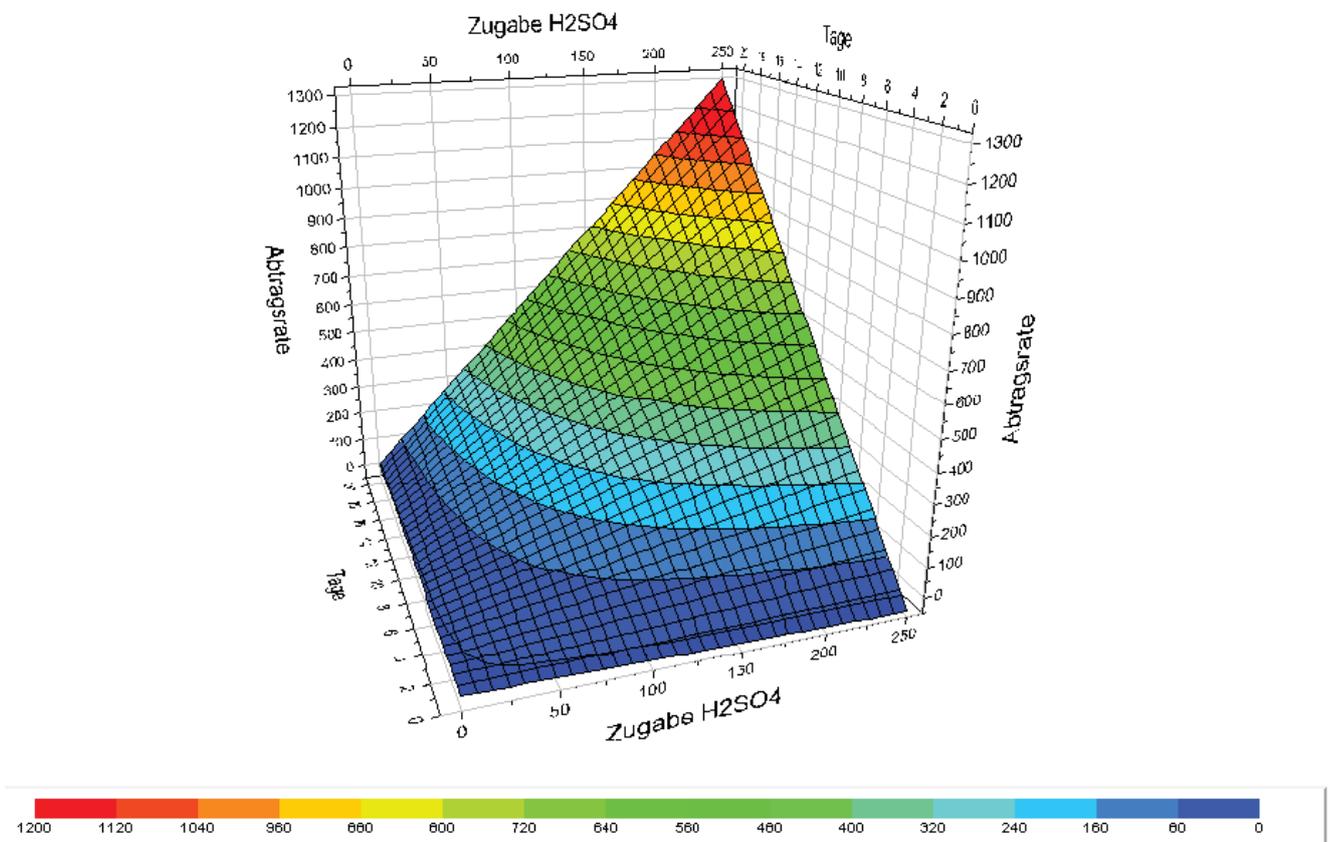


Abbildung 5.15: 3-Dimensionale Darstellung bei variabler H_2SO_4 Konzentration für die Legierung Al 99,5K

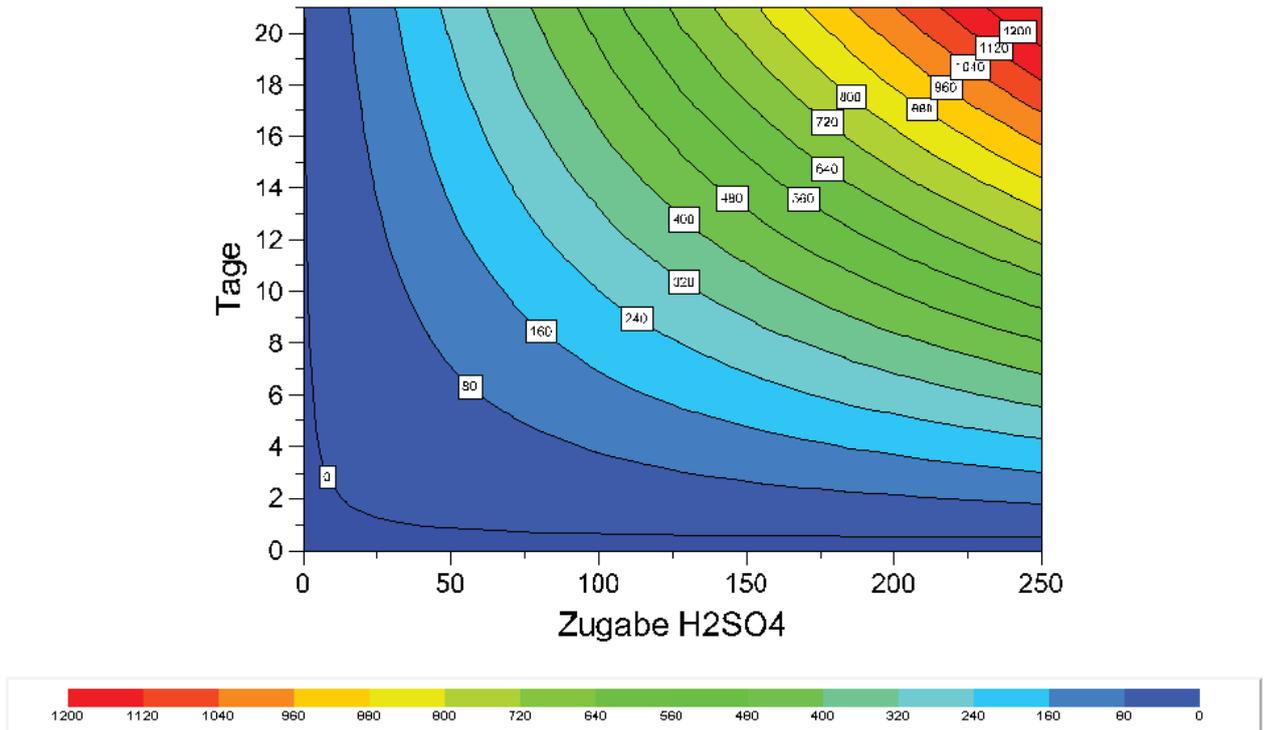


Abbildung 5.16: 2-Dimensionale Darstellung bei variabler H_2SO_4 Konzentration für die Legierung Al 99,5K

Bei einer weiteren Betrachtung der mittleren Abtragsraten für diesen Werkstoff fällt auf, dass ein verminderter korrosiver Angriff durch Anwesenheit von Zink gegeben ist. Obwohl sich gleiche Konzentrationen an freier H_2SO_4 im Elektrolyt befinden, liegen unterschiedliche Abtragsraten vor, wie aus dem Vergleich von Tabelle 5.4 mit Tabelle 5.10 ersichtlich ist.

Tabelle 5.10: Mittlere Abtragsraten für Variable H_2SO_4 Zugabe für Al 99,5K

H_2SO_4 [mg/l]	Verlust [g/m ² d]
0	0
20	37,99
60	54,47

Ein linearer Zusammenhang der Abtragsrate und der H_2SO_4 -Konzentration lässt sich aus Abbildung 5.17 erkennen. Da alle Punkte nahezu auf einer Geraden liegen, kann vereinfacht die Zunahme mit der Geradengleichung für den Anstieg der Abtragungsrates zu ($y = 0,5688x + 2,336$) formuliert werden (gültig nur im Bereich von 0 – 250 g/l freie H_2SO_4).

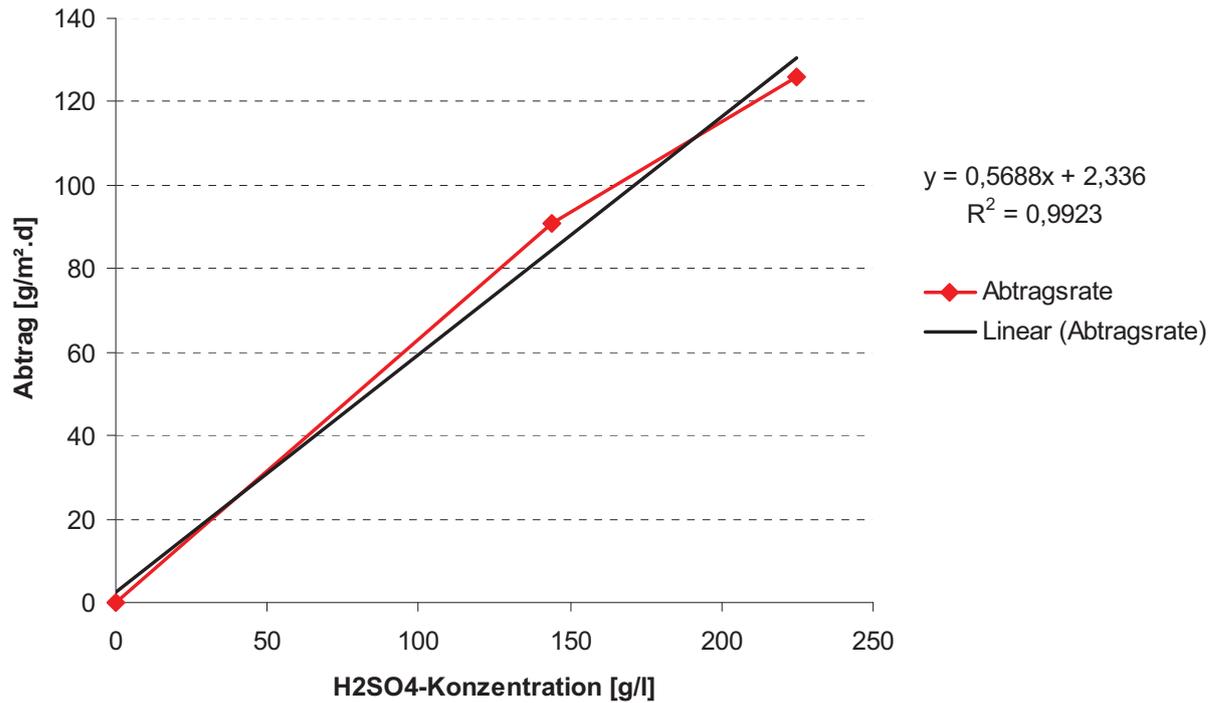


Abbildung 5.17: Berechnung der Steigung der Geraden für Al 99,5K

Aus diesem Versuch heraus lässt sich nicht nur die Erwartung bestätigen, dass die Korrosionsbeständigkeit nahezu konstant mit steigender H₂SO₄-Konzentration abnimmt, sondern auch die Wichtigkeit der gewählten Parameter des Alterungsversuchs, da starke Abweichungen des Metallverlustes vorliegen, wenn Zinkionen im Elektrolyt anwesend sind.

5.1.6 Abschließende Betrachtung des Alterungsversuchs

Das Ergebnis der Alterung von vier Materialien hat gezeigt, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumlegierungen hat, sondern auch die Walzparameter sowie die Temperaturführung während der Walzung selbst. Warmwalzen bei niedrigen Temperaturen (bei Al 1070.3, Reinaluminium), welches ein lang gestrecktes Korn erzeugt, hat demnach eine negative Auswirkung auf die Korrosionsbeständigkeit und somit auf die Einsatzdauer der Aluminium-Kathode. Bei einer noch genaueren Betrachtung der einzelnen Abtragsraten in Tabelle 5.11 erkennt man, dass dieser Einfluss eine Differenz von über 12 g/m²d ausmachen kann.

Tabelle 5.11: Vergleich von Abtragsraten der Al-Materialien

		Verlust [g/m ² .d]			
		Al 1070.3	Al 99,5K	Al 99,5KN	AG1S
Fluor [mg/l]	0	79,28	66,97	67,47	100,51
	20	79,54	67,66	68,15	101,41
	60	82,83	70,34	70,72	102,48

Aus diesem Grund muss dieser Faktor immer bei einer Bewertung der Korrosionsbeständigkeit mitberücksichtigt werden. Obwohl ein eindeutiges Ergebnis aus diesen Versuchsreihen gewonnen wurde, kann aber nicht genau gesagt werden, ob Al 99,5K oder 99,5KN eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit besitzt, da diese Abweichung zueinander sehr gering ist. Weiters sollte an dieser Stelle noch hinzugefügt werden, dass es sich hier um einen im Labor hergestellten Elektrolyten handelt, der keinerlei Verunreinigungen aufweist, was in einer technischen Elektrolyse jedoch praktisch nie der Fall ist. Die Ergebnisse der festeren Aluminium-Magnesium-Legierung waren als nicht positiv zu bewerten, da auch geringe Mengen an Magnesium sich negativ auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken (< 1% Mg). Untersuchungen der AMAG selbst (im Vorfeld dieser Arbeit) haben gezeigt, dass 5xxx im Zustand weich, im Gegensatz zum nicht wärmebehandelten harten Zustand H18 bei AlMg1 (chemisch Zusammensetzung weicht von AG1S ab) eine kleinere Abtragsrate aufweist (siehe Anhang F). Leider kann hier kein direkter Vergleich gemacht werden, da die Walzparameter und die Mikrostruktur der Legierung AlMg1 nicht mehr bekannt sind. Um einen direkten Vergleich der getesteten Werkstoffe zusammenfassend zu bekommen, sind diese in Abbildung 5.18 gegenübergestellt

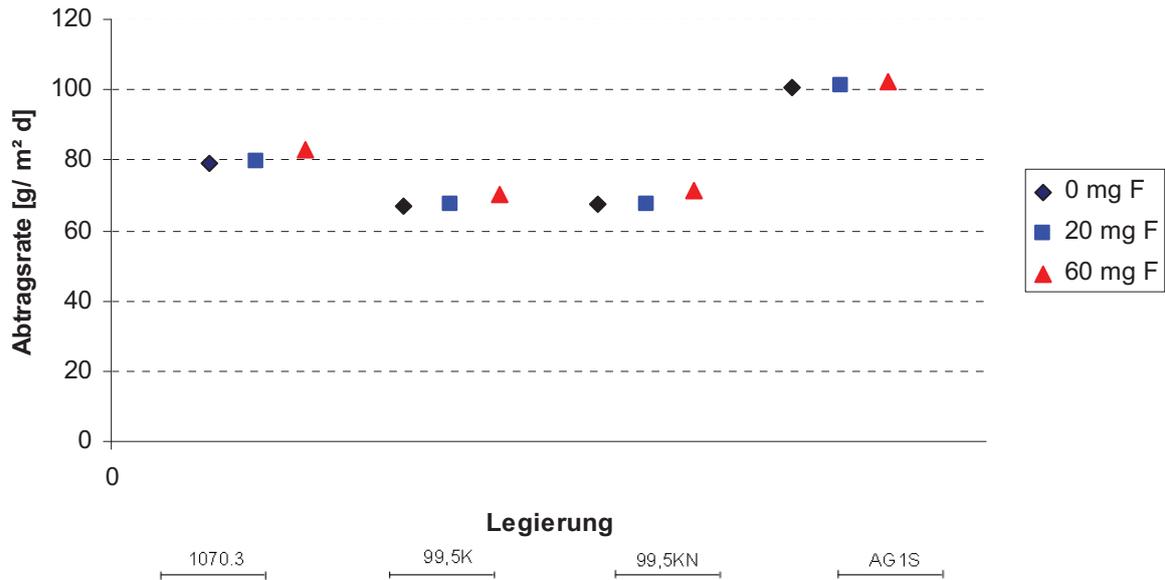


Abbildung 5.18: Vergleich der Al-Werkstoffe hinsichtlich Abtragsrate

Deutliche Abweichungen zeigt AG1S, wobei die unterschiedlichen Fluorgehalte keine wesentliche Auswirkung zeigen. Weiters lässt sich der nahe zu gleiche Abtrag des Metalls bei den Legierungen Al 99,5k und Al 99,5 KN erkennen. Bei Zunahme an Fluor ergeben sich merklich höhere Korrosionsraten als bei AG1S. Bei dem Standardwerkstoff Al 1070.3 ist der durch das Walzgefüge bedingte erhöhte Abtrag zu sehen.

5.2 Ergebnisse der Härte-, Festigkeits- und elektrischen Leitfähigkeitsprüfung

Bei dieser Versuchsreihe wurden die vier ausgewählten Al-Werkstoffe für Kathodenbleche auf ihre elektrische Leitfähigkeit und Härte bzw. Festigkeit untersucht. In Tabelle 5.12 sind aus den einzelnen Messungen die mechanischen und physikalischen ermittelten Kennwerte zusammengefasst.

Tabelle 5.12: Mechanische und physikalische Kennwerte der einzelnen Werkstoffe

Werkstoff	Leitfähigkeit	HBW	R _m	R _{p0,2}
Al 1070.3	36,18	32	121	119
Al 99.5K	36,52	31	106	99
Al 99,KN	36,11	33	109	100
AG1S	36,24	45	149	125

5.2.1 Härte- und Festigkeitswerte

Bei Betrachtung der Festigkeitswerte besitzt AG1S mit 149 N/mm² die höchste Zugfestigkeit und zeigt somit die größte mechanische Beständigkeit. Jedoch entspricht dieser Wert nicht der Erwartung. Im Vergleich mit der Literatur, liegt AG1S hier im unteren Drittel der möglich erreichbaren Zugfestigkeit, (Vergleich Kapitel 3 dieser Arbeit; Abbildung 3.2) Bei dieser Betrachtung ist es natürlich unumgänglich, den Zustand der jeweiligen Legierung mit einzubeziehen. Das hier getestete AG1S wurde spannungsarm gegläht (H 34), wodurch die Festigkeitseinbußen erklärbar sind.

Hingegen besitzt Al 1070.3 ebenfalls eine sehr hohe Zugfestigkeit bzw. Streckgrenze, wobei R_{p0,2} nahe der von AG1S liegt. Für Reinaluminium ist es untypisch, Festigkeitswerte in diesem Bereich zu besitzen. Begründet wird dies im schon besprochen feinen Gefügebau. Durch den geforderten Zustand H36 müssen die Warmwalzparameter darauf eingestellt sein, wobei unter diesen Bedingungen, eine sehr feine Mikrostruktur entsteht (siehe auch Anhang F).

Die Legierungen Al 99,5K (H34) und Al 99,5KN (H34), welche in dieser Arbeit zur Untersuchung kamen, weisen wie erwartet nahezu gleiche Festigkeiten zueinander auf, sind aber deutlich unter Al 1070.3 bzw. AG1S.

5.2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Beim Vergleich der Versuchsergebnisse von den hier getesteten Werkstoffen zeigt sich, dass diese Bleche zueinander kaum abweichende Leitfähigkeiten besitzen. Erwartungsgemäß würde für AG1S aufgrund des höheren Magnesiumgehalts einen niedrigeren Wert annehmen. Daher kann auf keine große negative Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit geschlossen werden, wenn es sich um niedriglegierte Magnesiumlegierungen handelt (< 1% Mg).

5.2.3 Abschließende Betrachtung der Ergebnisse aus der Härte- Festigkeits- und elektrischen Leitfähigkeitsprüfung

Um eine Bewertung der Legierungen als Kathodenbleche durchführen zu können, muss die Korrosionsbeständigkeit mit berücksichtigt werden. AG1S weist zwar in Versuchsdurchführung die höchsten Härte- sowie Festigkeitswerte auf, ist aber durch die geringere Beständigkeit im Elektrolyt für die Zinkelektrolyse als Kathodenblech ungeeignet. Al 1070.3 zeigt neben AG1S eine höhere mechanische Beständigkeit als Al 99,5K. Al 99,5KN ist aber aus Sicht der Korrosionsbeständigkeit nicht so resistent. Daraus ist folgende Aussage ableitbar: Kunden der AMAG, welche eine höhere Korrosionsbeständigkeit benötigen, sollten die Elektrolyse mit den Kathodenblechen Al 99,5K bzw. 99,5KN betreiben. Werden die Kathoden jedoch sehr stark durch das Strippen beansprucht (ungenau eingestellte Stripmmaschinen), ist es sinnvoller den Einsatz von Al 1070.3 zu empfehlen. Aus den Untersuchungen hat sich ergeben, dass keine Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten ist, wenn der Mg-Gehalt nicht über 1 % ansteigt.

5.3 Ergebnisse der Alterung bei den Stripphilfen

Da im Vorfeld des eigentlichen Versuchs die beiden getesteten Materialien PP 20 % GF + Haftvermittler und coPE 20 % GF (Nucrel) sich schon bei der Einpressung der Discs unterschiedlich verhielten, kann festgestellt werden, dass die Polypropylen Disc, trotz Haftvermittler keine ausreichende Haftung zum Aluminium aufbringt. Polyethylen hingegen zeigte ausreichende Haftung. Um dennoch das Verhalten des PP zu untersuchen, kam es zu einer Modifizierung, indem ein PE-Band zwischen Disc und Blech eingelegt wurde, wodurch die ausreichende Haftung erzeugt werden konnte. Die Parameter der Einpressung befinden sich in Kapitel 4.4.

Die Ergebnisse des Versuchs beruhen in erster Linie auf einer optischen Analyse, wobei das Kriterium der Versagungszeitpunkt der Haftung am Blech war. Während einer Auslagerungszeit von 21 Tagen kam es zu keinem ganzflächigen Lösen der einzelnen Materialien. Jedoch konnte bei einer der PE-Discs, mit einer Verpresszeit von 1 Minute, ein leichtes Ablösen des Randes festgestellt werden (Abbildung 5.19). In und Abbildung 5.20 ist der Versuch, die Disc nach der Auslagerungszeit vollkommen abzulösen, dargestellt. Dies war allerdings nicht möglich, ohne die Disc vollkommen zu zerstören.

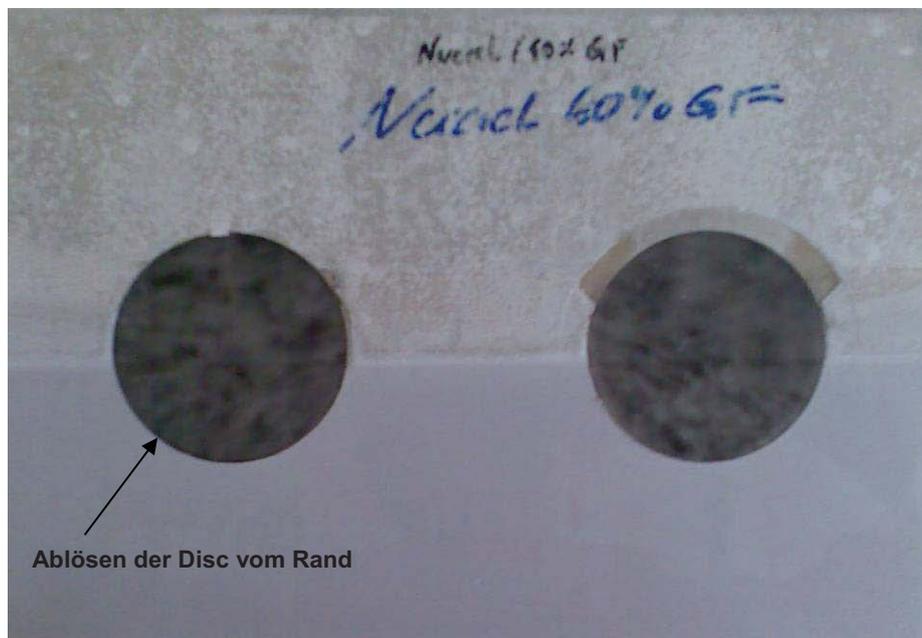


Abbildung 5.19: Übersicht; Ablösen der PE-Disc nach 21 Tagen



Abbildung 5.20: Ablösen der PE-Disc, Detailansicht

Bei dem Versuch die PP-Disc zu lösen, konnte dies ohne größere Probleme mit einem Meißel durchgeführt werden. Dadurch hat sich gezeigt, dass PP auch mit dem PE-Band keine ausreichende starke Haftung ergeben hat (siehe Abbildung 5.21).



Abbildung 5.21: Ablösen der PP-Disc, Detailansicht

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist daher nicht als positiv zu bewerten, da einerseits das sehr harte PP 20 % + GF trotz Haftvermittler keine ausreichende Haftung zum Aluminium herstellen konnte und andererseits das sehr stark haftende coPE 40 % GF zu weich für den praktischen Einsatz in der Elektrolyse ist. Trotz Verstärkung des schon in der Grundmasse

sehr weichen coPE durch Glasfaser war es nicht möglich, eine wesentliche Härtesteigerung des Kunststoffes zu erreichen zu können.

Eine Verbesserung der Stripphilfenkonstruktion wurde dennoch durch die Ausfräsung am Blech erzeugt, da die Stripphilfe hier um einiges stabiler wirkt. Dennoch muss dieser Ansatz wieder verworfen werden, da derzeit kein geeignetes Material vorliegt, welches die gewünschte Haftung mit ausreichender Härte aufbringt, um diese Veränderung in die Praxis umzusetzen. Daher ist es nötig, auch in Zukunft nach geeigneteren Kunststoffen zu suchen, sodass diese Problematik gelöst werden kann.

In Abbildung 5.22 kann der Alterungsverlauf in Wochenschritten beobachtet werden. Es zeigte sich optisch keine wesentliche Veränderung der Haftfähigkeit.



Abbildung 5.22: a.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); Versuchsstart, b.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); Versuchsstart, c.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); Versuchsstart, d.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 1 Woche, e.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 1 Woche, f.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 1 Wochen, g.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 2 Wochen, h.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 2 Wochen, i.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 2 Wochen, j.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 3 Wochen, k.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 3 Wochen l.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 3 Wochen

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Untersuchung der in der Zinkgewinnungselektrolyse eingesetzten Aluminiumkathoden hinsichtlich mechanischer und chemischer Beständigkeit. Bei der Korrosion zeigen die aktuell verwendeten Legierungen wie z.B. Al 99,5 eine ausreichende Beständigkeit. Diese sehr weichen Legierungen können jedoch durch die hohe mechanische Beanspruchung des Strippmeißels sehr stark beschädigt werden. Daher wurden in der hier vorliegenden Arbeit die mechanischen und physikalischen Kennwerte der Werkstoffe Al 1070.3, Al 99,5K, Al99,5KN und AG1S ermittelt und dabei deren Beständigkeit in 20 % H₂SO₄ bei 60°C über einen Zeitraum von 21 Tagen überprüft.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe ergibt sich, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit hat, sondern auch wie das jeweilige Blech gefertigt wurde. Durch unterschiedliche Zustände, die bei Kathodenblechen gefordert werden, wie z.B. H34 oder H36, werden die jeweiligen Bleche auch mit verschiedenen Walzparametern gewalzt. Diese Abweichungen resultieren aus Variationen in der Gefügestruktur, die eine Verschlechterung oder Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zufolge haben können. Daraus ergibt sich, dass eine Mikrostruktur mit lang gestreckten Körner einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit hat. Hingegen zeigt ein rekristallisiertes grobes Korn eine positive Auswirkung.

Als negatives Ergebnis konnte die Abtragsrate von AG1S im Zustand H34 verzeichnet werden. Diese Legierung besitzt nahezu eine um 50 % schlechtere Beständigkeit im sauren Milieu im Vergleich zu Al 99,5K (H34), welche als die beständigste Legierung aus dieser Untersuchung hervorgegangen ist. Al 1070.3 (H36) besitzt trotz höherer Reinheit eine niedrige Korrosionsbeständigkeit, was auf die vorhin erwähnte Gefügestruktur zurückzuführen ist. Die Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeiten ergaben, dass AG1S durch den höheren Magnesium-Gehalt keinen merklichen Anstieg des elektrischen Widerstands besitzt. Die ermittelten Daten der Festigkeitswerte dieser Legierung erfüllten nicht die Erwartung, da die Streckgrenze nur geringfügig höher war als bei Al 1070.3, welches durch den Zustand H36 aber mechanisch resistenter ist als Al 99,5K bzw. Al 99,5KN.

Als Ergebnis dieses Teils der Untersuchung kann festgehalten werden, dass bei verstärkter Korrosionsbeanspruchung im Elektrolysebetrieb, Al 99,5K gefolgt von Al 99,5KN zum Einsatz kommen sollte. Ist eine höhere mechanische Beständigkeit gefordert, könnte Al 1070.3 empfohlen werden allerdings bei geringerer Korrosionsbeständigkeit.

Hinsichtlich der höheren korrosiven Beanspruchung bei Anwesenheit von Fluor im Elektrolyten, ist auch mit einer Zunahme des unerwünschten Sticking am Kathodenblech zu

rechnen. Aus dem Versuchsergebnis lässt sich feststellen, dass auch geringste Mengen an Fluor ausreichen, um höhere Abtragsraten zu erhalten. Der maximale Grenzwert wird aber von Elektrolysebetreiber selbst abhängen. Als realistischen und sinnvollen Grenzwert würde hier 20 mg F/l zu sehen sein, da es derzeit schwierig bzw. nicht wirtschaftlich ist, den Grenzgehalt weiter zu reduzieren.

Der zweite Hauptpunkt dieser Arbeit bezog sich auf die Untersuchung der Eignung von Kunststoffen als Stripphilfe. Dabei wurden Materialien gesucht, die eine gute Haftfähigkeit zum Aluminium besitzen und die Beanspruchung des Strippmeißels widerstehen können.

Die dabei untersuchten Materialien waren ein modifiziertes Polypropylen mit 20 % Glasfaser und Maleinsäure als Haftvermittler zwischen Polypropylen zu Aluminium. Als zweite Variante kam ein Polyethylen (coPE) mit 40 % Glasfaserverstärkung zum Einsatz. Durch ein Problem bei der Verpressung des PP, musste zwischen Disc und Aluminium ein Polyethylenstreifen eingelegt werden, um die gewünschte Haftung herstellen zu können.

Diese beiden Varianten wurden in einer 20 %-igen H_2SO_4 bei $60^\circ C$ über einen Zeitraum von 21 Tagen ausgelagert (Lösungswechsel erfolgte alle 3 – 4 Tage). In dieser Zeit kam es zu keinem Versagen der beiden Materialien, dennoch sind beide Varianten für den industriellen Einsatz ungeeignet. Das coPE bringt trotz der Verstärkung durch Glasfasern nicht die gewünschte Oberflächenhärte auf und würde bei der hohen Beanspruchung des Strippmeißels sehr schnell zerstört werden. Das verstärkte Polypropylen zeigt zwar eine hohe Oberflächenhärte, jedoch konnte keine Bindung zwischen Aluminium und Disc hergestellt werden, trotz Haftvermittler.

Obwohl die hier durchgeführten Versuche gezeigt haben welche Vorteile und Nachteile die derzeit verwendeten Al-Werkstoffe besitzen, aber kein positives Resultat für den Einsatz neuer Materialien gefunden wurde, wäre es sinnvoll auch in Zukunft nach geeigneten Materialien zu suchen. Für die weiteren Verbesserungen hinsichtlich des Kathodenmaterials sollte neben der chemischen Zusammensetzung auch die Mikrostruktur der Legierung analysiert werden, weshalb bereits im Vorfeld bestimmt werden kann, wie sich die Legierung bei korrosiven Angriff verhalten wird.

7 Literatur

- [1] Lackner, A.: Der Einfluss der Qualität der Aluminiumkathodenbleche in der Zinkelektrolyse, Diplomarbeit; Montanuniversität Leoben, 1991.
- [2] Anzinger, A.: Einfluss von Elektrolysebedingungen und Verunreinigungsgehalten auf Stromausbeute und spezifischen Energieverbrauch in der Zinkelektrolyse, Diplomarbeit; Montanuniversität Leoben, 1988.
- [3] Offenthaler, D.: Die Halogenproblematik in der Aufbereitung von Elektrolichtbogenofenstäuben, Diplomarbeit; Montanuniversität Leoben, 2006.
- [4] Antrekowitsch, H.: Skriptum zu Metallhüttenkunde II; Vorlesungsskript Montanuniversität Leoben, 2005.
- [5] Pawlek, F.: Metallhüttenkunde, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1983.
- [6] Zinc Guide 2004 via URL: www.iza.com/publications.html
- [7] Melin, A.: Zink Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 24, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfeld Beach, Florida-Basel, 1983.
- [8] Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry Volume A1 – A20, Weinheim, VCH-Verlag
- [9] Mori, G.: Einfluss von Kobalt, Nickel und Kupfer als Elektrolyseverunreinigungen auf Stromausbeute und spezifischen Energieverbrauch in der Zinkelektrolyse, Diplomarbeit; Montanuniversität Leoben, 1991.
- [10] Fukubayashi, H. H, T. I. O'Keefe, W. C. Clinton: Effekt of the impurities and additves on the electrochemistry of zinc, Report of Investigation 7966, US-Department of Interior, Bureau of Mines, Washington, 1974.
- [11] Zunkel, A.D.: EAF dust as an electrolytic zinc resource. Proc.: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Point Clear, 1995, 579 – 587.
- [12] Chabot, S.S. und S.E. James: Treatment of secondary oxides for use in anelectrolytic zinc plant. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 379 – 395.

-
- [13] Mushiake, K., K. Koike und N. Masuko: Removal of chloride ion from acidic sulfate bath by electrolytic oxidation. Proc.: Lead and Zinc 1995, Sendai, 1995, 451 – 456.
- [14] Cinar Sahin, F., B. Derin und O. Yücel: Chloride removal from zinc ash. Scandinavian Journal of Metallurgy, vol. 29, no. 5, 2000, 224 – 230.
- [15] Ye, G., J. White und L.-Y. Wei: Association of halogens in electric arc furnace dust and zinc oxide fume before and after leaching. Proc.: REWAS 99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, 1999, 1503 – 1510.
- [16] Garcia-Carcedo, F., J.N. Ayala, N. Goicoechea, E. Allain, A. Hernandez, G.E. Ruiz-Ayucar, I. Danobeitia und N. Cornejo: Production of an ultra-pure fraction of ZnO by the recycling of EAF dust. Proc.: EPD Congress 2000, Nashville, 2000, 293 – 310.
- [17] Mager, K., U. Meurer, B. Garcia-Egocheaga, N. Goicoechea, J. Rutten, W. Saage und F. Simonetti: Recovery of zinc oxide from secondary raw materials: new developments of the Waelz Process. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 329 – 344.
- [18] Melin, A., Michaelis, H.: Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie 4. Auflage, Band 24, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfeld Bech, Florida-Basel, 1983, 593 – 623.
- [19] Kellog, H. W.: Energy-Use in Zinc Extraction, Lead Zinc-Tin 1980, Proc. 109th AIME-Meeting, New York, 1979, 28.
- [20] Abare Homepage, Zugriff am 3.März 2007, via URL: http://www.abareconomics.com/interactive/ac_dec06/htm/zinc.htm.
- [21] USGS Mineral Resource Program Homepage, Zugriff am 5.März 2007, via URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc>.
- [22] International Lead and Zinc Study Group (ILZSG) Homepage, Zugriff am 6.März 2007, via URL: <http://www.ilzsg.org/statistics.asp?pg=lead>.
- [23] USGS Mineral Resource Program Homepage, Zugriff am 6.März 2007, via URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/zinc_mcs06.pdf.
- [24] Anzinger, A., Paschen P.: Verminderung des Energieverbrauchs in der Zinkmetallurgie, Teil 1: Hydrometallurgie, BHM 133, 1988, 333 – 337.

-
- [25] Kammer, C.: Aluminium Taschenbuch, Teil 1, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 16. Auflage, 2002.
- [26] Saadat, M.H: Untersuchungen über die Haftung von Zinkniederschlägen auf Al-Kathoden, TU-Berlin, 1976.
- [27] Adriane, P., I. Scoyer, R. Winand: Zinkelectrowinning - A comparison of adherence reducing pretreatment for al-cathode blanks, Hydrometallurgie 6, 1980, 159 – 169.
- [28] Kammel, R., M. Goktepe: Effect of electrolytic impurities and al-cathode dip pretreatment on zinc deposit adhesion, Proc. AIME Energy reduction Techniques, 201 – 216, 1985.
- [29] Mori, G.: Skriptum zu Korrosionskunde; Vorlesungsskript Montanuniversität Leoben, 2005.
- [30] Mori, G.: Einfluss von Kobalt, Nickel und Kupfer als Elektrolyseverunreinigungen auf Stromausbeute und spezifischen Energieverbrauch in der Zinkelektrolyse, Diplomarbeit; Montanuniversität Leoben, 1991.
- [31] Kosi, M.: Firmeninterne Mitteilung der AMAG.
- [32] Ault A. R., Frazer E. J.: Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions Journal of Applied Electrochemistry 18, 1988, 583 – 589.
- [33] Fosnacht, D. R., T. J. O'Keefe: The Effects of Certain Impurities and Their Interactions on Zinc Electrowinning, Metallurgical Transactions 14B, 1983, 645 – 655.
- [34] DIN EN ISO 6506-1, Metallische Werkstoffe-Härteprüfung nach Brinell, Teil 1: Prüfverfahren, 2005.
- [35] Fasching G.: Werkstoffe für die Elektrotechnik, Springer Wien NewYork, 4. Auflage, ISBN: 3-211-22133-6, 2005.
- [36] Vinaricky E.: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen, Springer Verlag, 2. Auflage, ISBN: 3-540-42431-8; 1 – 44, 2002.
- [37] Christ M.: Highspeed Steckverbinder für störungsfreie Datenübertragung; Feinwerktechnik & Messtechnik, 1996, 104.
- [38] Müller O., Schmitz A.: Der Ringferderkontakt in Schaltgeräten und Schaltanlagen der elektrischen Energietechnik, 2001, 4.
- [39] Wikipedia, Die freie Enzyklopädie, Zugriff via URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/H%C3%A4rtepr%C3%BCfverfahren>.

8 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

8.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Zinkerze	4
Tabelle 2.2:	Kennwerte der Zinkelektrolyse.....	13
Tabelle 2.3:	Verunreinigungsgehalte von technischen Zinkelektrolysen	22
Tabelle 3.1:	Spezifikation der Kathode (AMAG)	39
Tabelle 3.2:	Legierungsvarianten	43
Tabelle 3.3:	Festigkeiten unterschiedlicher Zustände	43
Tabelle 4.1:	Chemische Zusammensetzung der einzelnen Legierungsvarianten	64
Tabelle 5.1:	Mittelwerte und Abweichungen für Al 1070.3.....	73
Tabelle 5.2:	Mittlere Abtragsraten für	74
Tabelle 5.3:	Mittelwerte und Abweichungen für Al 99,5K	77
Tabelle 5.4:	Mittlere Abtragsraten für	78
Tabelle 5.5:	Mittelwerte und Abweichungen für Al 99,5KN.....	81
Tabelle 5.6:	Mittlere Abtragsraten für	82
Tabelle 5.7:	Mittelwerte und Abweichungen für AG1S	85
Tabelle 5.8:	Mittlere Abtragsraten für	86
Tabelle 5.9:	Analyse der REM der einzelnen Spektren	89
Tabelle 5.14:	Mittlere Abtragsraten für	92
Tabelle 5.15:	Vergleich von Abtragsraten der Al-Materialien	94
Tabelle 5.16:	Mechanische und physikalische Kennwerte der	
	einzelnen Werkstoffe	96
Tabelle 9.1:	Al 1070.3 Messdaten Teil 1	VIII
Tabelle 9.2:	Al 1070.3 Messdaten Teil 2	IX
Tabelle 9.3:	Al 1070.3 Abweichungen	X
Tabelle 9.4:	Al 99,5k Messdaten Teil 1.....	XI
Tabelle 9.5:	Al 99,5k Messdaten Teil 2.....	XII
Tabelle 9.6:	Al 99,5k Abweichungen	XIII
Tabelle 9.7:	Al 99,5kN Messdaten Teil 1	XIV
Tabelle 9.8:	Al 99,5kN Messdaten Teil 2	XV
Tabelle 9.9:	Al 99,5kN Abweichungen.....	XVI
Tabelle 9.10:	AG1S Messdaten Teil 1	XVII

Tabelle 9.11:	AG1S Messdaten Teil 2.....	XVIII
Tabelle 9.12:	AG1S Abweichungen.....	XIX

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Minen-, Metallproduktion und Kostenverlauf von Zink	5
Abbildung 2.2:	Hydrometallurgie von Zink	7
Abbildung 2.3:	Komplettelement.....	14
Abbildung 2.4:	Komplettelement (AMAG).....	15
Abbildung 2.5:	Wasserstoffüberspannung an Zinkkathoden in n-H ₂ SO ₄ -Lösungen bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C	17
Abbildung 2.6:	Wasserstoffüberspannung in 17% -iger H ₂ SO ₄ -Lösung bei Zinkgehalten von 0 bis 1 % im Elektrolyten	19
Abbildung 2.7:	a-f Verlauf der Entstehung der Lokalelementbildung	21
Abbildung 2.8:	Einfluss des Verunreinigungsgehaltes im Elektrolyten auf den spezifischen Energieverbrauch	23
Abbildung 2.9:	REM-Aufnahmen des Niederschlages bei den Stromdichten 400, 700 und 1000 A/m ²	25
Abbildung 2.10:	Mittlere Aktivitätskoeffizienten γ bei 25 °C für ZnSO ₄ und H ₂ SO ₄ in Abhängigkeit von deren Konzentration	29
Abbildung 2.11:	Abhängigkeit der Zersetzungsspannung U_z von der Temperatur sowie der Konzentrationen H ₂ SO ₄ und ZnSO ₄	31
Abbildung 2.12:	Spezifischen Widerstand von schwefelsauren Zinksulfatlösungen bei 25 und 42 °C	33
Abbildung 2.13:	Enge- und Fremdschichtwiderstand	35
Abbildung 3.1:	optimale Lagerung der Kathoden.....	42
Abbildung 3.2:	Überblick über die Zugfestigkeitsbereiche wichtiger Aluminium- Knetlegierungen	44
Abbildung 3.3:	Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzelementes	45
Abbildung 3.4:	Prozessablauf Kathodenherstellung	46
Abbildung 3.5:	Die geläufigsten Strippsysteme: a.) Porto Marghera, b.) Vieille Montagene c.) Mitsui d.) Toho-Zink	47
Abbildung 3.6:	Verschiedene Stripphilfen bei Aluminium-Kathoden (oben: Flipper, mitte: Niere, unten: Disc)	50
Abbildung 3.7:	Ausschnitt einer außer Betrieb genommenen Kathode	51
Abbildung 3.8:	Abgefallene Stripphilfe (rechte Seite).....	52

Abbildung 3.9:	Extrudierte Disc (Umicore)	53
Abbildung 3.10:	Kathodenblech mit LZS und Stripphilfe nach siebenmonatigem Einsatz (Bolida Odda, Norzink).....	54
Abbildung 3.11:	Abgeschnittenes Kathodenblech mit LZS und Stripphilfe nach siebenmonatigem Einsatz (New Bolida Odda, Norzink).....	55
Abbildung 3.12:	Gegossener Al-Cu-Kontakt	57
Abbildung 3.13:	Gepresster Vollkupferkontakt	58
Abbildung 3.14:	FSW-geschweißter Al-Cu-Kontakt	58
Abbildung 3.15:	Angegriffener Cu-Kontakt (New Bolida Odda, Norzink)	59
Abbildung 4.1:	Ausrüstung für Alterungsversuch	62
Abbildung 4.2:	Bechergläser mit Al-Blechzuschnitte	63
Abbildung 4.3:	Standfüße	63
Abbildung 4.4:	Härteprüfanlage nach Brinell (Standort AMAG)	65
Abbildung 4.5:	Prüfkörper bei der Härteprüfanlage nach Brinell	66
Abbildung 4.6:	a.) PP 20% GF, b.) PP 20 % GF und Maleinsäure c.) coPE 40 % GF.....	68
Abbildung 4.7:	Behälter für Alterungstests der Stripphilfen	69
Abbildung 4.8:	Einlegen der Disc in Heißpresse	70
Abbildung 4.9:	Heißpresse mit spezieller Aluminiumfolie für besserer Wärmeübertragung	70
Abbildung 4.10:	Links kein Haften der PP Disc.....	70
Abbildung 4.11:	coPE; Einpressung bei 180 °C und Haltedauer von 2 min.....	71
Abbildung 4.12:	coPE; Einpressung bei 180 °C und Haltedauer von 1 min.....	71
Abbildung 4.13:	PP mit eingelegter coPE-Folie	71
Abbildung 5.1:	Abtragsrate von Al 1070.3 für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l.....	73
Abbildung 5.2:	Abtragsrate von Al 1070.3 für eine Versuchsdauer von 21 Tagen und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (extrapoliert bis 100 mg/l in Modde) ...	74
Abbildung 5.3:	Schliffe des Werkstoffes Al 1070,3: a.) Längsschliff Übersicht, b.) Längsschliff Randbereich, c.) Längsschliff Mittenbereich, d.) Querschliff Übersicht e.) Querschliff Randbereich f.) Querschliff Mittenbereich	76
Abbildung 5.4:	Abtragsrate von Al 99,5K für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l.....	78
Abbildung 5.5:	Abtragsraten von Al 99,5K für eine Versuchsdauer von 21 Tagen und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (Simuliert bis 100 mg/l in Modde).....	79

Abbildung 5.6:	Schliffe der Legierung Al 99,5K: a.) Längsschliff Übersicht, b.) Längsschliff Randbereich, c.) Längsschliff Mittenbereich, d.) Querschliff Übersicht e.) Querschliff Randbereich f.) Querschliff Mittenbereich.....	80
Abbildung 5.7:	Abtragsrate von Al 99,5KN für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l.....	82
Abbildung 5.8:	Abtragsrate von Al 99,5KN für eine Versuchsdauer von 21 Tagen und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (Simuliert bis 100 mg/l in Modde)	83
Abbildung 5.9:	Schliffe der Legierung Al 99,5KN: a.) Längsschliff Übersicht, b.) Längsschliff Randbereich, c.) Längsschliff Mittenbereich, d.) Querschliff Übersicht e.) Querschliff Randbereich f.) Querschliff Mittenbereich.....	84
Abbildung 5.10:	Abtragsrate von AG1S für 3 – 21 Tage für Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l.....	86
Abbildung 5.11:	Abtragsrate von AG1S für eine Versuchsdauer von 21 Tagen und Fluor-Gehalte an 0, 20 und 60 mg/l (Simuliert bis 100 mg/l in Modde)	87
Abbildung 5.12:	System Al-Mg; Teilbereich Al-Al ₈ Mg ₅	88
Abbildung 5.13:	REM-Aufnahme der Legierung AG1S (Prüfbericht befindet sich im Anhang C).....	88
Abbildung 5.14:	Schliffe der Legierung AG1S: a.) Längsschliff Übersicht, b.) Längsschliff Randbereich, c.) Längsschliff Mittenbereich, d.) Querschliff Übersicht e.) Querschliff Randbereich f.) Querschliff Mittenbereich.....	90
Abbildung 5.15:	2 Dimensionale Darstellung bei variable H ₂ SO ₄ Konzentration für die Legierung Al 99,5K	91
Abbildung 5.16:	3-Dimensionale Darstellung bei variable H ₂ SO ₄ Konzentration für die Legierung Al 99,5K	92
Abbildung 5.17:	Berechnung der Steigung der Geraden für Al 99,5K	93
Abbildung 5.18:	Vergleich der Al-Werkstoffe hinsichtlich Abtragsrate	95
Abbildung 5.19:	Übersicht; Ablösen der PE-Disc nach 21 Tagen	98
Abbildung 5.20:	Ablösen der PE-Disc, Detailansicht	99
Abbildung 5.21:	Ablösen der PP-Disc, Detailansicht	99
Abbildung 5.22:	a.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); Versuchsstart, b.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); Versuchsstart, c.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); Versuchsstart,	

d.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 1 Woche,	
e.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 1 Woche,	
f.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 1 Wochen,	
g.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 2 Wochen,	
h.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 2 Wochen,	
i.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 2 Wochen,	
j.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (2·t); 3 Wochen,	
k.) GF-coPE-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 3 Wochen	
l.) PP-Einpressung bei konstanter Haltedauer (t); 3 Wochen.....	101

9 Anhang

Anhang A: Kundenspezifische Kathoden der AMAG

Anhang B: Daten und Auswertung der Versuchsergebnisse

Anhang C: REM-Analyse der Legierung AG1S

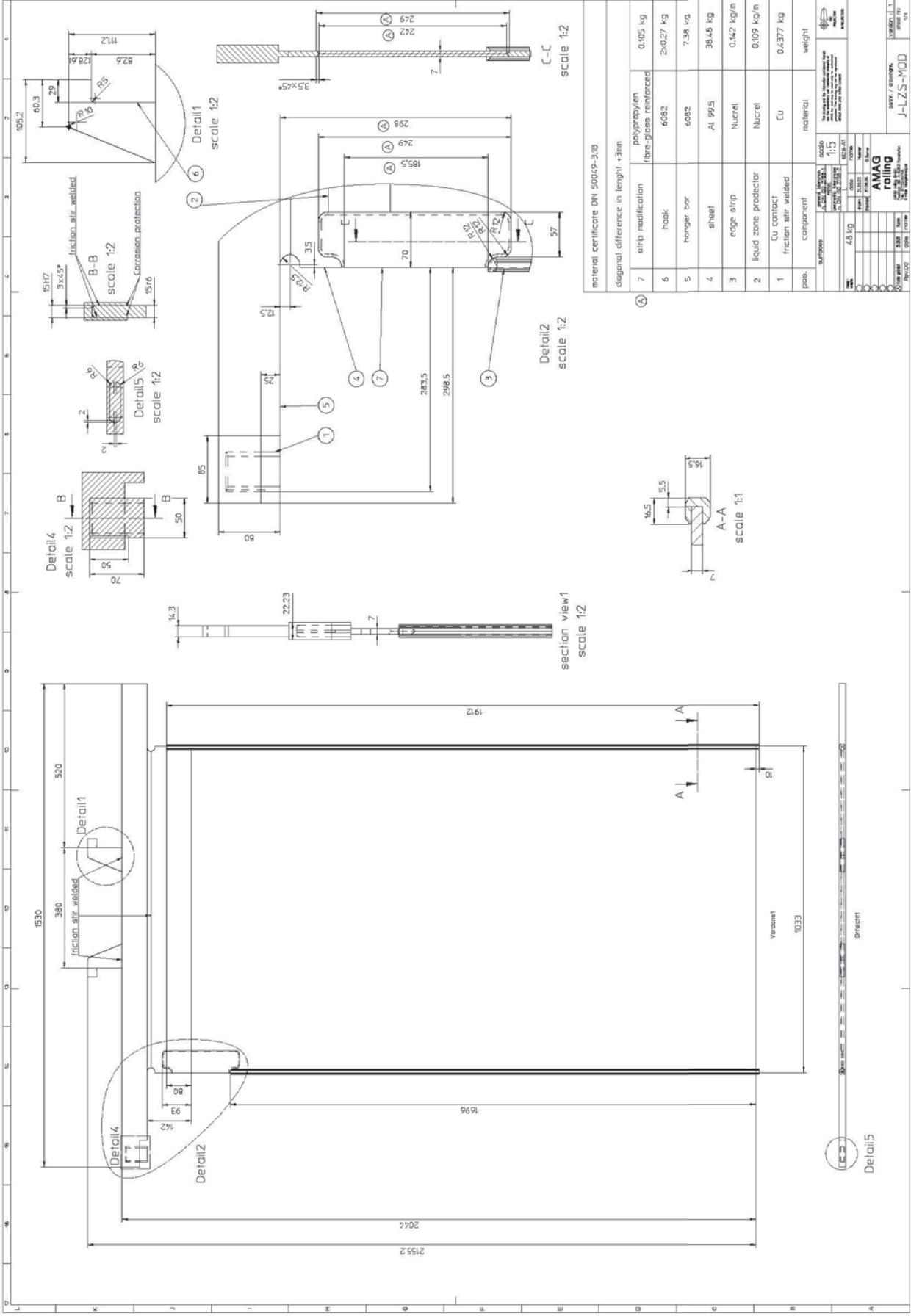
Anhang D: Vorschrift zum Titrieren von Al-haltigen Schwefelsäurelösungen

Anhang E: Prüfbefund AMAG: Alterungstests von Kathodenblechdeckeln

Anhang F: Abtragsversuch mit verschiedenen Al-Legierungen als Kathodenblech bei der elektrolytischen Zinkegewinnung

Anhang G: Berechnung der theoretischen Energieverbrauche in der Zinkelektrolyse

Anhang E: Prüfbefund AMAG: Chemische- und Mechanische-Kennwerte und Gefügeuntersuchung



material certificate DN 50049-3.18

diagonal difference in length $\pm 3\text{mm}$	polypropylen fibre-glass reinforced	0.105 kg
7	hook	2 \times 0.27 kg
6	hanger bar	7.36 kg
5	sheet	38.48 kg
4	edge strip	0.142 kg/m
3	liquid zone protector	Nucrel
2	Cu contact	Nucrel
1	friction stir welded	Cu
pos.	component	material

weight

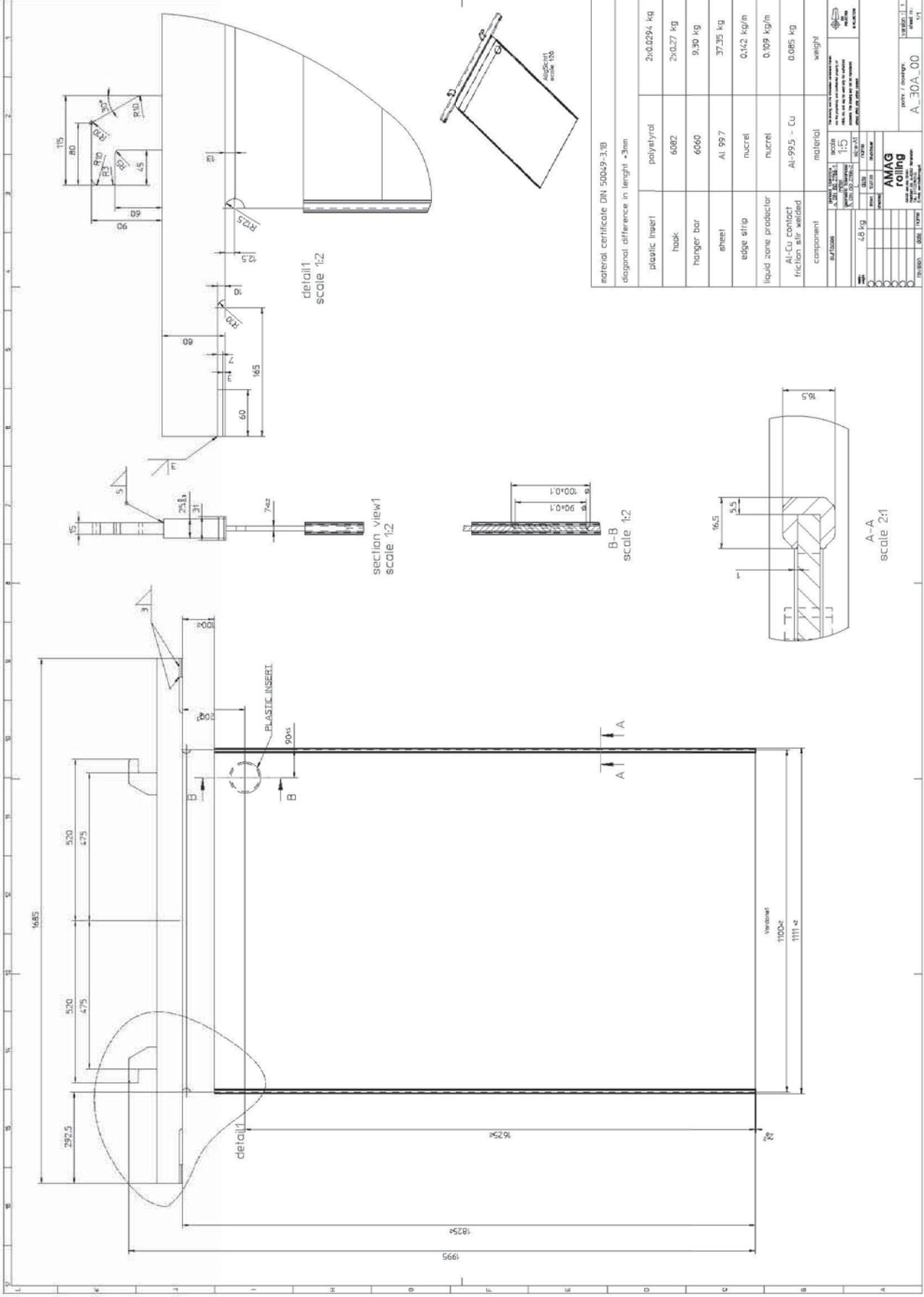


Tabelle 9.1: Al 1070.3 Messdaten Teil 1

Proben 1 – 3: 225 g H₂SO₄/l
Proben 4 – 6: 144 g H₂SO₄/l + 70 g/l Zn
Proben 7 – 9: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F
Proben 10 – 12: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F
Proben 4 – 6: 225 g H₂SO₄/l + 70 g/l Zn

Nr.:	Start des Versuchs				Fläche [cm ²]	Volumen [cm ³]	Säure [g/l]	3 Tage			
	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]				Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
1	92,60	99,96	49,09	7,00	119,01	34,35	225,40	90,08	99,75	48,98	6,88
2	94,64	100,07	50,31	7,01	121,77	35,29	225,40	92,09	99,88	50,20	6,88
3	92,60	99,81	49,56	7,00	119,84	34,63	225,40	90,07	99,60	49,44	6,86
4	93,75	99,97	49,97	7,01	120,93	35,02	144,16	92,32	99,80	49,87	6,83
5	94,68	100,02	50,40	7,01	121,91	35,34	144,16	93,21	99,85	50,29	6,83
6	94,20	100,02	49,89	7,02	120,85	35,03	144,16	92,76	99,86	49,79	6,95
7	93,15	99,28	49,96	7,00	120,09	34,72	225,40	90,54	99,04	49,79	6,87
8	93,32	99,08	49,95	7,00	119,85	34,64	225,40	90,70	98,83	49,80	6,87
9	94,61	100,15	50,40	7,00	122,03	35,33	225,40	91,95	99,90	50,24	6,86
10	93,65	100,08	50,01	7,01	121,14	35,09	225,40	90,74	99,85	49,86	6,83
11	94,29	100,37	50,19	7,03	121,92	35,41	225,40	91,29	100,11	50,02	6,83
12	94,70	100,50	50,00	7,04	121,69	35,38	225,40	91,75	100,26	49,82	6,86
13	93,83	99,33	50,10	7,00	120,45	34,84	225,40	91,89	99,16	50,00	6,90
14	92,28	100,02	49,14	7,00	119,18	34,40	225,40	90,41	99,85	49,05	6,90
15	95,10	99,94	50,38	7,00	121,74	35,24	225,40	93,14	99,75	50,27	6,91

Nr.:	Säure [g/l]	7 Tage			Säure [g/l]	10 Tage			Säure [g/l]	14 Tage					
		Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]		Dicke [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]		Breite [mm]	Dicke [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
1	225,40	86,45	99,38	48,60	6,66	225,40	83,71	98,97	48,19	6,52	225,40	79,83	98,40	47,80	6,30
2	225,40	88,37	99,46	49,80	6,66	225,40	85,58	99,07	49,41	6,52	225,40	81,60	98,54	48,93	6,30
3	225,40	86,42	99,15	48,97	6,66	225,40	83,69	98,70	48,68	6,52	225,40	79,78	98,29	48,26	6,28
4	144,16	90,03	99,70	49,73	6,79	144,16	88,58	99,36	49,57	6,72	144,16	85,96	99,08	49,37	6,57
5	144,16	90,93	99,76	50,17	6,78	144,16	89,35	99,41	49,97	6,70	144,16	86,82	99,23	49,77	6,57
6	144,16	90,42	99,75	49,67	6,79	144,16	88,82	99,40	49,44	6,72	144,16	86,27	99,51	49,33	6,58
7	225,40	86,76	98,68	49,39	6,65	225,40	83,93	98,36	49,08	6,52	225,40	79,90	98,09	48,66	6,30
8	225,40	86,85	98,54	49,40	6,67	225,40	84,08	98,15	49,01	6,52	225,40	80,15	98,02	48,67	6,31
9	225,40	88,15	99,49	49,85	6,65	225,40	85,40	99,13	49,50	6,53	225,40	81,00	98,61	49,04	6,31
10	225,40	87,08	99,47	49,38	6,60	225,40	84,14	99,09	49,04	6,44	225,40	80,11	98,53	48,54	6,25
11	225,40	87,40	99,72	49,48	6,60	225,40	84,34	99,52	49,21	6,44	225,40	80,60	99,03	48,65	6,26
12	225,40	87,95	99,82	49,35	6,63	225,40	85,01	99,56	49,05	6,47	225,40	80,69	99,00	48,53	6,27
13	225,40	88,19	98,87	49,65	6,71	225,40	85,64	98,77	49,29	6,56	225,40	82,17	98,44	48,92	6,39
14	225,40	86,97	99,58	48,74	6,71	225,40	84,59	99,15	48,35	6,56	225,40	81,40	98,70	48,06	6,39
15	225,40	89,40	99,53	49,95	6,71	225,40	86,81	99,35	49,59	6,58	225,40	83,29	99,04	49,30	6,40

Tabelle 9.2: Al 1070.3 Messdaten Teil 2

Nr.:	Säure [g/l]			17 Tage			Säure [g/l]	21 Tage		
	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]		Breite [mm]	Dicke [mm]	
1	225,40	98,05	47,35	6,11	72,77	97,32	46,49	5,88		
2	225,40	98,04	48,59	6,11	74,37	97,43	47,54	5,88		
3	225,40	97,79	47,83	6,09	72,66	97,24	46,81	5,87		
4	144,16	98,85	49,19	6,45	81,30	98,53	49,05	6,30		
5	144,16	98,96	49,59	6,45	82,12	98,56	49,39	6,30		
6	144,16	99,18	49,06	6,45	81,59	98,77	48,92	6,31		
7	225,40	97,72	48,08	6,10	73,03	97,29	47,04	5,92		
8	225,40	97,60	48,16	6,12	73,22	97,19	47,17	5,91		
9	225,40	98,54	48,55	6,12	74,37	98,14	47,60	5,92		
10	225,40	98,11	48,21	6,00	72,70	97,82	46,94	5,79		
11	225,40	98,59	48,30	6,00	72,76	98,16	47,00	5,77		
12	225,40	98,53	48,13	6,00	73,73	97,99	46,94	5,82		
13	225,40	98	48,46	6,26	76,14	97,63	48,13	6,06		
14	225,40	98,97	47,65	6,27	75,82	98,17	47,30	6,07		
15	225,40	98,58	48,81	6,25	77,14	98,21	48,47	6,06		

Tabelle 9.3: AI 1070.3 Abweichungen

Nr.:	Abweichung 16.03.2007						Abweichung 20.03.2007						Abweichung 23.03.2007					
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]		Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]		Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	
1	2,72	2,52	0,21	0,22	1,71		6,64	6,15	0,58	1,00	4,86		9,60	8,89	0,99	1,83	6,86	
2	2,69	2,55	0,19	0,22	1,85		6,63	6,27	0,61	1,01	4,99		9,57	9,06	1,00	1,79	6,99	
3	2,73	2,53	0,21	0,24	2,00		6,67	6,18	0,66	1,19	4,86		9,62	8,91	1,11	1,78	6,86	
4	1,53	1,43	0,17	0,20	1,14		3,97	3,72	0,27	0,48	3,14		5,51	5,17	0,61	0,80	4,14	
5	1,55	1,47	0,17	0,22	1,14		3,96	3,75	0,26	0,46	3,28		5,63	5,33	0,61	0,85	4,42	
6	1,53	1,44	0,16	0,20	1,00		4,01	3,78	0,27	0,44	3,28		5,71	5,38	0,62	0,90	4,27	
7	2,80	2,61	0,24	0,34	1,86		6,86	6,39	0,60	1,14	5,00		9,90	9,22	0,93	1,76	6,86	
8	2,81	2,62	0,25	0,30	1,86		6,93	6,47	0,55	1,10	4,71		9,90	9,24	0,94	1,88	6,86	
9	2,81	2,66	0,25	0,32	2,00		6,83	6,46	0,66	1,09	5,00		9,73	9,21	1,02	1,79	6,71	
10	3,11	2,91	0,23	0,30	2,57		7,02	6,57	0,61	1,26	5,85		10,15	9,51	0,99	1,94	8,13	
11	3,18	3,00	0,26	0,34	2,84		7,31	6,89	0,65	1,41	6,12		10,55	9,95	0,85	1,95	8,39	
12	3,12	2,95	0,24	0,36	2,56		7,13	6,75	0,68	1,30	5,82		10,23	9,69	0,94	1,90	8,10	
13	2,07	1,94	0,17	0,20	1,43		6,01	5,64	0,46	0,90	4,14		8,73	8,19	0,56	1,62	6,29	
14	2,03	1,87	0,17	0,18	1,43		5,75	5,31	0,44	0,81	4,14		8,33	7,69	0,87	1,61	6,29	
15	2,06	1,96	0,19	0,22	1,29		5,99	5,70	0,41	0,85	4,14		8,72	8,29	0,59	1,57	6,00	

Nr.:	Abweichung 27.03.2007						Abweichung 30.03.2007						Abweichung 03.04.2007					
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]		Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]		Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	
1	13,79	12,77	1,56	2,63	10,00		17,48	16,19	1,91	3,54	12,71		21,41	19,83	2,64	5,30	16,00	
2	13,78	13,04	1,53	2,74	10,13		17,49	16,55	2,03	3,42	12,84		21,42	20,27	2,64	5,51	16,12	
3	13,84	12,82	1,52	2,62	10,29		17,57	16,27	2,02	3,49	13,00		21,53	19,94	2,57	5,55	16,14	
4	8,31	7,79	0,89	1,20	6,28		10,61	9,95	1,12	1,56	7,99		13,28	12,45	1,44	1,84	10,13	
5	8,30	7,86	0,79	1,25	6,28		10,58	10,02	1,06	1,61	7,99		13,27	12,56	1,46	2,00	10,13	
6	8,42	7,93	0,51	1,12	6,27		10,71	10,09	0,84	1,66	8,12		13,39	12,61	1,25	1,94	10,11	
7	14,22	13,25	1,20	2,60	10,00		17,71	16,50	1,57	3,76	12,86		21,60	20,12	2,00	5,84	15,43	
8	14,11	13,17	1,07	2,56	9,86		17,60	16,42	1,49	3,58	12,57		21,54	20,10	1,91	5,57	15,57	
9	14,23	13,46	1,54	2,70	9,86		17,98	17,01	1,61	3,67	12,57		21,39	19,61	2,01	5,56	15,43	
10	14,46	13,54	1,55	2,94	10,84		18,17	17,02	1,97	3,60	14,41		22,37	20,95	2,26	6,14	17,40	
11	14,52	13,69	1,34	3,07	10,95		18,78	17,71	1,77	3,77	14,65		22,83	21,53	2,20	6,36	17,92	
12	14,47	13,70	1,49	2,94	10,94		18,22	17,25	1,96	3,74	14,77		22,14	20,97	2,50	6,12	17,33	
13	12,43	11,66	0,90	2,36	8,71		15,22	14,28	1,34	3,27	10,57		18,85	17,69	1,71	3,93	13,43	
14	11,79	10,88	1,32	2,20	8,71		14,42	13,31	1,43	3,03	10,43		17,84	16,46	1,85	3,74	13,29	
15	12,42	11,81	0,90	2,14	8,57		15,23	14,48	1,36	3,12	10,71		18,89	17,96	1,73	3,79	13,43	

Tabelle 9.4: Al 99,5k Messdaten Teil 1

Nr.:	Start des Versuchs				Volumen [cm ³]	Säure [g/l]	3 Tage			
	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]			Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
1	94,15	99,27	49,87	7,14	35,35	225,40	92,19	99,08	49,78	7,07
2	97,06	99,75	50,82	7,14	36,19	225,40	95,05	99,54	50,70	7,07
3	96,07	99,40	50,46	7,14	35,81	225,40	94,06	99,19	50,35	7,06
4	95,40	99,55	50,14	7,15	35,69	144,16	94,30	99,36	50,02	7,10
5	94,40	99,60	49,61	7,15	35,33	144,16	93,30	99,37	49,51	7,10
6	98,07	99,78	51,73	7,13	36,80	144,16	96,86	99,56	51,63	7,09
7	93,73	98,94	49,51	7,14	34,98	225,40	91,82	98,71	49,40	7,04
8	95,73	99,69	50,45	7,13	35,86	225,40	93,72	99,52	50,35	7,03
9	96,03	99,51	50,33	7,15	35,81	225,40	93,99	99,28	50,20	7,05
10	95,16	99,43	50,19	7,14	35,63	225,40	92,74	99,18	50,08	7,00
11	96,76	99,74	50,65	7,14	36,07	225,40	94,27	99,50	50,54	7,02
12	98,12	98,98	51,60	7,14	36,47	225,40	95,64	98,70	51,46	7,02
13	97,34	99,99	51,22	7,14	36,57	225,40	95,81	99,90	51,09	7,04
14	98,30	99,24	51,68	7,14	36,62	225,40	96,80	99,13	51,55	7,04
15	94,41	98,93	49,76	7,14	35,15	225,40	92,90	98,85	49,65	7,04

Proben 1 – 3: 225 g H₂SO₄/l
Proben 4 – 6: 144 g H₂SO₄/l + 70 g/l Zn
Proben 7 – 9: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F
Proben 10 – 12: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F
Proben 4 – 6: 225 g H₂SO₄/l + 70 g/l Zn

Nr.:	7 Tage			10 Tage			14 Tage			
	Säure [g/l]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]	Säure [g/l]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
1	225,40	89,17	98,82	49,32	6,89	225,40	86,87	98,62	48,99	6,75
2	225,40	92,00	99,31	50,30	6,87	225,40	89,62	99,14	50,05	6,75
3	225,40	91,04	99,00	49,87	6,87	225,40	88,70	98,71	49,58	6,74
4	144,16	92,55	99,30	50,00	6,99	144,16	91,33	98,95	49,85	6,91
5	144,16	91,58	99,34	49,50	6,99	144,16	90,37	98,94	49,30	6,92
6	144,16	95,10	99,52	51,59	6,98	144,16	93,84	99,17	51,43	6,92
7	225,40	88,75	98,47	49,03	6,85	225,40	86,52	98,29	48,73	6,73
8	225,40	90,63	99,20	49,91	6,83	225,40	88,37	99,06	49,58	6,72
9	225,40	90,87	99,04	49,92	6,86	225,40	88,58	98,79	49,56	6,74
10	225,40	89,60	98,93	49,62	6,80	225,40	87,15	98,73	49,35	6,67
11	225,40	91,08	99,26	50,10	6,80	225,40	88,55	99,09	49,83	6,68
12	225,40	92,49	98,45	51,05	6,82	225,40	90,03	98,29	50,79	6,69
13	225,40	92,76	99,59	50,81	6,87	225,40	90,74	99,41	50,60	6,75
14	225,40	93,83	98,88	51,34	6,88	225,40	91,85	98,66	51,15	6,78
15	225,40	89,93	98,54	49,50	6,88	225,40	87,92	98,32	49,12	6,78

Tabelle 9.5: Al 99,5k Messdaten Teil 2

Nr.:	Säure [g/l]			17 Tage				21 Tage			
	Säure [g/l]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]	Säure [g/l]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]	
1	225,40	80,39	97,84	48,20	6,42	225,40	77,19	97,38	47,38	6,22	
2	225,40	83,05	98,29	49,15	6,41	225,40	79,81	97,84	48,35	6,22	
3	225,40	82,20	98,06	48,75	6,40	225,40	78,96	97,54	48,00	6,22	
4	144,16	87,66	98,50	49,39	6,70	144,16	85,64	98,27	49,29	6,59	
5	144,16	86,74	98,46	48,91	6,69	144,16	84,75	98,26	48,76	6,59	
6	144,16	90,21	98,60	51,00	6,70	144,16	88,26	98,46	50,86	6,55	
7	225,40	80,05	97,59	47,79	6,40	225,40	76,70	97,11	47,05	6,22	
8	225,40	81,89	98,26	48,76	6,40	225,40	78,59	97,80	47,98	6,23	
9	225,40	81,95	98,15	48,61	6,37	225,40	78,70	97,65	47,87	6,20	
10	225,40	80,62	97,95	48,36	6,31	225,40	77,24	97,31	47,20	6,11	
11	225,40	81,85	98,21	48,90	6,31	225,40	78,44	97,75	47,66	6,13	
12	225,40	83,35	97,43	48,80	6,31	225,40	80,10	97,00	48,48	6,14	
13	225,40	85,87	98,78	49,80	6,48	225,40	83,12	98,31	49,62	6,37	
14	225,40	87,11	97,97	50,42	6,50	225,40	84,40	97,61	50,13	6,37	
15	225,40	83,17	97,74	48,51	6,50	225,40	80,46	97,31	48,25	6,37	

Tabelle 9.6: AI 99,5k Abweichungen

Nr.:	Abweichung nach 3 Tagen					Abweichung nach 7 Tagen					Abweichung nach 10 Tagen				
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]
1	2,08	1,96	0,19	0,18	0,98	5,29	4,98	0,45	1,10	3,50	7,73	7,28	0,65	1,76	5,46
2	2,07	2,01	0,21	0,24	0,98	5,21	5,06	0,44	1,02	3,78	7,67	7,44	0,61	1,52	5,46
3	2,09	2,01	0,21	0,22	1,12	5,24	5,03	0,40	1,17	3,78	7,67	7,37	0,69	1,74	5,60
4	1,15	1,10	0,19	0,24	0,70	2,99	2,85	0,25	0,28	2,24	4,27	4,07	0,60	0,58	3,36
5	1,17	1,10	0,23	0,20	0,70	2,99	2,82	0,26	0,22	2,24	4,27	4,03	0,66	0,62	3,22
6	1,23	1,21	0,22	0,19	0,56	3,03	2,97	0,26	0,27	2,10	4,31	4,23	0,61	0,58	2,95
7	2,04	1,91	0,23	0,22	1,40	5,31	4,98	0,48	0,97	4,06	7,73	7,21	0,66	1,58	5,74
8	2,10	2,01	0,17	0,20	1,40	5,33	5,10	0,49	1,07	4,21	7,69	7,36	0,63	1,72	5,75
9	2,12	2,04	0,23	0,26	1,40	5,37	5,16	0,47	0,81	4,06	7,76	7,45	0,72	1,53	5,73
10	2,54	2,42	0,25	0,22	1,96	5,84	5,56	0,50	1,14	4,76	8,42	8,01	0,70	1,67	6,58
11	2,57	2,49	0,24	0,22	1,68	5,87	5,68	0,48	1,09	4,76	8,48	8,21	0,65	1,62	6,44
12	2,53	2,48	0,28	0,27	1,68	5,74	5,63	0,54	1,07	4,48	8,25	8,09	0,70	1,57	6,30
13	1,57	1,53	0,09	0,25	1,40	4,71	4,58	0,40	0,80	3,78	6,78	6,60	0,58	1,21	5,46
14	1,53	1,50	0,11	0,25	1,40	4,55	4,47	0,36	0,66	3,64	6,56	6,45	0,58	1,03	5,04
15	1,60	1,51	0,08	0,22	1,40	4,75	4,48	0,39	0,52	3,64	6,87	6,49	0,62	1,29	5,04

Nr.:	Abweichung nach 14 Tagen					Abweichung nach 17 Tagen					Abweichung nach 21 Tagen				
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]
1	11,44	10,77	1,12	2,61	7,98	14,61	13,76	1,44	3,35	10,08	18,01	16,96	1,90	4,99	12,89
2	11,32	10,99	0,95	2,48	7,98	14,43	14,01	1,46	3,29	10,22	17,77	17,25	1,91	4,86	12,89
3	11,36	10,91	0,97	2,56	7,98	14,44	13,87	1,35	3,39	10,36	17,81	17,11	1,87	4,88	12,89
4	6,30	6,01	0,84	0,92	4,90	8,11	7,74	1,05	1,50	6,29	10,23	9,76	1,29	1,70	7,83
5	6,30	5,95	0,96	0,83	4,90	8,11	7,66	1,14	1,41	6,43	10,22	9,65	1,35	1,71	7,83
6	6,29	6,17	0,96	0,89	4,63	8,01	7,86	1,18	1,41	6,03	10,00	9,81	1,32	1,68	8,13
7	11,38	10,63	0,95	2,44	8,40	14,60	13,68	1,36	3,47	10,36	18,20	16,14	1,85	4,97	12,89
8	11,56	11,22	0,97	2,56	8,13	14,46	13,84	1,43	3,35	10,24	17,90	16,41	1,90	4,90	12,62
9	11,49	10,92	1,00	2,52	8,25	14,66	14,08	1,37	3,42	10,91	18,05	16,68	1,87	4,89	13,29
10	12,46	11,76	1,07	2,67	9,52	15,28	14,54	1,49	3,65	11,62	18,83	17,92	2,13	5,96	14,43
11	12,17	11,88	1,06	2,57	9,24	15,41	14,81	1,53	3,46	11,62	18,93	18,32	2,00	5,90	14,15
12	12,35	12,02	1,14	2,71	9,24	15,05	14,87	1,57	3,49	11,62	18,37	18,02	2,00	6,05	14,01
13	9,67	9,41	0,89	1,74	7,56	11,78	11,47	1,21	2,77	9,24	14,61	14,22	1,68	3,12	10,78
14	9,33	9,17	1,05	1,59	7,28	11,38	11,19	1,28	2,44	8,96	14,14	13,90	1,64	3,00	10,78
15	9,76	9,21	0,94	1,85	7,42	11,91	11,24	1,20	2,51	8,96	14,78	13,95	1,64	3,03	10,78

Tabelle 9.7: AI 99,5kN Messdaten Teil 1

Nr.:	Start des Versuchs				Fläche [cm ²]	Volumen [cm ³]	Säure [g/l]	3 Tage		
	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]				Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]
1	96,35	101,07	50,37	7,04	123,14	35,84	225,40	100,85	50,20	6,90
2	96,50	100,61	50,82	7,04	123,58	36,00	225,40	100,39	50,66	6,90
3	95,23	100,75	49,95	7,04	121,87	35,43	225,40	100,52	49,80	6,90
4	95,98	101,24	50,50	7,04	123,62	35,99	144,16	101,02	50,35	6,90
5	95,54	100,51	50,26	7,04	122,26	35,56	144,16	100,30	50,11	6,90
6	95,25	100,63	50,31	7,04	122,51	35,64	144,16	100,45	50,12	6,90
7	94,91	100,54	50,00	7,04	121,74	35,39	225,40	100,32	49,84	6,90
8	96,15	100,63	50,65	7,04	123,24	35,88	225,40	100,41	50,47	6,90
9	95,67	100,30	50,55	7,04	122,64	35,69	225,40	100,11	50,41	6,90

Proben 1 – 3: 225 g H₂SO₄/l
 Proben 4 – 6: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F
 Proben 7 – 9: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F

Nr.:	Säure [g/l]	7 Tage			Säure [g/l]	10 Tage			Säure [g/l]	14 Tage					
		Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]		Dicke [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]		Breite [mm]	Dicke [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
1	225,40	90,70	100,64	49,88	6,73	225,40	88,02	100,48	49,55	6,58	225,40	84,83	100,22	49,38	6,40
2	225,40	90,80	100,20	50,25	6,73	225,40	88,17	99,94	49,88	6,58	225,40	84,96	99,74	49,79	6,40
3	225,40	89,60	100,29	49,49	6,73	225,40	87,00	100,06	49,12	6,58	225,40	83,76	99,83	48,95	6,40
4	144,16	90,33	100,81	49,97	6,73	144,16	87,65	100,57	49,55	6,58	144,16	84,35	100,30	49,30	6,40
5	144,16	89,92	100,15	49,69	6,73	144,16	87,30	99,89	49,42	6,58	144,16	83,90	99,60	49,10	6,40
6	144,16	89,68	100,19	49,84	6,70	144,16	86,93	100,07	49,40	6,58	144,16	83,70	99,81	49,10	6,40
7	225,40	89,02	100,04	49,48	6,69	225,40	86,41	99,76	49,14	6,55	225,40	82,95	99,51	48,70	6,34
8	225,40	90,17	100,12	50,14	6,69	225,40	87,45	99,90	49,80	6,55	225,40	83,97	99,60	49,29	6,34
9	225,40	89,79	99,68	49,97	6,71	225,40	87,14	99,56	49,65	6,55	225,40	83,69	99,42	49,20	6,34

Tabelle 9.8: AI 99,5kN Messdaten Teil 2

Nr.:	Säure [g/l]			17 Tage				21 Tage			
	Säure [g/l]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]	Säure [g/l]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]	
1	225,40	82,25	99,77	48,65	6,24	225,40	78,95	99,15	48,00	6,03	
2	225,40	82,36	99,34	49,10	6,24	225,40	79,02	98,65	48,28	6,03	
3	225,40	81,18	99,44	48,30	6,24	225,40	77,89	98,75	47,47	6,03	
4	144,16	81,70	99,84	48,62	6,23	144,16	78,20	99,28	47,92	6,03	
5	144,16	81,61	99,13	48,43	6,23	144,16	78,00	98,63	47,78	6,03	
6	144,16	81,10	99,23	48,45	6,24	144,16	77,85	98,82	47,84	6,03	
7	225,40	80,31	99,02	48,22	6,19	225,40	76,7	98,53	47,11	5,98	
8	225,40	81,15	99,15	48,80	6,19	225,40	77,70	98,60	47,73	5,98	
9	225,40	80,90	98,75	48,75	6,18	225,40	77,56	98,22	47,57	5,98	

Tabelle 9.9: AI 99,5kN Abweichungen

Nr.:	Abweichung nach 3 Tage					Abweichung nach 7 Tagen					Abweichung nach 10 Tagen				
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]
1	2,31	2,23	0,22	0,34	1,99	5,91	5,69	0,43	0,97	4,40	8,58	8,27	0,58	1,63	6,53
2	2,30	2,22	0,22	0,31	1,99	5,85	5,65	0,41	1,12	4,40	8,59	8,29	0,67	1,85	6,53
3	2,33	2,22	0,23	0,30	1,99	5,91	5,63	0,46	0,92	4,40	8,64	8,23	0,68	1,66	6,53
4	2,28	2,19	0,22	0,30	1,99	5,89	5,65	0,42	1,05	4,40	8,68	8,33	0,66	1,88	6,53
5	2,28	2,18	0,21	0,30	1,99	5,88	5,62	0,36	1,13	4,40	8,62	8,24	0,62	1,67	6,53
6	2,27	2,16	0,18	0,38	1,99	5,85	5,57	0,44	0,93	4,40	8,73	8,32	0,56	1,81	6,53
7	2,63	2,50	0,22	0,32	1,99	6,21	5,89	0,50	1,04	4,83	8,96	8,50	0,78	1,72	6,96
8	2,64	2,54	0,22	0,36	1,99	6,22	5,98	0,51	1,01	4,97	9,05	8,70	0,73	1,68	6,96
9	2,60	2,49	0,19	0,28	1,99	6,15	5,88	0,62	1,15	4,69	8,92	8,53	0,74	1,78	6,96

Nr.:	Abweichung nach 14 Tage					Abweichung nach 17 Tagen					Abweichung nach 21 Tage				
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]
1	11,96	11,52	0,84	1,97	9,09	14,63	14,10	1,29	3,41	11,36	18,06	17,40	1,90	4,71	14,35
2	11,96	11,54	0,86	2,03	9,09	14,65	14,14	1,26	3,38	11,36	18,11	17,48	1,95	5,00	14,35
3	12,04	11,47	0,91	2,00	9,09	14,75	14,05	1,30	3,30	11,36	18,21	17,34	1,99	4,96	14,35
4	12,12	11,63	0,93	2,38	9,09	14,88	14,28	1,38	3,72	11,51	18,52	17,78	1,94	5,11	14,35
5	12,18	11,64	0,91	2,31	9,09	14,58	13,93	1,37	3,64	11,51	18,36	17,54	1,87	4,93	14,35
6	12,13	11,55	0,81	2,41	9,09	14,86	14,15	1,39	3,70	11,36	18,27	17,40	1,80	4,91	14,35
7	12,60	11,96	1,02	2,60	9,94	15,38	14,60	1,51	3,56	12,07	19,19	18,21	2,00	5,78	15,06
8	12,67	12,18	1,02	2,69	9,94	15,60	15,00	1,47	3,65	12,07	19,19	18,45	2,02	5,77	15,06
9	12,52	11,98	0,88	2,67	9,94	15,44	14,77	1,55	3,56	12,22	18,83	18,11	2,07	5,90	15,06

Tabelle 9.10: AG1S Messdaten Teil 1

Nr.:	Sart des Versuchs				Fläche [cm²]	Volumen [cm³]	Säure [g/l]	3 Tage			
	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]				Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
1	68,45	100,25	50,60	5,05	116,69	25,62	225,40	64,74	100,00	50,23	4,80
2	68,55	100,81	50,53	5,05	117,16	25,72	225,40	64,82	100,49	50,15	4,80
3	66,98	100,25	49,64	5,05	114,67	25,13	225,40	63,33	99,92	49,30	4,80
4	66,26	100,22	50,57	5,05	116,59	25,59	144,16	64,55	99,91	50,15	4,80
5	67,97	99,40	50,87	5,05	116,31	25,54	144,16	64,30	99,10	50,45	4,80
6	67,53	100,19	50,08	5,05	115,53	25,34	144,16	63,84	99,90	49,66	4,80
7	67,99	99,80	50,56	5,05	116,10	25,48	225,40	64,22	99,51	50,12	4,80
8	68,51	100,21	50,76	5,05	116,98	25,69	225,40	64,75	99,90	50,31	4,80
9	67,84	99,72	50,56	5,05	116,02	25,46	225,40	64,13	99,42	50,15	4,80

Proben 1 – 3: 225 g H₂SO₄/l
 Proben 4 – 6: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F
 Proben 7 – 9: 225 g H₂SO₄/l + 20 mg/l F

Nr.:	Säure [g/l]	7 Tage			Säure [g/l]	10 Tage			Säure [g/l]	14 Tage					
		Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]		Dicke [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]		Breite [mm]	Dicke [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
1	225,40	60,05	99,54	49,81	4,54	225,40	56,59	99,23	49,43	4,32	225,40	52,01	98,82	48,91	4,03
2	225,40	60,15	100,11	49,78	4,54	225,40	56,68	99,82	49,36	4,32	225,40	52,10	99,39	48,73	4,03
3	225,40	58,73	99,55	48,85	4,54	225,40	55,36	99,26	48,50	4,32	225,40	50,82	98,62	47,90	4,03
4	144,16	59,86	99,46	49,77	4,54	144,16	56,40	99,19	49,40	4,32	144,16	51,80	98,86	48,70	4,03
5	144,16	59,65	98,64	50,11	4,54	144,16	56,17	98,45	49,68	4,32	144,16	51,48	98,05	49,00	4,03
6	144,16	59,20	99,47	49,30	4,54	144,16	55,74	99,24	48,92	4,32	144,16	51,22	98,77	48,28	4,03
7	225,40	59,50	99,01	49,71	4,53	225,40	56,06	98,64	49,30	4,31	225,40	51,10	98,24	48,68	4,00
8	225,40	60,05	99,40	49,89	4,53	225,40	56,48	99,11	49,50	4,31	225,40	51,50	98,93	48,88	4,00
9	225,40	59,39	98,90	49,70	4,53	225,40	55,80	98,60	49,27	4,31	225,40	51,15	98,33	48,70	4,00

Tabelle 9.11: AG1S Messdaten Teil 2

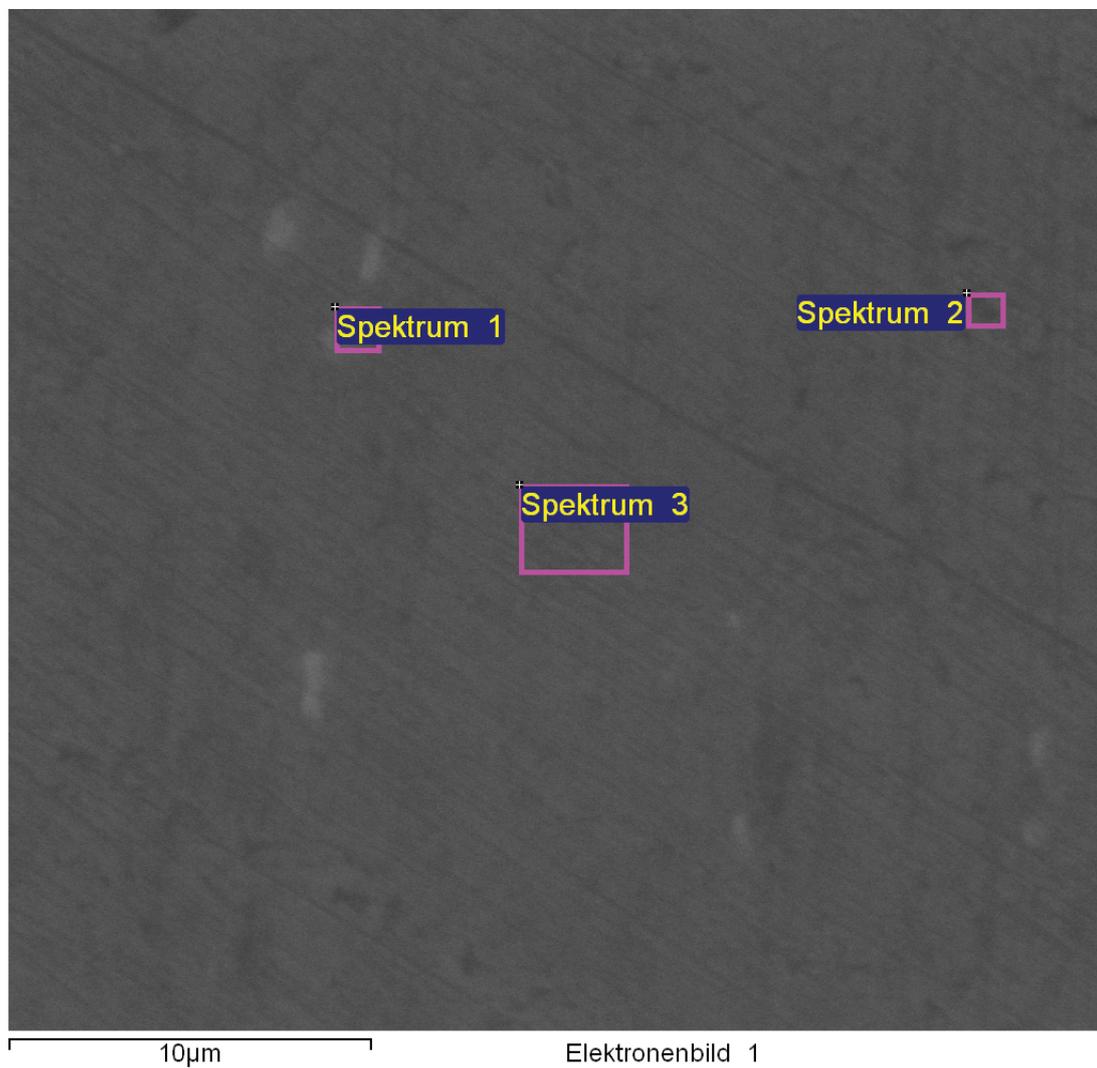
Nr.:	17 Tage			Säure [g/l]	21 Tage			Nr.:	
	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]		Gewicht [g]	Höhe [mm]	Breite [mm]		
1	225,40	48,49	98,50	48,41	225,40	43,89	98,08	47,95	3,51
2	225,40	48,59	99,00	48,31	225,40	44,00	98,58	47,79	3,51
3	225,40	47,35	98,29	47,46	225,40	42,83	98,03	46,96	3,51
4	144,16	48,23	98,50	48,41	144,16	43,80	98,14	47,88	3,51
5	144,16	47,88	97,80	48,66	144,16	43,60	97,40	48,11	3,51
6	144,16	47,58	98,44	47,90	144,16	43,20	98,20	47,33	3,51
7	225,40	47,79	98,25	48,30	225,40	43,33	97,62	47,79	3,48
8	225,40	48,03	98,65	48,48	225,40	43,66	98,14	48,00	3,48
9	225,40	47,70	98,25	48,31	225,40	43,00	97,62	47,80	3,48

Tabelle 9.12: AG1S Abweichungen

Nr.:	Abweichung nach 3 Tage					Abweichung nach 7 Tage					Abweichung 10 Tage				
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]
1	5,42	3,71	0,25	0,73	4,95	12,27	8,40	0,71	1,56	10,10	17,33	11,86	1,02	2,31	14,46
2	5,44	3,73	0,32	0,75	4,95	12,25	8,40	0,69	1,48	10,10	17,32	11,87	0,98	2,32	14,46
3	5,45	3,65	0,33	0,68	4,95	12,32	8,25	0,70	1,59	10,10	17,32	11,60	0,99	2,30	14,46
4	5,44	3,71	0,31	0,83	4,95	12,31	8,40	0,76	1,58	10,10	17,37	11,86	1,03	2,31	14,46
5	5,40	3,67	0,30	0,83	4,95	12,24	8,32	0,76	1,49	10,10	17,36	11,80	0,96	2,34	14,46
6	5,48	3,70	0,29	0,84	4,95	12,34	8,33	0,72	1,56	10,10	17,37	11,73	0,95	2,32	14,46
7	5,46	3,71	0,29	0,87	4,95	12,44	8,46	0,79	1,68	10,30	17,55	11,93	1,16	2,49	14,65
8	5,49	3,76	0,31	0,89	4,95	12,42	8,51	0,81	1,71	10,30	17,56	12,03	1,10	2,48	14,65
9	5,47	3,71	0,30	0,81	4,95	12,46	8,45	0,82	1,70	10,30	17,60	11,94	1,12	2,55	14,65

Nr.:	Abweichung nach 14 Tage					Abweichung nach 17 Tage					Abweichung 21 Tage				
	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]	Gewicht [%]	ΔGewicht [g]	Höhe [%]	Breite [%]	Dicke [%]
1	24,02	16,44	1,43	3,34	20,20	29,16	19,96	1,75	4,33	24,36	35,88	24,56	2,16	5,24	30,50
2	24,00	16,45	1,41	3,56	20,20	29,12	19,96	1,80	4,39	24,36	35,81	24,55	2,21	5,42	30,50
3	24,13	16,16	1,63	3,51	20,20	29,31	19,63	1,96	4,39	24,55	36,06	24,15	2,21	5,40	30,50
4	24,11	16,46	1,36	3,70	20,20	29,34	20,03	1,72	4,27	24,55	35,83	24,46	2,08	5,32	30,50
5	24,26	16,49	1,36	3,68	20,20	29,56	20,09	1,61	4,34	24,55	35,85	24,37	2,01	5,43	30,50
6	24,15	16,31	1,42	3,59	20,20	29,54	19,95	1,75	4,35	24,55	36,03	24,33	1,99	5,49	30,50
7	24,84	16,89	1,56	3,72	20,79	29,71	20,20	1,55	4,47	25,15	36,27	24,66	2,18	5,48	31,09
8	24,83	17,01	1,28	3,70	20,79	29,89	20,48	1,56	4,49	25,15	36,27	24,85	2,07	5,44	31,09
9	24,60	16,69	1,39	3,68	20,79	29,69	20,14	1,47	4,45	25,15	36,62	24,84	2,11	5,46	31,09

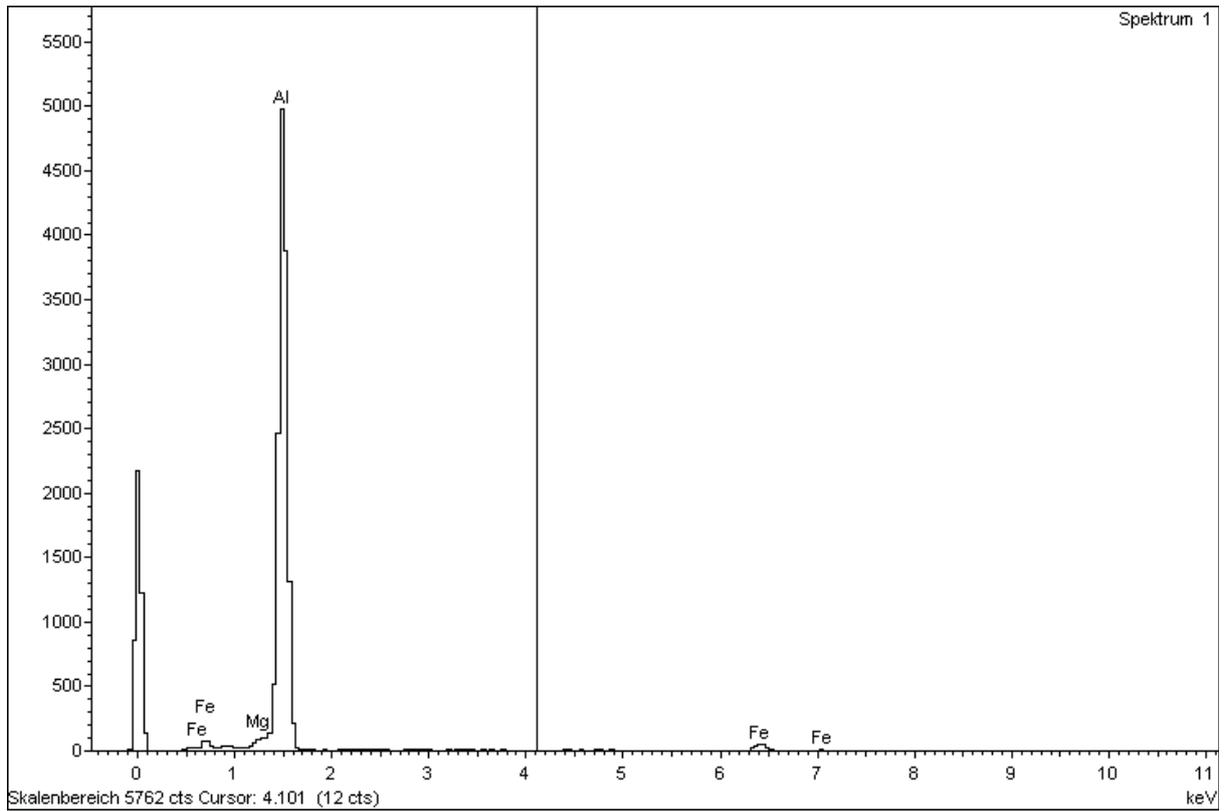
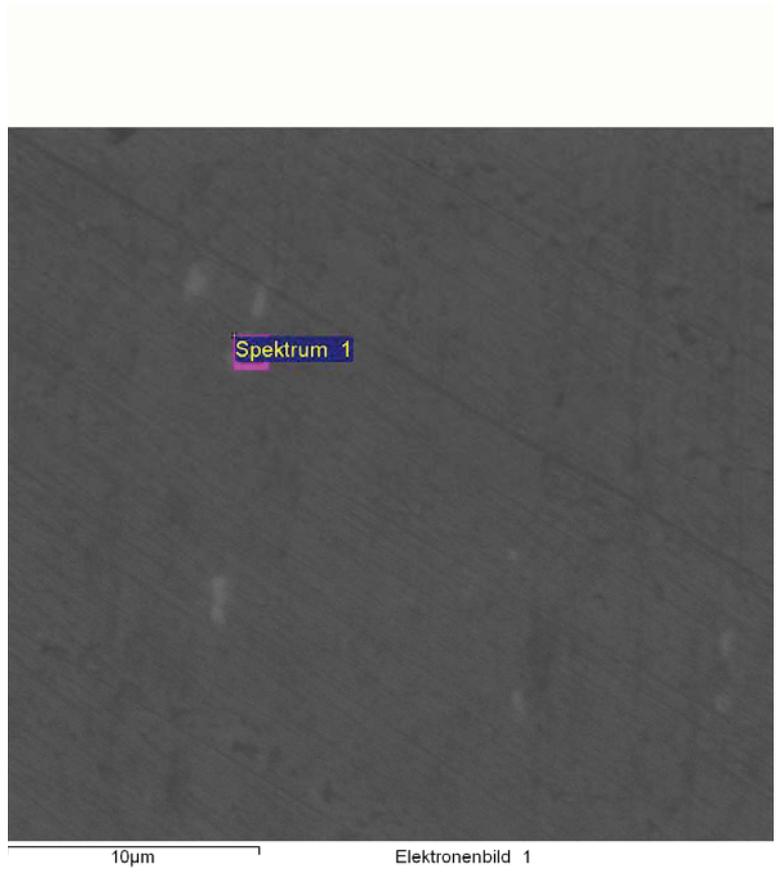
Projekt: AMAG
 Probe: Probe AG1S QS
 Seite 1



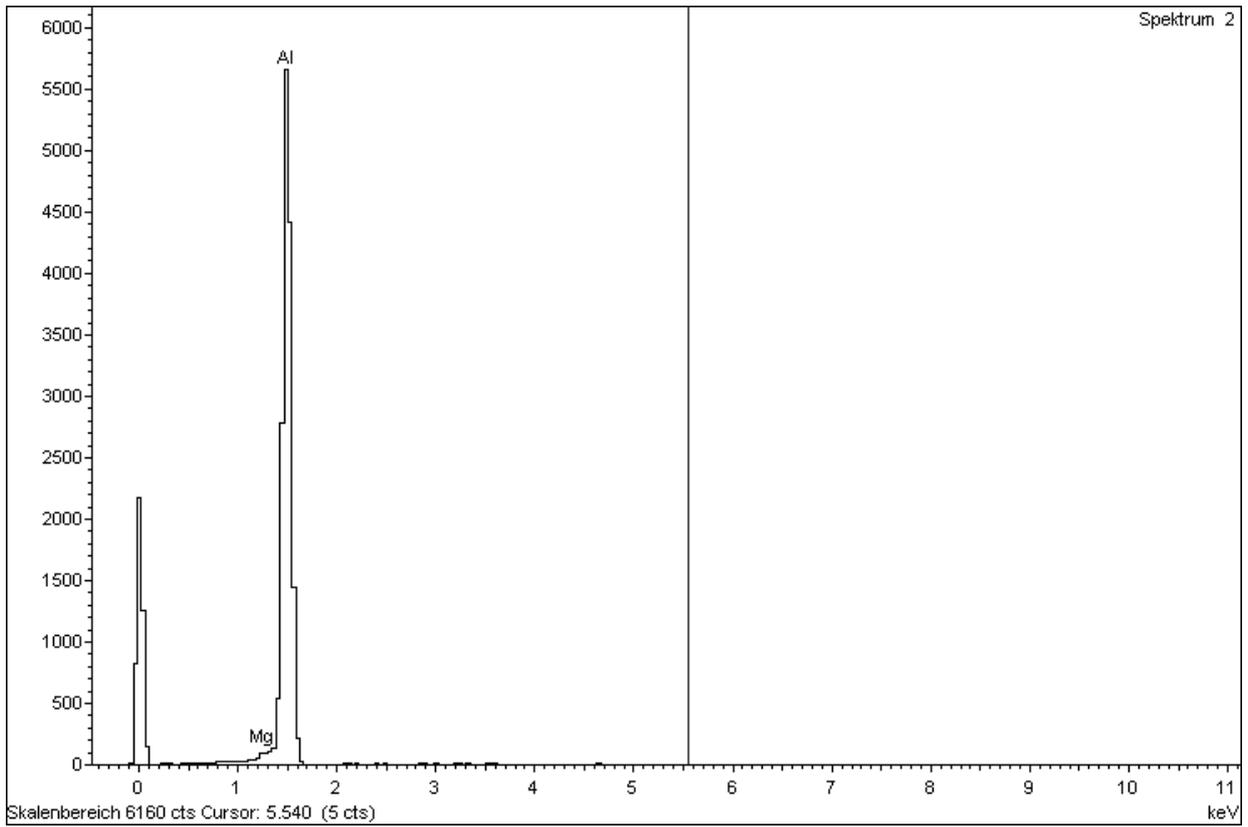
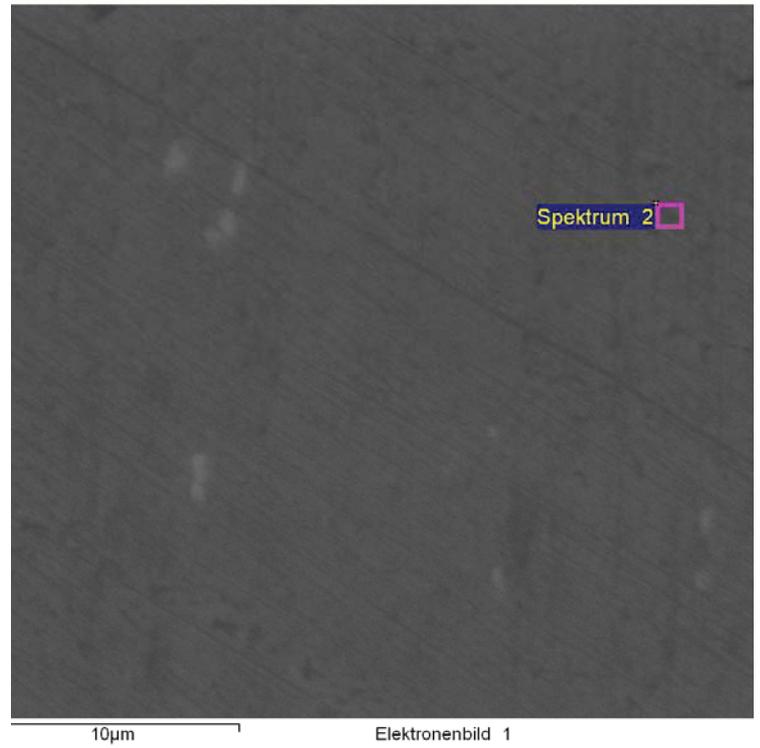
Spektrum	In Statistik	Mg	Al	Fe	Summe
Spektrum 1	Ja	0,87	92,28	6,85	100,00
Spektrum 2	Ja	0,65	99,35		100,00
Spektrum 3	Ja	0,73	99,27		100,00
Max.		0,87	99,35	6,85	
Min.		0,65	92,28	6,85	

Alle Resultate in Massen%

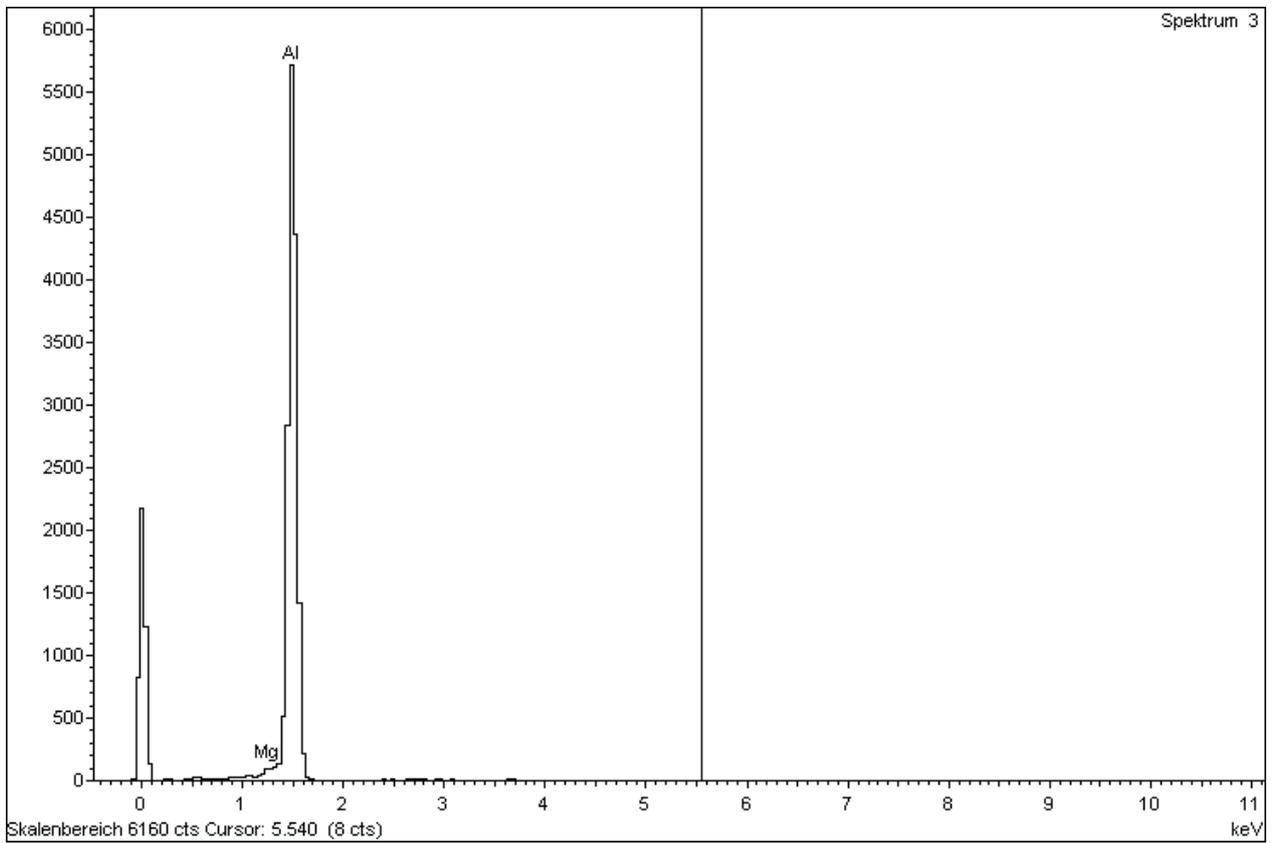
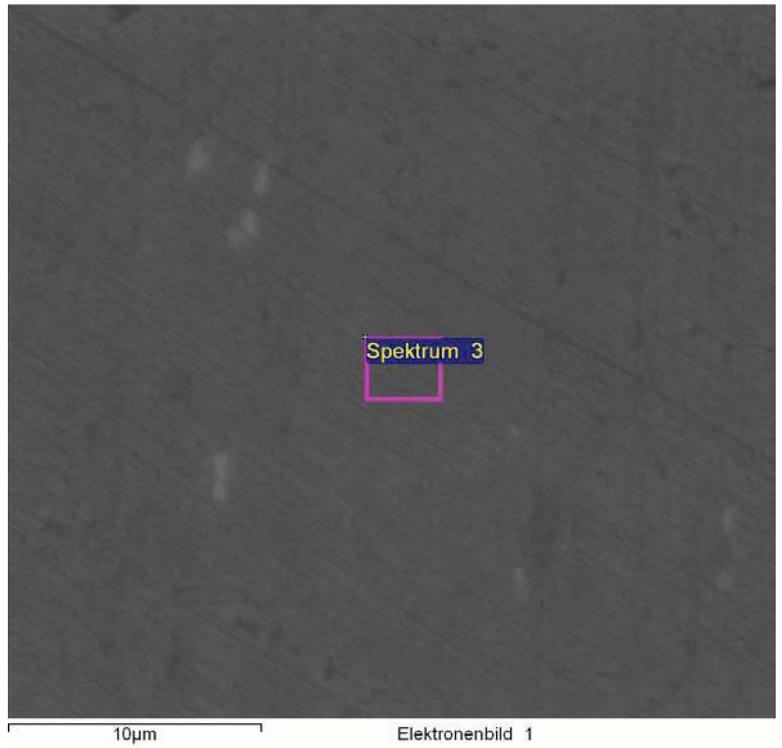
Projekt: AMAG
Probe: Probe AG1S QS
Seite 2



Projekt: AMAG
Probe: Probe AG1S QS
Seite 3



Projekt: AMAG
Probe: Probe AG1S QS
Seite 4



Vorschrift zum Titrieren von Al-haltigen Schwefelsäurelösungen:**Bestimmung der freien Schwefelsäure:**

50 ml Badprobe werden in einen 250 ml Messkolben pipettiert und mit destilliertem Wasser aufgefüllt (Lösung A); davon werden 25 ml für eine Bestimmung verwendet.

25 ml Lösung A werden in einen 300 ml Erlenmeyerkolben pipettiert, 10 ml neutralisierte Kaliumfluoridlösung zugesetzt und mit destilliertem Wasser auf ca. 100 ml Gesamtvolumen verdünnt. Nach Zugabe von 2 - 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit 1N NaOH bis zum Umschlag nach rosa titriert.

ml-Verbrauch = Wert A

g/l freie Schwefelsäure = A · 9,8

Bestimmung der Gesamtschwefelsäure:

Wie vorher werden 25 ml der Lösung A in einen 300 ml Erlenmeyer-Kolben pipettiert, mit destilliertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von ca. 100 ml verdünnt und nach Zusatz von drei Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 1N Natronlauge zum Farbumschlag nach rosa titriert.

ml-Verbrauch = Wert B

g/l Gesamtschwefelsäure = B · 9,8

Berechnung des Aluminiumgehaltes aus freier und Gesamtschwefelsäure:

entweder aus Verbrauch an 1N NaOH für freie und gesamte Schwefelsäure

g/l Aluminium = (Wert B - Wert A) · (9/5)

oder aus den Konzentrationen in g/l von freier und gesamter Schwefelsäure g/l Aluminium = (g/l Gesamtschwefelsäure - g/l freie Schwefelsäure) · 0,1837



Prüfbefund Nr: 020/Hub/06

12.06.06

Bezeichnung des Auftrages Alterungstest von Kathodenblechdeckeln							
Auftraggeber (Firma, Anschrift, Name) ROL/TW/Schmidt M.							
Auftragsdatum	Probeneingang	Auftrags-Nr	Kontierung	Abteilung	Tel. (+43)-7722-801-	Fax: (+43)-7722-809-	E-Mail
05.06	05.06			TOF	2589	477	b.huber@amag.at

Aufgabenstellung

6 Polypropylen Kathodenblechdeckel, 1 Polypropylendeckel (nicht im Kathodenblech) und 2 Kathodenblechdeckel aus Nucrel (Hotmelt) sollten im beschleunigten TOF-Alterungstest auf Beständigkeit im schwefelsauren Medium und Sitz in der konischen Fräsung.

Prüfergebnis (Kurzfassung)

Nach 14 Tagen Alterung in 20 % Schwefelsäure bei 60°C wurden die Nucrel-Deckel unterwandert, so dass sie aus ihren Positionen schon vor Testende gefallen sind. Die Polypropylendeckel sind nach 14 Tagen nahezu unverändert.

Durchführung

Die Deckel wurden unter verschiedenen Bedingungen in die konische Fräsung eingepresst. Die Kathodenblechdeckel wurde insgesamt 14 Tage einem Alterungstest in 20 % Schwefelsäure bei 60°C (analog zu Alterung von Randleisten bzw. Liquidzonenabschnitten) ausgesetzt.

Beschreibung und Bezeichnung der Proben, Probenahme

Zwei Deckelhälften wurden durch einen PP-Hotmelt (ca. 250°C) in die vorgesehene Ausfräsung geklebt und unterschiedlich eingepresst.

Proben 1,2,4	=	Druck von oben mittels Schraubzwinge
Proben 3,5,6	=	Druck von oben mit der Hand
Proben 7,8	=	Nucrel; eingeschmolzen
Probe 9	=	Deckel ohne Kathodenblech

Verwendete Normen und Prüfverfahren

(sowie Abweichungen von Normen und Prüfverfahren)

Interner Alterungstest für Randleisten, TOF: 20 % Schwefelsäure, 60°C, Lösungswechsel 2x pro Woche

Ergebnisse

Die Nucrel-Deckel haben sich nach 9 Tagen im Alterungsbad von dem Aluminiumuntergrund gelöst. Alle Polypropylendeckel haben den Alterungstest sehr gut überstanden und sitzen noch fest in der Fräsung.

Sachbearbeiter	Abteilungsleiter	Verteiler	Anlagen:
Huber Bernhard (Unterschrift)	DI. Ehmann (Unterschrift)	Datei: Ktah_20Hub06.doc /Ausgegeben am 12.06.06	keine
			Seite 1 von 2

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Gegenstände!

Im Falle der Vervielfältigung oder Veröffentlichung dieser Ausfertigung darf der Inhalt nur wort- und formgetreu und ohne Auslassung oder Zusatz wiedergegeben werden.

AMAG rolling GmbH, Postfach 32, A-5282 Ranshofen, Austria • www.amag.at • Zertifiziert nach ISO 9001, ISO/TS 16949, AS 9100, EMAS, ISO 14001
Sitz: Braunau-Ranshofen • Firmenbuch-Nr.: 115998k • Firmenbuchgericht: LG Ried/I. • Gerichtsstand: LG Ried/I.
Oberbank AG, Braunau/Inn • BLZ 15040 • Kto. Nr.: 201-0184/88 • SWIFT: OBKAT2L • IBAN: AT461504000201018488

Der lose im Medium liegende Polypropylendeckel wies nach dem Alterungstest keine Ermüdungserscheinungen auf. Lediglich der dünne Rand versprödete, sodass man durch starkes drücken eine kleine Ecke herausbrechen kann (Abbildung 3.). Die zwei Deckelhälften sind durch das Hotmelt so gut verbunden, dass man sie nur mehr mechanisch trennen kann. Dabei lösen sich die Deckel aber nicht vollständig, da vorher einer der zwei Deckel bricht (Abbildung 4).

Im Verlauf des Tests wurde die Blechstärke des Kathodenbleches um 0,20 mm reduziert.



Abbildung 1 und 2
Kathodenblechdeckel nach Alterungstest

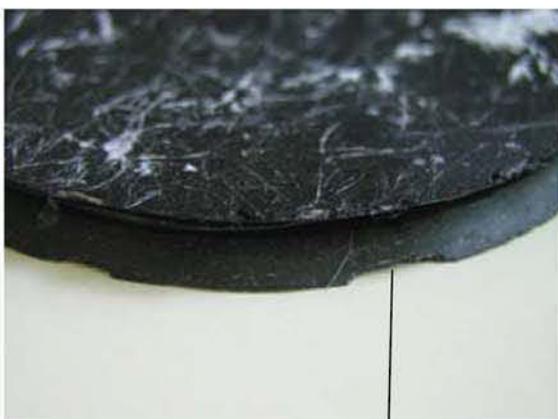


Abbildung 3
Durch Versprödung und mechanische Beanspruchung heraus gebrochenes Stück



Abbildung 4
Gebrochene Halbdeckel

AMAG

AMAG-FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG

Staatlich autorisierte Versuchsanstalt

VERTRAULICH!

Seite 1 von 3

Versuchsbericht Abtragversuch mit verschiedenen Al - Legierungen als Kathodenbleche bei der elektrolyt. Zink - Gewinnung		Nummer 08/172/93
Autoren Priewasser	Datum 23-04-93	
Auftraggeber / Firma ARW/VKF/Hr.Hauch	Auftragsnummer 16/007360/00	

Kurzfassung (Problemstellung / Durchführung / Ergebnis)

Problemstellung:

Bei der elektrolytischen Zink - Gewinnung aus stark schwefelsauren Elektrolyten wird auf kathodisch geschalteten Al - Platten Zink abgeschieden. Hierbei erfolgt an den Al - Kathodenplatten eine gewisse Metallauflösung. Auswirkungen der Metallreinheit der Kathodenplatten, der Festigkeitszustände sowie verschiedener Legierungen sollen im Dauertauchversuch in einem typischen Zink - Elektrolyt untersucht werden.

Durchführung:

In einer Lösung aus 70g/l Zinkionen und 170g/l freier Schwefelsäure (ähnlich Zink-Elektrolyt) wurde im Dauertauchversuch bei 50°C über einen Zeitraum von 7 bzw. 14 Tagen der Metallabtrag der Al - Werkstoffe Al 99,85; Al 99,5; AN; AG1; AG3; AGN; AG45N; DKS; (alle als walzblanke 2mm Bleche), ein aus der Kathodenplattenfertigung stammendes 7mm Blech und DKB als Preßprofil in unterschiedlichen Zuständen, bestimmt.

Zusammenfassung:

Bei der praktischen Zink - Gewinnung wird auf den kathodisch geschalteten Al - Platten Zink abgeschieden, wodurch diese Platten auch einem gewissen kathodischen Schutz unterliegen und die meiste Zeit mit Zink bedeckt sind. Im Dauertauchversuch wurden die Proben jedoch ohne Stromeinwirkung dem stark sauren Elektrolyt ausgesetzt, wodurch die Abtragswerte höher ausfallen, als im praktischen Einsatz.

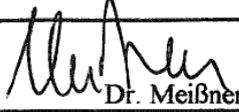
Im beiliegendem Diagramm sind die einzelnen Abtragswerte dargestellt. Der Abtrag erfolgt innerhalb der 14 - tägigen Prüfdauer mit der Zeit proportional. Mit zunehmender Metallreinheit steigt die Beständigkeit in diesem Zink - Elektrolyten. Al 99,85 geht bei diesem Test als beständigste Variante hervor.

Magnesium als Legierungselement für Kathodenplatten wirkt sich im sauren Milieu ungünstig aus.

Die 7mm dicke Kathodenplatte aus der Produktion weist mit 23 g/m².d einen etwas höheren Abtrag auf, als die 2mm dicken Bleche aus Al 99,5. Die Oberfläche dieser 7mm dicken Probe setzt sich aus 80% Walz- und 20% Sägeschnittoberfläche (bei 2mm dicken Blechen 94% Walz- und 6% Schnittkanten) zusammen, wodurch walzbedingte Gefügeunterschiede diese Differenz im Abtrag bewirken.

DVR 0579289

AFEG1690/HD

Verantwortlicher Sachbearbeiter Priewasser 2423	Vorgesetzter  Dr. Meißner
Verteilt an: Original: AFEG-Info AFEG-Rundlauf Auftraggeber	Zusätzlicher Verteiler: ARW/VKF; TQ

PROBENMATERIAL

Chemische Zusammensetzung

	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Al 99,85	0,08	0,04	<	<	<	<	0,01	0,01
Al 99,5	0,24	0,11	<	<	<	<	<	0,02
AN	0,30	0,08	0,01	1,0	0,01	<	<	<
AG1	0,16	0,08	<	<	0,93	<	<	0,05
AG3	0,20	0,12	<	0,24	2,9	<	<	0,04
AGN	0,23	0,12	<	0,98	2,14	<	<	0,03
AG45N	0,2	0,1	0,02	0,9	4,0	0,08	0,03	0,04
DKB F16	0,19	0,45	0,01	0,02	0,44	<	0,05	0,02
DKB F25	0,18	0,54	0,01	0,02	0,53	<	0,02	0,02
DKS	0,30	0,96	0,02	0,68	0,80	0,02	0,04	0,07
Kathodenblech 7mm	0,23	0,09	<	<	<	<	0,01	0,02

VERSUCH

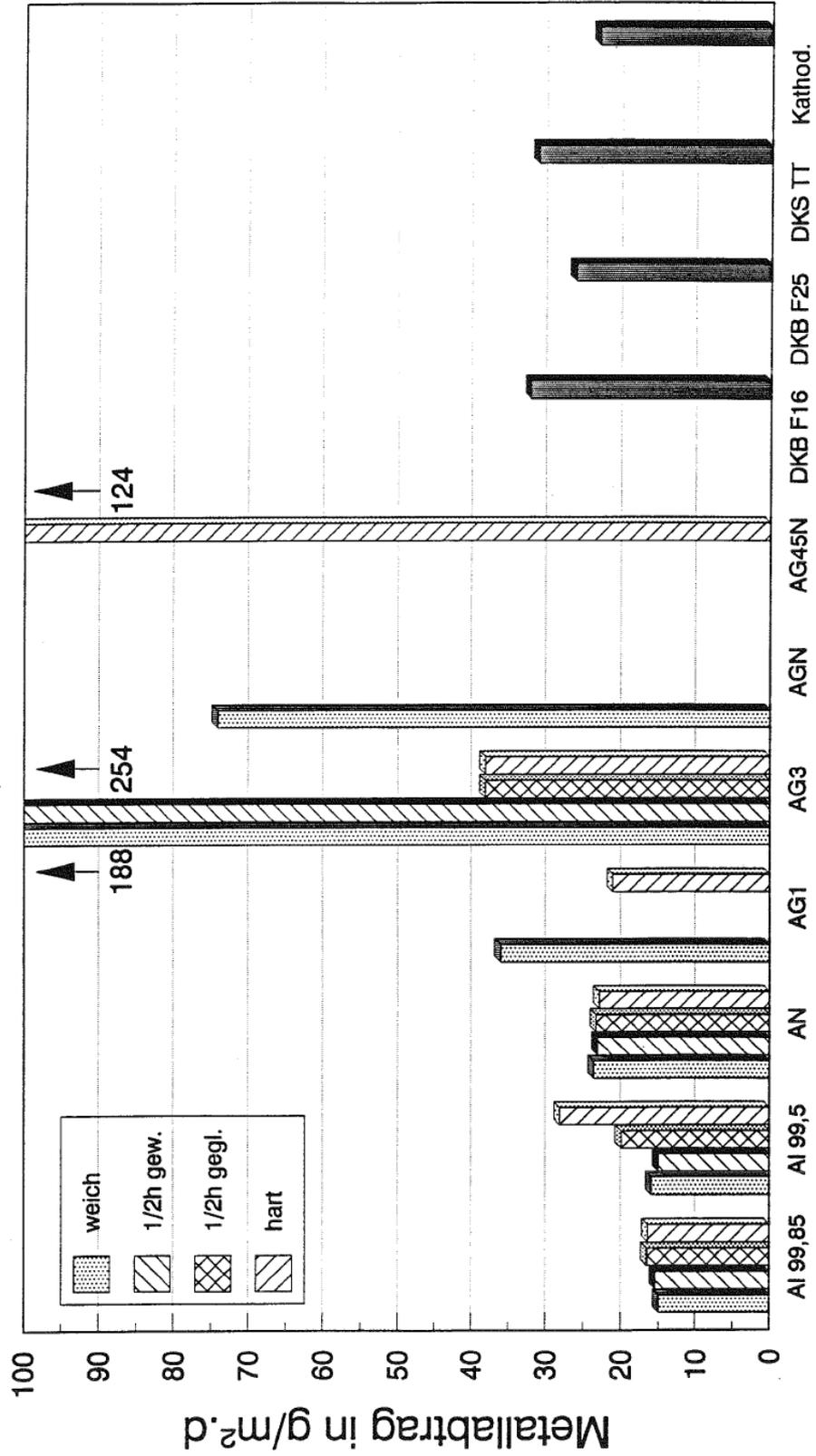
Je ein 50 x 100 mm großes Blech wurde mit Aceton entfettet, getrocknet und gewogen. Diese Proben wurden im Dauertauchversuch im stark schwefelsauren Zinkelektrolyt, bestehend aus 70g/l Zinkionen und 170g/l freier Schwefelsäure, bei 50°C über eine Zeitdauer von 7 bzw. 15 Tagen ausgelagert. Nach Beendigung wurden die Proben gewaschen, getrocknet und der Abtrag ermittelt.

Im beiliegendem Diagramm sind die Gewichtsverluste gegenübergestellt.

Abtragversuch - Kathodenbleche

Elektrolyt: 70g/l Zinkionen 170g/l Schwefelsäure

Temperatur: 50°C



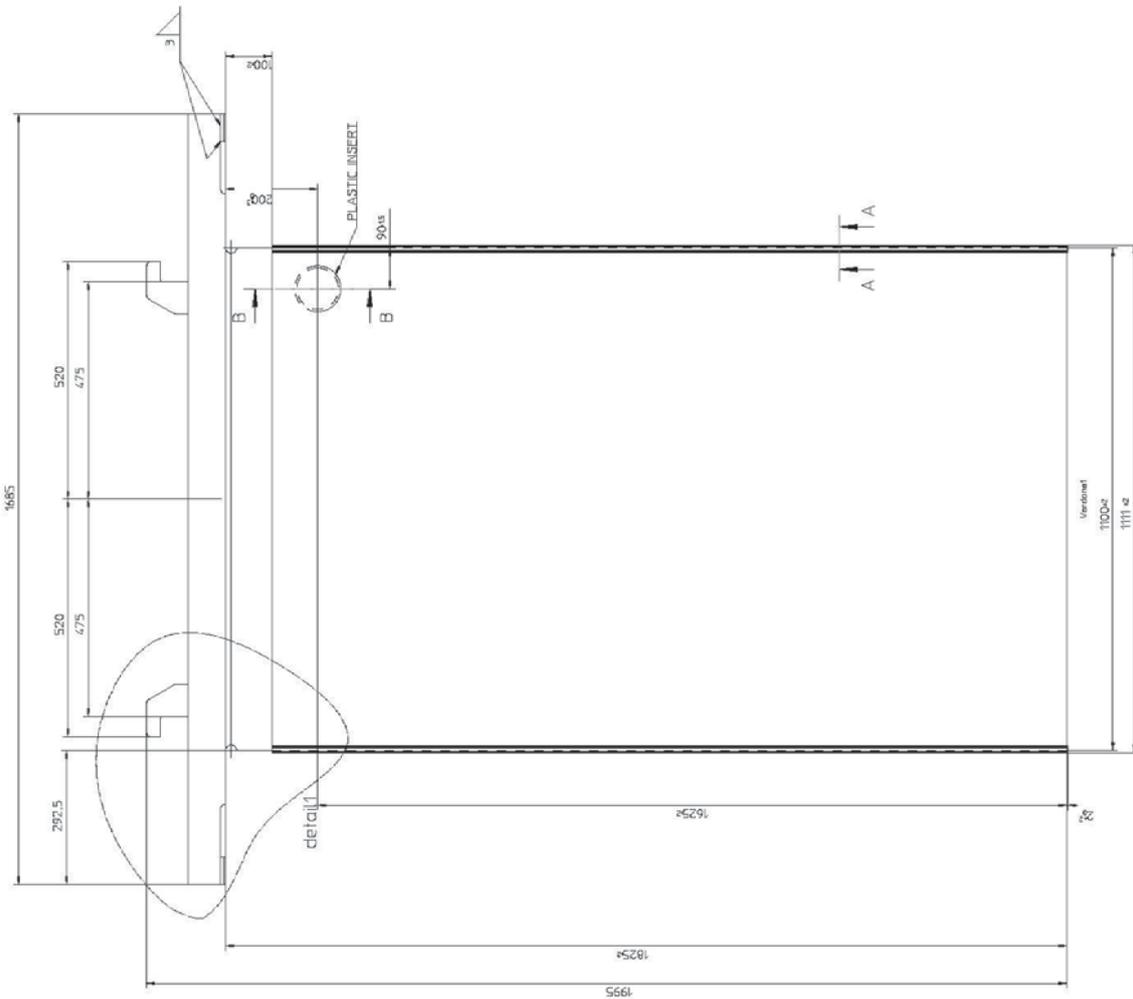
Berechnung der theoretischen Energieverbräuche in der Zinkelektrolyse

Tragstange	
Länge	1,6850 [m]
Breite	0,0250 [m]
Höhe	0,0500 [m]

Kathode:	
Spannung	3,500 [V]
Stromdichte	700,000 [A/m ²]
Abmessungen Kathode	
Länge	1,000 [m]
Breite	1,700 [m]
Höhe	0,007 [m]

Kontakt:	
Länge	0,060 [m]
Breite	0,031 [m]
Höhe	0,010 [m]

spez. elekt. Widerstand der Materialien	
Al99,5	0,000000279 [Ωm]
Al99,5k	0,000000279 [Ωm]
Al1070,3	0,000000279 [Ωm]
Al5005	0,000000330 [Ωm]
Al6060	0,000000320 [Ωm]
Cu 99,8	0,000000170 [Ωm]
Elektrolyt	0,0300000000 [Ωm]



Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes in den Leitern (Kathode)

	ρ [Ωm]	Länge[m]	Höhe[m]	Breite [m]	Fläche [m ²]	Strom I [A]	Rr [Ω]	Spannungsabfall [V]
Cu-Platte	1,70E-07	6,00E-02	1,00E-02	3,10E-02	1,86E-03	2,38E+03	1,90E-11	4,52E-08
Al-Platte	2,79E-07	6,00E-02	1,00E-02	3,10E-02	1,86E-03	2,38E+03	3,11E-11	7,41E-08
Tragstange	3,20E-07	1,49E+03	2,50E-02	6,00E-02	1,50E-03	2,38E+03	7,15E-07	1,70E-03
Kathode	2,79E-07	1,70E+00	7,00E-03	1,00E+00	7,00E-03	2,38E+03	3,32E-09	7,90E-06
							Summe:	1,71E-03

Spannung zur Überwindung des ohmschen Widerstandes im Elektrolyten U_e :

Formulismus:

$$U_E = D \cdot \rho_E \cdot I_E$$

$$\frac{1}{\rho_E} = H_E = H_{E18} \cdot [1 + \alpha \cdot (T - 18)]$$

I	2,38E+03	[A]
ρ_e	0,0300000	[Ωm]
I_e	2,00E-01	[m]
A_k	3,40E+00	[m ²]

U_e	0,00176471	[V]
-------	------------	-----

Kontaktwiderstand ohmscher Spannungsabfall am Kontakt Ur:

Formulismus:

$$R_E = 0,89 \cdot \frac{(\rho_1 + \rho_2)}{2} \cdot \left(\frac{H_K}{F_K}\right)^{0,5}$$

ρ_1	0,000000170	[Ωm]
ρ_2	0,000000170	[Ωm]
H_k	4,00E+08	[N/m ²]
F_k	314,87	[N]

R_e	1,71E-04	[Ω]
U_r	4,06E-01	[V]

Zersetzungsspannung U_z :

Formulismus:

$$U_z = -\frac{369,526}{z \cdot F} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{ZnSO_4}}$$

$$U_z = -1,91494 - 0,01328 \cdot \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{ZnSO_4}}$$

$$a_{ZnSO_4} = (M \cdot \gamma_{ZnSO_4})^2$$

$$a_{H_2SO_4} = 4 \cdot (M \cdot \gamma_{H_2SO_4})^3$$

$M_{H_2SO_4}$	1,73	[mol]
M_{ZnSO_4}	1,078	[mol]
Molalität $M_{H_2SO_4}$	1,518876207	[mol/kg]
Molalität M_{ZnSO_4}	0,947275923	[mol/kg]
$Y_{H_2SO_4}$	0,12	
Y_{ZnSO_4}	0,05	
a_{ZnSO_4}	0,002243329	[1]
$a_{H_2SO_4}$	0,03578838	[1]

U_z	1,95	[V]
-------	------	-----



Prüfbefund

Nr.: LAB / 218 / 07

Bezeichnung des Auftrages 57225 /01/ 00 – 99,5K – H34 43103 /03/ 00 – 99,5KN – H34 85322 /01/ 00 – AG1S – H34 40083 /04/ 00 – 1070.3 – H36					
Auftraggeber (Firma, Anschrift, Name) TW / Hr. Schmidt					
Auftragsdatum	Probeneingang	Auftrags-Nr	Kontierung	Abteilung	Datum
16.04.07	--	--	--	LAB	26.04.07

Aufgabenstellung :

- Chemische Kennwerte
- Mechanische Kennwerte
- Gefügeuntersuchung

Ergebnis:

-Chemische Zusammensetzung:

Bez.	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ti (%)	Ga (%)	Zn (%)
57225 /01	0,09	0,20	<0,01	0,003	<0,01	0,01	0,01	0,01

-Mechanische Festigkeit (EN 10002-1 Probenbreite 12,5 mm – Probenlage LT):

Probenbez.	Dicke (mm)	Breite (mm)	Rm (N/mm ²)	Rp _{0.2} (N/mm ²)	A _{50mm} (%)	HBW	Leitf. (MS/m)
57225 /01	7,13	12,25	106	99	16,0	31	36,52
43103 /03	7,05	12,62	109	100	16,5	33	36,11
85322 /01	5,01	12,29	149	125	13,9	45	36,24
40083 /04	6,99	12,35	121	119	15,1	32	36,18

Sachbearbeiter Spitzwieser Bernhard	Zeichnungsberechtigter	Verteiler TW / Hr. Schmidt (Original) LAB
Telefon 07722-801-1901	e-mail b.spitzwieser@amag.at	
Seite 1 von 1	Anlagen: Seite 1-8	Formular Prüfbefund Rev. 00 , Datum 25.08.99

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Gegenstände!

Im Falle der Vervielfältigung oder Veröffentlichung dieser Ausfertigung darf der Inhalt nur wort- und formgetreu und ohne Auslassung oder Zusatz wiedergegeben werden.

AMAG rolling GmbH., Postfach 32, A-5282 Ranshofen, Austria – www.amag.at
Zertifiziert nach ISO 9001, ISO/TS 16949, ISO 14001, EMAS-VO

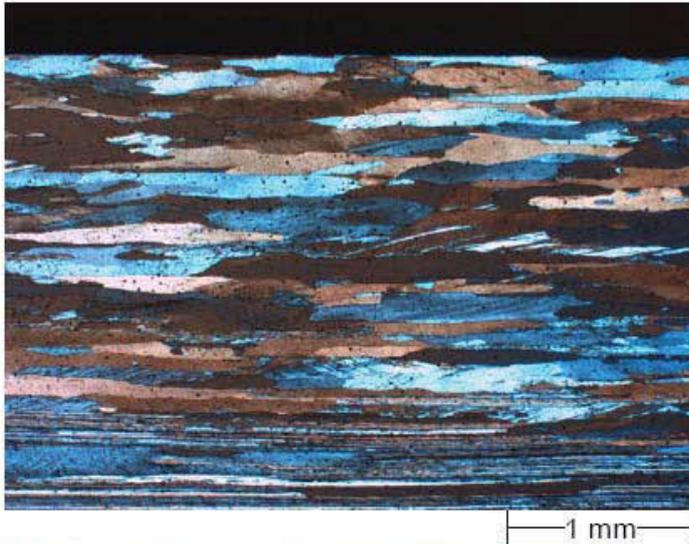


Abbildung Nr: 1.
 Vorgang: 57982
 FotoNr: 0704A01177

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
 B-57225/01, 99,5K, H34
 Übersicht

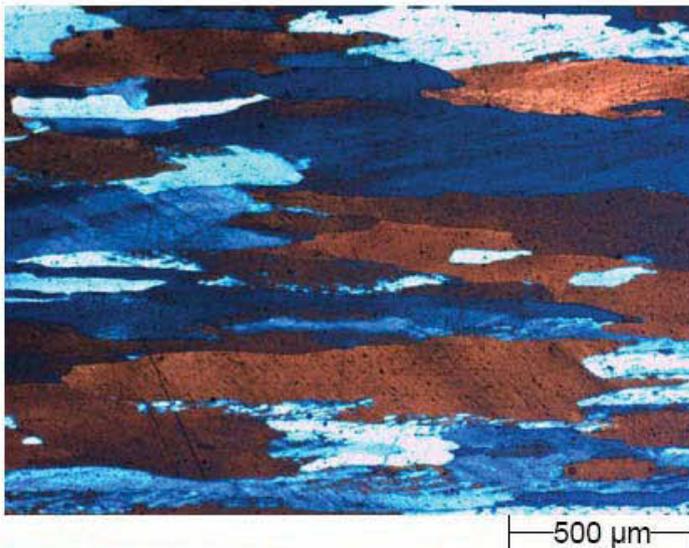


Abbildung Nr: 2.
 Vorgang: 57982
 FotoNr: 0704A01178

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
 B-57225/01, 99,5K, H34
 Randbereich

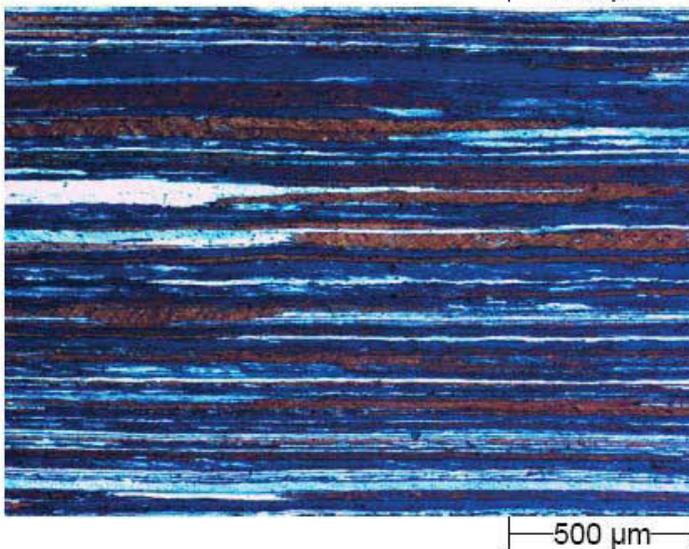
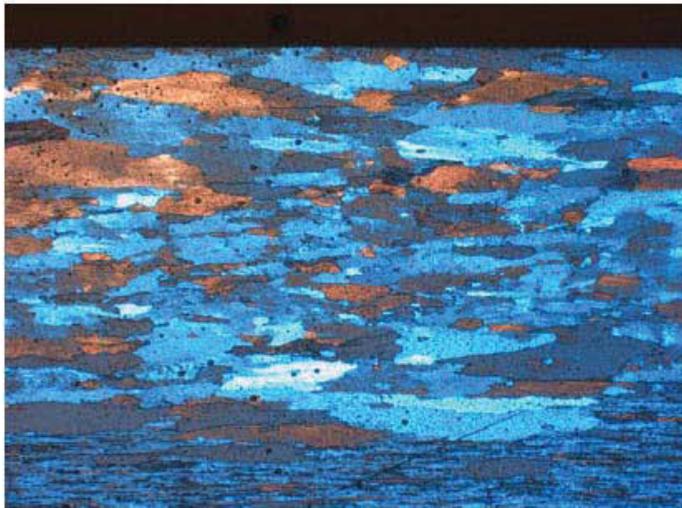


Abbildung Nr: 3.
 Vorgang: 57982
 FotoNr: 0704A01179

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
 B-57225/01, 99,5K, H34
 Mittenbereich

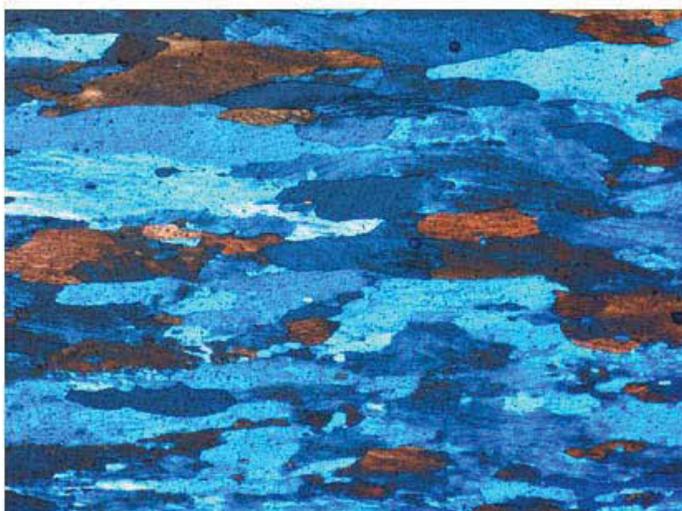


1 mm

Abbildung Nr: 4.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01180

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-57225/01, 99,5K, H34
Übersicht

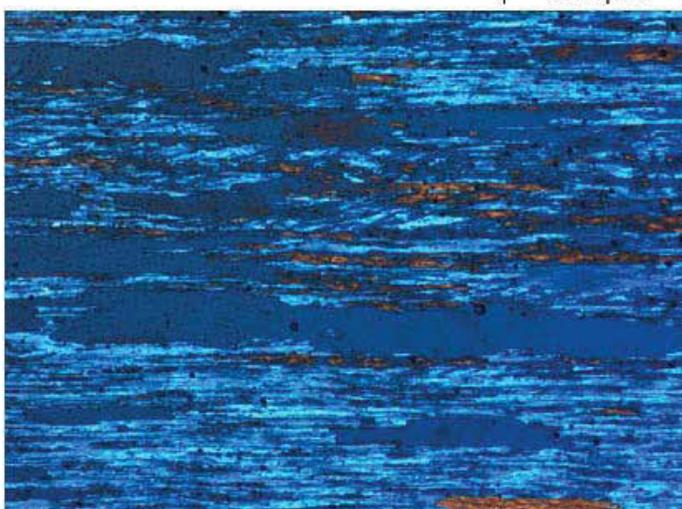


500 µm

Abbildung Nr: 5.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01181

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-57225/01, 99,5K, H34
Randbereich



500 µm

Abbildung Nr: 6.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01182

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-57225/01, 99,5K, H34
Mittenbereich



1 mm

Abbildung Nr: 7.
 Vorgang: 57982
 FotoNr: 0704A01183

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
 B-43103/02, 99,5K, H34
 Übersicht

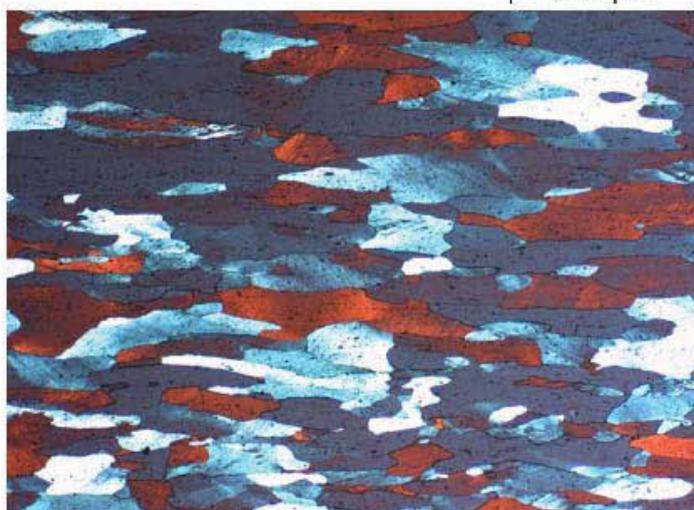


500 µm

Abbildung Nr: 8.
 Vorgang: 57982
 FotoNr: 0704A01186

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
 B-43103/02, 99,5K, H34
 Randbereich



500 µm

Abbildung Nr: 9.
 Vorgang: 57982
 FotoNr: 0704A01187

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
 B-43103/02, 99,5K, H34
 Mittenbereich

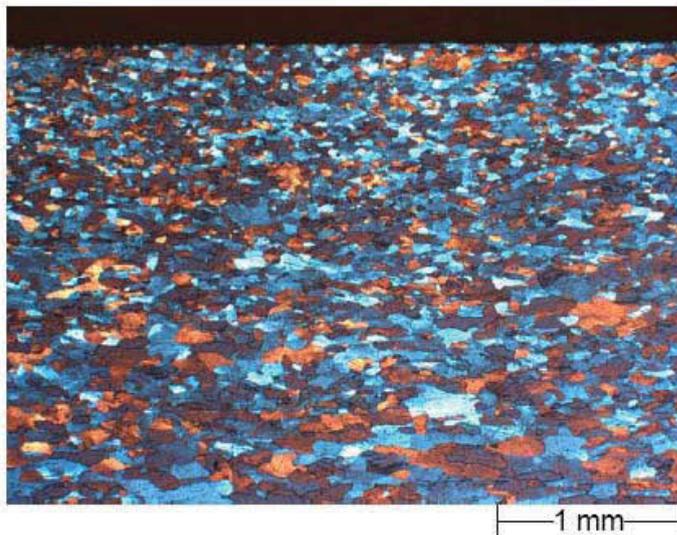


Abbildung Nr: 10.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01190

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-43103/02, 99,5K, H34
Übersicht

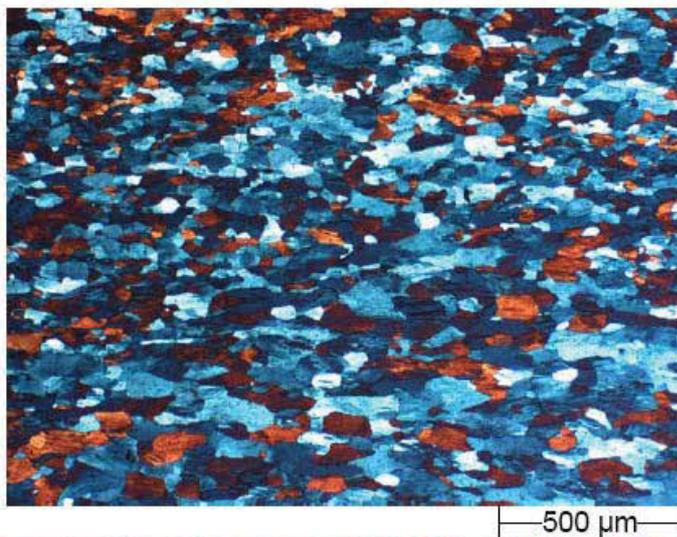


Abbildung Nr: 11.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01188

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-43103/02, 99,5K, H34
Randbereich

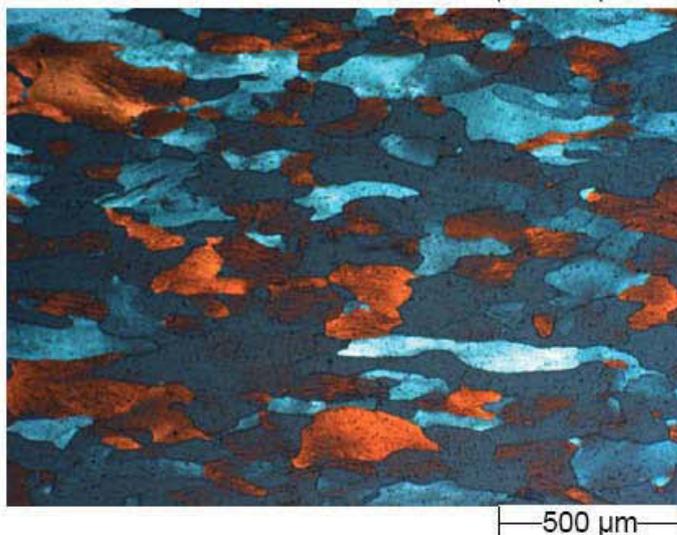


Abbildung Nr: 12.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01189

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-43103/02, 99,5K, H34
Mittenbereich

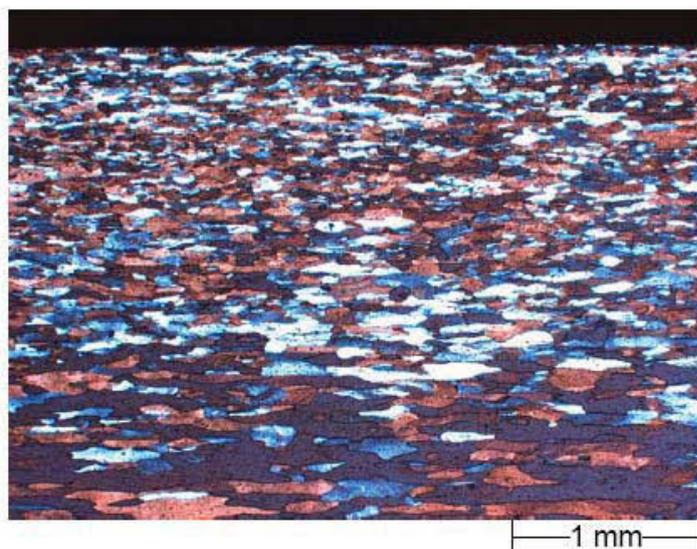


Abbildung Nr: 13.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01192

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
B-85322/01, AG1S, H34
Übersicht

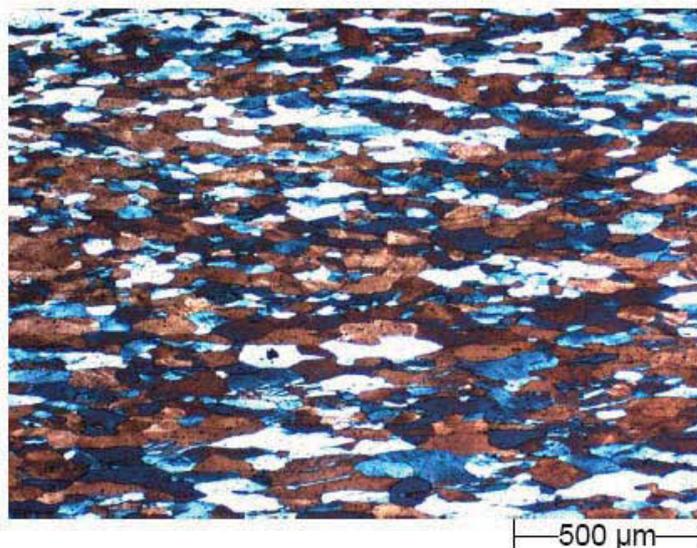


Abbildung Nr: 14.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01193

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
B-85322/01, AG1S, H34
Randbereich

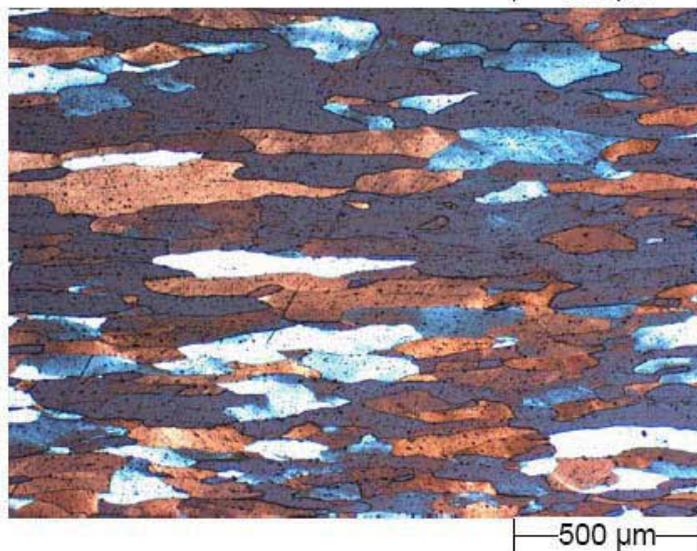


Abbildung Nr: 15.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01194

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff, 60s Barker- Ätze
B-85322/01, AG1S, H34
Mittenbereich

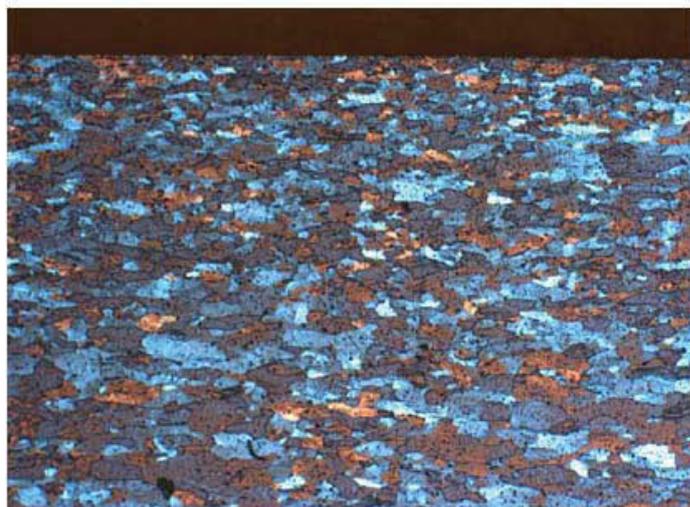


Abbildung Nr: 16.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01195

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-85322/01, AG1S, H34
Übersicht

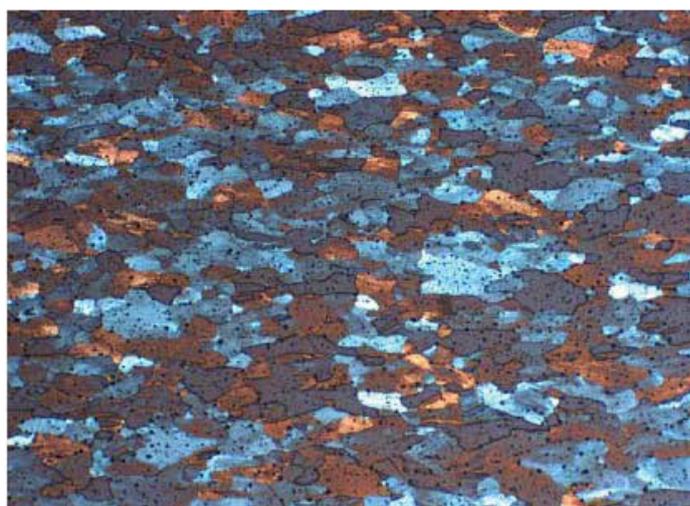


Abbildung Nr: 17.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01196

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-85322/01, AG1S, H34
Randbereich

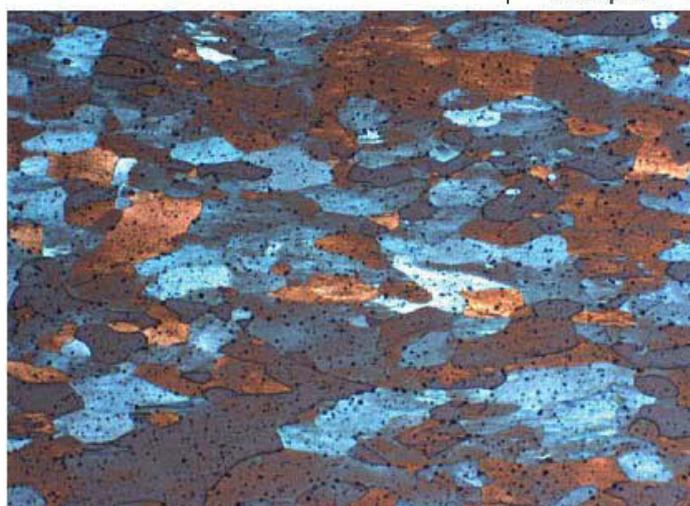


Abbildung Nr: 18.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01197

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-85322/01, AG1S, H34
Mittenbereich

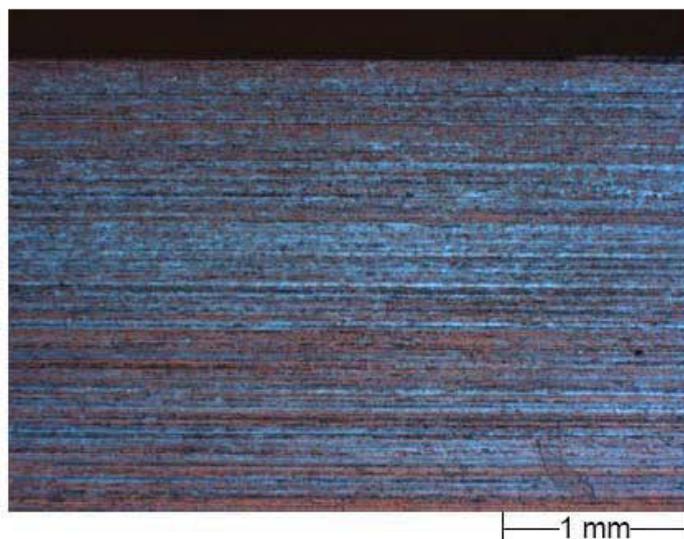


Abbildung Nr: 19.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01200

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff; 60s Barker- Ätze
B-40083/04, 1070.3, H36
Übersicht

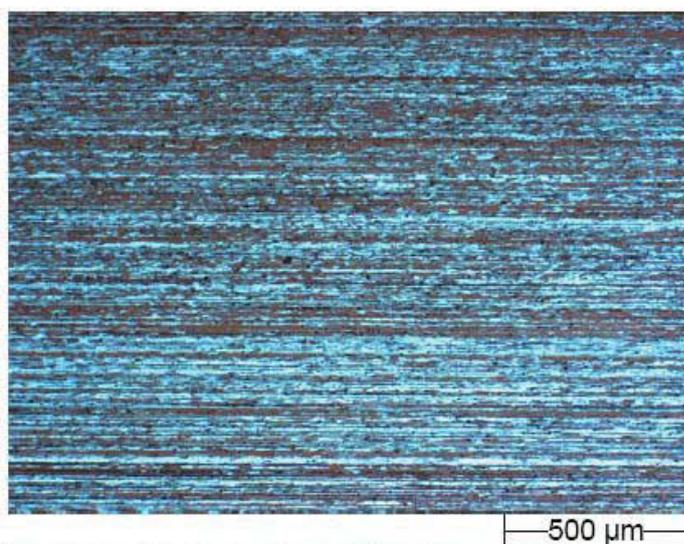


Abbildung Nr: 20.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01201

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff; 60s Barker- Ätze
B-40083/04, 1070.3, H36
Randbereich

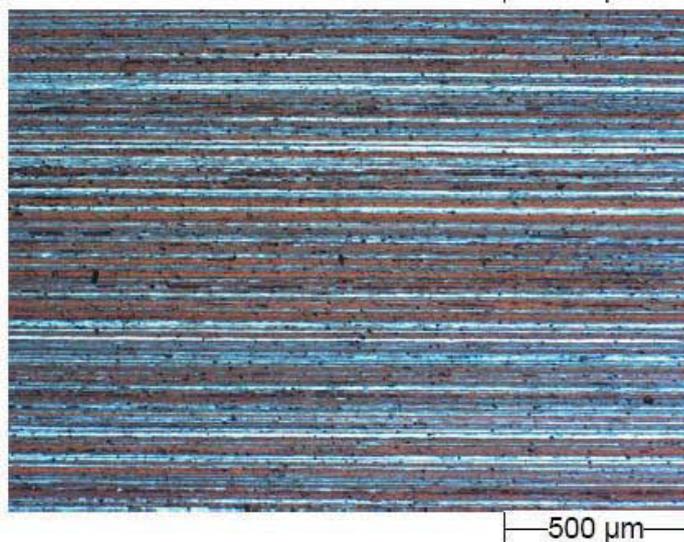


Abbildung Nr: 21.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01202

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Längsschliff; 60s Barker- Ätze
B-40083/04, 1070.3, H36
Mittbereich

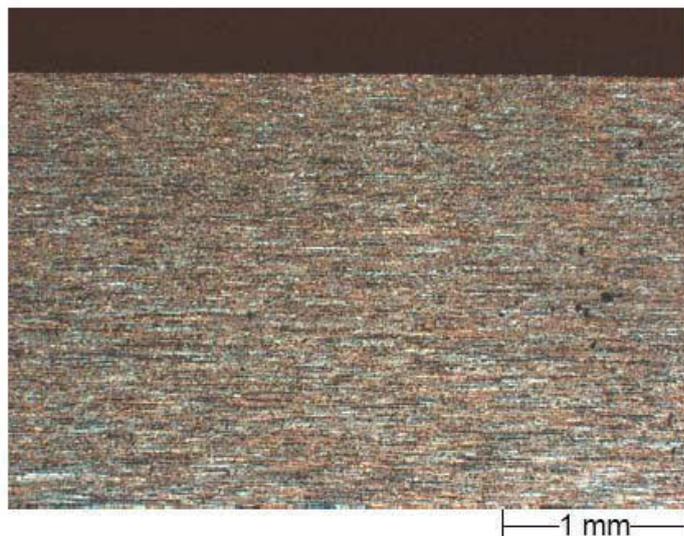


Abbildung Nr: 22.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01203

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-40083/04, 1070.3, H36
Übersicht

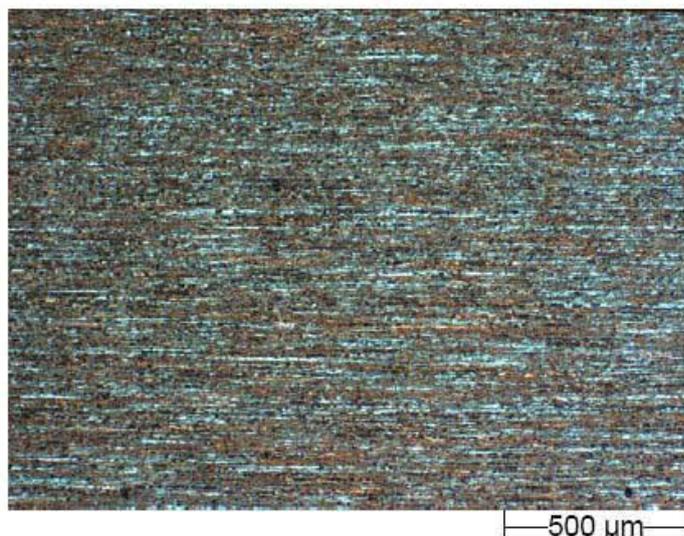


Abbildung Nr: 23.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01204

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-40083/04, 1070.3, H36
Randbereich

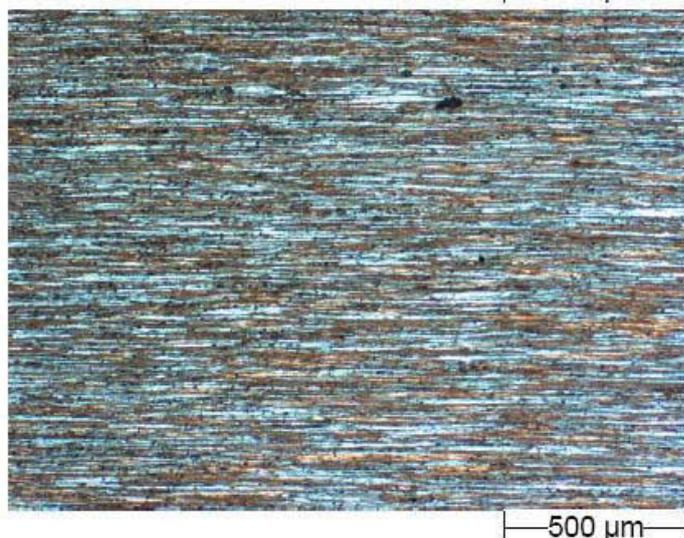


Abbildung Nr: 24.
Vorgang: 57982
FotoNr: 0704A01205

Bildbeschreibung:

LIM / pol. / Querschliff, 60s Barker- Ätze
B-40083/04, 1070.3, H36
Mittbereich