



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Dissertation



Grundlagen eines semidirekten
Recyclingprozesses für Hartmetalle

Dipl.-Ing. Gregor Michael Kücher, BSc

Dezember 2018

Danksagung

Bereits seit der Entstehung meiner Diplomarbeit förderte mich Herr Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold als Leiter der Forschungsgruppe Technologiemetalle am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben. Besonders dankbar bin ich ihm für seine kompetente wissenschaftliche Begleitung während meiner Zeit am Lehrstuhl, welche weit über das Übliche hinausging. So nahm er sich viel Zeit zur Diskussion, gab kritische Kommentare in allen Stadien ab und förderte auf diese Weise das Gelingen einer qualitativen Arbeit und meiner persönlichen Weiterentwicklung.

Ebenfalls gilt mein Dank dem Lehrstuhlleiter der Nichteisenmetallurgie, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch, welcher durch sein Engagement in den vorangegangenen Jahren diesen Lehrstuhl zu seiner derzeitigen Blüte brachte und somit die Rahmenbedingungen schuf. An dieser Stelle bedanke ich mich auch bei allen übrigen Mitarbeitern im Labor sowie der Werkstatt, insbesondere bei Frau Samrah Janjua.

Des Weiteren bedanke ich mich für die Beteiligung der Firma Ceratizit Austria GmbH im Christian Doppler Labor für Extraktive Metallurgie von Technologiemetallen, wodurch das zugrundeliegende Forschungsprojekt zu Stande kam.

Mein besonderer Dank für die finanzielle Unterstützung geht an das Bundesministerium für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort und der Nationalstiftung für Forschung, Technologie und Entwicklung.

Meinen Kollegen und Kommilitonen, welche nicht nur Anregungen lieferten, sondern auch eine emotionale Stütze in belastenden Momenten waren, danke ich an dieser Stelle auch recht herzlich. Besten Dank an die Gruppe „Rundertisch“ sowie an „TM-Men“!

Dankesworte sende ich ferner an meine Freundin María für die Unterstützung in allen Lebenslagen. Weiteren Beistand gab und gibt mir seit jeher meine Familie. An dieser Stelle bedanke ich mich besonders für diesen Rückhalt durch meine Eltern Helene und Johann sowie meiner Geschwister Matthäus, Marlene und Gudrun. Danke!

Abstract

The aim of the present work comprises a demonstration about the potential of a semi-direct recycling approach for hard metals. In contrast to the two main routes, the possibility to reduce expenses or to achieve a higher quality of the recycle displays an interesting chance. However, at the moment a lack of understanding of the chemical-kinetic basis exists for such a process. Furthermore, there remains a discussion in literature whether a selective leaching of the binder metal is realizable without oxidizing the hard phase. In addition to a literature and patent research, which illustrates the state of the art, the introduction of a modified experimental method enables the secure determination of the reaction mechanism without the common implication of a shrinking reaction surface. Also, a pretreatment of the liquid probe allows a secure quantification of W in acidic media. This way, the calculation of the leaching selectivity is carried out. The resulting empirical model equation shows in dependence of the studied factors how the reaction can be controlled to achieve a selective leaching of the binder without oxidation of the hard phase. Besides, additional screening tests clarify the chance to simultaneously remove surface coatings from the substrates as well as an alternative application, namely the selective leaching of cermets.

Kurzfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht im Aufzeigen des Potenzials für das semidirekte Recycling von Hartmetallen. Im Gegensatz zu den beiden Hauptverfahrensvarianten könnten einerseits Kosten gesenkt bzw. andererseits die Rezyklatqualität verbessert werden. Im Moment fehlen jedoch noch die chemisch-kinetischen Grundlagen für ein ausreichendes Prozessverständnis. Ebenfalls gibt es eine Diskussion in der Literatur, ob eine selektive Laugung des Bindermetalls aus dem Substrat ohne Oxidation des Hartstoffes durchführbar ist. Neben einer Literatur- sowie Patentrechtsrecherche, welche den Stand der Technik darlegt, erfolgt die Einführung modifizierter Untersuchungsmethoden, um eine sichere Bestimmung des Reaktionsmechanismus zu bewerkstelligen und dabei die übliche Problematik der schrumpfenden Reaktionsfläche zu vermeiden. Zusätzlich lässt sich mit einer Vorbehandlung der Flüssigproben W in sauren Medien zuverlässig quantifizieren, wodurch auch eine Laugungsselektivität ermittelbar ist. Die erhaltene empirische Modellgleichung zeigt in Abhängigkeit von den untersuchten Parametern wie sich die Reaktionskontrolle bewusst verändern lässt, um derart eine selektive Laugung des Binders ohne Oxidation der Hartphase zu erzielen. Zusätzliche Tastversuche erörtern die Chance auf das gleichzeitige Entfernen von störenden Beschichtungen auf den Substraten sowie einer alternativen Anwendungsmöglichkeit, nämlich dem selektiven Laugen von Cermets.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

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

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

Datum 11.12.2018

Unterschrift Verfasser/in
Gregor Michael, Kücher
Matrikelnummer: 00935240

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1 | AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG | 1 |
| 2 | HARTMETALLE AUF EINEN BLICK | 2 |
| 3 | GLIEDERUNG DER RECYCLINGROUTEN FÜR HARTMETALLE | 6 |
| 3.1 | Downcycling..... | 6 |
| 3.2 | Direktes Recycling | 7 |
| 3.3 | Indirektes Recycling..... | 9 |
| 3.4 | Semidirektes Recycling..... | 13 |
| 4 | HYDROMETALLURGISCHE BASIS EINES SEMIDIREKTEN PROZESSES | 26 |
| 4.1 | Einflussfaktoren auf die Laugung | 26 |
| 4.2 | Korrosionsmodelle | 30 |
| 4.3 | Abgeleitete Versuchskonzeption | 31 |
| 5 | EMPIRISCHE UNTERSUCHUNGEN..... | 33 |
| 5.1 | Experimentelle Gestaltung | 33 |
| 5.2 | Versuchsaufbau | 35 |
| 5.3 | Vorgehensweise | 37 |
| 5.4 | Ermittlung des Reaktionsmechanismus | 39 |
| 5.5 | W-Analyse in sauren Medien | 57 |
| 5.6 | Einfluss von Wasserstoffperoxid und Substratanzahl auf die Laugungsselektivität ... | 60 |
| 5.7 | Vollständige Lösung von Cobalt..... | 74 |
| 5.8 | Tastversuche mit beschichteten Substraten..... | 82 |
| 6 | DISKUSSION DER RESULTATE | 84 |
| 7 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 88 |
| 8 | LITERATUR | 91 |
| 9 | ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS..... | 99 |
| 10 | ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 102 |
| 11 | TABELLENVERZEICHNIS | 108 |
| 12 | ANHANG A, ZU KAPITEL 5.4..... | 112 |
| 13 | ANHANG B, ZU KAPITEL 5.6..... | 120 |
| 14 | ANHANG C | 128 |

1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Auf Basis einer Literatur- sowie Patentrecherche gilt es das Potenzial des semidirekten Recyclings für Hartmetalle zu ergründen. Derzeit dominieren zwei Verfahrensrouten, also die direkten sowie indirekten Prozesse. Jedoch gelingt es beim großtechnisch angewandten Zinkprozess (direktes Verfahren) nicht störende Beschichtungen zu entfernen, welche als Defekte oder Spurenelemente in neuen Substraten die Produktqualität mindern. Die indirekten Methoden ähneln den Primärverfahren, welche aufwändig und folglich kostenintensiv sind. Wenngleich auch die Rezyklatqualität denen primärer Pulver entspricht, wäre dieser Verfahrensweg oftmals nicht erforderlich. Hingegen ermöglichen semidirekte Methoden das selektive Lösen des Binders und günstigstenfalls das Abtrennen der Beschichtungen. Das kostspielig zu produzierende WC (Wolframmonokarbid) verbleibt in Form eines Karbidskeletts zurück und steht der Wiederverwendung zur Verfügung. Für die Bindermetalllösung gestatten hydrometallurgische Prozesse die Aufbereitung und Rückgewinnung des Cobalts. [1–3]

Die bereits vorab durchgeführten Tastversuche [4] sowie die daran anschließenden Parameterstudien [5, 6] zeigen die Möglichkeit der selektiven Binderlaugung aus dem Substrat mit einer Kombination aus Säure und Oxidationsmittel. Zu den kritischen Faktoren gehört hier die Oxidation des WC (Wolframmonokarbid), welches zur Passivierung des Hartmetalls oder Verunreinigung des Rezyklates führen kann [2, 7, 8]. Innerhalb der entwickelten Korrosionsmodelle aus der Literatur gibt es unterschiedliche Ansichten über den Reaktionsmechanismus. Entweder es wird eine selektive Lösung des Co ausgeschlossen, da mit der Binderlösung immer auch eine gewisse Oxidation von WC einhergeht [9, 10] oder ein bestimmter Potenzialbereich angegeben, in welchem dies möglich ist [11, 12]. Darüber hinaus verweist die Literatur besonders auf die langsamen Löseraten, welche aufgrund niedriger Binderanteile, geringer Korngröße oder durch das teilweise oxidierte Karbidskelett auftreten [2, 7, 8, 13].

Wie selektiv und schnell kann also die Binderlösung eines semidirekten Verfahrens sein? Zur Beantwortung dieser Frage fehlt demnach noch der chemische als auch kinetische Hintergrund über das Laugungsverhalten. Diese Arbeit soll die Voraussetzungen innerhalb der Hydrometallurgie aufzeigen und auch die kinetischen Gesetzmäßigkeiten bestimmen. Nur mit einem tiefgründigen Verständnis gelingt eine anschließende Umsetzung in die industrielle Praxis.

2 Hartmetalle auf einen Blick

Der Begriff Hartmetall bezeichnet einen Verbundstoff aus metallischen Hartphasen sowie zähen Bindermetallen der Eisengruppe, zumeist Cobalt. Der Binder sorgt für das Zusammenhaften der harten Partikel, worauf der englische Ausdruck „cemented carbides“ für Hartmetalle anspielt. Das Wolframmonokarbid (WC), welches den zentralen Hartstoff bildet, weist erhebliche metallische Eigenschaften auf. Dazu zählen etwa der vergleichsweise hohe Elastizitätsmodul sowie der geringe elektrische Widerstand. Folglich besteht eine große Gruppe der Hartmetalle nur aus Co und WC, besonders wenn hohe Zähigkeit und Verschleißfestigkeit gefordert sind. Im deutschen Sprachgebrauch unterscheiden sich davon die Cermets (Ceramic Metals), welche Hartstoffe mit vorwiegend keramischem Charakter einsetzen. Zu diesen nichtmetallischen Hartstoffen zählen die Sialone, Verbindungen der Elemente Si, Al, O und N. [14]

Einen zentralen Umstand bildet bei der Herstellung (zumeist Flüssigphasensintern) das Zusammenspiel von Co und WC. So verfasste Norton [15] (zitiert nach: [14]) eine Auflistung von Kriterien, die ein geeigneter Binder erfüllen muss. Darunter befindet sich etwa folgende Anforderung, dass der Binder beim Sintern eine hohe Löslichkeit für den Hartstoff aufweisen soll, jedoch danach keine neue Phase bilden darf. Somit erfolgt bei der Sintertemperatur die Bildung eines flüssigen Mediums, welche den Hartstoff benetzt. [15]

Aus der Abbildung 2.1 lässt sich außerdem ableiten, warum die Erzeugung von Hartmetallen über die Pulvermetallurgie abläuft. Das WC liegt als inkongruent schmelzende Verbindung vor und zerfällt folglich bei hoher Temperatur. Darüber hinaus gibt es noch das W_2C , ein sprödes Karbid. Bei der Erstarrung einer Schmelze mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von WC entsteht somit eine spröde Mischung aus W_2C , WC und C. Aufgrund der besonderen Eigenschaften von Hartmetallen wie hohe Härte sowie Verschleiß- und Druckfestigkeit erschließen sich zahlreiche Einsatzgebiete. Dazu gehören spanabhebende Bearbeitungsverfahren, spanlose Formgebung sowie Anwendungen im Bergbau und Gesteinsbearbeitung. [14, 16]

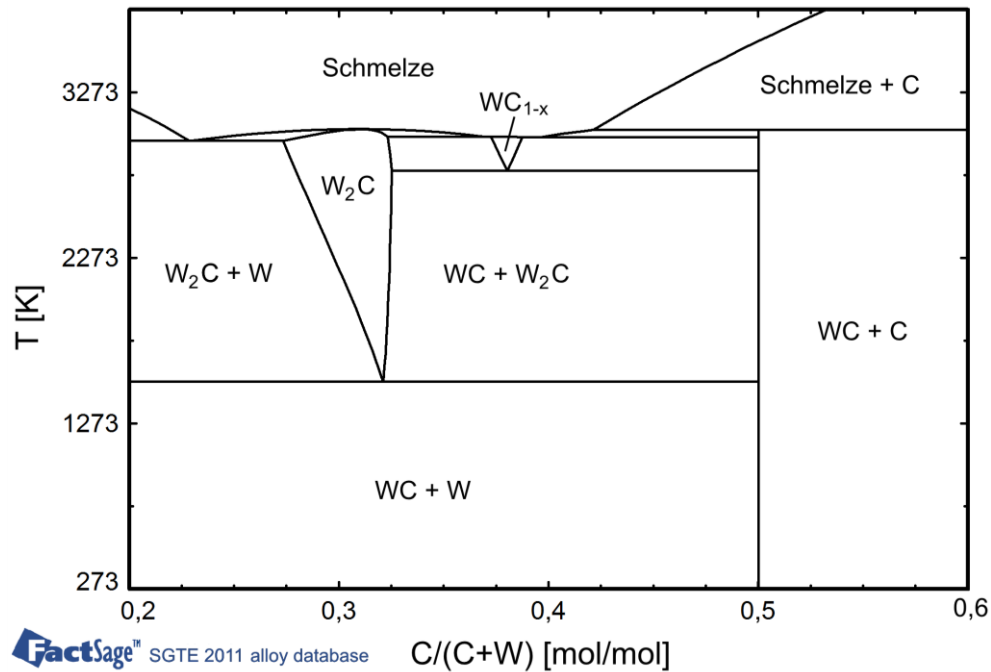


Abbildung 2.1: Phasendiagramm C-W, berechnet mit FactSage 7.1 inklusive der SGTE 2011 Legierungsdatenbank

Hinsichtlich des Wolframbedarfes nimmt die WC-Produktion eine dominierende Stellung ein. Die Angaben variieren je nach Jahr und Quelle etwas. So lag der Anteil am Gesamtverbrauch bei 54 % in 2010 [16], 63 % in 2011 [1] und 61 % im Jahr 2013 [17]. Gemäß den Ausführungen in der Literatur belief sich die Weltproduktion gemessen am Wolframingehalt bei Leal-Ayala et al. [16] in 2010 bei 76,9 kt (nach der Aufbereitung) und weitere 24 kt (Schätzwert) konnten durch Recycling gewonnen werden. Laut dem U.S. Geological Survey [18] stieg die Konzentratproduktion von 68,4 kt in 2010 auf 83,3 kt in 2013. Ähnliche Werte finden sich bei Gille et al. [1] mit 92,8 kt Jahresverbrauch für 2011, bzw. Hayashi et al. [17] führen eine benötigte Menge von 98,0 kt für 2013 an. Bei der Aufgliederung der Abbaumengen nach Ländern erschließt sich Chinas Vorrangstellung gegenüber den drei nachfolgenden Ländern (Abbildung 2.2). [1, 16–18]

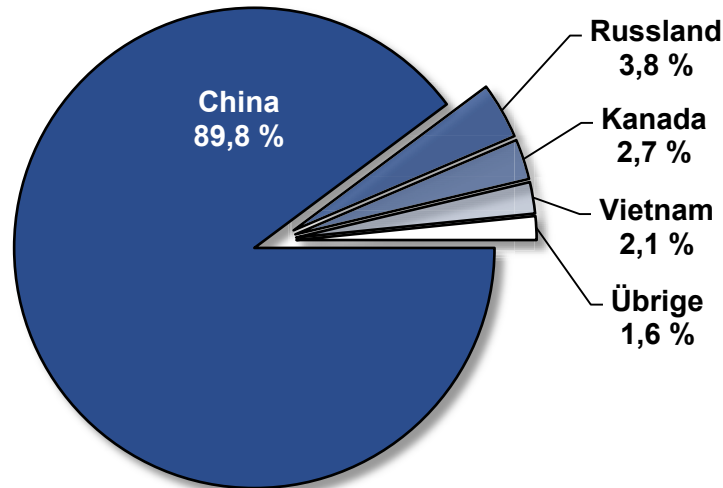


Abbildung 2.2: Länderanteile an der Wolframförderung 2013, Datenbasis U.S. Geological Survey [18]

Österreich belegt mit einer Fördermenge von 850 t Erzkonzentrat (W-Inhalt) im Jahr 2013 den 7. Platz [18] und weitere 950 t metallisches Wolfram [19] sowie 968 t WC [19] kamen durch Importe dazu. Tatsächlich bewertet der Bericht über kritische Rohstoffe für die EU aus dem Jahr 2010 [20] Wolfram als eines von 14 Rohstoffen, welche von hoher ökonomischer Wichtigkeit als auch mit erhöhtem Versorgungsrisiko behaftet sind. Ebenso findet sich in der aktualisierten Liste aus dem Jahr 2017 [21] Wolfram neben 26 weiteren Rohstoffen angeführt. Der Report aus dem Jahr 2010 spezifiziert die Problematik in folgender Weise: [20]

- China beherrscht den Wolframabbau und beherbergt die größten Reserven (Preis- und Mengenkontrolle)
- Steigendes Risiko bei feindlichen Verhalten Chinas auf dem Schrottmarkt
- Substitution durch Kosten, schlechtere Performance von Alternativen und Umweltauswirkungen begrenzt
- Drohender Wissensverlust sowie Abhängigkeit zahlreicher Industriesektoren von Importen durch Zerstörung der Wertschöpfungskette

Für Österreich leitet ein weiterer Report [22] Empfehlungen zur Minimierung dieser Gefahr ab. Auf Grund des hohen Geopotenzials für Wolfram in Österreich lässt sich mit weiterer Prospektion, Exploration und der Schließung von Recyclinglücken die Versorgungslage verbessern. [22]

Die Abbildung 2.3 verdeutlicht die beachtenswerte Preisvolatilität für APW (Ammoniumparawolfram) [23], dem wichtigsten gehandelten Vorstoff für die Wolframindustrie. Genauere Angaben zu den Hintergründen der Preisschwankungen finden sich bei Zeiler [24] und dem British Geological Survey [25].

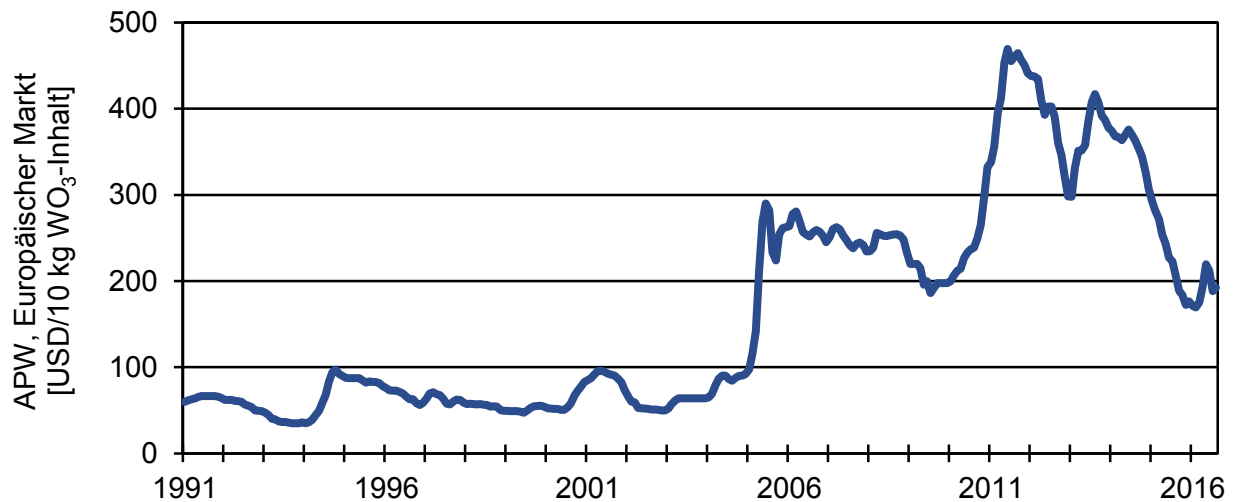


Abbildung 2.3: Preisentwicklung von APW, Datenbasis aus [23]

Zumeist dienen Kostenvorteile durch Energieeinsparung als Begründung zur Intensivierung der Recyclingbemühungen von Hartmetallen. Dazu fasst der Report von Leal-Ayala et al. [16] mehrere Veröffentlichungen zusammen und gibt Abschätzungen zum Energieverbrauch an. So beträgt der Bedarf für primäres Wolfram etwa 16,3–80,4 MWh/t und für das Recycling mittels Zinkprozesses fallen nur 4–6 MWh/t (bezogen auf den Wolframinhalt) an. Wenngleich die Energieersparnis offensichtlich ist, kann der Marktpreis für recyceltes und primäres Pulver näherungsweise ident sein. Infolgedessen rechtfertigt nur die Kombination aus Ressourcenschonung, Umweltschutz, Versorgungssicherheit und Energieeinsparung das Recycling von Hartmetallen. [16]

3 Gliederung der Recyclingrouten für Hartmetalle

Entsprechend der Auswirkung des Aufbereitungsprozesses auf den Binder und die Hartphase gestattet die Tabelle 3.1 eine Unterteilung für gesinterten Hartmetallschrott. Abhängig von der Schrottqualität und den Verfahrenscharakteristika ergeben sich die Produktqualität sowie der Einsatzbereich. Genauere Hintergründe zu den einzelnen Verfahrensgruppen liefern die nachstehenden Unterkapitel. [26–28]

Tabelle 3.1: Einteilung der Recyclingverfahren für Hartschrott [26–28]

| Method | Binder/Karbid | Schrottqualität | Produkt |
|-------------|--------------------------|---------------------------------|--|
| Downcycling | Vermischt | Je nach Anspruch | Schmelzzusatz, Verschleißschutzschichten u. a. |
| Direkt | Intakt | Sortenrein, sauber | Zerkleinert, idente chem. Zusammensetzung |
| Indirekt | Chemisch umgearbeitet | Unsortiert, verunreinigt | Chem. umgearbeitet |
| Semidirekt | Karbid(e) intakt | Möglichst sortenrein, sauber | Zerkleinertes Karbidskelett |

In Deutschland beläuft sich die Recyclingquote auf 65 %, während diese bei Wende-schneidplatten sogar bei 90 % liegt [1]. Laut Shedd [29] befindet sich in den USA die Gesamtquote in derselben Höhe. [1, 29]

3.1 Downcycling

Bei diesen Techniken findet ein Entzug der Einsatzstoffe aus dem Hartmetallkreislauf statt. So kommen die Reststoffe für die Herstellung von Verschleißschutzschichten, Stellite, Superlegierungen sowie als Schmelzzusätze zur Anwendung. [27, 30]

Besonders die Verwendung als Legierungszugabe in Stahlschmelzen ermöglicht den Einsatz von verunreinigten und oxidischen Materialien. Die Spurenelemente liegen homogen verteilt in der Schmelze vor und unedle Bestandteile enden in der Schlacke. [27]

Eine Anwendung bei der Herstellung von Werkzeugstahl charakterisiert das Patent US 7442261 B2 [31]. Es bedient sich verschlissener Hartmetallprodukte und spezifiziert das Einsatzmaterial. Demgemäß soll die Partikelgröße kleiner als 40 µm sein und die Korngröße $\leq 10 \mu\text{m}$ betragen. [31]

3.2 Direktes Recycling

Zu dieser Gruppe zählen Methoden, welche den Hartschrott mittels chemischer und/oder physikalischer Prozesse verarbeiten, wobei die Zusammensetzung unverändert bleibt. Durch die Behandlung erfolgt also eine Zerkleinerung in ein Pulver mit intakten Karbiden und Bindermetall(en). Zu Vertretern dieser Kategorie gehören der hauptsächlich angewandte Zink- sowie der Coldstream-Prozess und das Bloating/Crushing. Die anschließenden Eigenschaften kennzeichnen diese Verfahrenskategorie: [14, 26, 27, 32]

- Unveränderte chemische Zusammensetzung, pulverförmiges Produkt
- Einsatz sauberer, sortenreiner Schrotte (Korngröße, Karbide)
- Geringe prozessimmanente Kontaminierung, z.B. Zn aus dem Zn-Prozess
- Minimierter Energiebedarf, niedrige Prozess- und Kapitalkosten
- Hohe Ausbeute sowie unwesentliche Reststoffmengen
- Etwaige Beschichtungen verbleiben im Rezyklat

3.2.1 Zinkprozess

Die Angaben zum Marktanteil innerhalb der Recyclingtechnologien unterscheiden sich je nach Land. Ungefähr 25 % des Schrottaufkommens im Jahr 2000 durchliefen in den USA den Zinkprozess [29] und 10 % des Rohmaterialbedarfs in Europa deckte derselbe im Jahr 2005 [33]. Gemäß einer Schätzung von Leal-Ayala et al. [16] teilten sich der Zinkprozess sowie indirekte Methoden zu gleichen Teilen das weltweite Schrottaufkommen des Jahres 2010. [1, 16, 29]

Das US-Patent 3595484 [34] von Barnard legte 1969 den Grundstein des sogenannten Zinkprozesses. Als zentraler Verfahrensbestandteil gilt die intermetallische Verbindungsbildung des Zinks mit dem Bindermetall bei 750–850 [34] bzw. 900–1050 °C [27]. Der Schrott befindet sich hierzu mit dem Zink in Grafitteiegeln unter Inertgasatmosphäre. Aufgrund der Infiltration und der dadurch entstehenden Mischkristalle tritt eine Volumenzunahme ein, welche den HM-Verbund aufbläht. Eine Vakuumdestillation trennt im Anschluss das Zink in einem Temperaturbereich von 600–850 [34] bzw. 1000–1050 °C [27] sowie bevorzugt bei Drücken von 1,3–6,5 [34] bzw. 6–13 Pa [27] ab. Schlussendlich erfolgt die Zerkleinerung des zurückgebliebenen, porösen Hartmetallkuchens mit Kugelmøhlen. Die Zykluszeit beträgt 30 h [28] mit einem Energiebedarf von 2 kWh/kg \pm 10 % [26], wobei das Zn mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/h [28] in das Hartmetall eindiffundiert. Alkatsev et al. [35] illustrieren einen zweistufigen Prozess, bei welchem von einem Tiegel mit bereits behandeltem Schrott das Zink in einen zweiten gasförmig eintritt und dort mit dem Binder reagiert. Somit

erfolgt jeweils ein Destillations- sowie Infiltrationsschritt gekoppelt. Nach vollständigem Abtrennen des Zinks wird das gewonnene Rezyklat weiteren Verarbeitungsschritten zugeführt. Ein neuer Zyklus beginnt mit dem Befüllen von Hartmetallreststoffen in das geleerte Gefäß und einem Vertauschen beider. Im Vergleich zu Verfahren welche mit flüssigem Zn arbeiten, ergibt sich bei der Verwendung von gasförmigem eine Minderung der Prozessdauer um einen Faktor 4,5. Zusätzlich entfällt die Applikation eines Schutzgases und es gelingt eine Verminderung des Energiebedarfs um einen Faktor 2. [26–28, 34, 35]

In Gegenüberstellung mit Primärpulver verbleiben Beschichtungen im Rezyklat, welche als Defekte und Spurenelemente im neuen Produkt detektierbar sind. Zusätzlich beeinflussen auch Kornwachstumshemmer (VC, Cr₃C₂ und TaC) im Regenerat die Charakteristika von grobkörnigen Qualitäten. Die Vermischung diverser Sorten führt ferner zu einer breiteren Korngrößenverteilung, welche ein inhomogenes Gefüge nach dem Sintern bedingen kann. Auch steigt der Sauerstoffgehalt und im Gegenzug sinkt der Kohlenstoffgehalt. Je nach Mahlgrad ergibt sich ein Fe-Massenanteil (ω = Massenanteil) von etwa $\omega = 0,1 \%$ [28] und es verbleiben Restanteile von etwa $\omega = 45$ [36] bzw. 10 ppm Zink [33]. Für die Erzeugung neuer Hartmetalle müssen deshalb alle genannten Faktoren neben einem veränderten Sinterverhalten (Schrumpfung) berücksichtigt werden. Dies trägt auch dazu bei, dass lediglich $\omega = 20\text{--}50 \%$ [33] bzw. 10–40 % [1, 32] Rezyklat aus dem Zinkprozess neben frischem Pulver Verwendung findet. Nur anspruchlose Qualitäten (z. B. Winterreifenspikes) lassen sich vollständig aus wiedergewonnenen Pulvern herstellen. [1, 27, 28, 32, 33, 36]

3.2.2 Coldstream-Prozess

Das Verfahrensprinzip beim Coldstream-Prozess beinhaltet eine Beschleunigung von stückigem Hartmetallschrott (< 3,4 mm Partikelgröße) in einer Venturidüse auf zweifache Schallgeschwindigkeit, welcher dann auf eine Prallplatte geschossen wird. Das Auftreffen auf die Platte sorgt für die Zerkleinerungswirkung. Beim Austritt aus der Düse kühlt das Gas adiabatisch ab und somit auch der Schrott, wodurch sich eine übermäßige Oxidation vermeiden lässt. Die Prallplatte besteht bevorzugter Weise ebenfalls aus Hartmetall, um eine Kontamination durch Fremdelemente zu verhindern. Durch pneumatische Förderung gelangen die Bruchstücke zur Klassierung und das Siebüberkorn abermals in die Prozesskammer mit der Venturidüse. Die Verfahrensgrenze liegt bei Co-Anteil von etwa $\omega = 10 \%$, weil mit zunehmender Zähigkeit des Hartmetalls die Zerkleinerungswirkung abnimmt. Über die Einstellungen bei der Klassierung und der Düsenparameter lässt sich die Korngröße einstellen. Typische Ausbeuten liegen im Bereich von 90–92 %. Aufgrund der Anlagentechnik resultieren etwas höhere Fe-Massenanteile als beim Zinkprozess im Bereich von

$\omega = 0,35 \%$. Die genannten Schwierigkeiten der Zinktechnologie bezüglich Beschichtungen und Fremdelemente gelten auch für den Coldstream-Prozess. [28, 37, 38]

3.2.3 Bloating/Crushing

Das US-Patent 2138672 [39] enthält eine grundlegende Beschreibung des „Bloatings“, welches aus dem Englischen übersetzt „Aufblähung“ bedeutet. Gemäß der Erfindung entsteht bei Erhitzung von Hartmetallen über 1600 °C im Bereich von 1700 °C [39] bzw. bei zumindest 1800 °C [27, 28] in kohlehaltiger [39] bzw. Schutzgas- oder H₂-Atmosphäre [27, 28] ein poröses Material. Bei diesen hohen Temperaturen wachsen die Karbidkörner und durch ein rasches Abkühlen bilden sich thermisch induzierte Risse. Diese Behandlung ermöglicht im Anschluss eine konventionelle Zerkleinerung durch Mahlen. Aufgrund der einer Übersinterung gleichkommenden Wärmebehandlung eignet sich dieses Regenerat nicht für erstklassige Qualitäten. [14, 27, 28, 39]

3.3 Indirektes Recycling

Mittels chemischer Auftrennung von Hartmetallreststoffen entstehen Pulverqualitäten, welche abhängig von der Lösungsreinigung identisch mit denen aus primärer Erzeugung sind. Entsprechend des Berichtes von Shedd im U.S. Geological Survey Circular [29] durchliefen 35 % des Schrottaufkommens in den USA im Jahr 2000 diese Prozessgruppe. Laut einer Recherche aus dem Jahr 2012 von Gille und Meier [1] liegt in Deutschland der Anteil am Gesamtrecycling sogar bei 85 %. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel angeführt, schätzen Leal-Ayala et al. [16] den weltweiten Beitrag der indirekten Verfahren auf die Hälfte für 2010. Folgende Punkte kennzeichnen diese Verfahrenskategorie: [1, 14, 16, 26–29, 32]

- Rückgewinnung der Karbide als Metall und Trennung vom Binder
- Verwendung nicht sortenreiner, verunreinigter (Weich-) Schrotte
- Gesinterte Schrotte bedingen längere Verweilzeiten oder höhere Temperaturen
- Reduzierte Co- und W-Ausbeute durch Kontaminationen (Laugenreinigung nötig)
- Qualität entspricht Primärpulvern (Reinheit)
- Einstellbare Morphologie, Teilchengröße und -verteilung
- Hoher Energiebedarf, erhebliche Investitions- und Prozesskosten
- Größere Reststoffmenge, aber gute Ausbeuten (> 95 %)
- Beschichtungsstoffe sind entfernbar

Diese Kategorie umfasst zwei Hauptverfahren, einen Oxidationsprozess mit nachgeschaltetem nasschemischen Aufschluss für Weichschrotte sowie einen alkalischen

Schmelzaufschluss für Stückschrotte. Eine Übersicht zeigt die folgende Abbildung 3.1 für beide Verfahrensvarianten. Eine Form der Laugenreinigung bedient sich der Fällung von CaWO_4 und der anschließenden Umsetzung mit HCl zu Wolframoxid-Monohydrat ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), besitzt aber großtechnisch keine Bedeutung mehr (siehe etwa US 4629503 [40]). Hauptsächlich erfolgt die Reinigung über Fällung und einen Kationentausch von Na^+ zu NH_4^+ . Ab diesem Prozessschritt gleicht die Route der primären und es schließt sich das Ausfällen von APW an. Zusätzlich zu den beiden genannten Hauptmethoden existieren noch hydrometallurgische, wie die aus dem US-Patent 4533527 [41]. So gestattet HCl zuerst die Abtrennung des Co und das verbleibende WC löst sich unter der Zugabe von HCl mit H_2O_2 . Aus dieser Mischung lässt sich bei einem pH um 10 mit einem Calciumsalz künstlicher Scheelit ausfällen. [1, 40–42]

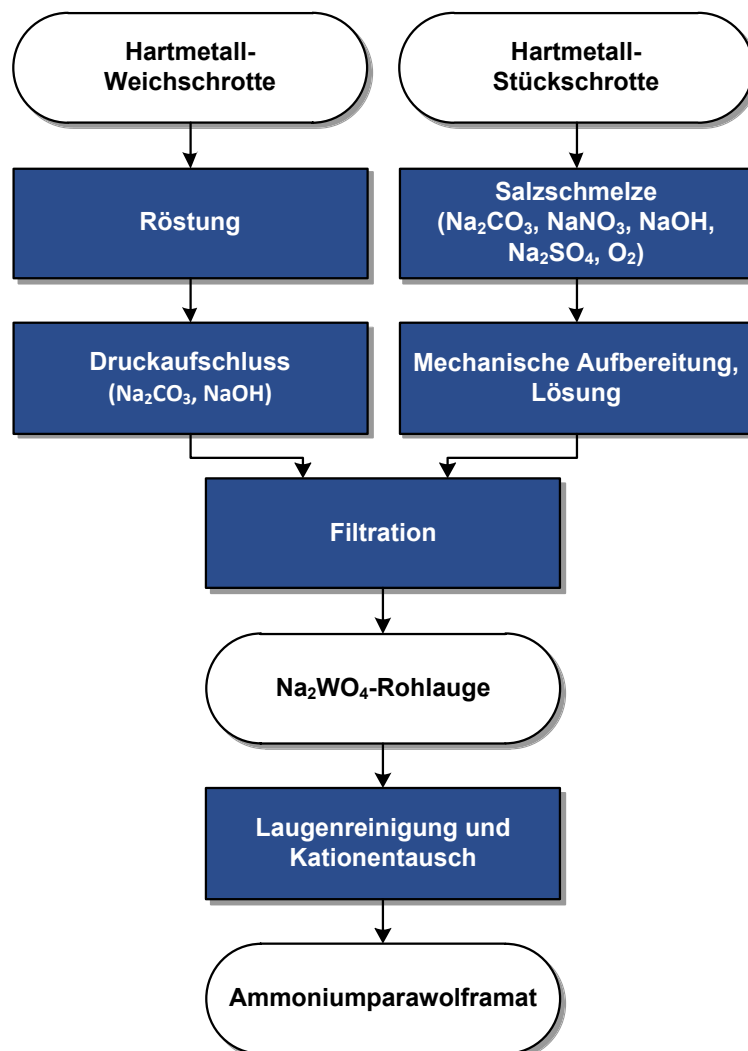


Abbildung 3.1: Indirekte Recyclingroute für Hartmetallschrott, Datenbasis Gille et al. [1] und Lassner [42]

3.3.1 Oxidationsprozess mit nasschemischem Aufschluss

Das US-Patent 3887680 [43] beschreibt einen Prozess zur Wiedergewinnung von Wolfram aus Hartmetallreststoffen, welcher dieser Verfahrensuntergruppe angehört. Gemäß der Erfindung läuft die Oxidation des Hartmetalls bevorzugt bei 825–850 [43] bzw. 750–900 °C [28] ab. Basu et al. [44] bestätigen, dass unterhalb einer Temperatur von 600 °C die Oxidation vernachlässigbar ist. Darüber erhöhen die Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre, die Temperatur sowie der Co-Gehalt die Oxidation. Es bilden sich WO_3 sowie $CoWO_4$ aus. Gemäß Gu et al. [45] tritt eine Gewichtszunahme von etwa 20 % und eine Volumenvergrößerung von über 200 % ein. Beschichtungen wirken für einen gewissen Zeitraum als Schutzschicht. [28, 43–45]

Ein späterer Druckaufschluss in einer wässrigen Lösung aus $\omega = 20\text{--}50\%$ NaOH und einer Temperatur von 170 [43] bzw. ungefähr 200 °C [28] bei einem Druck von 3,4–13,8 [43] bzw. 20 bar [28] löst den entstandenen mahlfähigen Kuchen. [28, 43]

So entsteht nach etwa 2–4 h eine Natriumwolframatlösung (Na_2WO_4), wobei die Oxide von Co, Ni, Fe, Ti, Ta und Nb als unlöslicher Rückstand verbleiben. Anschließend trennen zwei Fällungsschritte gelöstes Si, Al, Mo sowie V ab. Daran schließen sich die Solventextraktion und Kristallisation des APW an. Typischer Weise liegt die Ausbeute für Wolfram bei $\omega = 95\%$. [28]

Eine Weiterentwicklung dieser Methode bietet das Patent US 6395241 [46], welche die Oxidation mit der Drucklaugung kombiniert. Bei einer Temperatur von 100–200 °C und einem Druck von 1,7–13,8 bar führt eingeleiteter Sauerstoff in einer wässrigen NaOH Lösung mit einem Massenanteil von $\omega = 20\text{--}50\%$ zur Bildung von Na_2WO_4 aus dem WC des Hartmetallschrotts. [46]

Bei diesen Prozessen entsteht ein schwer löslicher Rückstand, der noch W enthält und somit die Ausbeute reduziert. Gemäß dem US-Patent 4256708 [47] besteht dieser wahrscheinlich aus $CoWO_4$. Die Erfindung betrifft das Hinzufügen von TiO_2 zur Bildung eines löslichen Wolframat. Eine weitere Option offeriert das Patent US 4255397 [48], welches das Rösten des getrockneten Bodensatzes zusammen mit einem Alkalikarbonat beschreibt. [47, 48]

Zusätzlich gibt es noch Verfahren, welche nach der Schrottoxidation eine saure Laugung des Co durchführen, gleichzeitig bleibt das Wolfram zum Beispiel als WO_3 (s) oder $WO_3 \cdot H_2O$ (s) zurück. Diesbezüglich kategorisiert das US-Patent 2704240 [49] die Lösungen in organische sowie anorganischen Säuren. Das US 5728197 [50] erläutert die bevorzugte Auflösung in HCl sowie die anschließenden Verfahrensschritte der pH-Adjustierung, der Fällung, der

Filtrierung und Trocknung bzw. gegebenenfalls einem erneuten Lösen mit einer anschließenden Sprühtrocknung samt kombinierten Karburieren im Gasstrom. Daneben gibt es ein ähnliches Patent des selben Erfinders US 6524366 [51], das diverse Karburierungsmethoden für sauer gelaugte Wolframoxidpulver angibt. [49–51]

Zu den sauren Laugungsmethoden gehören auch Untersuchungen über das Nassmahlen und gleichzeitige selektive Lösen von Co mit H_2SO_4 [52] oder Äpfelsäure [53] mit und ohne H_2O_2 .

3.3.2 Alkalischer Schmelzaufschluss

Das Verfahrensprinzip besteht in der Oxidation des Hartmetallschrotts in einer Salzschnmelze und Überführung des Wolframs in wasserlösliches Na_2WO_4 . Beispielsweise spezifiziert das Patent DD 207932 [54] für wolframhaltige Schrotte sowie Rückstände einen Überschuss von 10–18 % Alkalinitrat oder -nitrit. Genauere Angaben liefert DE 3144295 [55], welches einen Massenanteil von $\omega = 20\text{--}60$ (30–40) % Alkalihydroxid mit 40–80 (60–70) % Alkalinitrat angibt. Als besonders vorteilhaft haben sich für diesen Zweck die entsprechenden Na-Verbindungen erwiesen sowie die Angaben in den Klammern. Zur Senkung des Schmelzpunktes dient NaCl. Gemäß den Ausführungen im US Patent 4629503 [40] besteht das Salzbad aus NaNO_3 und NaNO_2 , laut dem US 5993756 [56] wiederum aus $\omega = 60\text{--}90$ % NaOH und 10–40 % Na_2SO_4 . Zur Reaktionskontrolle dient in die Flüssigkeit eingeblasene Luft. Der Überschuss an Na-Komponenten liegt bei einem Massenanteil von $\omega = 5\text{--}20$ %. Beim US-Patent 4603043 [57] findet sich der Hinweis die Reaktion mit einer Schmelze aus NaOH kontrollierbarer zu machen. Die Zugabe der Oxidationsmittel wie etwa NaNO_3 (vorzugsweise), NaNO_2 , NaClO_3 und Na_2O_2 erfolgt demzufolge in kleinen Schritten. Der chemische Aufschluss des Hartmetallschrottes geschieht bei Temperaturen von etwa 900 °C [54], 680–750 °C [40], 318–600 °C [57] sowie 800–1100 °C [56]. Vergleichbare Aussagen liefert Zeiler [28] mit einer Mischung aus NaNO_3 oder NaNO_2 mit Na_2CO_3 , welche ein rotierender Autoklav zusammen mit dem Schrott auf etwa 600 °C erhitzt. Während des Prozesses bilden sich erhebliche Mengen an nitrosen Gasen, welche die Installation aufwendiger Abgasbehandlungsanlagen erfordern. [40, 54–57]

Wenn das Wasser das Na_2WO_4 gelöst hat, verbleiben die Oxide von Co, Ni, Fe, Ti, Ta, Nb im Aufschlussrückstand. Hier gleicht der alkalische Schmelzaufschluss dem Oxidationsprozess mit nasschemischem Aufschluss, gleichwohl die Menge an gelösten Verunreinigungen beim ersten höher liegt. Im Anschluss folgt wiederum die Laugenreinigung, Solventextraktion und die Kristallisation zu APW. [1, 28, 55, 56]

3.4 Semidirektes Recycling

Aus den zwei vorangegangenen Kapiteln lässt sich erkennen, dass die semidirekten Recyclingkonzepte eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielen. Das Verfahrensprinzip besteht im Lösen der Bindermetalle, wodurch WC und kubische Karbide (Ti, Ta, Nb)C als Karbidskelett zurückbleiben. Im Anschluss an eine Pulverisierung dient dieses als Rohstoff für die Erzeugung neuer Hartmetalle. Nachstehend findet sich eine Zusammenfassung der entscheidenden Charakteristika dieser Verfahrensgruppe, wobei die Gewichtung je nach Einzelprozess variiert: [1–3, 27, 58]

- Auflösung des Binders (meist Co) [1–3, 27]
- Wiedergewinnung des Bindermetalls aus der Lösung [1–3, 59]
- Pulverisierung der/s Karbide/s ohne Binder [1–3]
- Vermeidung von Solventextraktion, Fällungsschritten, Reduktion sowie Karburierung [13, 59]
- Reduzierter Energiebedarf [58–60]
- Niedrigere Umweltbelastung [58, 60]
- Geringe Prozess- und Investitionskosten [13]
- Beschichtungsstoffe sind teilweise entfernbar [7, 61]
- Erschwerte Erzeugung reiner Sorten durch Verwendung des Rezyklates [3, 59]
- Langsame Löseraten [2, 8, 13] aufgrund geringer Korngrößen [2] und niedriger Bindergehalte [2] sowie teilweise Oxidation des WC [2, 7, 8]
- Verfahren (oft) nur für pulverförmige Reststoffe, da sich die HM-Zerkleinerung als problematisch erweist [7, 58, 61]
- Verunreinigtes WC (Co, O, weniger C) [3, 7, 8]

Zur Veranschaulichung des semidirekten Recyclingansatzes findet sich in der Abbildung 3.2 eine Darstellung der Prozessroute. Das Symbol der „Herstellung“ inkludiert alle gängigen Schritte der Produktion wie Sprühtrocknung, Pressen, Sintern, Nachbearbeitung und Beschichtung.

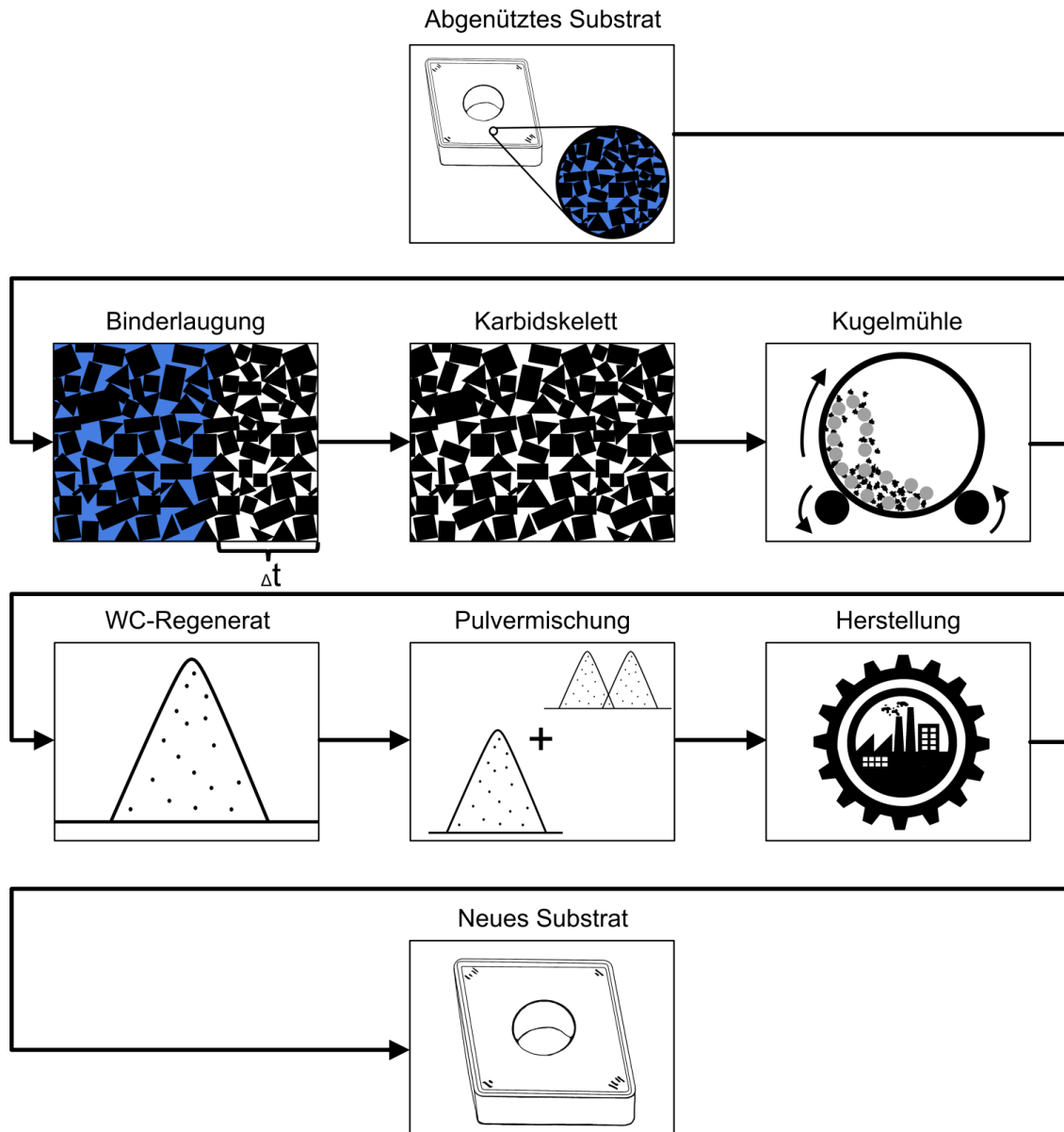


Abbildung 3.2: Verfahrensschema des semidirekten Recyclings

In den folgenden Unterkapiteln finden sich nur auf chemischen Methoden basierende Prozesse, wobei sich die Gliederung an den verwendeten wässrigen Medien orientiert. Zu den semidirekten Technologien gehören jedoch auch elektrochemische Verfahren [62–72] und als Sondervariante der Menstruum-Prozess [73]. Bei den elektrochemischen finden Elektrolyte auf der Basis von ammoniakalischen Lösungen [69, 71], HNO_3 [65–67, 72], H_3PO_4 [62, 64, 65], Essigsäure [62], NaOH oder KOH [70], HCl [64, 65] und H_2SO_4 [63, 68] Anwendung. Zumeist lösen diese den Binder auf und scheiden diesen an der Kathode ab. Als Verunreinigung des Kathodenmetalles tritt meistens auch ein nicht unerheblicher Anteil an Wolfram auf. Dieses bleibt bevorzugt als WC-Skelett, jedoch oft mit $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. WO_3 verunreinigt sowie gelöst zurück. Im Elektrolyt befinden sich ebenso Zusätze, welche der

anodischen Passivierung entgegenwirken sollen. Beispiele hierzu sind Zitronensäure, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaClO_4 und ähnliches mehr. Weitere Details geben die genannten Literaturstellen [62–73] an.

3.4.1 HNO_3

Im Anschluss finden sich Informationen über zwei Veröffentlichungen zur Laugung pulverförmiger Hartmetallreststoffe mit der chemischen Zusammensetzung entsprechend der Tabelle 3.2 in einer wässrigen HNO_3 -Lösung.

Tabelle 3.2: Charakterisierung des gemahlene Hartmetalls nach Gürmen et al. [60] und DE 2726817 A1 [3]

| Quelle | ω_{W} [%] | ω_{Co} [%] | ω_{C} [%] | ω_{Ti} [%] | ω_{Fe} [%] | ω_{Nb} [%] | ω_{Ta} [%] | ω_{Ni} [%] | Gr. [μm] |
|--------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| [60] | 75,86 | 8,14 | 6,07 | 4,18 | 3,40 | 1,35 | - | 1,00 | < 90 |
| [3] | 68,1 | 8,1 | 6,1 | 7,3 | 0,8 | 2,0 | 6,8 | - | Pulver |

Besonders Gürmen et al. [60] beschäftigen sich mit den Einflüssen der Parameter auf die Extraktionseffizienz. Diese umfassen die Bereiche laut der Tabelle 3.3, wobei die Werte für das gefundene Optimum in den Klammern stehen. Zur Bestimmung der Effekte der einzelnen Größen erfolgte jeweils deren Variation, während die übrigen konstant blieben. Demgemäß besitzt die Stoffmengenkonzentration im untersuchten Bereich wenig Einfluss, jedoch steigt mit der Temperatur die Ausbeute besonders für Ni an, wenngleich diese für Fe sowie Co etwas sinkt. Merklich positiv wirkt sich auch die Steigerung der Rührgeschwindigkeit von 700 auf 900 min^{-1} aus, welche auf einen diffusionskontrollierten Laugungsmechanismus hindeutet. Einem Wiedereinsatz des Laugungsrückstandes, der hauptsächlich aus WC, TiC und Spuren aus Co besteht, steht qualitativ nichts im Weg. Zusätzlich gibt es eine Anleitung zur Rückgewinnung des Co per Fällung durch NaOH als $\text{Co}(\text{OH})_2$, Kalzination und Reduktion in H_2 . [60]

Tabelle 3.3: Untersuchte Parameter (Optimum in Klammer) der Versuche nach Gürmen et al. [60] und DE 2726817 A1 [3]

| Quelle | T [$^{\circ}\text{C}$] | c [mol/l] | t [h] | n [min^{-1}] | s/l [-] |
|--------|--------------------------|---------------|-----------|-------------------------|----------------|
| [60] | 25–70 (25) | 0,5–1,5 (0,5) | 0,5–3 (2) | 700–900 (900) | 0,05–0,1 (0,1) |
| [3] | 60–90 | 1,67–5,62 | - | - | - |

Die Offenlegungsschrift DE 2726817 A1 [3] zielt auf die Rückgewinnung der Ta(Nb)C-WC-TiC-Mischkarbide ab. Die Lösung mit $\omega = 10\text{--}30\%$ HNO_3 löst nicht nur die Bindermetalle (Co bzw. Ni), sondern oxidiert auch das nicht als Mischkarbid gebundene WC zu $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die

Reinigung des Rückstandes erfolgt mit H_2O oder verdünnter HNO_3 . Anschließend entfernt wässriges NH_4OH das $WO_3 \cdot H_2O$ und die Mischkarbide bleiben zurück und dienen dem Wiedereinsatz. [3]

In direkter Gegenüberstellung der Angaben von Gürmen et al. [60] sowie DE 2726817 A1 [3] fallen die stark abweichenden Konzentrationsbereiche der HNO_3 auf. Außerdem berichtet Gürmen nicht von einer Oxidation des WC zu $WO_3 \cdot H_2O$.

3.4.2 HCl

Die folgenden Veröffentlichungen handeln von Laugungsverfahren für Hartmetallreststoffe durch wässrige HCl. Hierzu liefert die Tabelle 3.4 eine Spezifikation der untersuchten Substrate bzw. der Patenangaben. Das US-Patent 4348231 [59] ebenso wie das US-Patent 4406866 [74] beschreiben das selektive Binderlösen von Co, Ni und Fe mit einer azeotropen HCl ($\omega \sim 20\%$) bei etwa $110\text{ }^\circ\text{C}$ (detaillierte Angaben: Tabelle 3.5). Entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens sind 2 mol HCl für 1 mol Cobalt ausreichend, wobei sich ein Überschuss von 200 % als vorteilhaft erweist. [59, 74]

Nach dem Laugungsschritt lassen sich die Karbide anhand ihrer Dichte sowie magnetischen Eigenschaften in einem Ferrofluid mit graduelltem Magnetfeld trennen. In einem Anwendungsbeispiel reduzierte sich innerhalb von sieben Tagen der Massenanteil Co von $\omega = 6,85\%$ auf $0,21\%$. Das gewonnene Pulver findet dann zusammen mit neuem Binder Einsatz für die Hartmetallproduktion. [59]

Zusätzlich spezifiziert das US-Patent 4406866 [74] ein Ablösen von Mehrlagenbeschichtungen mit TiN, TiC sowie Al_2O_3 von Hartmetallen mit $\omega = 4\text{--}25\%$ Co. Generell ist der Binder auch von mit unlöslichen Schichten behafteten Hartmetallen lösbar, da diese immer für das Laugungsmittel durchlässig sind. Da zurückbleibende Schichtreste das Karbidskelett verunreinigen, bietet sich eine oxidative Röstung und anschließende Lösung in wässrigem NaOH an. [74]

Tabelle 3.4: Spezifikation des Hartmetallschrottes nach US-Patent 4348231 [59], US-Patent 4406866 [74], WO 99/07905 A1 [7] und Kojima et al. [8]

| Quelle | ω_{WC} [%] | ω_{Co} [%] | ω_{Ti} [%] | ω_{Fe} [%] | ω_{NbC} [%] | ω_{TaC} [%] | ω_{Ni} [%] | Gr. | KG [μm] |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|
| [59] | ✓ | 6,85 | ✓ | - | - | ✓ | - | - | - |
| [74] | ✓ | 4–25 | - | - | - | - | - | < 645,16 mm ² | - |
| [7] | 94 | 6 | - | - | 2 | ✓ | - | 12 x 12 x 3 mm | - |
| [8] | 80 | 20 | - | - | - | - | - | 15 x 15 x 5 mm | 1–5 |

Der Zeitschriftenartikel von Kojima et al. [8] nimmt neben Untersuchungen über andere anorganische Säuren auch Stellung zur Verwendung verschieden konzentrierter HCl bei 110 °C für 24 h. Diesbezüglich gelten als optimale Prozessbedingungen 110 °C und 6 mol/l HCl für 24 h wie in Abbildung 3.3 dargestellt. [8]

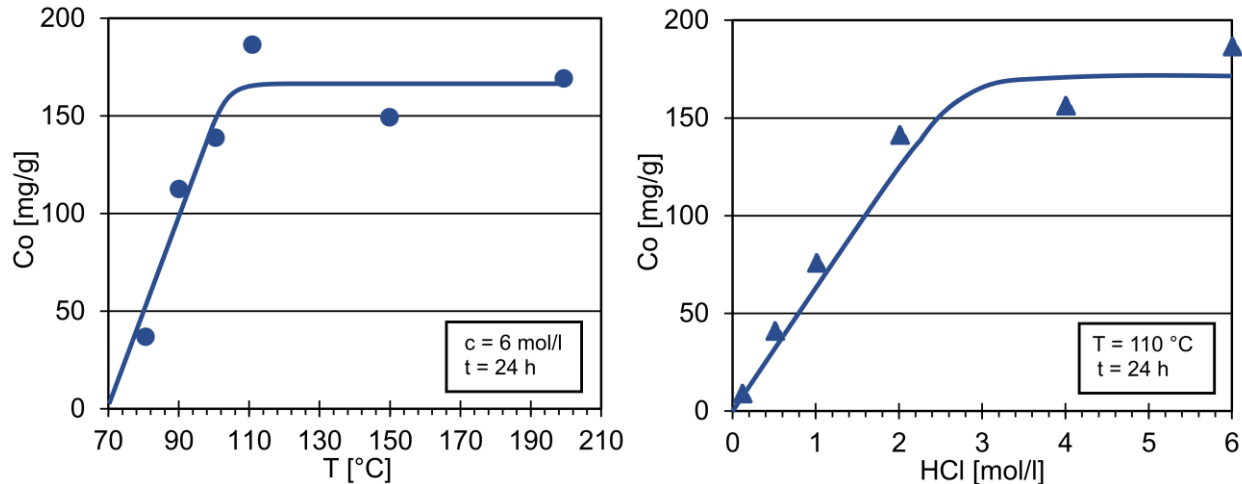


Abbildung 3.3: Temperatur- und Stoffmengeneinfluss bei der Binderlaugung in einer HCl-Lösung gemäß Kojima et al. [8]

Ein anderes Patent WO 99/07905 A1 [7] führt die Verwendung einer HCl-Lösung mit einem Massenanteil von $\omega = 28\text{--}37\%$ HCl-Lösung an. Entsprechend der Patenangaben überschreitet die Substratzusammensetzung 100 % (Tabelle 3.4). Die Parameter gemäß der Tabelle 3.5 ermöglichen auch die Aufbereitung von Hartmetallen mit einer dünnen TiC oder TiN-Schicht, jedoch nicht mit Al_2O_3 . Je nach vorliegender Form der Reststoffe ergeben sich für Pulver 4–6 h sowie für gesinterte Hartmetallkörper 10–48 h Behandlungszeit. Ebenfalls enthält die Schrift Angaben zur Zerkleinerungseffizienz. Nach einem Mahlschritt gibt diese den Anteil des Siebunterkorns in einer Siebklassierung mit 2 mm Maschenweite an. Für eine Mahldauer von 25 min ergibt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen einer Laugungszeit von 48 und 72 h. [7]

Tabelle 3.5: Untersuchte Parameter (Optimum in Klammer) der Versuche nach US-Patent 4348231 [59], US-Patent 4406866 [74], WO 99/07905 A1 [7] und Kojima et al. [8]

| Quelle | T [°C] | c [mol/l] | t [d] |
|--------|--------------|------------|-------|
| [59] | 110 | 6,1 | 7 |
| [74] | 110 | 6,1 | 7 |
| [7] | 75–85 | 8,75–12,02 | 2-3 |
| [8] | 80–200 (110) | 0,1–6 (6) | 1 |

Für eine Reduzierung des Co-Gehaltes folgt der Zerkleinerung ein neuerlicher HCl-Laugungsschritt. Eine Ammoniaklösung mit $\omega = 25\%$ trennt eventuell anhaftende Wolframoxide ab. Nach einer Trocknung bei $115\text{ }^\circ\text{C}$ liegt reines Karbidpulver vor.

3.4.3 H_2SO_4

Für einen Vergleich untersuchte Schiesser in seiner Diplomarbeit [2] neben Essigsäure auch die Wirkung von H_2SO_4 (Parameter: Tabelle 3.7). Hierzu dienten Printplattenbohrer mit einer Analyse gemäß der Tabelle 3.6. Die H_2SO_4 mit einem Massenanteil von $\omega = 5\%$ erzielt eine höhere Löserate als die Essigsäure mit $\omega = 20\%$, sowohl mit Luft als auch unter O_2 -Atmosphäre. Jedoch ergibt sich für H_2SO_4 kein Unterschied in Abhängigkeit des Oxidationsgases. Dabei lag nach 50 h eine vom Binder befreite Schicht von $550\text{ }\mu\text{m}$ vor. [2]

Tabelle 3.6: Komponenten und Korngröße des Hartmetallschrottes der Diplomarbeiten von Schiesser [2], Zimmerl [75] und Weissensteiner [76]

| Quelle | ω_{WC} [%] | ω_{Co} [%] | ω_{V} [%] | ω_{Cr} [%] | KG [μm] |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| [2] | ✓ | 7,9 | 0,18 | 0,51 | 0,50–0,75 |
| [75] | 90–95 | 5–10 | - | - | - |
| [76] | 92,7–95 | 5–7,3 | - | - | - |

Zu den Einflussfaktoren auf die Laugung gehören unter anderem die freie Weglänge plus Schüttungseffekte. Erstere gibt den Abstand zwischen den Karbidkörnern an und entsprechend lässt sich bei einer größeren Entfernung eine beschleunigte Binderauflösung erreichen. Zu einer Auswirkung der Schüttung kommt es dann, wenn sich die Hartmetallstücke berühren und dadurch die zu laugende Dicke zunimmt. In Abhängigkeit des im Binder vorhandenen Wolframs entsteht an der Oberfläche der Schrottstücke $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches als Passivschicht wirkt. Abgesehen davon, liegt bei einem hohen Binderanteil am Ende kein stabiles Karbidskelett vor, sondern schuppenförmige Karbidverbunde. Je nach Reinheit gelangen die gewonnenen Karbide direkt zum Einsatz für die Hartmetallproduktion oder landen nach erfolgter Oxidation im Primärkreislauf (indirektes Verfahren). [2]

Tabelle 3.7: Untersuchte Parameter der Diplomarbeiten von Schiesser [2], Zimmerl [75] und Weissensteiner [76]

| Quelle | T [$^\circ\text{C}$] | c [mol/l] | t [d] | Co/ H_2SO_4 [mol/mol] | OM | H_3PO_4 [mol/l] |
|--------|------------------------|-----------|----------|---------------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| [2] | 80 | 0,53–0,86 | ≤ 3 | - | Luft, O_2 | - |
| [75] | 40–60 | 0,86 | 5–21 | 0,16–0,38 | 10–20 l/h O_2 | tlw. mit 0,125 |
| [76] | 80 | 0,53 | 5 | - | O_2 | $\sim 0,1$ |

Zimmerl [75] prognostiziert für Hartschrotte mit der Spezifikation nach der Tabelle 3.6 und den Versuchseinstellungen laut der Tabelle 3.7 für einen Würfel von 1 cm^3 eine Behandlungsdauer von 2–6 Wochen in dem Säuregemisch aus H_2SO_4 mit H_3PO_4 und 8–14 Wochen in H_2SO_4 . Selbst ohne der Verwendung von H_3PO_4 als Komplexbildner für W kommt es nur in einem geringen Ausmaß zur $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Bildung. Daneben lassen sich auch Substrate mit TiN über die Ausbildung von porösen Kanälen vom Binder befreien. Eine Erhöhung der Sauerstoffzufuhr kompensiert die Abnahme der Reaktionsrate mit der Zeit, auch eine Temperaturerhöhung wirkt sich positiv aus. [75]

Weissensteiner [76] prüfte auch das Verhalten von WC/Co-Schrott (Tabelle 3.6) unter den Parametern aus der Tabelle 3.7. Demnach bedingt eine Kontamination mit Fe im Schrott die Ausbildung von Phosphatniederschlägen (vermutlich FePO_4 und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$), falls H_3PO_4 zur Komplexbildung des $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ in Heteropolywolframsäure Verwendung findet. Im Vergleich zu den WC/Ni-, WC/Co-Ni-Cr-Schrotten entbindert WC-Co schneller. Zusätzlich zeigen die Stromdichtepotenzialkurven sowie die Standardelektrodenpotenziale, dass kein O_2 zur Co Oxidation nötig ist. Somit kommt es zur Auflösung unter H_2 -Entwicklung. [76]

3.4.4 H_3PO_4

Auf Basis einiger Experimente mit der Legierung aus der Tabelle 3.8 beansprucht das US-Patent 3438730 [13] eine Methode zur Zerkleinerung von gesintertem Hartmetallschrott. Dieses Verfahren bedient sich autogenem Mahlen und zur weiteren Beschleunigung einer Drucklaugung in H_3PO_4 (Tabelle 3.9). Die Bewertung stützt sich auf die Angabe des wiedergewonnen Karbides im Verhältnis zur eingesetzten Masse nach 24 h. Derart erhaltene Körner weisen eine durchschnittliche Korngröße von $2\text{ }\mu\text{m}$ auf und dienen als Material zur Hartmetallproduktion. [13]

Tabelle 3.8: Zusammensetzung der Legierung Carbaloy Nr. 370 laut US-Patent 3438730 [13]

| Quelle | ω_{WC} [%] | ω_{Co} [%] | ω_{TiC} [%] | ω_{TaC} [%] |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| [13] | 72 | 8,5 | 8 | 8,5 |

Die Wiedergewinnungsrate liegt bei 24,5 % in einer H_3PO_4 mit einem Anteil von $\omega = 20\%$ mit 0,34 bar O_2 -Überdruck. Diese erhöht sich bei 1,72 bar auf 32 % und bleibt anschließend bei einem geringfügig höheren Wert konstant. [13]

Tabelle 3.9: Parameter (Optimum in Klammer) gemäß US-Patent 3438730 [13]

| Quelle | T [°C] | c [mol/l] | t [d] | p _{über} [bar] | OM | n [min ⁻¹] |
|--------|---------------|-----------|-------|-------------------------|----------------|------------------------|
| [13] | 8,5–59,5 (46) | 0,52–5,12 | 1 | 0,3–2,4 | O ₂ | 31–112 |

Eine Temperaturerhöhung besitzt nur einen mäßigen Effekt, weshalb die optimale Prozess-temperatur bei rund 46 °C liegt. Auf Grundlage der Daten im US-Patent 3438730 [13] entstand die Abbildung 3.4. [13]

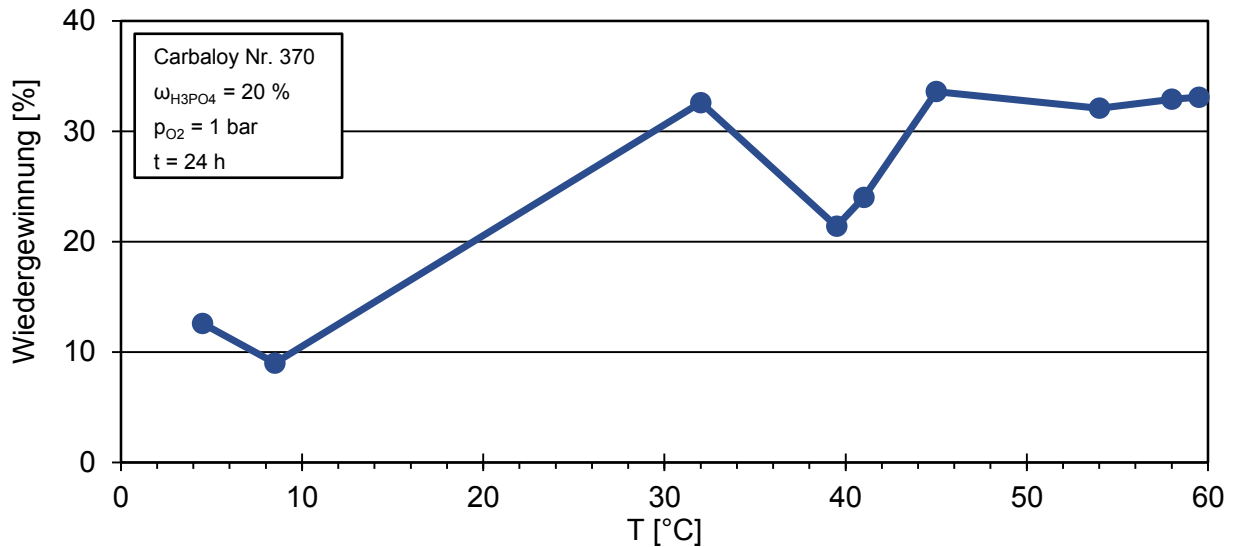


Abbildung 3.4: Temperatureffekt auf das Laugungsverhalten basierend auf den Zahlenwerten von Shwayder [13]

3.4.5 Essigsäure

Mit Eisessig (konzentrierte Essigsäure) beim Siedepunkt, 118 °C, lassen sich gemäß US-Patent 3947555 [77] Karbide aus ungesinterten Refraktärmetallpulvern zurückgewinnen. Die Zusammensetzung des im Anwendungsbeispiel beschriebenen Pulvers findet sich in der Tabelle 3.10 wieder. Der Verfahrensanspruch gilt für den Wertebereich laut der Tabelle 3.11. Im Allgemeinen kommt ein Überschuss an Säure zur Anwendung und innerhalb 2 h sinkt der Co Anteil des Feststoffs auf $\omega = 1 \%$ ab. [77]

Tabelle 3.10: Spezifizierung des Hartmetallschrottes nach US-Patent 3947555 [77] und Schiesser [2]

| Quelle | ω_{WC} [%] | ω_{Co} [%] | ω_{Ti} [%] | ω_{Cr} [%] | ω_{Fe} [%] | ω_{Nb} [%] | ω_{Ta} [%] | ω_{V} [%] | Gr. | KG [µm] |
|--------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------|---------|
| [77] | 89,4 | 9 | - | - | 1,6 | - | - | - | Pulver | - |
| [2] | ✓ | 3,6–26 | ✓ | ✓ | - | ✓ | ✓ | ✓ | - | 0,6–20 |

Die Dissertation von Schiesser [2] behandelt unter anderem selektive Recyclingverfahren für Hartschrotte (siehe Tabelle 3.10 und Tabelle 3.11). Entsprechend ermöglicht Essigsäure das Auflösen des Co aus unbeschichteten Reststoffen, bei den beschichteten erst nach erfolgter mechanischer Zerkleinerung. Karbide von Ti, Ta sowie Nb verbleiben ebenso wie WC ungelöst. Die Voraussetzung für das Entfernen des Binders ist das Vorhandensein von Sauerstoff in der Lösung als Oxidationsmittel. Danach kommt es zur Bindung des Co in einem Acetatkomplex. Darauf basieren die vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen 1–2. [2]

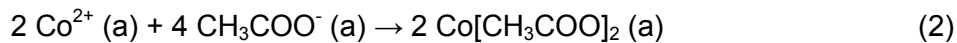
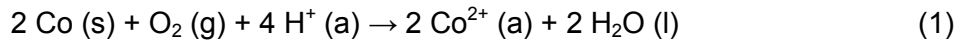


Tabelle 3.11: Parameter (Optimum in Klammer) der Versuche nach US-Patent 3947555 [77] und Schiesser [2]

| Quelle | T [°C] | c [mol/l] | t [h] | Q [l/h] bzw. p _{Über} [bar] | OM | s/l [g/g] |
|--------|--------|-------------------|-------|---|----------------|-----------------|
| [77] | 118 | 17–18 | 1–2 | - | - | < 5 (0,05–0,15) |
| [2] | 40–80 | 1,69–14,23 (3,41) | 0–400 | 25 bzw. 1–25 (5) | O ₂ | - |

Maßgebende Auswirkung auf die Laugungsgeschwindigkeit besitzt der Sauerstoffpartialdruck. Bei dem angeführten Substrat handelt es sich um eine 3 mm dicke WSP der Firma Böhlerit mit einem Massenanteil von $\omega = 10 \%$ Co (Kennung EB30). Hier reduziert sich die Zeit zum Entbindern von 5, bei 1 bar O₂, auf 2,6 Tage bei 5 bar O₂. Eine weitere Steigerung des Druckes führt jedoch zur Oxidation des WC und Ausbildung einer Passivschicht aus CoWO₄ auf der Oberfläche. Ferner verlangsamt neben einem geringen Bindergehalt ein feines Gefüge die Geschwindigkeit. Allerdings steigt diese generell mit einer Temperaturerhöhung. Abhängig vom Hartmetalltyp wächst die binderlose Randschicht linear mit der Zeit, sprich die Lösegeschwindigkeit bleibt konstant (Abbildung 3.5). [2, 58]

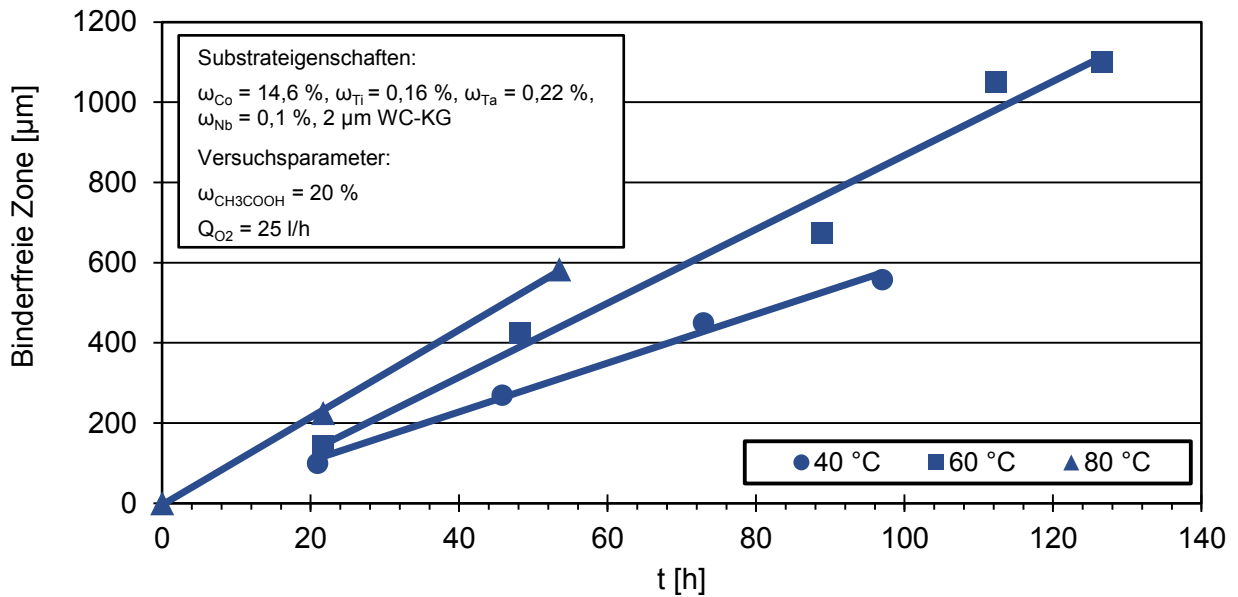


Abbildung 3.5: Einfluss der Temperatur und der Zeit auf das Laugungsverhalten, Daten basierend auf Schiesser [2]

Die Tabelle 3.12 liefert eine Gegenüberstellung der Eindringtiefe nach 50 h Laugung diverser Substrate in zwei unterschiedlich konzentrierten Essigsäuren bei 60 °C mit $Q_{O_2} = 25 \text{ l/h}$. Alle Sortenbezeichnungen beziehen sich auf die Dissertation von Schiesser [2]. Auf Basis dieser Daten gibt es ebenso eine Angabe für die benötigte Zeit zur Binderlösung eines Standardwürfels mit $V = 1 \text{ cm}^3$. Für einige Sorten führt eine höhere Säurekonzentration nicht zu einer beschleunigten Entbinderung, sondern zu einer Verlangsamung (siehe die Sorten TW und TSM). Schiesser mutmaßt über die Bildung von $WO_3 \cdot H_2O$ bei niedrigem pH und hohem Wolframgehalt im Binder, welche die freien Kanäle zwischen den WC-Körnern verkleinert. So hat WC eine Dichte von $15,63 \text{ g/cm}^3$ [78] aber $WO_3 \cdot H_2O$ nur $5,5 \text{ g/cm}^3$ [79]. Demnach empfiehlt es sich die Essigsäurekonzentration nach dem zu laugenden Substrat auszuwählen. [2, 78, 79]

Eine Diplomarbeit an der TU Wien [80] beschreibt die Synthese von Co-Oxiden sowie -Hydroxiden durch die Laugung von metallischen Co in Essigsäure in Relation zum Sauerstoffpartialdruck. Es zeigte sich, dass die Stoffmengenkonzentration nur eine unwesentliche Auswirkung auf die Löserate aufweist. Die Zuführung frischer Säure ist nur nötig zur Verhinderung der Ausbildung fester Acetate in der Lösung. Wesentlich wirkt sich das Oberflächen zu Volumenverhältnis wie auch die vorhandene Sauerstoffmenge aus. [80]

Tabelle 3.12: Effekt der Essigsäurekonzentration auf die Laugungstiefe nach 50 h bei 60 °C sowie 25 l/h O₂ auf unterschiedliche Substrate, einschließlich der berechneten Zeit zur Binderlösung eines Standardwürfels mit V = 1 cm³ [2]

| Name | ω_{Co} | KG [μm] | Andere Karbide | c [mol/l] | | | |
|------|---------------|----------------------|-------------------|---|------|--|------|
| | | | | 3,4 Binderfreie Zone [μm] | 14,2 | 3,4 t für \square mit 1 cm ³ [d] | 14,2 |
| TW | 8–10 | 0,8–2 | Cr | 299 | 18 | 35 | 579 |
| TSM | 8–10 | 0,8 | Cr, V | 349 | 109 | 30 | 96 |
| D | 7,9 | 0,5–0,75 | Cr, V | 70 | 98 | 149 | 106 |
| F | 6–8 | 0,6 | Cr, V | 116 | 148 | 90 | 70 |
| K | 10–12 | 0,5–0,65 | Cr, V | 65 | 140 | 160 | 74 |

3.4.6 NH₄OH

Das US-Patent 3635674 [81] setzt auf eine wässrige Ammoniaklösung mit Additiven zur Binderentfernung aus Hartmetallen ohne Beeinträchtigung der Karbide. Die Tabelle 3.13 beschreibt die genauen Parameterdetails, leider mit zweideutigen Konzentrationsbereich für NH₄OH (1,3–7,4 mol/l oder $\omega = 28\% \approx 14,76$ mol/l). [81]

Tabelle 3.13: Patentierte und untersuchte Parameter des US-Patents 3635674 [81]

| Quelle | T [°C] | c [mol/l] | H ₂ O ₂ [mol/l] bzw. O ₂ [bar] | Puffer [mol/l] | n [min ⁻¹] |
|--------|--------|----------------|---|----------------|------------------------|
| [81] | < 60 | 1,3–7,4; 14,76 | 9,79 bzw. 0,34–3,45 | 0,10–0,14 | 1300–1600 |

In der Vibrationsmühle (autogenes Mahlen) können anstatt der beiden erwähnten Oxidationsmittel auch Perborate oder -sulfate Verwendung finden. Als Puffer dienen Ammoniumsalze, beispielsweise Ammoniumacetat (NH₄CH₃COO), -citrat ([NH₄]₃C₆H₅O₇), oder -karbonat ([NH₄]₂CO₃). Durch diese Mischung kommt es zur Oxidation des Cobalts und in der Folge zur Ausbildung eines Cobaltkomplexes. Obwohl der Temperaturbereich nicht allzu kritisch ist, sollte dieser dennoch unterhalb 60 °C verbleiben. Zur Laugungsbeschleunigung erfolgt entweder die Konzentrationserhöhung des NH₄OH oder des p_{O₂}. Bei gleichzeitiger Steigerung beider Parameter behindern sich diese in der Wirksamkeit. Anstatt einer wässrigen Ammoniaklösung bieten diverse Derivate des Ammoniaks eine Alternative. [81]

3.4.7 Gegenüberstellung verschiedener Laugungsmittel

Da die Rahmenbedingungen bei den verschiedenen Quellen variieren, lässt sich kein aussagekräftiger Vergleich zwischen diesen verschiedenen Laugungskonzepten bezüglich ihrer Wirkung anstellen. Umso bedeutender sind deshalb Gegenüberstellungen innerhalb

derselben Literaturstelle. Hierzu beurteilte Kojima [8] die Effekte von 1,0 mol/l HCl, 0,5 mol/l H_2SO_4 sowie 1,0 mol/l HNO_3 bei 110 °C auf die Wendeplatte mit der Spezifizierung laut Tabelle 3.4.

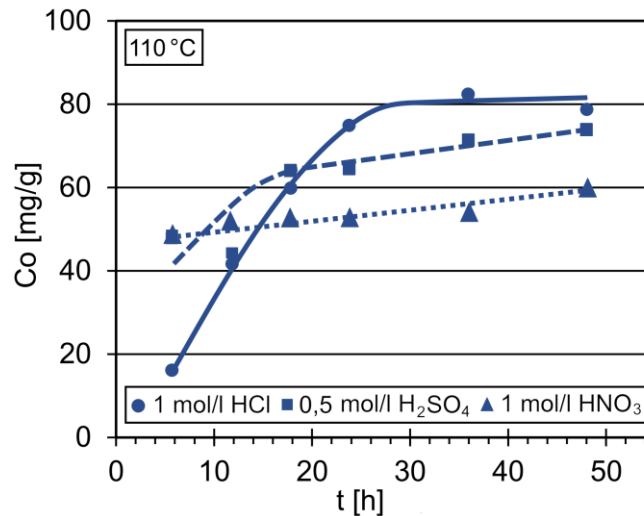


Abbildung 3.6: Gegenüberstellung der Co-Laugung aus einem Hartmetall mittels verschiedener Säuren nach Kojima [8]

Offensichtlich übertrifft die HCl die beiden anderen Säuren, so die Abbildung 3.6 darstellt. Nachteilige Folgen ruft die HNO_3 mit zumindest teilweiser Oxidation des WC zu $WO_3 \cdot H_2O$ hervor. [8]

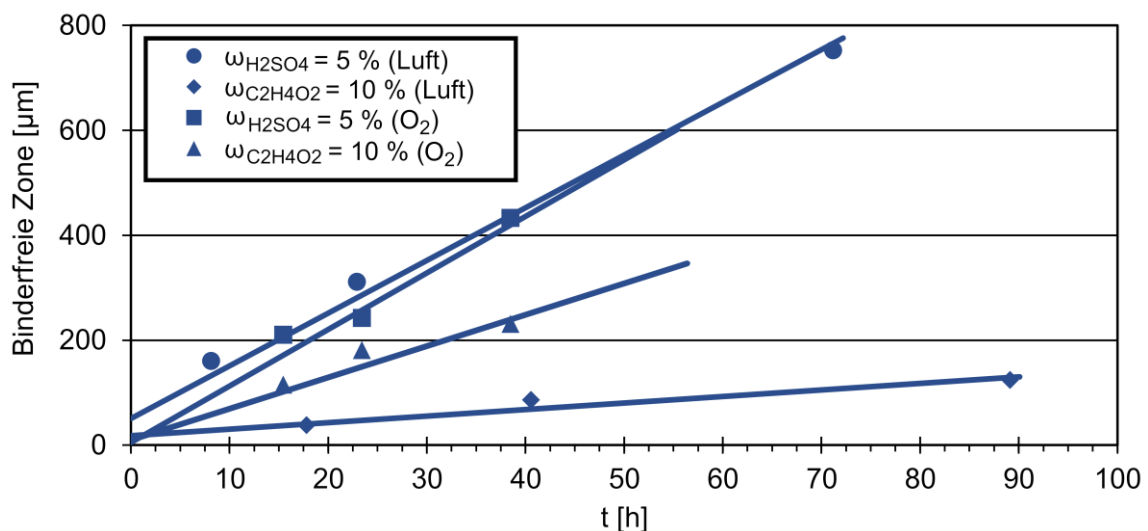


Abbildung 3.7: Gegenüberstellung der Auswirkung von Essigsäure und H_2SO_4 mit Luft oder O_2 jeweils bei 80 °C auf die Eindringtiefe des Substrates D (Tabelle 3.6) aus der Dissertation von Schiesser [2]

Schiesser [2] stellt in seiner Dissertation einen Vergleich zwischen einer H_2SO_4 mit $\omega = 5\%$ und einer Essigsäure mit $\omega = 10\%$ in Luft sowie O_2 bei 80 °C an. Sowohl in Luft als auch in Sauerstoff bringt die H_2SO_4 eine größere Eindringtiefe (Abbildung 3.7). Jedoch bewirkt der

zusätzliche O₂ in der Atmosphäre eine beschleunigte Laugung in der Essigsäure, was bei der H₂SO₄ nicht zu beobachten ist. Entsprechend liegt die binderfreie Zone nach 50 h für H₂SO₄ bei etwa 550 µm und für Essigsäure bei 320 µm (O₂) bzw. 80 µm (Luft) [2]

Ebenso enthält das US-Patent 3438730 [13] eine Liste (Tabelle 3.14) mit zahlreichen Mischungen zur Binderlaugung aus dem Substrat Carbaloy Nr. 370 (Tabelle 3.8). Im Gegensatz zur Originalstelle findet sich hier eine sortierte Darstellung, um einen Vergleich verschiedener Gehalte derselben Säure zu gewährleisten. Als Behältnis diente eine Trommel bei einer Drehzahl von 31–112 min⁻¹, welche eine einheitliche Kontaktierung über 24 h bei Raumtemperatur gestattete. Die Rückgewinnung repräsentiert den Anteil des desintegrierten Schrottes in Relation zur Aufgabe. Nicht nur H₃PO₄ (Kapitel 3.4.4) ermöglicht eine hohe Effizienz, sondern auch die 37 % HCl mit H₂O₂. [13]

Tabelle 3.14: Überblick zu diversen Laugungsmittel zur Co-Lösung aus Hartmetallschrott laut Shwayder bei Raumtemperatur in einer Trommel bei 31–112 min⁻¹ [13]

| Nr. | V _S [cm ³] | ω _S [%] | Säure | V _A [cm ³] | ω _A [%] | Additiv | Rückgewinnung [%] |
|-----|-----------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
| 14 | - | 10 | H ₂ SO ₄ | - | - | - | 2,17 |
| 6 | - | 96 | H ₂ SO ₄ | - | - | - | 4,02 |
| 18 | - | 10 | H ₃ PO ₄ | - | - | - | 15,1 |
| 17 | 250 | 10 | H ₃ PO ₄ | 15 | 35 | H ₂ O ₂ | 20,8 |
| 15 | - | 20 | HCl | - | - | - | 2,28 |
| 13 | - | 32 | HCl | - | - | - | 2,63 |
| 10 | 250 | 10 | HCl | 50 | - | Aceton | 2,67 |
| 11 | 250 | 37 | HCl | 50 | - | Aceton | 2,8 |
| 9 | - | 10 | HCl | - | - | - | 3,26 |
| 7 | 50 | 37 | HCl | 200 | - | Aceton | 3,4 |
| 3 | 250 | 10 | HCl | 50 | 35 | H ₂ O ₂ | 6,4 |
| 2 | 250 | 37 | HCl | 12 | 70 | HNO ₃ | 7,3 |
| 1 | 250 | 37 | HCl | 60 | 35 | H ₂ O ₂ | 13,5 |
| 12 | - | 70 | HNO ₃ | - | - | - | 2,62 |
| 16 | - | 10 | HNO ₃ | - | - | - | 3,1 |
| 8 | - | 10 | HNO ₃ | - | - | - | 3,21 |
| 4 | - | 10 | HNO ₃ | - | - | - | 4,3 |
| 5 | - | 20 | HNO ₃ | - | - | - | 4,8 |

4 Hydrometallurgische Basis eines semidirekten Prozesses

In den nachfolgenden Unterkapiteln wird eine kurze Vorstellung der hydrometallurgischen Grundlagen für eine selektive Binderlaugung aus dem Hartmetallsubstrat gegeben. Zuerst erfolgt eine Darstellung der thermodynamischen Ausgangssituation mit Pourbaix-Diagrammen und Reaktionsgleichungen. Danach folgen Korrosionsmodelle, welche die Wechselwirkung zwischen Co und WC in sauren Medien auf makroskopischer Ebene erklären. Der Abschnitt endet mit einer Präsentation des abgeleiteten Versuchskonzeptes für die empirischen Tests.

4.1 Einflussfaktoren auf die Laugung

Die Pourbaix-Diagramme für W-C-H₂O sowie Co-H₂O illustrieren die Ausgangslage für einen semidirekten Recyclingansatz von Hartmetallen. Weil Co den geringeren Anteil an der Substratzusammensetzung aufweist und WC den aufwändigeren Herstellungsprozess, empfiehlt es sich bevorzugt den Binder zu lösen. Entsprechend der Abbildung 4.1 tritt im sauren Milieu das wasserlösliche Co²⁺-Ion auf.

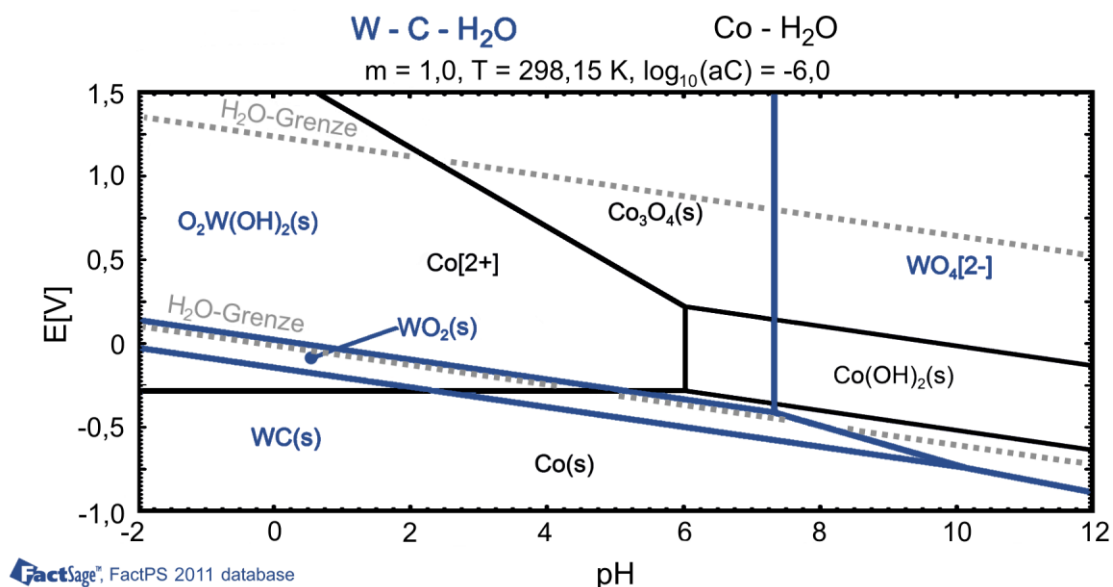


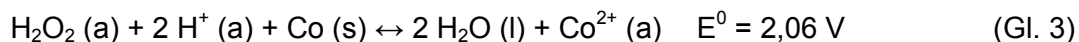
Abbildung 4.1: E-pH-Diagramme für W-C-H₂O und Co-H₂O [6]

Auf Basis der Thermodynamik spezifiziert die Gleichung 1 [82] ab einem Standard-elektrodenpotenzial $E^0 \geq -0,28 \text{ V}$ den Übergang vom metallischen zum gelösten Cobalt.

Jedoch zeigten die Tastversuche [4], dass die verwendeten Säuren ohne zusätzliches Oxidationsmittel (OM) keine Auflösung des Binders aus Hartschrott bewerkstelligten. Diese Erkenntnis stimmt mit der von Hochstrasser et al. [9] überein. Demnach folgt aus der hohen Wasserstoffüberspannung eine hohe Stabilität in nicht oxidierenden Säuren. Ebenfalls gelingt das Lösen von Cobaltflocken in Essigsäure nur mit zusätzlichem Sauerstoff [80]. Zimmerl [75] bewältigte ohne Sauerstoff das Lösen von Co aus Hartmetallschlamm (große Oberfläche zur Lösung) unter H_2 -Bildung mit $\omega_{H_2SO_4} = 8\%$. Für Hartschrott hingegen führt eine verringerte Sauerstoffzufuhr zu einer sehr langsamen Lösegeschwindigkeit. [4, 6, 75, 80, 82]



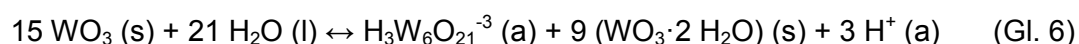
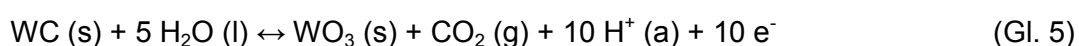
Aus den vorangegangenen Gründen bietet sich H_2O_2 als OM an, weshalb die vorgeschlagene kathodische Teilreaktion der Gleichung 2 [82] folgt. Somit ergibt sich die Gesamtreaktion nach Gl. 3. [6, 82]



Obwohl das H_2O_2 nach der Gl. 4 zum Zerfall in O_2 und H_2O (berechnet mit HSC 8.1.4 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar) neigt. In Übereinstimmung mit der Literatur verstärkt sich diese Reaktion mit der Temperatur und der Anzahl an Katalysatoren in Form von Nickel-, Gold- oder Platin-Ionen [83]. Ebenso fördern WC und Co die Destabilisierung des H_2O_2 [84].



Zusätzlich zur ungewünschten H_2O_2 -Zersetzung besteht die Möglichkeit der WC Oxidation, wie die Abbildung 4.1 verdeutlicht. Folglich repräsentiert $WO_3 \cdot H_2O$ im sauren Medium bei den zu erwartenden Redoxpotenzialen die thermodynamisch stabile Wolframspezies. Dies deckt sich mit Korrosionsuntersuchungen [85], welche nach Gl. 5 in einer belüfteten 1 mol/l H_2SO_4 die Bildung von WO_3 angeben. Im Moment gibt es besonders für Wolfram bei niedrigen pH-Werten nur einen reduzierten Kenntnisstand bezüglich der in wässrigen Medien existenten Spezies. Jedenfalls besteht hier die Tendenz zur Ausbildung komplexer Isopolywolframate. Eine umfassende Beschreibung befindet sich bei Lassner et al. [27]. Eine mögliche Reaktion in der Region von $2.5 < \text{pH} < 3.5$ führt die Gl. 6 [86] mit der Entstehung eines Isopolywolframat in Koexistenz mit einem hydratisierten WO_3 an.



Jedoch zeigen Polarisationsuntersuchungen auf, dass die WC-Oxidation erst ab etwa $E_{\text{SHE}} = 841 \text{ mV}$ [87], 941 mV [11] bzw. 991 mV [88] (berechnet mit $E_{\text{SHE}} = E_{\text{SCE}} + 241 \text{ mV}$ [89]) signifikant wird. Vorher, besonders bei etwa $E_{\text{SHE}} = 141 \text{ mV}$ [90] bzw. 491 mV [91] tritt die selektive Co-Laugung und Ausbildung eines WC-Skeletts auf. Hier entspricht der Wolframgehalt in der Lösung in etwa der Menge, die im gelösten Binder vorhanden war. Wie im Kapitel 3.4.3 angeführt, beschreibt Zimmerl [75] auf Grundlage seiner Literaturrecherche die Möglichkeit zur Verhinderung einer Präzipitation des $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Zusatz von Phosphorsäure. Weissensteiner [76] nennt allerdings die ungewünschte Fällung von FePO_4 und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bei vorhandenem Fe. Gemäß Lassner et al. [27] kommt hier ein Vorteil bei der Verwendung von H_2O_2 zum Tragen, welches generell die Polykondensationsneigung von allen Wolframaten reduziert. Jedoch bleiben die gebildeten Peroxoverbindungen thermodynamisch instabil, wobei die Stabilität mit sinkendem W:O-Verhältnis zunimmt. Indessen erklärt das US-Patent 4784688 [92] ein Recyclingverfahren zur kompletten Auflösung von Hartmetall mit anorganischen Säuren, H_2O_2 und Katalysatoren. [11, 27, 75, 76, 87–92]

Zusätzlich gibt es unterschiedliche Ansichten bezüglich der Einflüsse auf die Korrosionsbeständigkeit von Hartmetallen. Nach Engqvist [93] beeinflusst der Binder maßgeblich die Beständigkeit. Zusätzlich nimmt Ghandehari [90] eine Auswirkung des Co-Gehalts, der Korngröße sowie -verteilung an, weil bei kleiner Körnung und niedrigem Bindergehalt die Grenzschichtdicke Co-WC abnimmt. Tomlinson et al. [87] sowie Human und Exner [88] widersprechen einem größeren Einfluss der Korngröße auf den Verlauf der Polarisationskurve. Mori et al. [94] entdeckten eine Auswirkung des Binderanteils. Demnach steigt die Stromdichte um einen Faktor 4 beim Vergleich eines Hartmetalls mit $\omega_{\text{Co}} = 6 \%$ auf 15% bei derselben Korngröße. Jedoch weisen Human und Exner [91] darauf hin, dass bei Berechnung der Stromdichte nur die aktive Fläche einbezogen werden darf. In anderen Arbeiten bezog sich die Stromdichte immer auf die gesamte Probenfläche, weshalb der Eindruck entstand, dass diese mit dem Bindergehalt ansteigt. [11, 75, 76, 87–91, 93, 94]

Auf Grundlage der Experimente (im basischen Bereich) von Kellner et al. [95] ergab sich ein geändertes Korrosionsverhalten bei unterschiedlichen Korngrößen. Diese Beobachtung beruht auf der größeren Grenzfläche bei einem kleineren Korn und deshalb mehr gelösten W sowie C im Binder. Somit stabilisiert sich ein Saum aus hdp- und kfz-Co, wie Abbildung 4.2 skizziert. Im Speziellen verringert dieser die Stromdichte bei der Polarisation bei einem Aktiv-Passiv-Übergang. [95]

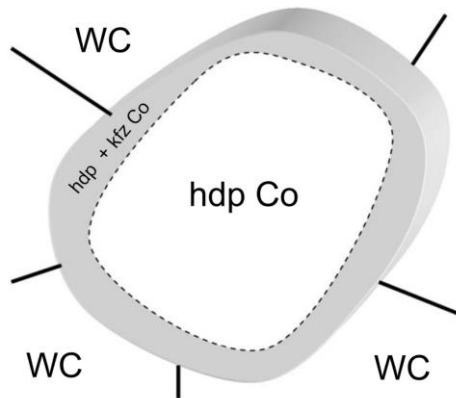
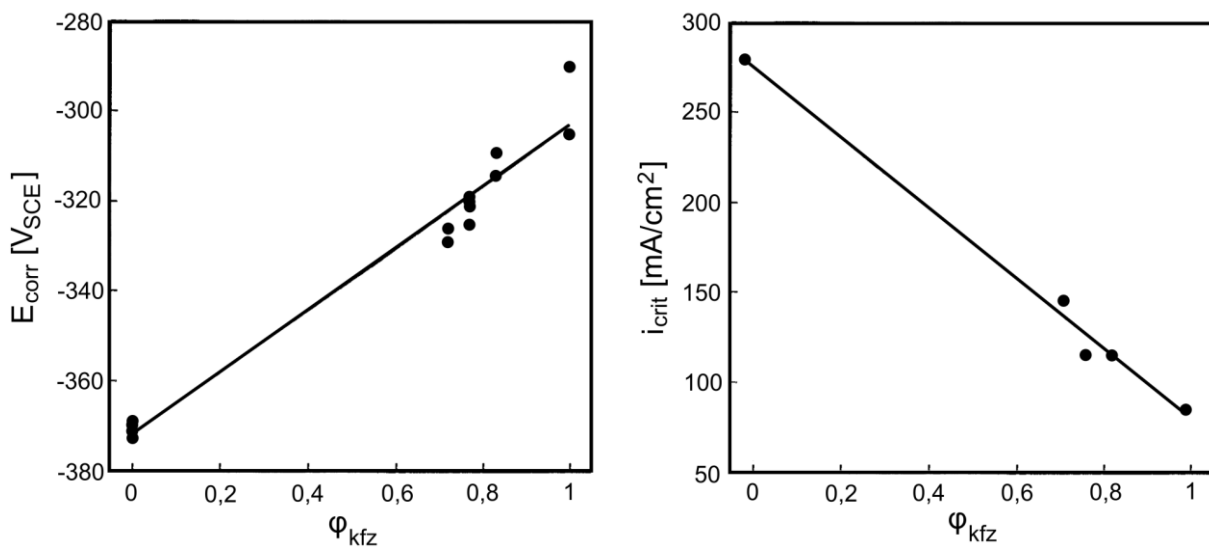


Abbildung 4.2: Randbereich aus hdp- sowie kfz-Co um Binderkern [95]

Zum besseren Verständnis ergründeten Human et al. [96] die Polarisationskurven von fünf verschiedenen Co-Legierungen mit variierenden Anteilen an C und W in 0,5 mol/l H_2SO_4 . Als Resultat liegt die Abbildung 4.3 vor, welche die Verschiebung des Korrosionspotenzials E_{corr} und der kritischen Stromdichte i_{crit} mit dem Volumenanteil der kubisch-flächenzentrierten Phase φ_{kfz} darstellt. [96]

Abbildung 4.3: Einfluss des kubisch flächenzentrierten Co-Volumenanteils auf E_{corr} und i_{crit} in 0,5 mol/l H_2SO_4 [96]

Eine unterschiedliche Atmosphäre (inert und Luft) bewirkt laut Sutthiruangwong et al. [11] keinen Unterschied zwischen den Systemen. Jedoch kommt es je nach verwendeten Elektrolyten zu einer Verschiebung und Einengung des als pseudopassive Region bezeichneten Gebietes der Polarisationskurve. Beispielsweise liegt bei HCl die Stromdichte höher und gleichzeitig bei edleren Potenzialen als bei H_2SO_4 . [11]

4.2 Korrosionsmodelle

Auch entstanden auf Grund von Polarisationsuntersuchungen diverse Modellvorstellungen, welche den Korrosionsvorgang in sauren Medien beschreiben. Unter anderem entwickelten Barbatti et al. [12] eine Ausarbeitung, die in der Abbildung 4.4 dargestellt ist. Die freie Weglänge nimmt von der Oberfläche zum unbeeinträchtigten Substrat ab. Zusätzlich entsteht im Verlauf der Reaktion ein Karbidskelett, wodurch sich der Zutritt des Elektrolyten erschwert. Auf den verwendeten Hartmetallen entstand kein anodischer Film, welcher den Diffusionsweg zusätzlich beeinflusst hätte. Daher bewirkt das Karbidskelett den Rückgang der Korrosionsreaktion, wie auch schon Sutthiangwong und Mori [11] vermuteten. [12]

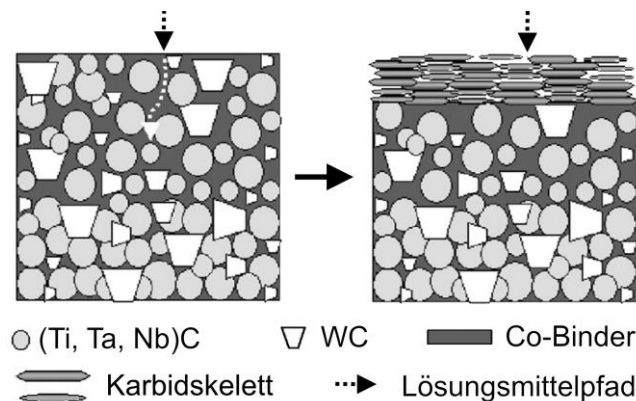


Abbildung 4.4: Korrosionsvorgang nach Barbatti et al. [12]

Erst ab einem Potenzial von $E_{SHE} = 1041$ mV erfolgt eine Oxidation nach Gl. 5 und es bildet sich eine Schicht aus. Dadurch nimmt der Widerstand zu und die gemessene Stromdichte sinkt ab. Die betrachteten Substrate enthielten allerdings relativ hohe Werte an TiC, TaC sowie NbC ($\omega \sim 15\text{--}30\%$). [12]

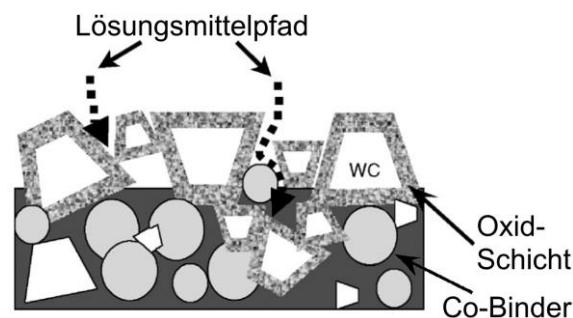


Abbildung 4.5: WC-Oxidation bei Potenzialen über $E_{SHE} = 1041$ mV [12]

Hochstrasser et al. [9, 10] entwarfen ein noch umfassenderes Modell. Mittels ICP-MS gelang die laufende Erfassung der Konzentration in einer Messzelle um die makroskopischen Korrosionsvorgänge zwischen Co und WC genauer studieren zu können. Nur dadurch ließen

sich die komplexen Interaktionen gemäß Abbildung 4.6 verstehen. So kommt es aufgrund der Kontaktkorrosion zwischen Co und WC zur anodischen Auflösung des Binders. Die freigewordenen Elektroden reduzieren an der WC-Oberfläche die H^+ -Ionen. Der lokal ansteigende pH-Wert begünstigt die WC-Oxidation (Elektronenübertragungsreaktion) mit anschließender Auflösung des Wolframoxids (chemische Umsetzung = geschwindigkeitsbestimmender Schritt). Bei der Oxidauflösung sinkt der pH-Wert ab, wodurch die Binderlösung wieder erleichtert wird. Der Reaktionsmechanismus lässt sich folglich nicht nur mit elektrochemischen Verfahren (Polarisation) bestimmen. Mit diesen scheint es, als ob nur Co in Lösung geht, obwohl in neutralen-sauren Medien immer eine simultane Auflösung von Co und WC vorstättgeht. [9, 10]

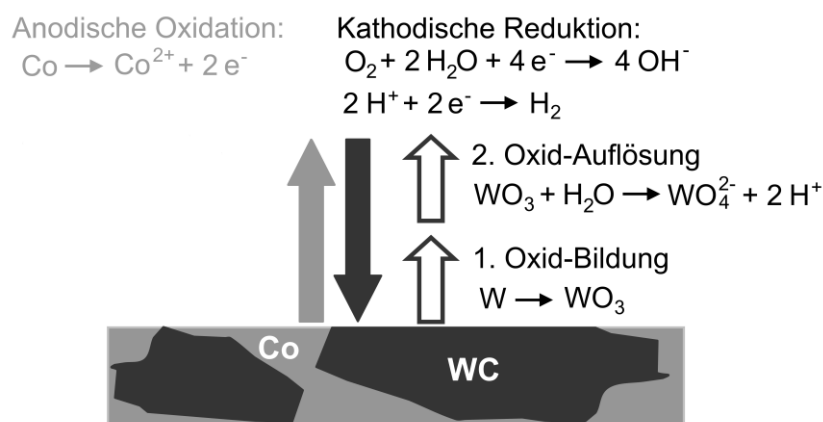


Abbildung 4.6: Grenzflächenreaktionen auf einem WC-Co Hartmetall [9, 10]

4.3 Abgeleitete Versuchskonzeption

Auf den vorhandenen Literaturangaben basiert die anschließend präsentierte Strategie zur Binderlaugung. Die Auflösung des Metalls lässt sich am besten im sauren Milieu (Abbildung 4.1) mit einem Oxidationsmittel (OM) bewältigen. Als OM bietet sich H_2O_2 an, weil es im Binder vorhandenes W als Peroxoverbindung stabilisiert [27] und somit die Diffusionswege frei von $WO_3 \cdot H_2O$ bleiben. Die Bestärkung zur Verwendung eines Oxidationsmittels lieferten die Tastversuche [4], weil die untersuchten Säuren ansonsten keine messbare Wirkung innerhalb von 4 h erzielten. Es besteht jedoch die Gefahr nicht nur das Co zu lösen, sondern auch das WC zu beeinträchtigen. Somit ist offen, ob durch chemische Methoden eine selektive Lösung des Binders möglich ist, wie die Polarisationsuntersuchungen beschreiben. Auf Grundlage der Tastversuche [4] stellten sich CH_2O_2 und HCl jeweils mit H_2O_2 als geeignete Reagenzien heraus. Die Motivation für die Auswahl von CH_2O_2 mit H_2O_2 beruht auf der selektiven Laugungscharakteristik mit guter Eindringtiefe, der Vermeidung störender Elemente (organische Säure) und dem noch geringen Kenntnisstand in der Literatur.

Zusätzlich lässt sich das gewonnene Cobaltformiat durch thermische Zersetzung in neutraler oder kontrolliert reduzierender Atmosphäre als feines Co-Pulver ($\sim 1 \mu\text{m}$) zurück in den HM-Kreislauf führen [97]. Für die Verwendung von HCl als Säure spricht die beste erreichte Laugungstiefe, die Verwendung in der Co-Primärmetallurgie [97] sowie die Verfügbarkeit. Bei Verwendung der HCl könnte die Laugenreinigung von W über die Zersetzung der Peroxoverbindungen erfolgen wodurch das $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s) präzipitiert.

5 Empirische Untersuchungen

Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit präsentierten Experimente bilden die Tastversuche [4] sowie Untersuchungen über das Auflösungsverhalten von Co aus einem Hartmetallsubstrat, welche in zwei Veröffentlichungen [5, 6] zusammengefasst vorliegen. Eine Lösung von Co aus dem Hartmetallverbund lässt sich nicht durch die alleinige Verwendung von Säuren bewerkstelligen. Jedoch gelingt dies mit Hilfe gleichzeitiger Nutzung von H_2O_2 als Oxidationsmittel. Oftmals unterliegen heterogene Reaktionen, wie zwischen einer festen und einer flüssigen Phase, einem diffusionskontrollierten Mechanismus. In Abhängigkeit von den analysierten Parameter ($c_{\text{Säure}}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, T) wichen einige Kombinationen von diesem ab. Hier ergab sich die Frage, ob die teilweise langsamere Laugungsgeschwindigkeit aufgrund der H_2O_2 -Zersetzung auftrat. Die Versuche zeigten allerdings eindeutig, dass nur eine geringe Menge H_2O_2 zur Co-Lösung benötigt wird, als auch eine schnellere Umsetzung bei geringen Anfangskonzentrationen. [4–6]

In den folgenden Experimenten erfolgt nunmehr eine kontinuierliche Zuführung des H_2O_2 , um der Zersetzungsreaktion entgegen zu wirken. Die Versuchsserien umfassen Tests zum Laugungsmechanismus, zum Einfluss des H_2O_2 sowie der WSP-Stückzahl auf die Selektivität und zur vollständigen Binderlösung. Ebenfalls finden sich Tastversuche mit beschichteten Substraten sowie Cermets als alternative Anwendungsmöglichkeit angeführt.

5.1 Experimentelle Gestaltung

Zwei Sorten an Hartmetallsubstraten stellte die Firma Ceratizit Austria GmbH mit den Eigenschaften laut der Tabelle 5.1 zur Verfügung. Die Buchstaben (a, b, c, r, A) beziehen sich auf die in der Abbildung 5.2 gekennzeichneten Positionen. Aufgrund des sinterrohen Lieferzustandes kam es zu Abweichungen von der Geometrie laut ISO 1832, weshalb die ermittelten Werte angeführt sind. Das Substrat V667 fand Anwendung bei den Experimenten zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus (Kapitel 5.4) in Abhängigkeit von den Laugungsparametern (Kapitel 5.4.3, 5.4.4 und 5.4.6) und bei den Tests zur Durchlaugung (Kapitel 5.7). Für die Bestimmung des optimalen Verhältnisses zwischen Substratanzahl und Zuführrate $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ diente das Material H495 (Kapitel 5.6).

Tabelle 5.1: Spezifizierung der Hartmetallsubstrate [98, 99]

| Substrat | V667 | H495 |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Korngröße | mittel | mittel |
| ω_{Co} | 6,0 % | 8,0 % |
| $\omega_{\text{TaC, NbC, TiC}}$ | 0,6 % | 4,2% |
| ω_{WC} | Rest | Rest |
| Geometrie | SNUN120412 - ISO 1832 | SNUN120412 - ISO 1832 |
| Lieferzustand | sinterroh | sinterroh |
| a^* , b^* | 12,7 mm | 13,1 mm |
| c^* | 5,1 mm | 5,1 mm |
| r^* | 1,0 mm | 1,3 mm |
| A^* | 160 mm ² | 170 mm ² |
| ρ^* | 14,6 g/cm ³ | 14,4 g/cm ³ |
| m^* | 11,95 g | 12,35 g |

* Selbst bestimmte Daten, Mittelwert aus 10 Messungen

Ferner zeigt die Abbildung 5.1 die Mikrostruktur sowie die Elementverteilung (engl.: Mapping) der beiden Sorten. Der wesentliche Unterschied besteht im größeren Anteil an Mischkarbiden der Qualität H495 bei vergleichbarer Korngröße und Bindergehalt.

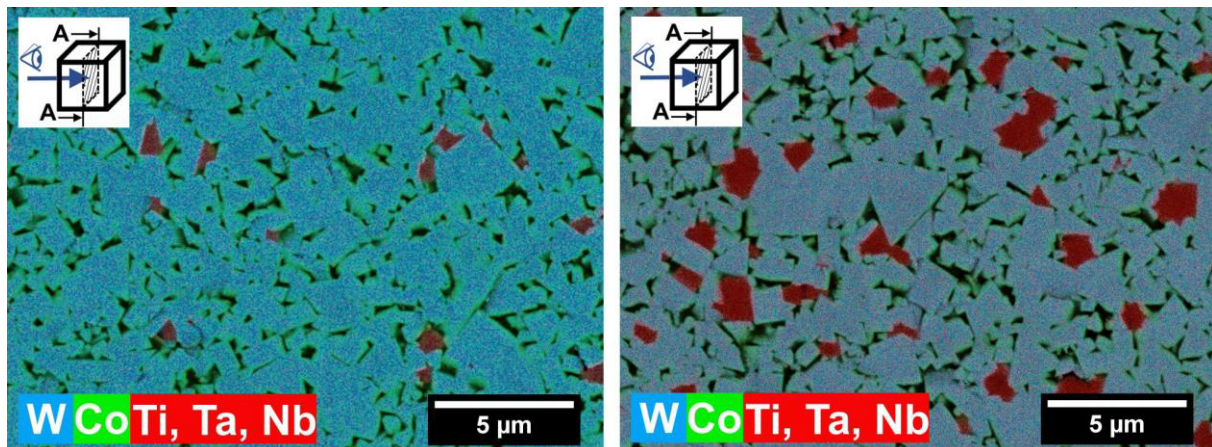


Abbildung 5.1: Aufnahme der Substrats V667 (links) sowie H495 (rechts) mittels SEM-BS-EDX im Querschnitt

Die sichere Bestimmung des Reaktionsmechanismus (Kapitel 5.4.3–5.4.5) erforderte zusätzlich eine spezielle Probenvorbereitung (siehe die Abbildung 5.2, rechts), welche bereits in den vorangegangenen Versuchsserien [5, 6] Anwendung fand. Für den Test des Kapitels 5.4.5 kamen anstelle des Substrats V667 (Tabelle 5.1) die Cermets TCM10 (Tabelle 5.4) zur Anwendung. Die Voraussetzungen zur sicheren Bestimmung des Reaktionsmechanismus umfassen eine konstante Oberfläche als auch Konzentration. Verringert sich beispielsweise während der Reaktion die vorhandene Reaktionsfläche oder Konzentration,

so kommt es auch immer zu einer fallenden Reaktionsrate. Daher lässt sich laut Habashi [100] in diesem Fall keine Unterscheidung zwischen diffusions- und chemisch-kontrollierten Mechanismus bewerkstelligen. Im Allgemeinen beschränkt bei einem diffusions-kontrollierten Vorgang der Transport der Spezies an die Reaktionszone die Umsetzung. Dieser Mechanismus ist typisch für heterogene Reaktionen (fest-flüssig). Für chemisch-kontrollierte Prozesse ergibt sich die Limitierung durch die chemische Umsetzung, also der Reaktion selbst. [5, 6, 100]

Durch die nachfolgend erklärte Maßnahme ließ sich die Reaktionsfläche während der gesamten Zeit beinahe konstant halten. Mit dem eingangs beschriebenen Substrat V667 und PolyFast, einem Duroplast von Struers, erfolgte die Erzeugung eines Zylinders in einer Warmeinbettmaschine. Nach dem Einbetten verdeckte etwas ausgehärteter Kunststoff das Substrat, welches ein Teppichmesser freischabte. Der vollendete Körper besaß einen Durchmesser von 30 mm, wobei die Wendeschneidplatte mit der Fläche A (Tabelle 3.6) hervorragte. Das umgebende Polymer schützte daher zuverlässig die übrigen Seitenflächen vor einem Kontakt mit dem Laugungsmittel. Bei den übrigen Versuchen beschränkte sich die Probenvorbereitung auf eine Reinigung der WSP im Ultraschallbad mit 2-Propanol.

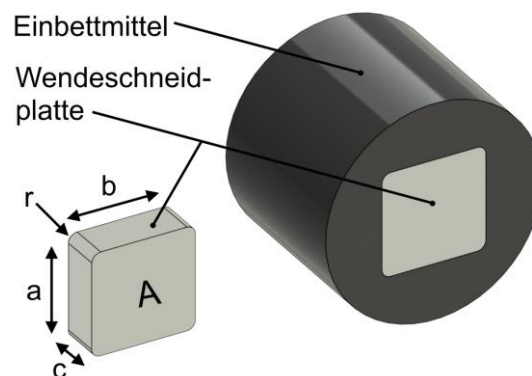


Abbildung 5.2: Geliefertes Substrat (links) und fertiger Probenkörper (rechts)

5.2 Versuchsaufbau

Zur Positionierung der Proben im Reaktor (Abbildung 5.4) stand ein chemisch beständiges Kunststoffgestell gemäß der Abbildung 5.3 zur Verfügung. Dieses setzte sich aus einem PVDF-Siebgerüst mit 800 µm Maschenweite und einer offenen Fläche von 58 %, Muttern sowie Gewindestangen aus PVDF natur und Ringen aus PTFE zusammen. Für die Bestimmung des Langzeitverhaltens (Kapitel 5.4.3–5.4.5) fanden vier eingebettete Probenstücke mit einer nach unten zeigenden Wendeschneidplatte Platz. Bei den übrigen Tests kam ebenfalls dieses Gestell zur Anwendung, jedoch waren die Substrate nicht eingebettet.

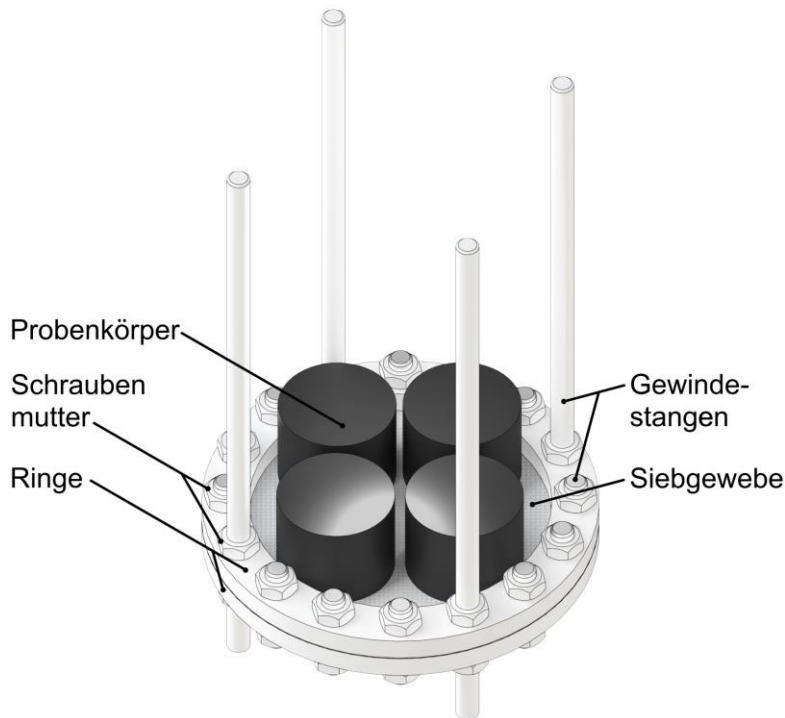


Abbildung 5.3: Skizze des Gestells mit vier Proben bei den Experimenten zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus

Eine schematische Darstellung der Testanordnung zeigt die Abbildung 5.4 mit einer genauen Bezeichnung inklusive Nummerierung der jeweiligen Apparate in der Tabelle 3.1. Das Kernstück bildete der Reaktor (4), welchen ein Thermostat (2) mit Warmwasser versorgte. Darin stand ein Gestell mit den auf einem Netz aufliegenden Proben und unterhalb sorgte ein Magnetstäbchen mit Führungskäfig für eine Durchmischung der Lösung. Auf der Oberseite des Gefäßes befand sich der in eine Nut eingelegte Dichtring aus Silikon mit FEP-Ummantelung bzw. EPDM 70. Darauf fixierte die Stahlschelle den Deckel, welcher drei schräge Normschliffhülsen NS 29/32, einen geraden NS 14/23 und einen Mittelhals NS 29/32 nach DIN 12242 aufwies. Oberhalb saß der Dimrothkühler mit Wasseranschluss, welcher in Abhängigkeit des zugeführten Stoffmengenstroms $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ senkrecht oder gegebener Weise fallend zur Entfernung des überschüssigen Wassers diente. Die Software Wintherm Plus 3.4 auf dem Notebook (1) ermöglichte die Steuerung sowie Aufzeichnung der Temperatur. Für diesen Zweck steckte der nötige Sensor (3) in einem Rundbodenröhrchen mit Silikonöl in einem schrägen NS 29/32. Ebenfalls beanspruchte die Stickstoffspülung einen Zugang NS 29/32 und über den Kühler erfolgte der Austritt des Gasstromes über eine Waschflasche in die Absaugung. Außerdem versorgte eine Schlauchpumpe (6) den Reaktor über den NS 14/23 mit einer H_2O_2 -Lösung. Der noch vorhandene NS 29/32 erlaubte die Probenahme sowie die Zugabe von Reagenzien.

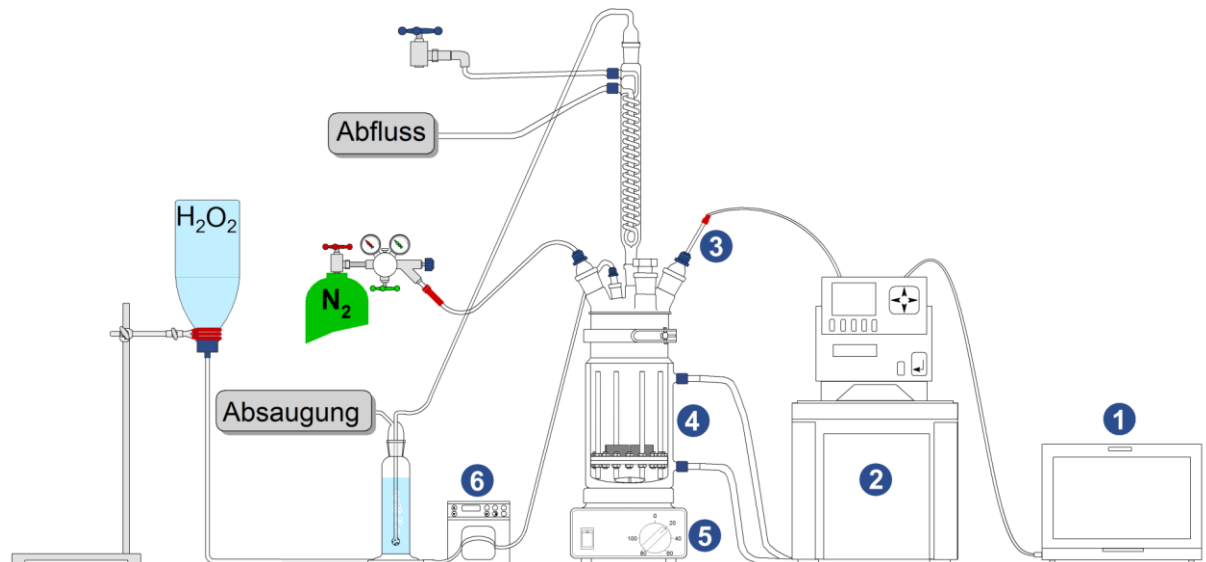


Abbildung 5.4: Skizze der Versuchsanlage

Zur Beschleunigung der Versuchskampagne standen zwei idente Anlagen zur Verfügung, welche sich den Messlaptop sowie die Versorgungsleitungen teilen (N_2 , H_2O). Im Gegensatz zur Skizze der Abbildung 5.4 verfügte der Thermostat (2) ebenfalls über einen Kühler für das Bad mit Anschluss an die Kaltwasserversorgungsleitung. Zusätzlich kamen auch ein pH- und ORP-Messgerät zum Einsatz.

Tabelle 5.2: Identifikation der verwendeten Geräte [81]

| Nr. | Vorrichtung | Spezifikation |
|-----|---------------------------|---|
| 1 | Messlaptop | - |
| 2 | Umwälzthermostat | Lauda Wärmethermostat Proline P 8 C |
| 3 | Pt100-Tastkopf (Klasse B) | Jumo 902250/32-415-1001-1-3-300-04-2500/000 |
| 4 | Reaktor | Doppelwand, zylindrisch, Flansch DN 100, 1000 ml |
| 5 | Magnetrührer | IKA RH basic |
| 6 | Pumpe | Watson Marlow 120U/DV 200 |
| - | pH-Messgerät | WTW inoLab pH 7110, Elektrode: WTW SenTix81 |
| - | ORP-Messgerät | Hanna instruments HI2211 pH/ORP Meter, Elektrode: HI3131B |

5.3 Vorgehensweise

Zu Anfang eines Versuches erfolgte die Herstellung der Lösung. Das V_{Start} lag für alle Tests bei 500 ml. Für die Experimente mit HCl kam jeweils $c_{\text{Säure}} = 2,0 \text{ mol/l}$ zum Einsatz. Bei der CH_2O_2 -Basis handelte es sich entweder um eine Konzentration von 1,5 mol/l oder 3,75 mol/l (Versuche des Kapitels 5.4.4 ausschließlich mit 3,75 mol/l) je nach Spezifikation der Tabelle

12.8. Für die kontinuierliche Versorgung des Reaktors mit H_2O_2 dienten verschiedene Massenkonzentrationen des Oxidationsmittels, welches sich über eine variable Drehzahl mit zwei Schlauchtypen zuführen ließ. Neben weiteren Parameterangaben befindet sich im Anhang (Tabelle 12.1 und Tabelle 12.2) für die Experimente zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus (Kapitel 5.4) sowie für die Tests des Kapitels 5.6.3 und 5.6.4 (Tabelle 13.1 und Tabelle 13.2) die Einstellungen an der Pumpe angeben. Hier bezeichnet die Spaltenüberschrift „ \varnothing -S, innen“ den Innendurchmesser des benützten Schlauches. Im Anschluss an die Befüllung des Vorratsbehälters mit dem wässrigen H_2O_2 erfolgte die Entlüftung des Versorgungssystems durch Aktivierung der maximalen Drehzahl an der Peristaltikpumpe bis der Schlauch frei von Gasbläschen war. Danach fand das Abstellen der Pumpe und Festlegung der Betriebsdrehzahl für den jeweiligen Versuch statt. Schlussendlich erfolgte die Implementierung des entlüfteten Silikonschlauchs auf den NS 14/23. Die nachfolgende Aufzählung beschreibt die weiteren Schritte zum Starten eines Tests.

- Platzierung der Probenkörper auf dem chemisch beständigen Gestell
- Einführen des Pt100-Sensors und Positionierung in Probennähe
- Aufdrehen des Kühlwassers (Wärmetauscher im Thermostat, Dimrothkühler)
- Öffnen der N_2 -Leitung
- Inbetriebnahme des Umwälzthermostates (Badtemperatursteuerung)
- Starten des Laptops (Temperaturaufzeichnung über die Zeit)
- Einschalten des Magnetrührers ($n \sim 400 \text{ min}^{-1}$)
- Bei Erreichen der Solltemperatur: Einfüllen der Lösung in den Reaktor
- Anschalten der Schlauchpumpe
- Aktivierung der externen Temperatursteuerung am Thermostat

Zur Gewährleistung einer möglichst konstanten Umgebung im Reaktor erfolgten Messungen des pH-Wertes sowie des Redoxpotenzials. Gegebenenfalls korrigierten Zugaben geringer Mengen an Säure bzw. Oxidationsmittel die Werte. Der zugeführte Stoffstrom von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 187 \text{ mol/h}$ in Form von $\omega = 0,35 \text{ H}_2\text{O}_2$ erforderte zudem die Entnahme von Lösung aus dem Doppelwandgefäß, weil die Verdampfung der Flüssigkeit und Abführung über den schrägen Kühler nicht für ein konstantes Reaktionsvolumen ausreichte. Für die Versuche des Kapitels 5.4 wurde periodisch nach 24 h jeweils eine der vier eingebetteten Proben (Kapitel 5.4.6 nicht eingebettet) aus dem Reaktor entnommen bis schlussendlich nach 4 d der Versuchsdurchlauf endete. Bei den Untersuchungen des Kapitels 5.6 wiederum kam es zu keiner Entnahme und jeder Test stoppte nach 2 d. Es folgte die Außerbetriebnahme der Versorgungsleitungen und Geräte. Die Reinigung des Gestells bedurfte einer Mischung aus

HCl sowie H_2O_2 zur Auflösung von wolframhaltigen Ablagerungen und einer mechanischer Behandlung mit einer Zahnbürste. Die Glasgefäße ließen sich zufriedenstellend mit einer Bürste, Seife und Wasser putzen. Nach dem Spülen mit deionisiertem Wasser und anschließend mit Aceton, welches ein rasches Trocknen erlaubte, geschah der Zusammenbau der Laborgeräte zur Wiederherstellung der Einsatzbereitschaft.

5.4 Ermittlung des Reaktionsmechanismus

Dieses Kapitel handelt von Laugungsversuchen über mehrere Tage, um den Co-Binder aus dem Substrat V667 bei möglichst geringer Beeinträchtigung der WC-Körner herauszulösen. Bei den vorangegangenen Versuchen in HCl [6] sowie CH_2O_2 [5] trat die Notwendigkeit einer kontinuierlichen OM-Zufuhr zu Tage. Gleichzeitig erwies sich schon die Zugabe einer geringen Menge H_2O_2 als ausreichend um das Co selektiv aus der Matrix zu lösen. Entsprechend handelt es sich bei den nachfolgenden Experimenten um Tastversuche, da es zuerst galt den Versuchsraum bezüglich des Volumenstroms an H_2O_2 zu erfassen. Im Anhang befinden sich hierzu die Tabelle 12.1 und 12.2 mit den durchgeführten Tests. Die Auswertungsmethodik bediente sich metallografischer Schlitze, welche sich mit einem Lichtmikroskop bzw. gegebenenfalls zusätzlich mit einem REM untersuchen ließen. Mit den gemessenen Laugungstiefen gelang es empirische Modellgleichungen zur Beschreibung des Laugungsverhaltens zu erstellen. Besonders bei der Anwendung von CH_2O_2 als Extraktionsmittel behinderte die starke Streuung der Messergebnisse die gesicherte Erstellung dieser Gleichungen. Daher erfolgte eine dreimalige Wiederholung dieser zur Absicherung und die Berechnung eines Konfidenzintervalls. Da die Bestimmung des Vertrauensbereiches nur mittels Fehlerfortpflanzungsgesetz möglich ist, erlaubte außerdem eine Monte-Carlo-Simulation die Überprüfung des Erwartungsbereiches. Den Schlussteil dieses Kapitels bildet die Ableitung von Reaktionsmechanismen, welche darüber hinaus durch Elementverteilungsaufnahmen des REM gestützt sind.

5.4.1 Methodischer Ansatz und Analyseprozedur

Nach der Laugung der Probenstücke erfolgte das Ausbetten, also die Entfernung des umgebenden Polymers mittels eines Schraubstockes. Anschließend teilte eine Trennmaschine das Substrat in zwei Hälften. Eine der beiden Probenstücke kam danach quer in eine Warmeinbettmaschine, welche die Probenkörper erzeugte. Daran schloss sich die metallografische Präparation der Schlitze an um die Eindringtiefe über das Lichtmikroskop auszuwerten zu können. Beispielsweise zeigt die Abbildung 5.5 ein derartiges Versuchsstück im Querschnitt mit dem ausgebildeten Karbidskelett. Diese gemessene Dicke schafft die

Grundlage zur nachfolgenden Analyse des vorherrschenden chemisch-kinetischen Laugungsmodells. Genauere Angaben zur Arbeitsweise bei der Erstellung sowie den vorhandenen Geräten einschließlich Parameter finden sich im Kapitel 6.7 der Masterarbeit von Kücher [101].

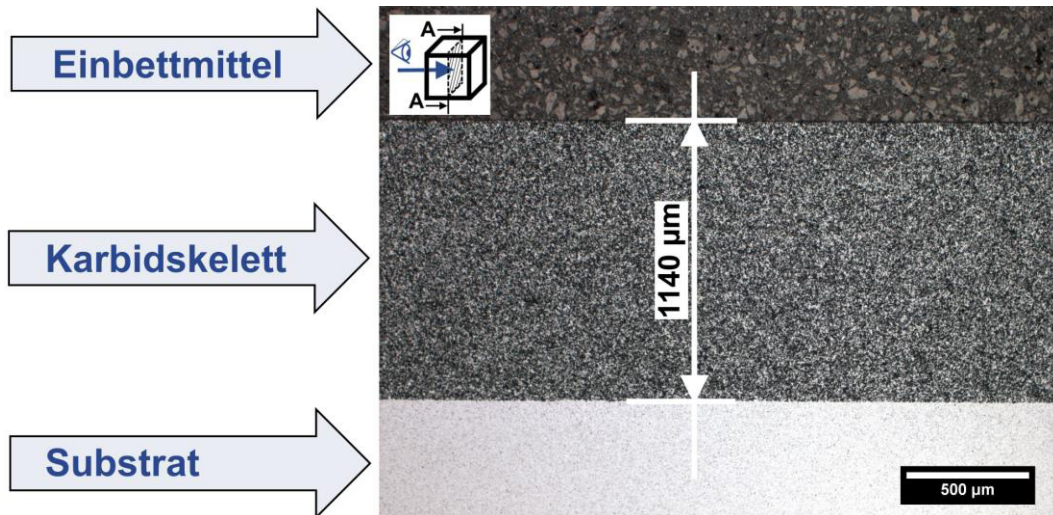


Abbildung 5.5: Messung der Laugungstiefe im Auflichtmikroskop

Zur Bestimmung des Zeitgesetzes diente eine modifizierte Form des parabolischen Geschwindigkeitsgesetzes von Habashi [100], welche bereits in anderen Testserien [5, 6] mit anderen Einheiten Verwendung fand. Ein Teil der in dieser Arbeit präsentierten Experimente zum Langzeitlaugungsverhalten findet sich ebenfalls unter Kücher et. al [102] unter Einsatz der Formel 7. Hierbei bezeichnen in der empirischen Gleichung k die Reaktionsrate, t die verstrichene Zeitdauer, n den Potenzfaktor und y die Laugungstiefe. [5, 6, 100, 102]

$$k \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{d}^n} \right] \cdot t^n [\text{d}^n] = y [\mu\text{m}] \quad (\text{Gl. 7})$$

Bei heterogenen Reaktionen, wie der Auflösung von Feststoffen in einem flüssigen Medium, herrscht oftmals eine diffusionskontrollierte Reaktion vor. Für diese Vorgänge limitiert der Speziestransport von und zur Reaktionsoberfläche die Geschwindigkeit. Der Potenzfaktor nimmt bei diesen einen Wert von 0,5 an. Im Unterschied dazu liegt bei einem chemisch-kontrollierten Prozess der Exponent bei 1,0. Hier kommt es zu einer Beschränkung durch die chemische Umsetzung an der Phasengrenzfläche selbst. Entsprechend ändert sich die Gesamtumsatzrate bei konstanter Reaktionszone sowie Konzentration nicht. Folglich ermöglicht die Potenz eine Aussage über die vorherrschende Gesetzmäßigkeit. Hierzu liefert die Abbildung 5.6 einen Vergleich der beiden klassischen Modelle mit dem empirischen, welches eine separate Ermittlung des Exponenten erlaubt. Wie bereits im Kapitel 5.1

aufgezeigt, benötigt die sichere Bestimmung des Reaktionsmechanismus jedoch gleichbleibende Bedingungen. [100]

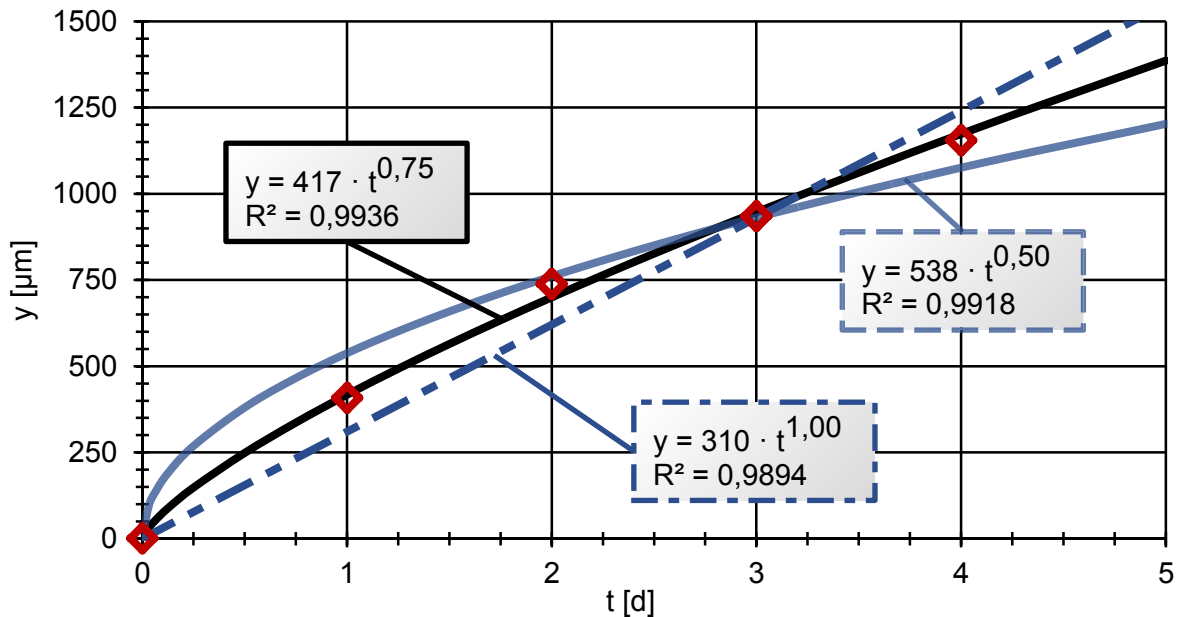


Abbildung 5.6: Auswertungsbeispiel unter Nutzung der empirischen Modellgleichung ($n = 0,75$) und des chemisch ($n = 1,00$) bzw. diffusionskontrollierten ($n = 0,50$) Zeitgesetzes

Die roten Quadrate in der Abbildung 5.6 stellen die Messpunkte einer Versuchsreihe dar. Die Anwendung eines Logarithmus auf die Formel 7 gestattet die Linearisierung und damit eine Auswertung derselben. Hierzu dient die Funktion „RGP“ von MS Excel 2010, welche eine lineare Regressionsanalyse der Gleichung 8 unter Einbeziehung der Messdaten (rote Quadrate) durchführt. Neben einigen statistischen Kenngrößen bestimmt diese die Steigung (n) sowie den Achsenabschnitt ($\log k$) der linearisierten Modellgleichung. [6]

$$\log k + n \cdot \log t = \log y \quad (\text{Gl. 8})$$

5.4.2 Bestimmung des Konfidenzintervalls durch die Fehlerfortpflanzungsrechnung und Monte-Carlo-Simulation

Die Unsicherheit einer Funktion f (δf) ergibt sich aus der Wurzel der Quadratsumme der partiellen Ableitungen multipliziert mit dem jeweiligen Fehler (z.B. δx). Falls diese voneinander unabhängig und zufällig sind, gilt die Gleichung 9, ansonsten berücksichtigt ein zusätzlicher Term die Auswirkung der Kovarianz. [103]

$$\delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \delta z\right)^2} \quad (\text{Gl. 9})$$

Bei Anwendung der Formel 9 auf die empirische Modellgleichung aus Gl. 7 unter Einbeziehung der Stichprobenstandardabweichungen (s) sowie der arithmetischen Mittelwerte (\bar{x}) der wiederholten Experimente für n sowie k ergibt sich s_y nach der Gleichung 10.

$$s_y = \sqrt{(t^{\bar{x}_n} \cdot s_k)^2 + (\bar{x}_k \cdot t^{\bar{x}_n} \cdot \ln(t) \cdot s_n)^2} \quad (\text{Gl. 10})$$

MS Excel 2010 verfügt über zahlreiche Statistikmethoden, die für die weitere Auswertung dienen. Dazu zählt die Funktion „KONFIDENZ.T“, welche das Konfidenzintervall (KI) für die Stichprobe unter Angabe der Irrtumswahrscheinlichkeit, s_y , sowie der Versuchsanzahl berechnet. Zur Kontrolle des derart erhaltenen Vertrauensbereichs erfolgte eine Monte-Carlo-Simulation (MC) mit $n = 3000$ Kalkulationen unter Verwendung der Funktion „NORM.INV(ZUFALLSZAHL(); \bar{x} ;s)“ für normalverteilte Zufallszahlen und sodann erneuter Berechnung des Erwartungsbereiches aus $s_{y,MC}$ mit dem über die Gl. 10 erhaltenen. Auf Grundlage der Mittelwerte sowie Standardabweichung von n und k aus den Experimenten erzeugt diese Methode zufällige, normalverteilte Wertepaare für den Exponenten sowie die Reaktionsrate. Die Abbildung 5.7 zeigt diese Datenpunkte (links) und die Häufigkeitsverteilung samt Klassen sowie die dazugehörige Verteilungsfunktion (rechts).

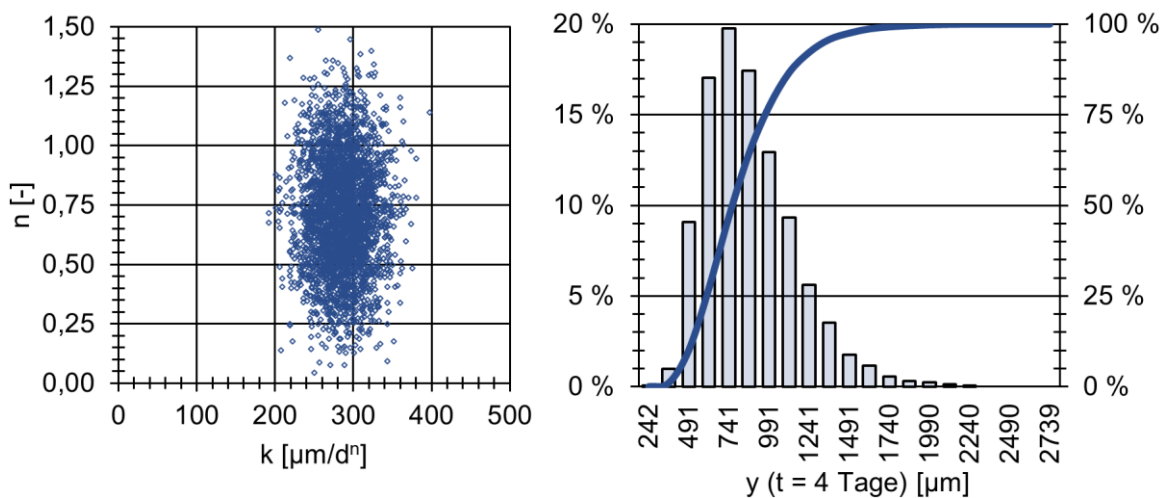


Abbildung 5.7: Monte-Carlo-Datenwolke (links) sowie dazugehöriges Histogramm mit Verteilungsfunktion für y mit $t = 4$ d (rechts), CH_2O_2 -Versuche Nr. 01, 13 und 15 (80°C , $3,75 \text{ mol/l}$ CH_2O_2 sowie 47 mmol/h H_2O_2)

Exemplarisch für drei wiederholte Versuche zeigt die Abbildung 5.8 die Messpunkte, das erhaltene empirische Zeitgesetz, und die hervorgehenden zwei Konfidenzintervalle.

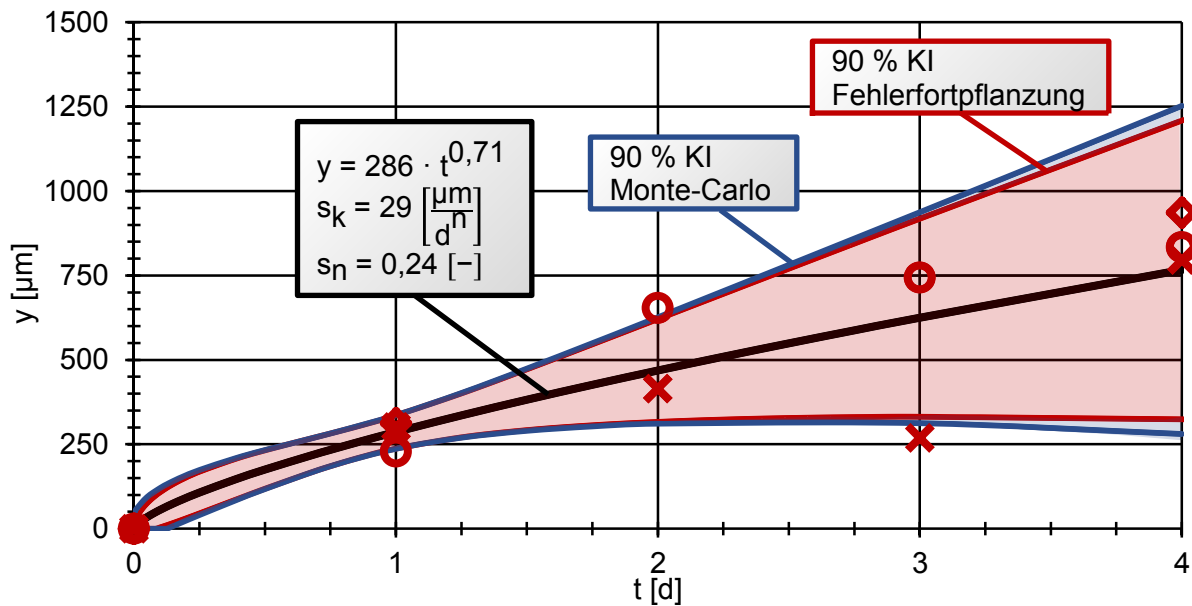


Abbildung 5.8: Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für die CH_2O_2 -Versuche Nr. 01, 13 und 15 (80°C , $3,75 \text{ mol/l CH}_2\text{O}_2$ sowie $47 \text{ mmol/h H}_2\text{O}_2$)

5.4.3 Reaktionsmechanismen in HCl

Im Anhang visualisiert das Diagramm der Abbildung 12.1 die geringe Streuung der Versuche Nr. 07, 11 und 12 mit HCl, welche bei 80°C mit $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$ erfolgten. Bezogen auf die empirische Modellgleichung (Gl. 7) beträgt s_k nur $20 \mu\text{m/d}^n$. Eine Zusammenfassung der Resultate bei 80°C bietet die nachstehende Abbildung 5.9. Diese veranschaulicht die Auswirkung der Oxidationsmittelzufuhr auf den Laugungsmechanismus beim Substrat V667. Hierbei repräsentieren die roten Symbole die gemessenen Eindringtiefen in Abhängigkeit von der Zeitdauer. Ebenfalls finden sich die ermittelten Modellgleichungen sowie die zugehörigen $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ in der Nähe der jeweiligen Kurve. Bei niedriger Zufuhr von H_2O_2 ($3,5 \text{ mmol/h}$) in das System unterliegt die Auflösung des Co einer chemisch kontrollierten Reaktion mit einem linearen Anstieg ($n = 1,00$) der Laugungstiefe. Jedoch verschiebt sich dieser Mechanismus bei einer gesteigerten Versorgung ($47,8 \text{ mol/h}$) zu einer gemischtkontrollierten Reaktion ($n = 0,61$) mit einem fallenden Kurvenverlauf. Schlussendlich kommt es beim Maximum $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 187,1 \text{ mmol/h}$ zuerst ebenfalls zu einem schnellen Anstieg der binderfreien Zone. Allerdings tritt nach zwei Tagen kein weiterer Fortschritt mehr auf und die Reaktion stoppt aufgrund von Passivierung. Die zu diesen Versuchen gehörenden Daten befinden sich im Anhang A.

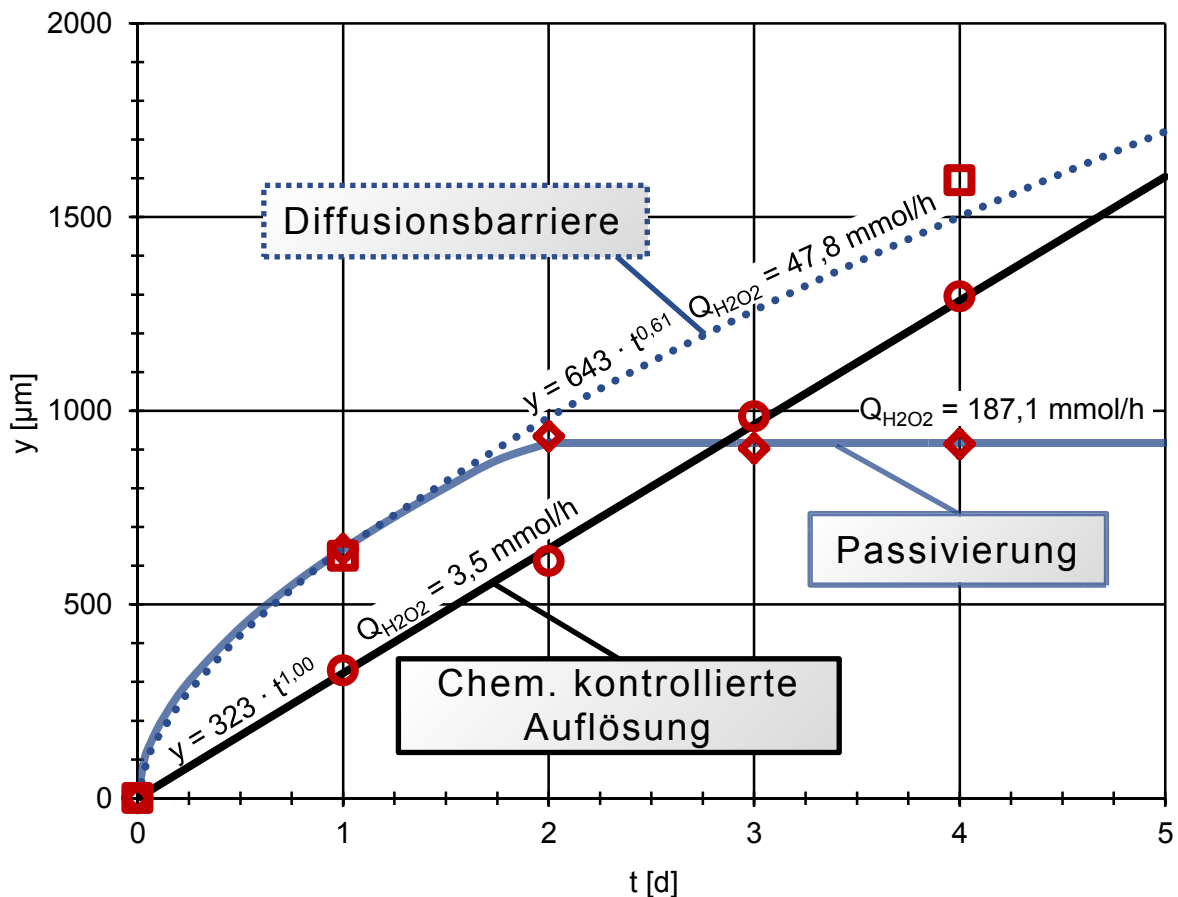


Abbildung 5.9: Auswirkung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ auf den Laugungsmechanismus in 2 mol/l HCl bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ für das Substrat V667

Die über die empirischen Modelle ermittelten Effekte verdeutlicht die Abbildung 5.10 mit der Aufnahmen der Elementverteilung im Querschnitt (links) und einem Sekundärelektronen (SE)-Bild der Substratoberfläche (rechts). So nimmt der Sauerstoffgehalt auf den WC-Körnern mit steigendem $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (von oben nach unten) zu. Hierdurch kommt es zur Ausbildung einer Diffusionsbarriere (mittig), gekennzeichnet durch sauerstoffreiche Ablagerungen (gelb) auf der Oberfläche und den Korngrenzen. In letzter Konsequenz verhindern diese die Diffusion der Spezies von und zur Reaktionsfront durch das Karbidskelett und die Reaktion erliegt durch Passivierung (unten). Im Gegensatz hierzu verbleibt bei geeigneter Wahl des Oxidationsmittelstroms ein poröses WC-Skelett, welches kein wesentliches Hindernis für die Reaktanten darstellt. Zugleich unterbleibt ein Angriff auf die Körner, wie besonders deutlich links oben in der Abbildung 5.10 zu sehen ist. Die gewählten Parameter mit $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 mol/l HCl, $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$ und $V_{\text{Start}} = 500 \text{ ml}$ gestatten demzufolge das semidirekte Laugen des Substrats V667.

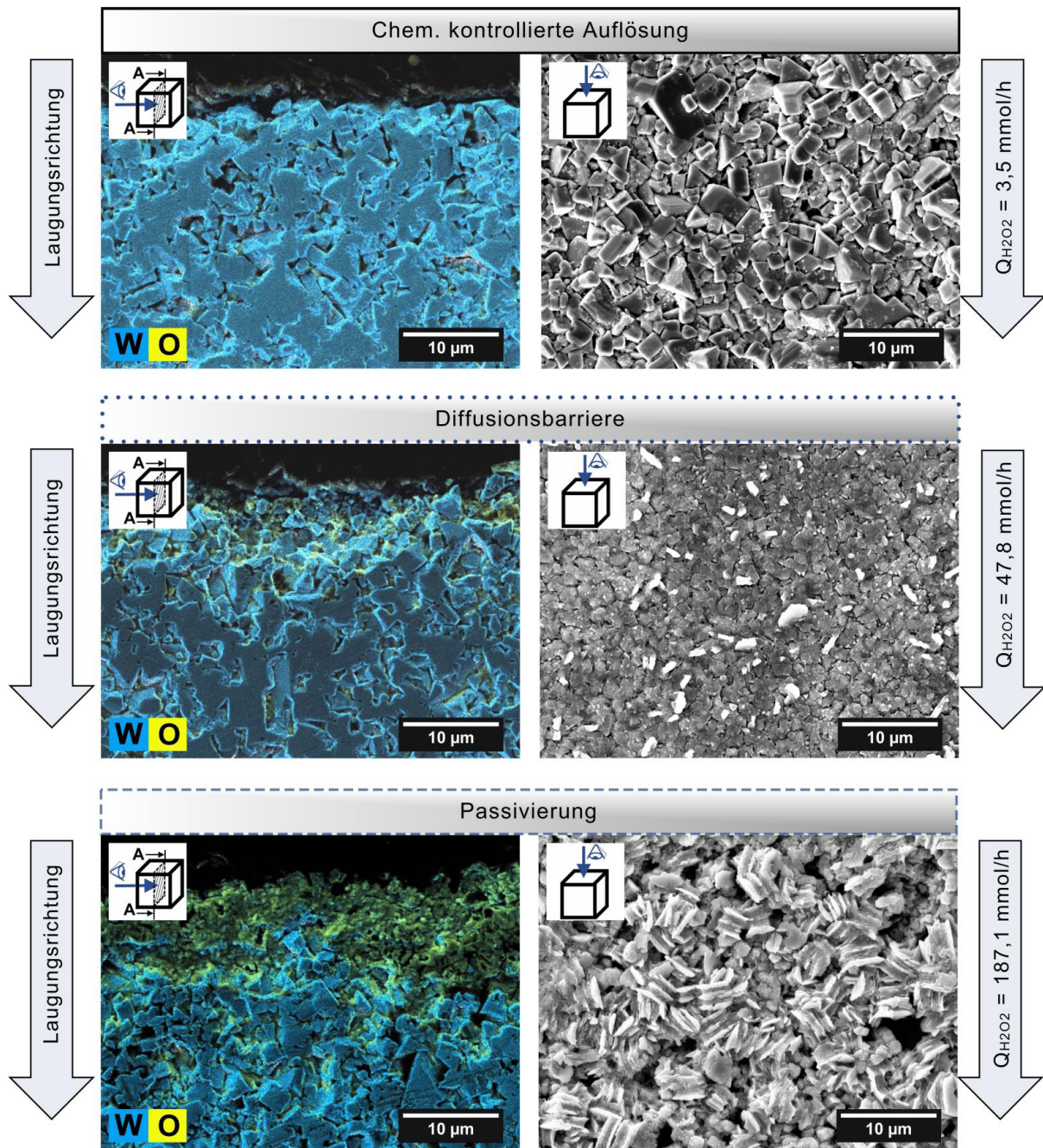


Abbildung 5.10: Aufnahmen des Substratquerschnitts mittels SEM-SE-EDX (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) für die HCl-Versuche Nr. 07 (oben), Nr. 02 (mittig) und Nr. 01, (unten) jeweils in 2 mol/l HCl bei $T = 80\text{ °C}$ mit dem Substrat V667 für $t = 4\text{ d}$

Eine XRD-Analyse bestimmte auch die qualitative Zusammensetzung der Passivschicht (Abbildung 5.10, links unten). Demgemäß setzt sich diese vor allem aus $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ und etwas WC zusammen. Das dazugehörige Diffraktogramm befindet sich im Anhang in Abbildung 14.1.

Das nachstehende Diagramm in der Abbildung 5.11 demonstriert die Bedeutung der Reaktionstemperatur auf die Laugung des Substrates V667. Hierbei kommt es zu einem

Übergang von einer mischkontrollierten Umsetzung bei 30 °C zu einer chemisch kontrollierten Auflösung bei 80 °C bei demselben $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Bei Versuchsbeginn dauert es etwas bis sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen dem zugeführten und zersetzten bzw. verbrauchten OM einstellt, welcher je nach Temperatur unterschiedlich liegt.

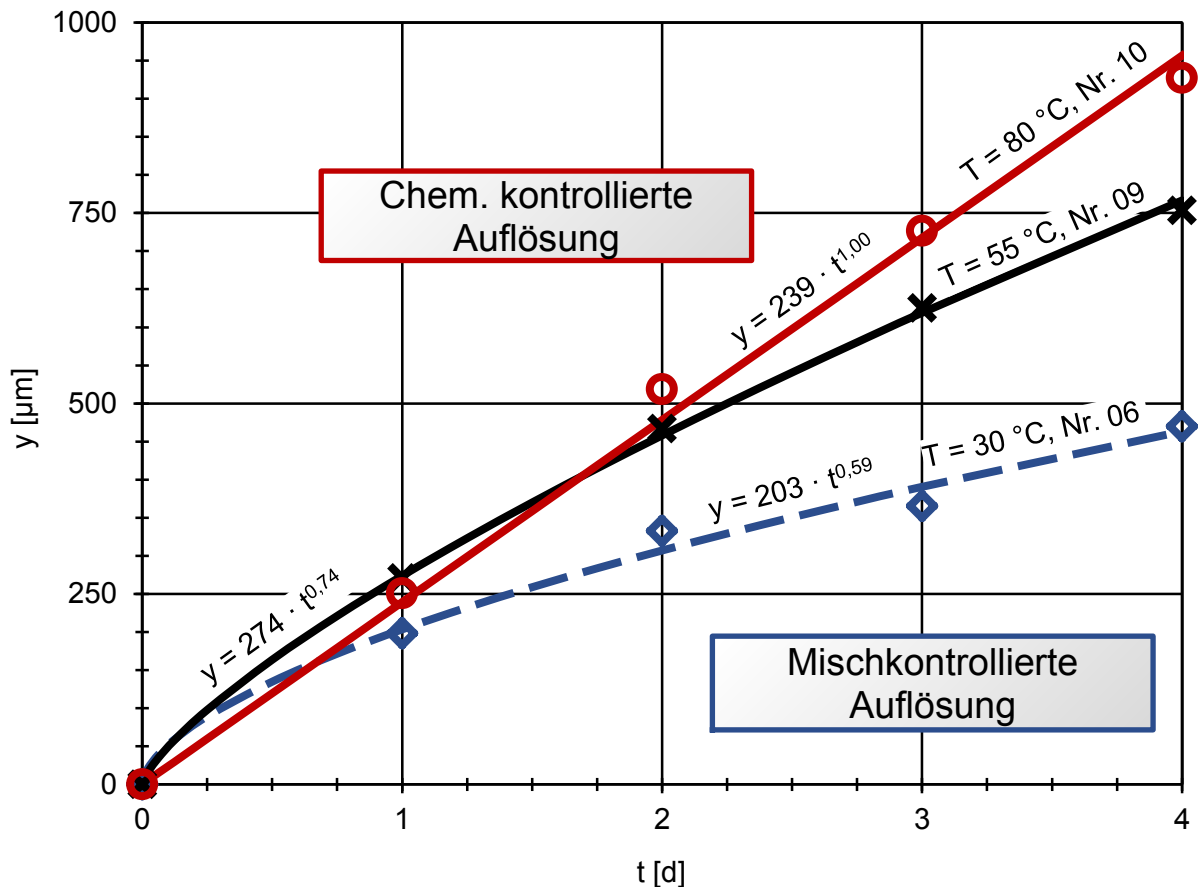


Abbildung 5.11: Wirkung der Temperatur auf den Laugungsmechanismus für 2,0 mol/l HCl, $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7\text{--}0,8$ mmol/h sowie Substrat V667 bei den HCl-Tests Nr. 06, 09 und 10

Allerdings veranschaulicht die Tabelle 5.3 mit den Stichprobenstandardabweichungen s_{pH} und s_{ORP} die geringe Schwankung während der Versuchsdauer von 4 d. Ferner beweist der arithmetische Mittelwert \bar{x}_{ORP} , dass wie in Kapitel 4.1 in der Glg. 4 notiert, die Zersetzung von H_2O_2 bei erhöhter Temperatur bevorzugt verläuft. Also führt der erhöhte Anteil von OM im System zu einem geänderten Reaktionsmechanismus.

Tabelle 5.3: Arithmetische Mittelwerte von pH sowie ORP mit Stichprobenstandardabweichung über die Versuchsdauer der HCl-Tests Nr. 06, 09 und 10

| Nr. | \bar{x}_{pH} [-] | s_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | s_{ORP} [-] |
|-----|---------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|
| 06 | -0,22 | 0,02 | 733 | 43 |
| 09 | -0,21 | 0,02 | 623 | 16 |
| 10 | -0,24 | 0,01 | 551 | 38 |

Mit der Abbildung 5.12 verdeutlicht sich der Effekt des H_2O_2 und die mit steigender Temperatur einsetzende Zersetzungsreaktion.

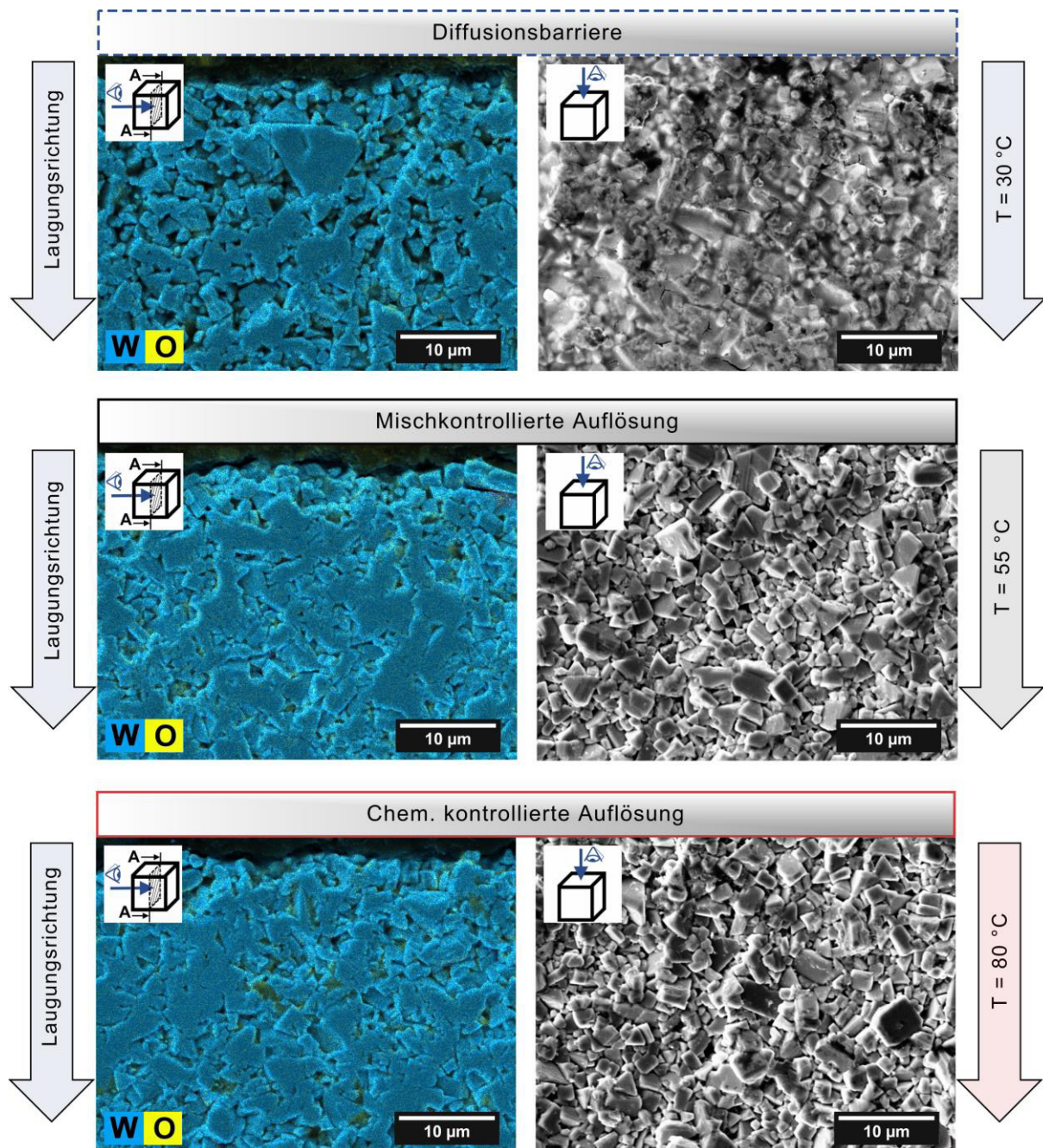


Abbildung 5.12: Aufnahmen des Substratquerschnitts mittels SEM-SE-EDX (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) zur Klarstellung des Einfluss der Temperatur auf das zurückbleibende Karbidskelett in 2,0 mol/l HCl mit $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7\text{--}0,8\text{ mmol/h}$ mit dem Substrat V667 in den HCl-Tests Nr. 06 (oben), 09 (mittig) und 10 (unten) nach vier Tagen

Wie bereits erwähnt, liegt bei niedriger Temperatur ($30\text{ }^\circ\text{C}$) ein höheres ORP vor als bei hoher und dieses gibt indirekt auch den OM-Gehalt im Medium an. Entsprechend tritt in diesem Fall selbst bei $0,8\text{ mmol/h H}_2\text{O}_2$ in 2,0 mol/l HCl ($V_{\text{Start}} = 500\text{ ml}$) die Ausbildung einer

dünnen Diffusionsbarriere an der Substratoberfläche auf. Es zeigen sich in Abbildung 5.12 rechts oben mit Reaktionsprodukten überzogene WC-Körner, welche ein Hindernis für die Co-Auflösung darstellen. Bereits bei mittlerer Temperatur (55 °C) lassen sich keine mehr mittels REM-EDX sichtbar machen, wenngleich aufgrund der bestimmten Reaktionsgleichung der Abbildung 5.11 eine gewisse Verzögerung der Lösungsreaktion vorhanden sein muss. Bei 80 °C bestätigen sowohl die berechnete Modellgleichung als auch die Aufnahmen im REM das chemisch kontrollierte Regime.

5.4.4 Laugungsverhalten in CH_2O_2

Typisch für die Untersuchungen mit CH_2O_2 ist das Auftreten einer im Vergleich mit HCl höheren Streuung und dementsprechend eines breiteren Konfidenzintervall (KI). Bereits zu Beginn der Versuchskampagne traten Ausreißer der Messwerte auf, die eine gesicherte Ermittlung des Reaktionsmechanismus verhinderten. Daher geschah eine dreifache Wiederholung der Experimente bei $T = 80\text{ °C}$. Der Anhang enthält die Abbildung 12.2–12.5 mit der ermittelten empirischen Modellgleichung samt KI, Messdaten und Standardabweichung.

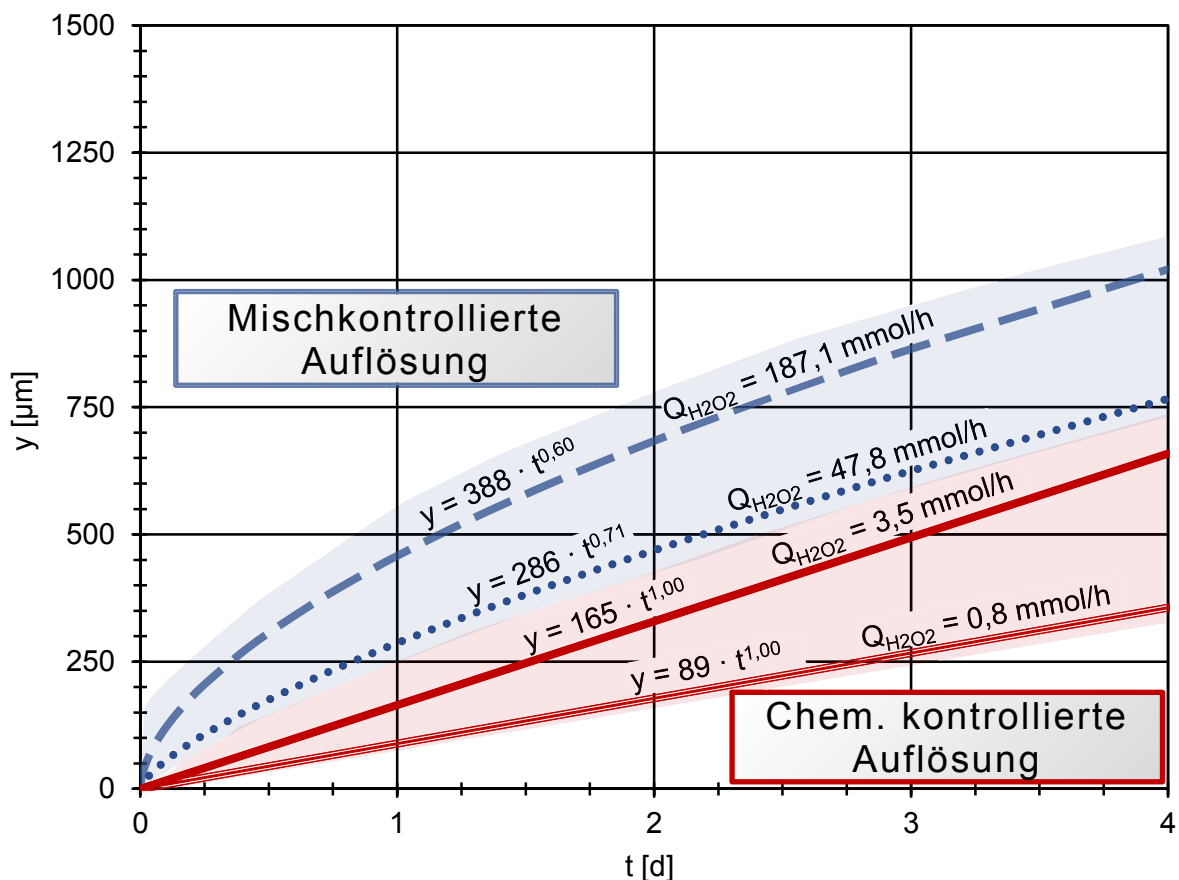


Abbildung 5.13: Bedeutung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ auf den Laugungsmechanismus in 3,75 mol/l CH_2O_2 bei $T = 80\text{ °C}$ für das Substrat V667

Zusammenfassend zeigt die Abbildung 5.13 die erhaltenen Gleichungen bei unterschiedlichen $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Im unteren Bereich der Oxidationsmittelzufuhr, also 3,5 und 0,8 mmol/h, tritt gleich wie bei den HCl-Tests ein linearer Anstieg der Laugungstiefe auf (chemisch kontrolliert).

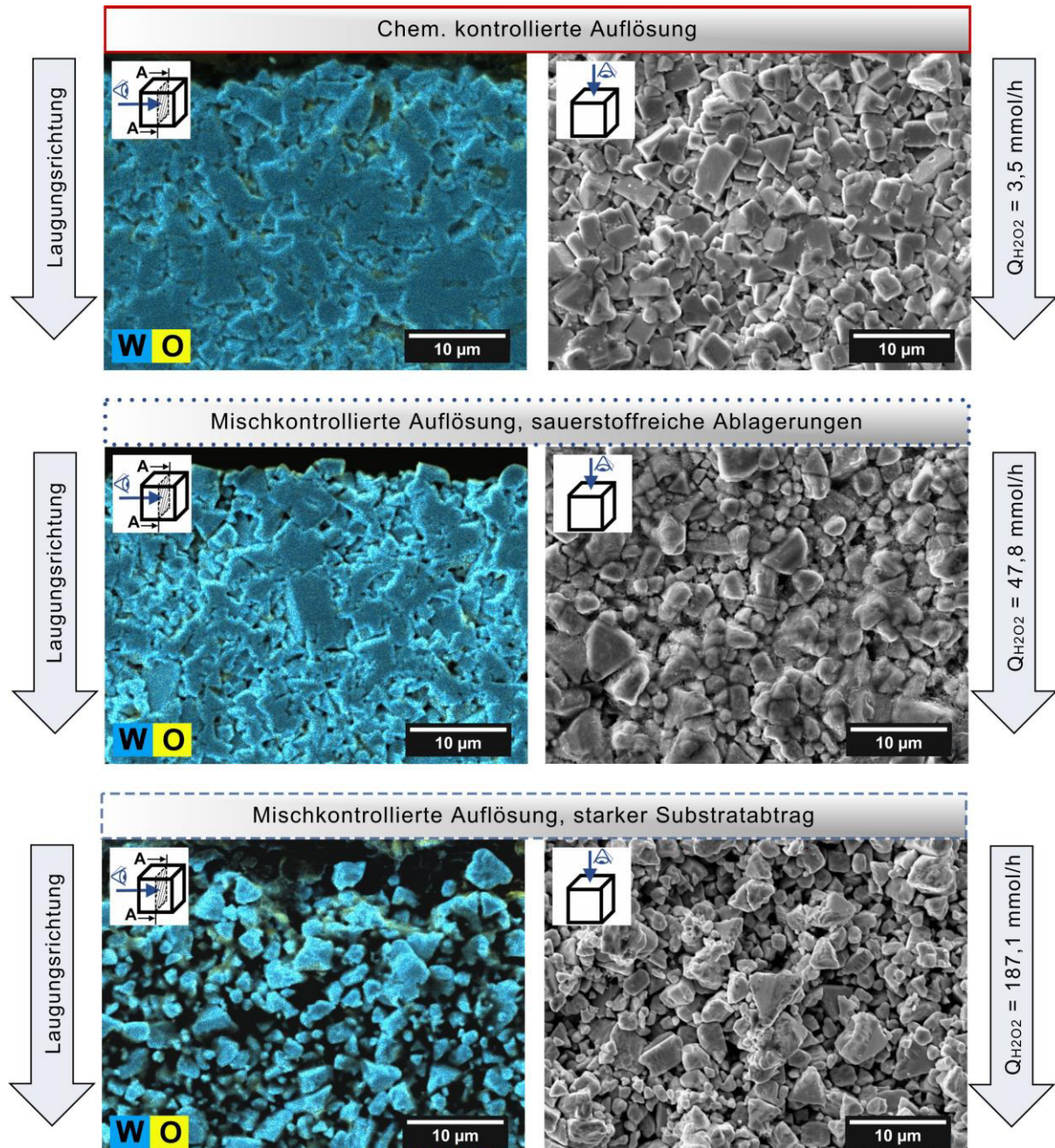


Abbildung 5.14: Aufnahmen des Substratquerschnitts mittels SEM-SE-EDX (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) für die CH_2O_2 -Versuche Nr. 07 (oben), Nr. 02 (mittig) und Nr. 01 (unten) nach vier Tagen

Bei einer gesteigerten Zufuhr flacht die Kurve ab, weshalb sich auf einen mischkontrollierten Mechanismus schließen lässt. Zu Beginn lässt sich mit einer hohen OM-Zuführrate ein

schneller Fortschritt der Reaktion erzielen. Soll jedoch über mehrere Tage eine vollständige Durchlaugung eines Substrates bewerkstelligt werden, so empfiehlt sich eine geringere Rate. Insbesondere falls eine möglichst selektive Binderlaugung das Ziel ist, weil ansonsten ein verstärkter Angriff auf den Hartstoff eintritt.

Das Erkennen dieses Umstandes erlaubt die Abbildung 5.14 mit Aufnahmen der Elementverteilung im Querschnitt (links) und einem SE-Bild der Substratoberfläche (rechts). Bei einer Gegenüberstellung der Laugungscharakteristika mit den korrespondierenden Versuchen in 2,0 mol/l HCl fällt speziell der verstärkte Angriff der WC-Körner und die geringere Belegung des Kornrandbereichs mit sauerstoffhaltigen Verbindungen auf. Sogar bei nur 3,5 mmol/h H_2O_2 kommt es in 3,75 mol/l CH_2O_2 zumindest zu etwas abgerundeten Körnern. Insbesondere bei 187,1 mmol/h zeigen sich diese Effekte deutlich, welche die Laugungsselektivität verringerten. Generell geschieht die Lösung des Binders mit CH_2O_2 auch langsamer als bei HCl.

Darüber hinaus lässt sich keine schnellere Laugung des Binders bei tieferen Temperaturen (30 °C) in $c_{\text{CH}_2\text{O}_2} = 1,5 \text{ mol/l}$ durch Zufuhr einer höheren Menge OM erzwingen. Die Abbildung 5.15 stellt mit den gezeigten Modellgleichungen diesen Umstand klar. Folglich befindet sich k bei etwa $200 \mu\text{m/d}^n$ und n beträgt ungefähr 0,75. In der Bandbreite von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7\text{--}45,0 \text{ mmol/h}$ gehorcht die Auflösung einem mischkontrollierten Mechanismus.

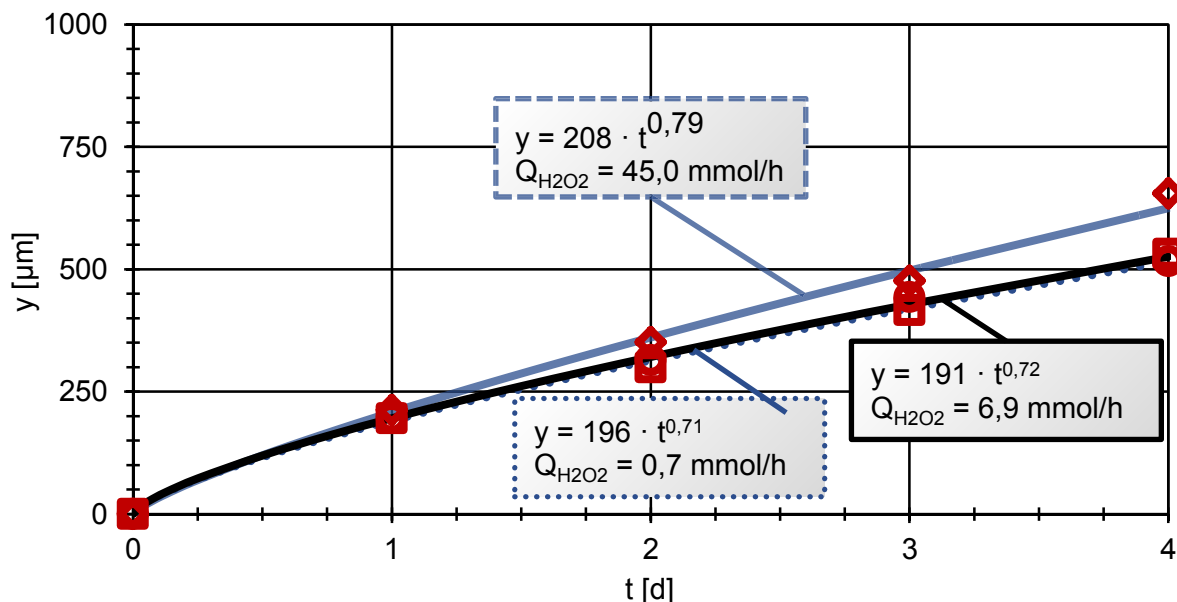


Abbildung 5.15: Laugungsverlauf bei unterschiedlichen $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$, jeweils mit 30 °C in 1,5 mol/l CH_2O_2 bei den Versuchen Nr. 03, 04 und 06

Hingegen verursacht die stärkere Verwendung des H_2O_2 eine Beeinträchtigung der WC-Körner und gegebenenfalls zusätzlich einen Abtrag des Substrates. Die zu den bestimmten

Modellgleichungen in Abbildung 5.15 korrespondieren REM-SE-Aufnahmen der Wende-schneidplatten (WSP) nach vier Tagen zeigt die Abbildung 5.16. Auf der linken Seite befindet sich jeweils ein Bild der Elementverteilung des Querschnitts nahe der Grenzfläche (WSP zu Laugungsmittel) und rechts dazu eine SE-Aufsicht. Beispielsweise kommt es im System aus 1,5 mol/l CH_2O_2 bei 30 °C und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7$ mmol/h nur zu etwas verrundeten Körnchen, jedoch schon bei etwas mehr OM (6,9 mmol/h) zu einem starken Angriff.

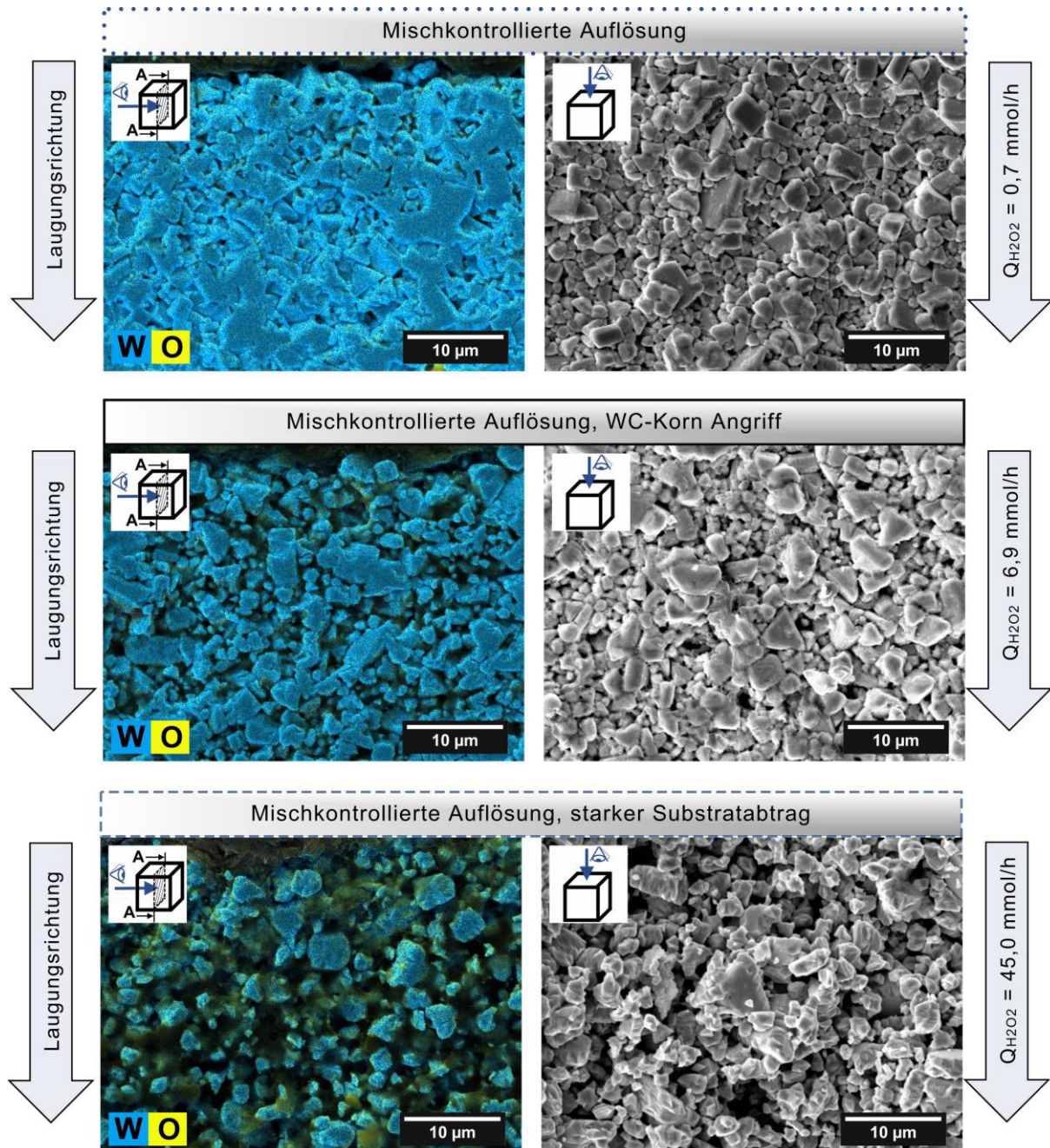


Abbildung 5.16: SEM-SE-EDX-Bilder des Substratquerschnitts (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) für die CH_2O_2 -Versuche Nr. 06 (oben), Nr. 04 (mittig) und Nr. 03 (unten) bei $T = 30$ °C, 1,5 mol/l CH_2O_2 , $t = 4$ d und variablen $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$

Dieser äußert sich in einer porösen Skelettstruktur, welche mit dem $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ zunehmend lockerer wird (von oben nach unten). Letztendlich war bei 45,0 mmol/h H_2O_2 nach den vier Tagen ein Verlust der Substratdicke von beinahe 200 μm zu verzeichnen (siehe im Anhang die Tabelle 12.10). Ferner lässt sich noch eine stärkere Belegung der WC-Kornreste mit Sauerstoff feststellen. Im Gegensatz zu den Versuchen in HCl trat in CH_2O_2 innerhalb der untersuchten Grenzen keine Ausbildung einer Passivschicht auf.

5.4.5 Alternative Anwendungsmöglichkeiten – Cermets

Für die Tastversuche mit den Cermets stand das Substrat TCM10 der Firma Ceratizit Austria GmbH mit der Spezifikation gemäß der Tabelle 5.4 zur Verfügung. Die Aufgabenstellung bestand in der Überprüfung, ob der Binder aus gleichen Massenanteilen ω_{Co} und ω_{Ni} selektiv löslich ist. Hierzu dienten die Lösungsmischungen aus HCl beziehungsweise CH_2O_2 , jeweils mit H_2O_2 mit den Parametern des Versuchs Nr. 07 sowohl der Tabelle 12.1, als auch der Tabelle 12.2, welche sich bereits beim HM-Substrat V667 bewährten. Gleichsam kamen diese Einstellungen auch bei den Tastversuchen mit den beschichteten WSP (Kapitel 5.8, Tabelle 5.21) zur Anwendung. Die weitere Verarbeitung zur Auswertung mittels Lichtmikroskopie sowie REM folgt ebenfalls den Prinzipien aus dem Kapitel 5.4.1.

Tabelle 5.4: Spezifizierung des Cermets TCM10 [98]

| Substrat | TCM10 |
|----------------------------|--------------------------|
| ω_{Co} | 6,1 % |
| ω_{Ni} | 6,1 % |
| $\omega_{\text{TIC, N}}$ | 61,4 % |
| $\omega_{\text{TaC, NbC}}$ | 10,0 % |
| ω_{WC} | 15,0 % |
| Sonstige Verbindungen | 1,4 % |
| Geometrie | SEKN 1203AFSN - ISO 1832 |
| Lieferzustand | geschliffen |
| a^* , b^* | 12,5 mm |
| c^* | 3,0 mm |
| α | 135° |
| β | 20° |
| A^* | 151 mm ² |
| ρ^* | 6,5 g/cm ³ |
| m^* | 2,66 g |

* Selbst bestimmte Daten, Mittelwert aus 10 Messungen

Entsprechend den vorangegangenen Experimenten diene die Probenvorbereitung (Kapitel 5.1) zur Minimierung des Oberflächen- zu Lösungsvolumenverhältnisses. Ein Modell

des fertigen Probenkörpers lässt sich in der Abbildung 5.17 erkennen, wobei sich die Buchstaben auf die Angaben in der Tabelle 5.4 beziehen.

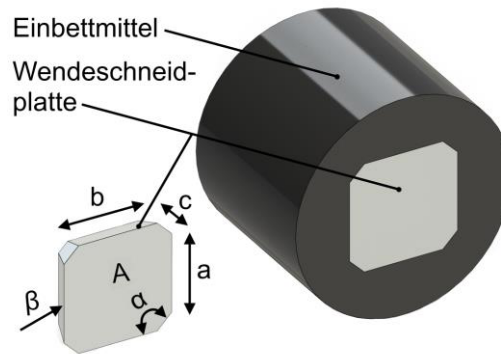


Abbildung 5.17: Geometrie mit Spezifikation des Cermets (links) und Modell des fertigen Probenkörpers für die Tastversuche (rechts)

Die Auswertung des Laugungsfortschrittes ergab nach vier Versuchstagen das Diagramm in Abbildung 5.18 mit den angeführten empirischen Modellgleichungen samt R^2 . Wie bereits in den Tests mit Hartmetallen bei vergleichbaren Parametereinstellungen, resultierte ein lineares Gesetz. Allerdings nahm die Reaktionsrate niedrige Werte an, womit die selektive Binderlösung nur langsam voranschritt.

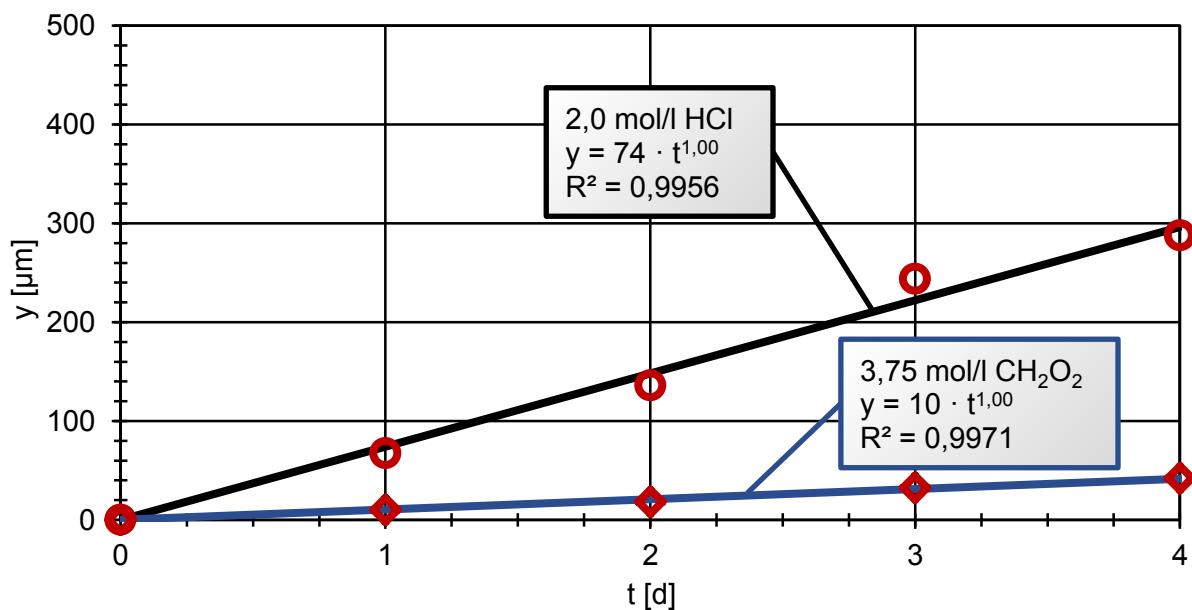


Abbildung 5.18: Modellgleichungen mit Datenpunkten der Bindermetalllaugung Ni und Co des Cermets TCM10 in HCl sowie CH_2O_2 bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$

Wie die Abbildung 5.19 verdeutlicht, besteht das Substrat aus Hartstoffen (WC, TaC, NbC und TiC). Diese Körner befinden sich in einem Binder aus Ni und Co eingebettet.

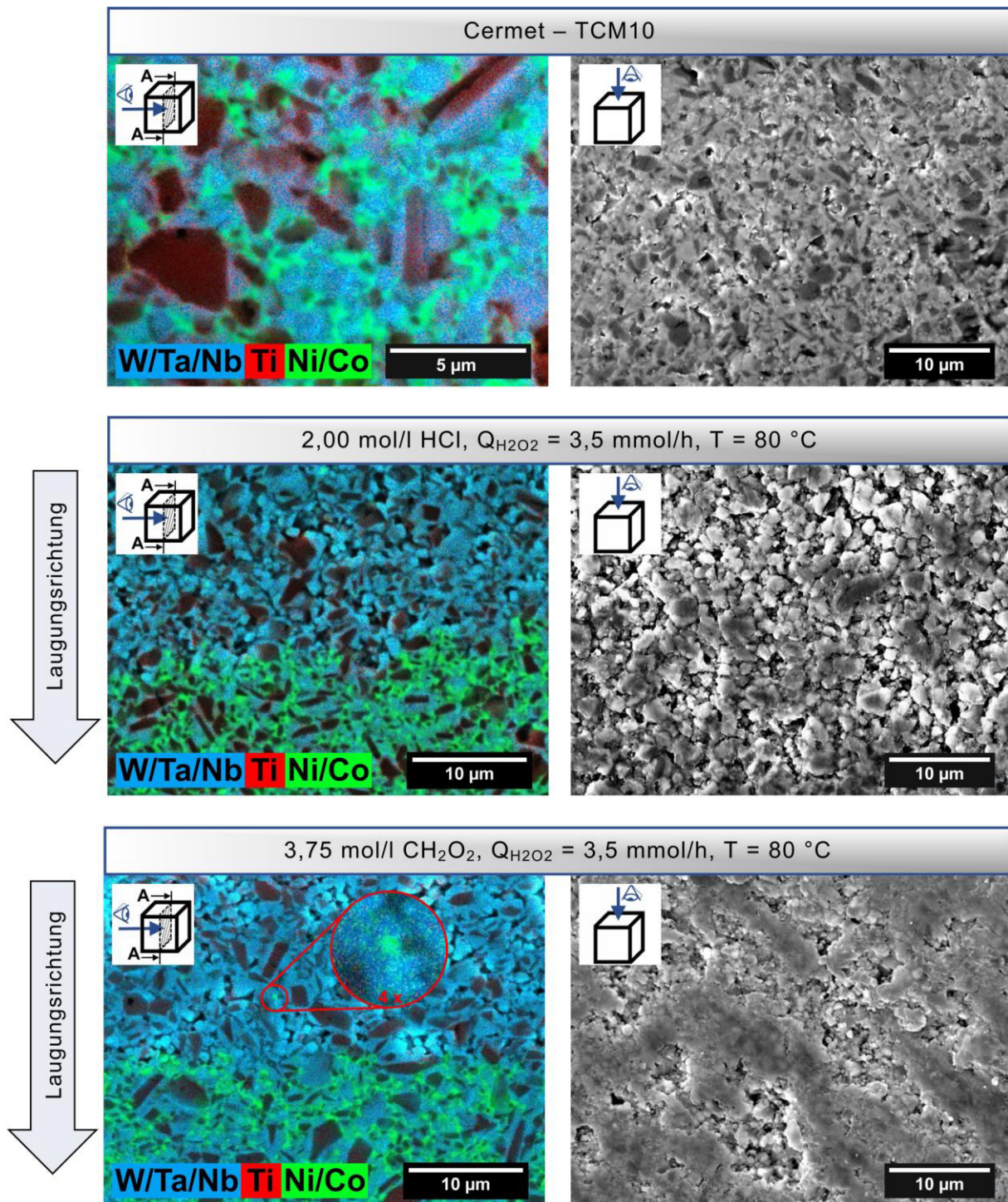


Abbildung 5.19: Mapping des Querschnitts mittels SEM-SE-EDX (linke Spalte) von TCM10 sowie Oberfläche als SEM-SE-Bild (rechte Spalte); oben = ungelagtes Substrat, mittig = 4 d in HCl + H_2O_2 (links: Reaktionsfront, rechts: Oberfläche), unten = 4 d in CH_2O_2 + H_2O_2 (links: Reaktionsfront, rechts: Belag)

Ebenfalls zeigt sich die bevorzugte Lösung der Bindermetalle, welche sich durch die Abbildung der Reaktionsfront im Querschnitt durch eine REM-SE-EDX-Aufnahme erkennen lässt. Auf der Oberfläche des mit CH_2O_2 und H_2O_2 gelaugten Substrates kam es zur

Ausbildung eines Belages. In der Mischung mit HCl fand sich keine derartige Ablagerung und es verblieb nur ein Skelett der Hartstoffe.

Zu diesem Thema berichtet Weissensteiner [76] über die Bildung von grünlichem Nickelformiat-Hydrat als Kruste bei der Laugung von WC-Ni-Schrott ($\omega_{\text{Ni}} = 5\%$) in $\omega_{\text{CH}_2\text{O}_2} = 5\%$ mit O_2 bei $T = 80\text{ °C}$. Nach einem linearen Anstieg der c_{Ni} in der Lösung, sank diese später wiederum ab. Demgemäß liegt die maximale Löslichkeit bei 21 g/l. Die gemittelte Lösungsgeschwindigkeit betrug $53\ \mu\text{m/d}$ innerhalb von 355 h. Bei anderen Versuchen mit jeweils 80 °C in $\omega_{\text{HCl}} = 5\%$ traten Geschwindigkeiten von $165\ \mu\text{m/d}$ und bei $\omega_{\text{HCl}} = 10\%$ sogar $220\ \mu\text{m/d}$ auf, beide jeweils bei $T = 80\text{ °C}$. [76]

5.4.6 Alternatives Verfahren – Auskochen des Binders in HCl

Im Literaturteil über die semidirekten Recyclingmethoden (Kapitel 3.4.2) finden sich Angaben aus Patentschriften sowie Zeitschriftenartikeln über das Co-Laugen mittels kochender bzw. heißer HCl-Lösungen. Daneben liegen auch Angaben über das Auskochen von Hartmetalllegierungen für Untersuchungen des Karbidskeletts vor (Dawihl [104], Dawihl u. Hinnüber [105]). Da genauere Angaben über den Reaktionsmechanismus fehlen, und zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel, erfolgte ein Test mit vier V667 WSP (nicht eingebettet), deren Charakterisierung sich in Kapitel 5.1 wiederfindet. In der Tabelle 5.5 liegen die Angaben zu den Versuchsbedingungen vor.

Tabelle 5.5: Parameter für das Binderlösen in siedender HCl

| $T_{\text{Ziel}} [\text{°C}]$ | $T_{\text{Ist}} [\text{°C}]$ | HCl $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$ | $V_{\text{Start}} [\text{ml}]$ | $n_{\text{V667}} [-]$ |
|-------------------------------|------------------------------|--|--------------------------------|-----------------------|
| 110 | 100–108 | 10,2 | 500 | 4 |

Für dieses Experiment kam nicht der Aufbau, welchen Kapitel 5.2 beschreibt, zur Anwendung. In diesem Fall erfolgte eine Modifikation mit den in der Tabelle 5.6 aufgelisteten Apparaten. Ebenfalls diente eine N_2 -Spülung durch eine Gaswaschflasche mit verdünnter NaOH-Lauge zur Abgasreinigung, bevor dieses in die Absaugung des Digestoriums mündete. Zur Reduktion der Verdampfungsverluste saß ein wassergekühlter Rückflusskühler auf dem Deckel. Nahe bei den Probenstücken befand sich der Thermosensor in einem Rundbodenröhrchen mit Silikonöl, welcher an der Rührplatte zur automatischen Temperaturregelung befestigt war. Die vier WSP befanden sich auf dem chemisch beständigen Gestell (siehe Abbildung 5.3). Für eine gleichmäßige Durchmischung des Laugungsmittels sorgte ein Magnetstäbchen mit Führungskäfig bei $n = 400\ \text{min}^{-1}$. Ein Ausgleich der Verdampfungsverluste geschah mit $10,2\ \text{mol/l}$ HCl.

Tabelle 5.6: Auflistung der verwendeten Geräte

| Vorrichtung | Spezifikation |
|------------------|--|
| Magnetrührplatte | IKA RH basic mit Pt 1000 Temperaturfühler |
| Glasreaktor | Zylindrisch, Flachboden, Flansch DN 100, 1000 ml |
| Deckel | Planflansch, 3 NS 29/32, DN 100 |
| Rückflusskühler | Dimrothkühler, Mantellänge 400 mm, NS 29/32 |

Aus den Datenpunkten, welche die Laugungstiefen in das Substrat angeben, lässt sich der zeitliche Verlauf der Reaktion darstellen. In der Abbildung 5.20 zeigt die durchgehende schwarze Kurve das ermittelte, gemischt kontrollierte Reaktionsmodell im Vergleich zum diffusions- und chemisch-kontrollierten. Der geringfügig höhere Wert für R^2 des $t^{0,5}$ -Gesetzes kam durch die Einbeziehung des Datenpunktes für die Nullstelle zustande. Dies ist bei der Auswertung der mittels Logarithmus linearisierten Funktion (siehe das Kapitel 5.4.1) nicht möglich.

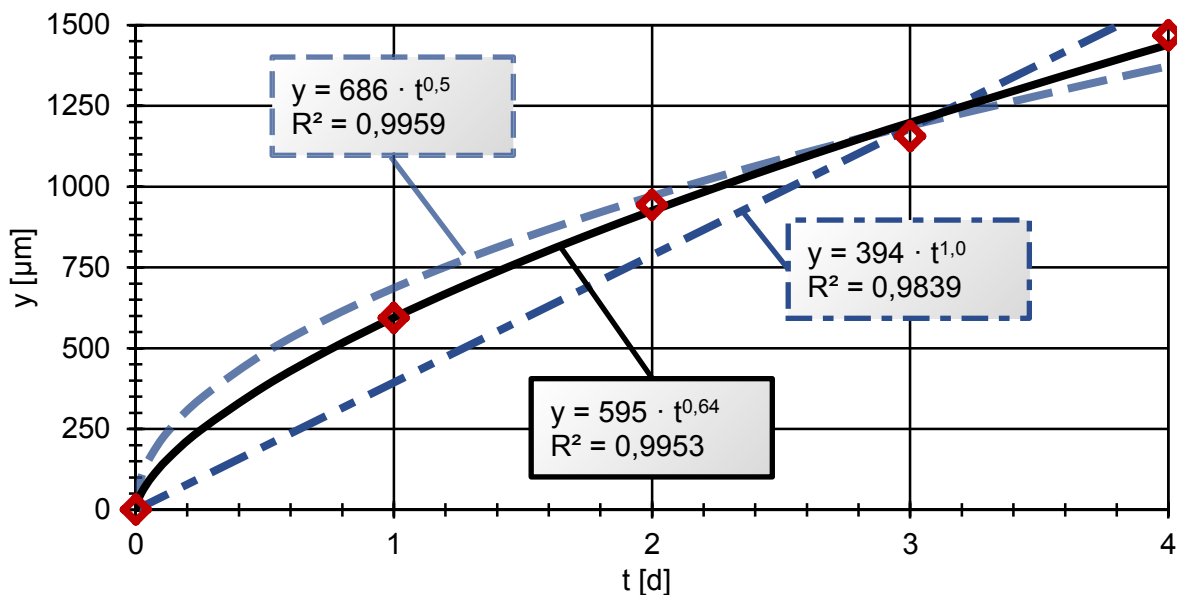


Abbildung 5.20: Bestimmtes empirisches Modell mit Datenpunkten der Co-Laugung in Gegenüberstellung mit den Ansätzen für eine ausschließlich diffusions- sowie chemisch kontrollierte Reaktion

Ebenso wie bei den gemischt-kontrollierten Regimen des Kapitels 5.4.3 fand sich eine sauerstoffreiche Zone in der Nähe der Oberfläche. Ferner erfolgte eine Abrundung der WC-Körner, welche einen entsprechenden Substratangriff anzeigt.

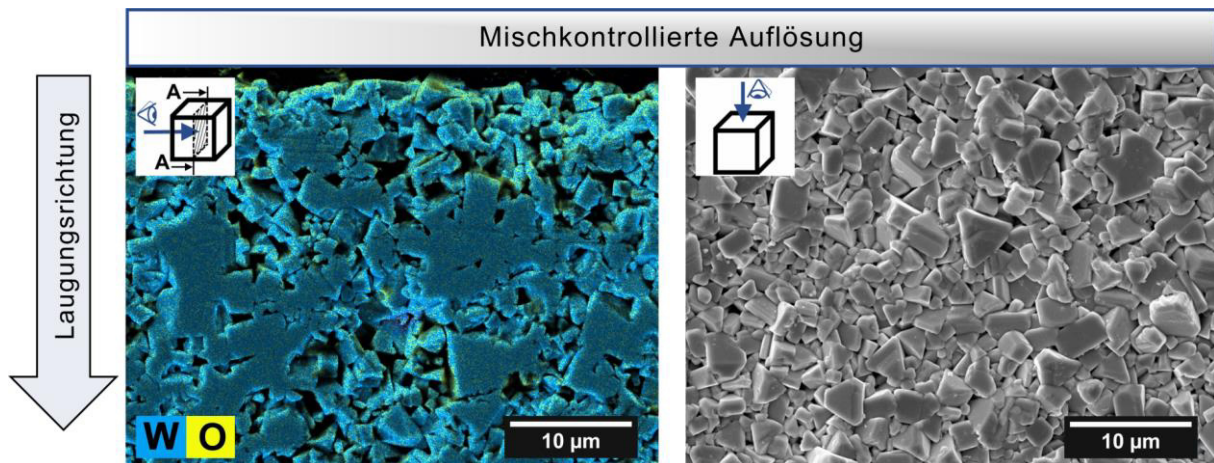


Abbildung 5.21: Mittels SEM-SE-EDX (linke Spalte) erhaltene Elementverteilung über den Querschnitt sowie SEM-SE-Ansicht der Oberfläche (rechte Spalte) nach $t = 4$ d in $10,2 \text{ mol/l HCl}$ bei $T = 100\text{--}108 \text{ °C}$ für das Substrat V667

Gemäß den Angaben des Kapitels 5.4.1 sind für eine zuverlässige Bestimmung des Reaktionsmechanismus gleichbleibende Systemparameter nötig. Allerdings nahm die zur Verfügung stehende Oberfläche mit der Zeit ab. Besonders bei Auswertung über die gelöste Co-Menge kann dies zu einer falschen Beurteilung führen (Gehaltsanstieg flacht ab). In diesem Fall erfolgte die Bewertung über die Laugungstiefe, wodurch sich dieser Fehler vermeiden ließ.

5.5 W-Analyse in sauren Medien

Bereits im Kapitel 4.1 sind die grundlegenden Aspekte zum Verhalten von W in wässrigen Medien angeführt. Das Pourbaix-Diagramm spezifiziert für den sauren Bereich feste Wolframoxide als vorherrschende Spezies. Tatsächlich lässt sich die Ausbildung von festen Diffusionsbarrieren oder Passivschichten je nach Ausmaß der oxidierenden Bedingungen in den HCl-Lösungen beobachten (siehe Kapitel 5.4.3 und 5.4.6). Wie Lassner et al. [27] anführten, ermöglicht H_2O_2 die Stabilisierung von W im sauren Bereich als Peroxo-Verbindung. Jedoch zerfallen diese nach einiger Zeit und es bildet sich kolloidales $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (s)}$. Bei einer größeren vorhandenen Menge setzt sich dieses langsam am Boden des Laugungsgefäßes als gelbliche Suspension ab. Das Filtern mittels Büchnertrichter und Blaubandfilter nimmt aufgrund der sehr feinen Partikeln viel Zeit in Anspruch. Jedoch sind geringe Mengen nicht optisch wahrnehmbar und lassen sich außerdem nur unvollständig mittels Filtration abtrennen. Bei den Mischungen mit CH_2O_2 trat unter den gewählten Parametern für selektives Laugen keine Ausbildung von sichtbaren kolloidalen $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (s)}$ auf. Jedoch gelang bei einer gezielten Auflösung von mehreren WSP in CH_2O_2 zusammen mit einer großen Menge H_2O_2 auch in diesem System die Erzielung einer Suspension mit

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s). Im Allgemeinen hängt die Ausbildung der löslichen W-Spezies bei niedrigen pH-Werten von zahlreichen Faktoren ab, eine Übersicht grundlegender Zusammenhänge bieten Lassner et al. [27]. Entsprechend ist eine sichere Analyse des in der Lösung vorhandenen W aufgrund der Instabilität der sich in den sauren Medien gebildeten löslichen W-Verbindungen mittels ICP-MS/OES unmöglich. Nach der Zersetzung dieser lässt sich eine Quantifizierung des Niederschlages in der Lösung wegen der geringen Menge ebenso wenig bewerkstelligen. Aufgrund dieser Tatsache fand in den ersten Versuchsreihen nur eine subjektive Bewertung des WC-Korn-Angriffes als Selektivitätsfaktor statt.

Die Erfassung der Selektivität stellt allerdings einen entscheidenden Aspekt dar, weshalb eine Verfahrensweise zu entwickeln war, die eine exakte Bestimmung erlaubt. Mit der im Anschluss vorgestellten Prozedur gelingt eine quantitative Analyse mit ICP-MS/OES. Die wesentlichen Änderungen bestehen in dem Auffrischen der Lösung mit H_2O_2 unmittelbar bevor diese zur Analyse kommt und einem alternativen ICP-Standard mit 1000 mg/l W in $\omega_{\text{HNO}_3} = 5\%$ mit $\omega_{\text{HF}} = 2\%$. Somit bleibt das gelöste W trotz weiterer Verdünnung (nötig für das ICP-Verfahren) der Proben mit $\omega_{\text{HNO}_3} = 1\%$ stabilisiert. So wie Lassner et al. [27] angeben, halten HF und HNO_3 das W in Form von Wolframfluorid sowie -oxofluorid in Lösung.

Zur Überprüfung dieser Methodik dienten synthetische Lösungen mit ungefähr 3000 mg/l Co mit unterschiedlichen Gehalten an W. Hierzu erfolgte die Herstellung von Co- sowie W-Stammlösungen, aus welchen sich die gewünschten Elementkonzentrationen zusammenfügen ließen. Die nötigen Handlungsschritte befinden sich nachstehend aufgelistet:

- Herstellung von jeweils zwei Lösungen mit 500 ml 2,0 mol/l HCl und 3,75 mol/l CH_2O_2
- Vorbereitung von vier Bechergläser mit 1 l und Magnetührstäbchen (inklusive erfasster Gesamtmassen)
- Positionierung der Gläser auf vier Rührplatten
- Befüllen der Becher mit den Säuren und Einschalten des Rührers
- Bestimmung der Masse der Wägeschalen
- Einwiegen der Metallpulver auf die Wägeschiffchen (Co, W)
- Hinzugabe der Pulver in die Säuren
- Erneutes Wiegen der Schalen (Bestimmung Netto-Zugabe)
- Schrittweises Hinzufügen von $\omega_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$ in die Gefäße bis Metalle gelöst
- Lösungen mit Verschlussfolie abdecken (Rührer bleibt eingeschaltet)
- Etwa 24 h später erfolgt eine erneute Zugabe von $\omega_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$
- Nach 2 h die Magnetührer ausschalten
- Wiegen der Bechergläser (ohne Folie, Bestimmung der Nettoflüssigkeitsmasse)

- Berechnung der notwendigen Menge der jeweiligen Stammlösungen für den gewünschten Massenanteil an Co und W
- Mischung der synthetischen Proben
- Auffüllen auf eine definierte Gesamtmasse
- Ermittlung der Dichte der Lösungen (aus der Masse von 50 ml Lösung)
- Probenabgabe
- Unmittelbare Analyse mittels ICP-MS/OES (Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben)

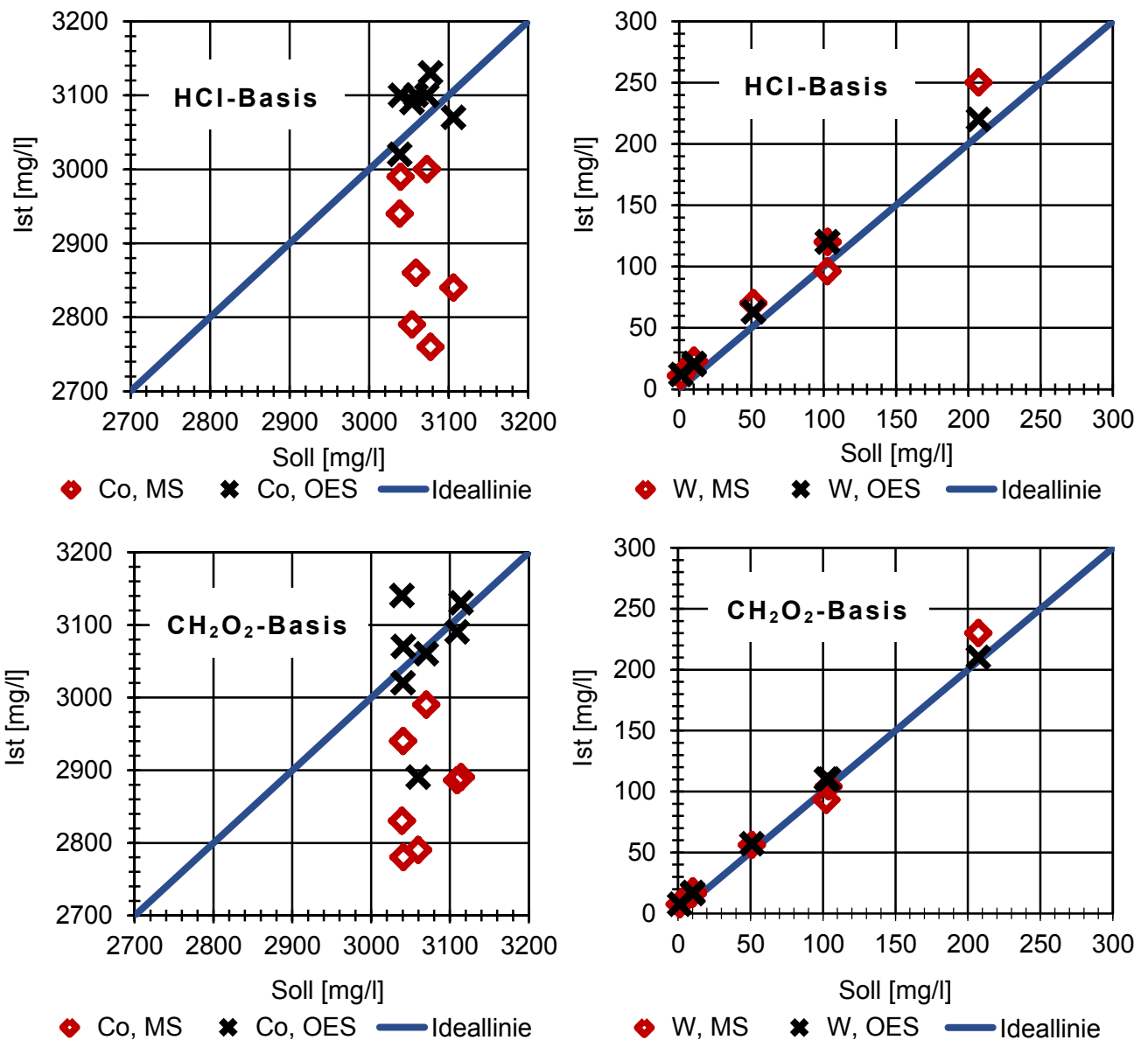


Abbildung 5.22: Analyse der synthetischen Lösungen in HCl sowie CH₂O₂ jeweils mit H₂O₂ mittels ICP-MS und -OES

Der Soll-Ist-Vergleich zeigt für die ICP-OES eine bessere Übereinstimmung der Ergebnisse der synthetischen Mischungen als für ICP-MS. Die durchschnittliche Abweichungen $\overline{\Delta x}$ der Messungen, die in Abbildung 5.22 (HCl sowie CH₂O₂-Basis) dargestellt sind, fasst die Tabelle 5.7 zusammen.

Tabelle 5.7: Durchschnittliche Abweichung $\overline{\Delta x}$ vom Soll-Wert (Soll-Ist)

| | Co, MS | Co, OES | W, MS | W, OES |
|--|--------|---------|-------|--------|
| $\overline{\Delta x}$ in HCl [mg/l] | 171 | -16 | -12 | -11 |
| $\overline{\Delta x}$ in CH ₂ O ₂ [mg/l] | 180 | 19 | -4 | -5 |

5.6 Einfluss von Wasserstoffperoxid und Substranzahl auf die Laugungsselektivität

In den nachfolgenden Kapiteln finden die Erkenntnisse aus dem Kapitel 5.4 zum Reaktionsverhalten Einfluss, weshalb ein besonderes Augenmerk auf $Q_{H_2O_2}$ liegt. Ebenfalls gelingt es erstmals gelöstes W in sauren Medien zuverlässig zu quantifizieren, wodurch sich die Laugungsselektivität berechnen lässt.

5.6.1 Versuchskonzept

Die nachfolgenden Experimente dienen zur Feststellung der Parametereffekte $Q_{H_2O_2}$ (Stoffmengenstrom) und $n_{H_{495}}$ (Stückzahl der WSP, Substrat H495) auf m_{Co} sowie m_W in Lösung, um dadurch die Selektivität angeben zu können. Es bestand die Annahme, dass sich mit einer größeren Anzahl WSP die absolute Menge an gelösten Spezies erhöht. Deshalb gewährleistete eine auf die Substratmenge bezogene Analyse die Evaluierung dieser Effekte. Eine weitere triviale Prämisse lag im Zusammenhang, dass eine lineare Erhöhung des $Q_{H_2O_2}$ eine Steigerung der in Lösung gebrachten Bindermenge bewirkt. Bei den im Kapitel 5.4 verwendenden eingebetteten Substraten stand immer eine vergleichsweise geringe Fläche im Kontakt mit dem Laugungsmittel. In diesem Testvorhaben sollte diese größer sein, weshalb das Substrat H495 (Tabelle 5.1) nach der Reinigung im Ultraschallbad mit 2-Propanol direkt zum Einsatz gelangte. Für die zielgerichtete Versuchsanordnung kam eine modifizierte Version eines CCF-Designs zur Anwendung. Der dazu korrespondierende Teil lässt sich in Abbildung 5.23 als Rechteck mit Stern darstellen. Zusätzlich sorgten zwei weitere Punkte, $Q_{H_2O_2} = 3,75$ mmol/h mit $n_{H_{495}} = 5$ sowie $Q_{H_2O_2} = 60$ mmol/h mit $n_{H_{495}} = 20$ für eine Ergänzung zur Evaluierung des eingangs erwähnten Sachverhaltes. Entsprechend der Angaben im Anhang (Tabelle 13.1–13.2)

erfolgte eine dreimalige Wiederholung des Zentraltests zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit. Außerdem werden drei Experimente mit jeweils $n_{H495} = 1$ aufgelistet.

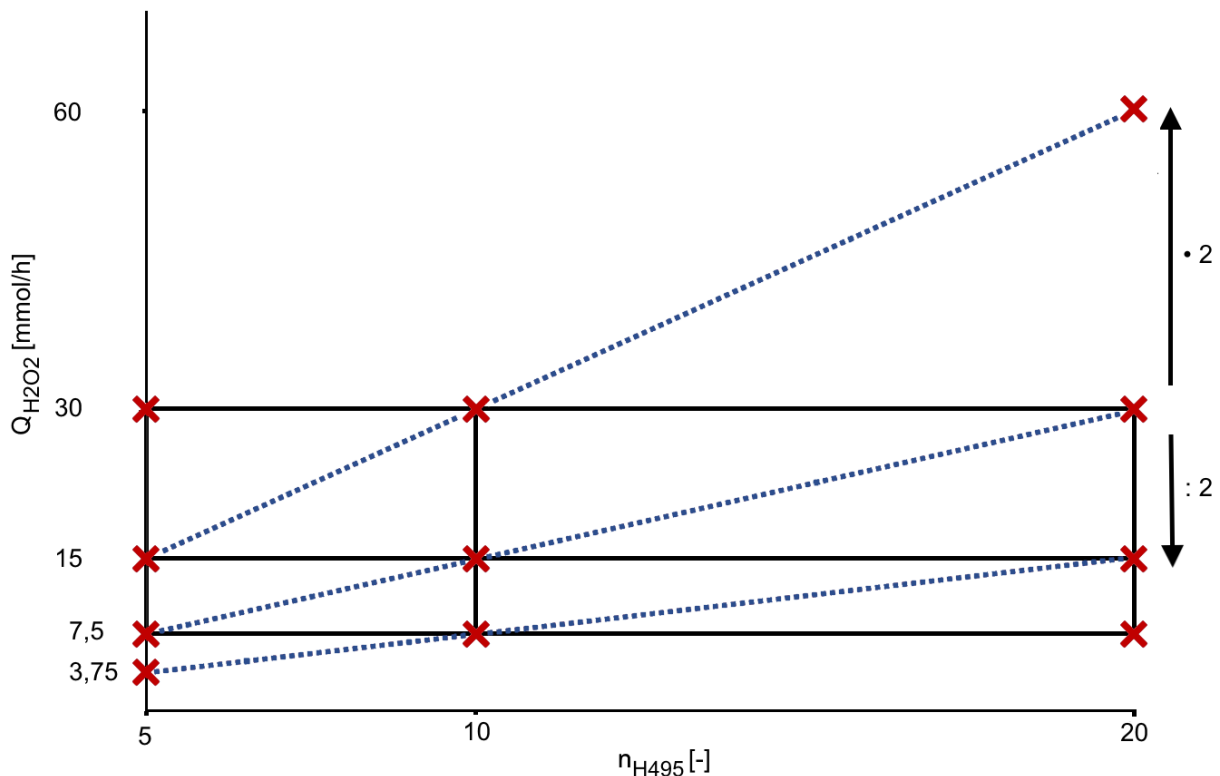


Abbildung 5.23: Modifiziertes CCF-Design mit zusätzlichen Datenpunkten für die Optimierungsaufgabe mit $Q_{H_2O_2}$, n_{H495} als Faktoren

Neben der Information über die Variablen liegen die Einstellungen zur Oxidationsmittelzufuhr mittels Pumpe in der Tabelle 13.1–13.2 vor. Ferner fasst die Tabelle 5.8 alle unveränderlichen Größen zusammen. Diese orientieren sich an den Resultaten des Kapitels 5.4.3 sowie 5.4.4 zur Sicherstellung einer möglichst selektiven als auch schnellen Binde- und Abspaltung. Hierbei garantiert eine Dauer von $t = 2$ d einen Reaktionsfortschritt mit einer ausreichenden Menge an gelösten Spezies zur Analyse.

Tabelle 5.8: Invarianten der Testreihe zur Optimierung von $Q_{H_2O_2}$ und n_{H495}

| Medium | T [°C] | $c_{\text{Säure}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ | $V_{\text{Start}} [\text{ml}]$ | t [d] |
|--------------------------------|--------|---|--------------------------------|-------|
| HCl | 80 | 2,00 | 500 | 2 |
| CH ₂ O ₂ | 80 | 3,75 | 500 | 2 |

Details zum experimentellen Ablauf sowie zum Versuchsaufbau werden in den Kapiteln 5.2 sowie 5.3 beschrieben. Laut den Spezifikationen im vorherigen Abschnitt benötigt die fehlerfreie Quantifizierung von W in sauren Medien eine besondere Vorbereitung vor der ICP-Analyse. Bis zur eigentlichen Messung der Proben war dazu eine sichere Verwahrung nötig:

- Erfassung der Masse eines Becherglases mit 1 l inklusive Magnetrührstäbchen
- Vollständige Überführung der Lösung aus dem Glasreaktor in den Becher
- Abdecken des Glases mit Verschlussfolie und Lagerung

Einen Tag vor der gewünschten ICP-OES-Analyse erfolgt unter Anwendung der Prinzipien aus dem Kapitel 5.5 eine Auffrischung der Mischung:

- Positionierung der Gläser auf den Rührplatten
- Einschalten der Rührfunktion (gute Durchmischung)
- Zugabe von zweimal 20 ml $\omega_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$ (ausreichender Zeitabstand)
- Etwa 2 h vor Probenabgabe nochmals 20 ml $\omega_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$ hinzufügen
- Ausschalten der Magnetrührer
- Wiegen der Bruttogesamtmasse (Becher, Rührstäbchen, Lösung)
- Ermittlung der Dichte der Lösungen (aus der Masse von 50 ml Lösung)
- Probenabgabe
- Unmittelbare Analyse mittels ICP-OES (Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben)

5.6.2 Auswertungsschema

Neben den selbst bestimmten Werten befinden sich die Messergebnisse aus der ICP-OES-Analyse sowie die abgeleiteten Größen im Anhang in den Tabellen 11.3–11.6. Dort bezeichnet $m_{\text{L, Basis}}$ die Nettogesamtmasse der Lösung, und γ_{Co} sowie γ_{W} geben die Massenkonzentration der Elemente Co und W an. Aus der Masse von 50 ml ($m_{50 \text{ ml}}$) lässt sich die Dichte (ρ_{L}) ermitteln, aus welcher unter Einbeziehung von $m_{\text{L, Basis}}$ und γ_{Co} bzw. γ_{W} und n_{H495} die relative aufgelöste Masse der jeweiligen Metalle pro WSP ($m_{\text{Co, rel}}$) resultiert. Die Gl. 11 und Gl. 12. fassen diese Beziehungen zusammen. Zusätzlich berechnet sich der Wert für $m_{\text{W, rel}}$ nach demselben Prinzip wie für Co.

$$\frac{m_{50 \text{ ml}} [\text{g}]}{V_{50 \text{ ml}} [\text{ml}]} = \rho_{\text{L}} \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] \quad (\text{Gl. 11})$$

$$\frac{m_{\text{L, Basis}} [\text{g}] \cdot \gamma_{\text{Co}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]}{\rho_{\text{L}} \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] \cdot n_{\text{H495}} [-] \cdot 10^6 \left[\frac{\text{ml} \cdot \text{mg}}{\text{l} \cdot \text{g}} \right]} = m_{\text{Co, rel}} [\text{g}] \quad (\text{Gl. 12})$$

Für die Berechnung der Selektivität bedarf es eines Bezugswertes, also der Masse an Co ($m_{\text{Co, H495}}$) sowie W ($m_{\text{W, H495}}$) im Substrat. Hierzu gestatten die Daten aus der Tabelle 5.1 für die Qualität H495 die Berechnung laut der Gl. 13 (gegebenenfalls Daten für W einsetzen) und daran anschließend die Bestimmung der Selektivität entsprechend der Gl. 14. Diese setzt die aufgelöste Menge Co sowie W in Relation zu dem am Ende der Laugung im

Substrat vorhandenen Anteil. Anschließend gelingt auch die Angabe des Laugungsfortschrittes als $\omega_{\text{Co, rel}}$ entsprechend der Gl. 15.

$$m_{\text{H495}} [\text{g}] \cdot \omega_{\text{Co, H495}} [-] = m_{\text{Co, H495}} [\text{g}] \quad (\text{Gl. 13})$$

$$\frac{m_{\text{Co, rel}} [\text{g}] \cdot (m_{\text{W, H495}} [\text{g}] - m_{\text{W, rel}} [\text{g}])}{m_{\text{W, rel}} [\text{g}] \cdot (m_{\text{Co, H495}} [\text{g}] - m_{\text{Co, rel}} [\text{g}])} = \text{Selektivität} [-] \quad (\text{Gl. 14})$$

$$\frac{m_{\text{Co, rel}} [\text{g}] \cdot 100 [\%]}{m_{\text{Co, H495}} [\text{g}]} = \omega_{\text{Co, rel}} [\%] \quad (\text{Gl. 15})$$

Indes ermöglicht die Statistiksoftware Modde 12 mittels multipler linearer Regression die Verknüpfung der untersuchten Einflussfaktoren ($Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$, n_{H495}) mit den Ergebnissen ($m_{\text{Co, rel}}$, $\omega_{\text{Co, rel}}$, $m_{\text{W, rel}}$, Selektivität) in Form einer quadratischen Modellgleichung.

Während des Auswertvorganges mit Modde 12 erfolgt die Betrachtung des Histogramms, welches die Verteilung der Antwortvariablen anzeigt. Dieses sollte im Wesentlichen einer Normalverteilung nahekommen, da auf diese Weise bessere Modelle resultieren. Gegebenenfalls erlaubt eine Transformation eine Überführung in eine Normalverteilung. In den nachfolgenden Kapiteln 5.6.3–5.6.4 sind diese transformierten Modelle mit dem Symbol „ \sim “ gekennzeichnet. Weitere Einzelheiten zum Auswertvorgang führt der „Modde 12 User Guide“ [106] an. Zur Darstellung der Regressionsgüte gelangen „Summary of Fit Plots“ zum Einsatz, welche diese mit vier Faktoren bewerten. R^2 repräsentiert das Bestimmtheitsmaß, wodurch der Anteil der durch das Modell erklärbaren Variation definiert ist. Oder anders formuliert, gibt R^2 die Qualität der Modellanpassung an. Q^2 beschreibt die zukünftige Vorhersagekraft, also die Fähigkeit neue unbekannte Daten abzubilden. Generell sollte ein signifikantes Modell einen Wert über 0,1 besitzen bzw. ein gutes einen höheren als 0,5. Für die Modellgültigkeit liegt bei einer Größe unter 0,25 zumeist ein statistisches Problem vor (falsches Modell, Ausreißer, Transformation). Jedoch bewirkt eine äußerst niedrige Streuung der wiederholten Tests (Zentrumsversuche), trotz vollständiger sowie guter Passung, eine Gültigkeit von Null. Dieser Umstand kommt durch die Berechnung über das Verhältnis zwischen Modellfehler und zufälliger Fehler aufgrund der Versuchsdurchführung auf Basis der Zentrumsexperimente zustande. So resultiert der Gesamtfehler bei kleinen Werten großteils aus der Modellgleichung und bei höheren aus der Streuung der Wiederholungstests. Bei extrem kleinen Abweichungen der replizierten Zentrumsversuche voneinander erachtet Modde 12 die Replikate als ident, womit sich keine Modellgültigkeit angeben lässt. Die Wiederholbarkeit vergleicht die Reproduzierbarkeit der Zentrumsversuche mit der Gesamtvariation. Entsprechend verkörpert ein Wert von 1 eine exzellente Wiederholbarkeit. Die Modelle besitzen nur im untersuchten Parameterraum Gültigkeit. [106]

5.6.3 Resultate in wässriger HCl

Nachstehend listet die Tabelle 5.9 die ermittelten Modelle für $m_{\text{Co, rel}}$, $\omega_{\text{Co, rel}}$, $m_{\text{W, rel}}$ sowie der Selektivität mit den jeweiligen Faktoren auf. Alle liegen in einer transformierten Form vor, weshalb es zur Berechnung von Datenpunkten einer Rücktransformierung bedarf. Dazu veranschaulicht die Gl. 16 für $m_{\text{Co, rel}}$ diese Prozedur mit den Angaben aus der Tabelle 5.9.

$$m_{\text{Co, rel}} [\text{g}] = 10^{-7,36 \cdot 10^{-1} + 2,61 \cdot 10^{-2} \cdot Q_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2,68 \cdot 10^{-4} \cdot Q_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \cdot Q_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (\text{Gl. 16})$$

Ebenso zeigt sich in welcher Art die Ergebnisse von den untersuchten Parametern $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} abhängen. Demgemäß besitzt nur $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ bzw. dessen quadratischer Term einen Einfluss auf den Laugungsfortschritt ($\omega_{\text{Co, rel}}$). In Bezug auf das gelöste W ($m_{\text{W, rel}}$) stellt sich die Situation als komplexer heraus, wodurch auch der Zusammenhang mit der Selektivität von mehreren Komponenten beeinflusst wird. Grundsätzlich weisen alle erhaltenen Modellgleichungen gute statistische Parameter (R^2 , Q^2 , Modellgültigkeit sowie Wiederholbarkeit) auf, deren kurze Beschreibung am Ende des Kapitels 5.6.2 gelistet ist.

Tabelle 5.9: Modellgleichungen für die Laugung in 2,0 mol/l HCl inklusive statistischer Parameter zur Modellgüte

| | Modelle | | | |
|---|---------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| | $m_{\text{Co, rel}} \sim$ | $\omega_{\text{Co, rel}} \sim$ | $m_{\text{W, rel}} \sim$ | Selektivität \sim |
| Konstante | $-7,36 \cdot 10^{-1}$ | 1,27 | $8,67 \cdot 10^{-1}$ | 4,25 |
| $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | $2,61 \cdot 10^{-2}$ | $2,61 \cdot 10^{-2}$ | $6,32 \cdot 10^{-4}$ | $2,03 \cdot 10^{-2}$ |
| $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \cdot Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | $-2,68 \cdot 10^{-4}$ | $-2,68 \cdot 10^{-4}$ | - | $-2,76 \cdot 10^{-4}$ |
| n_{H_495} | - | - | $3,19 \cdot 10^{-2}$ | $1,39 \cdot 10^{-2}$ |
| $n_{\text{H}_495} \cdot n_{\text{H}_495}$ | - | - | $-7,88 \cdot 10^{-4}$ | - |
| $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot n_{\text{H}_495}$ | - | - | $-2,47 \cdot 10^{-4}$ | - |
| Rücktransformierung | 10^y | 10^y | $y^{-1/0,3} - 0,5$ | $10^y - 17000$ |
| Einheit nach der Rücktransformierung | g | % | mg | - |
| R^2 | 0,9602 | 0,9602 | 0,8644 | 0,9269 |
| Q^2 | 0,8200 | 0,8200 | 0,7600 | 0,7547 |
| Modellgültigkeit | 0,9921 | 0,9921 | 0,7333 | 0,3480 |
| Wiederholbarkeit | 0,9015 | 0,9015 | 0,8650 | 0,9740 |

Daneben existieren noch sogenannte „Prediction Plots“ (Vorhersage-Diagramme), welche den gegenseitigen Einfluss von Faktoren aufeinander ausweisen. Hierzu verdeutlicht die Abbildung 5.24 die Verhältnisse für die beiden wichtigsten Antwortparameter, also den Laugungsfortschritt sowie die erreichbare Selektivität. Da sich in einem Schaubild immer nur der Effekt einer Variable auf eine Zielgröße darstellen lässt, nimmt die verbleibende einen

fixen Wert an. In diesem Fall liegt der nicht auf der waagrechten Achse aufgetragene bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 40 \text{ mmol/h}$ bzw. $n_{\text{H}_495} = 20$.

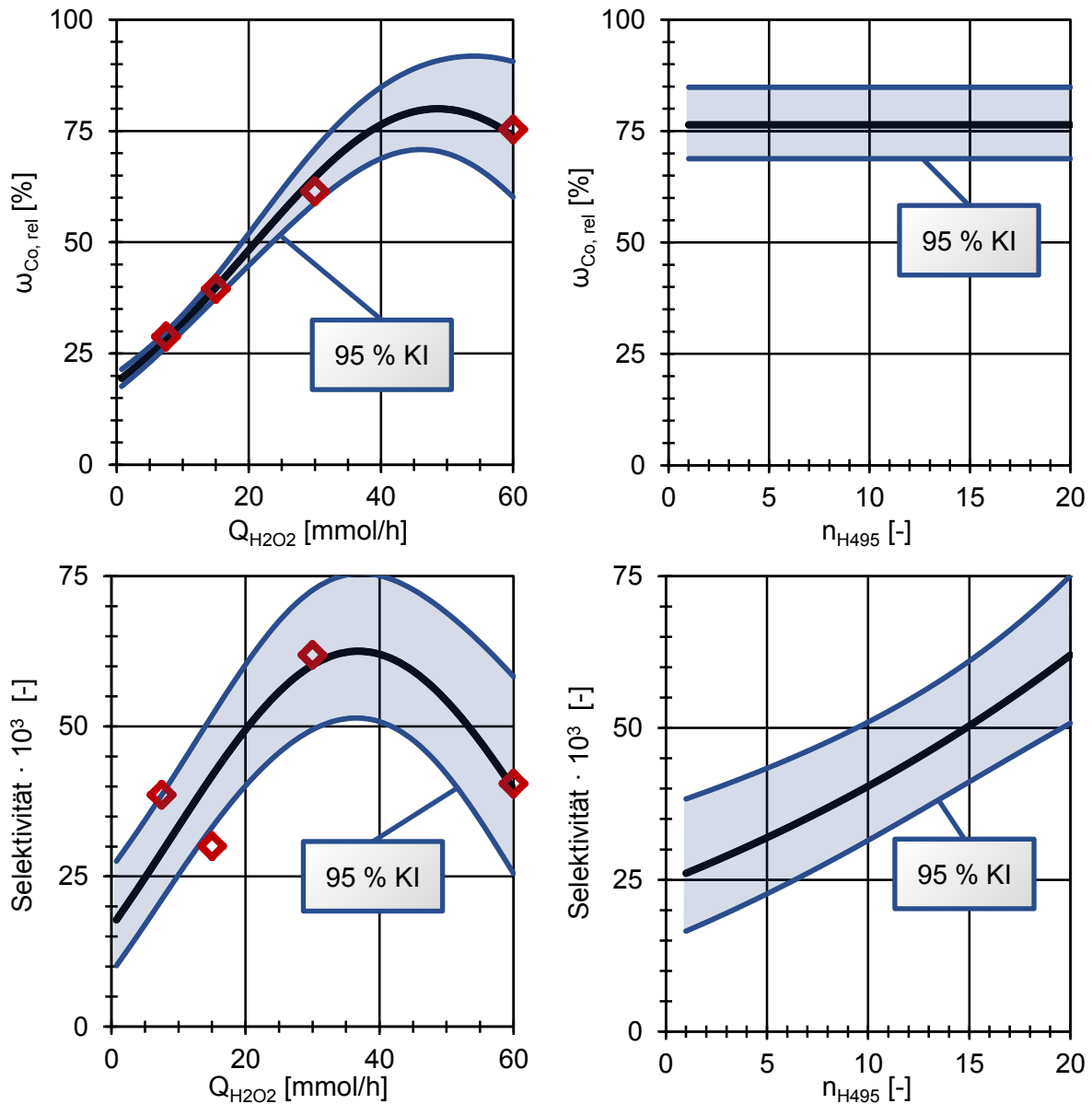


Abbildung 5.24: „Prediction Plots“ für die Versuche in 2,0 mol/l HCl zur Effektbestimmung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und n_{H_495} , der nicht auf der Abszisse angeführte Parameter liegt bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 40 \text{ mmol/h}$ bzw. $n_{\text{H}_495} = 20$, die roten Punkte repräsentieren Testergebnisse

Die beiden gewählten Fixpunkte liegen im untersuchten Parameterraum innerhalb eines Bereiches, wo sich ein optimaler Laugungsfortschritt als auch eine ausgezeichnete Selektivität erzielen lässt. Hierbei machen zwei Scheitelpunkte der Kurven in den linken Diagrammen klar, dass die Zufuhr von H_2O_2 nur bis zu einem bestimmten Punkt (etwa $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 40 \text{ mmol/h}$) eine Steigerung der Selektivität als auch von $\omega_{\text{Co, rel}}$ verursacht. Hingegen besitzt die eingesetzte Stückzahl keine Auswirkung auf den Laugungsfortschritt,

jedoch auf die Selektivität. Je höher die verwendete Menge an WSP, desto größer fällt diese aus. Leider befindet sich der Maximalwert am Ende des Parameterbereiches, weshalb in einer neuen Kampagne die Grenze dieses Anstieges zu suchen ist. Ab einer ausreichend großen Menge WSP sollte ebenfalls der Laugungsfortschritt abfallen. In den Grafiken (Abbildung 5.24) verkörpern die roten Datenpunkte Ergebnisse aus der Versuchskampagne. Weil keine Experimente bei $Q_{H_2O_2} = 40$ mmol/h stattfanden, gibt es auch keine Punkte auf der rechten Seite. Überdies enthalten diese noch das 95 % KI als blauen Bereich um die Modellfunktion.

Konform zu den Betrachtungen der „Prediction Plots“ demonstriert nur das Oxidationsmittel eine Wirkung auf den Laugungsfortschritt, welchen Abbildung 5.25 als Konturdiagramm in Bezug zu den Variablen darstellt. Ebenso zeigt die Darstellung, dass sich innerhalb von 2 d mit den gewählten Invarianten aus Tabelle 5.8 keine weitere Zunahme der Co-Lösung mittels $Q_{H_2O_2} > 40$ mmol/h ermöglichen lässt.

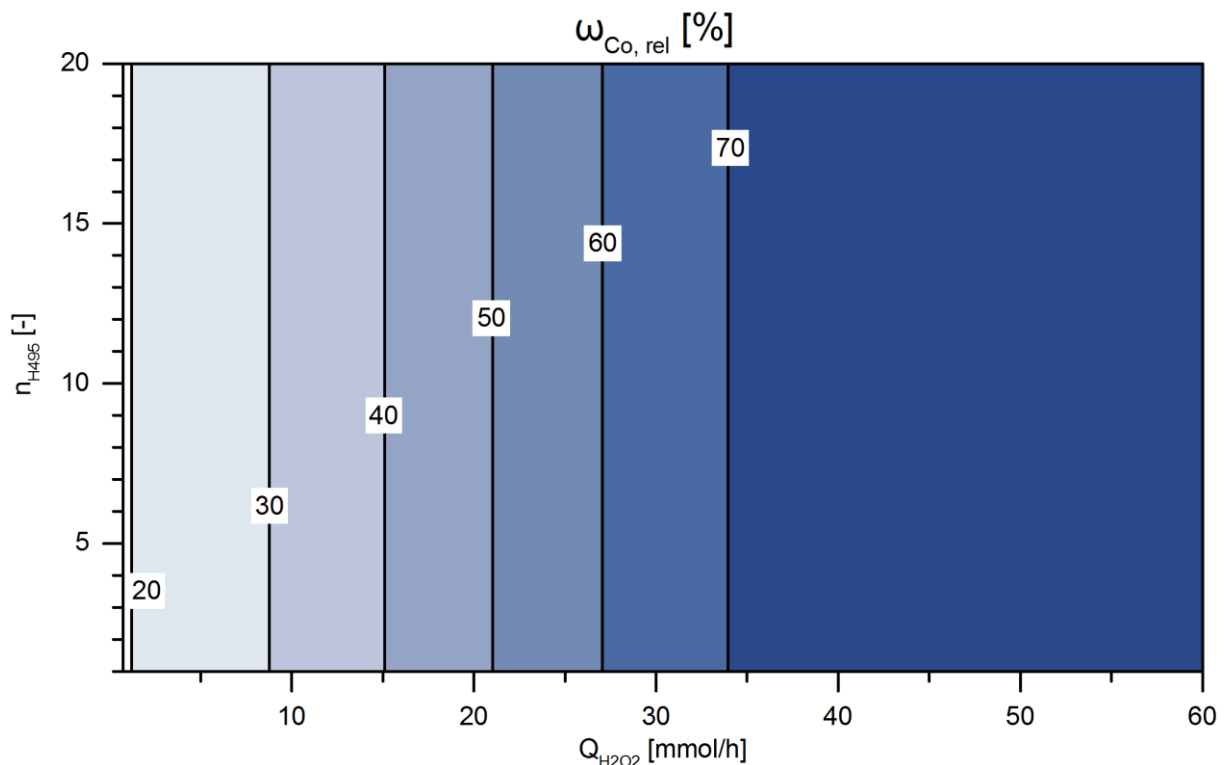


Abbildung 5.25: Konturdiagramm des Laugungsfortschritts $\omega_{Co, rel}$ in 2,0 mol/l HCl in Relation zu den Faktoren n_{H_495} sowie $Q_{H_2O_2}$

Übereinstimmend mit den Aussagen über die Prediction Plots weist das Selektivitätsdiagramm der Abbildung 5.26 ein Extremum bei $n_{H_495} = 20$ sowie $Q_{H_2O_2} \approx 40$ mmol/h auf. Hierbei kommt ein Wert von bis zu $6 \cdot 10^4$ zustande. Folglich befindet sich kaum gelöstes W in der Flüssigkeit und ein vergleichsweise niedriger Anteil des Binders im Substrat. Die während

der Testserie vorliegenden Bedingungen im Reaktor, also pH sowie ORP, befinden sich im Anhang Kapitel 13, wo deren arithmetischer Mittelwert und Stichprobenstandardabweichung in der Tabelle 13.7 notiert sind. Auch die übrigen Konturplots für die Größen $m_{\text{Co, rel}}$ und $m_{\text{W, rel}}$ liegen dort in der Abbildung 13.1 und 13.2 vor.

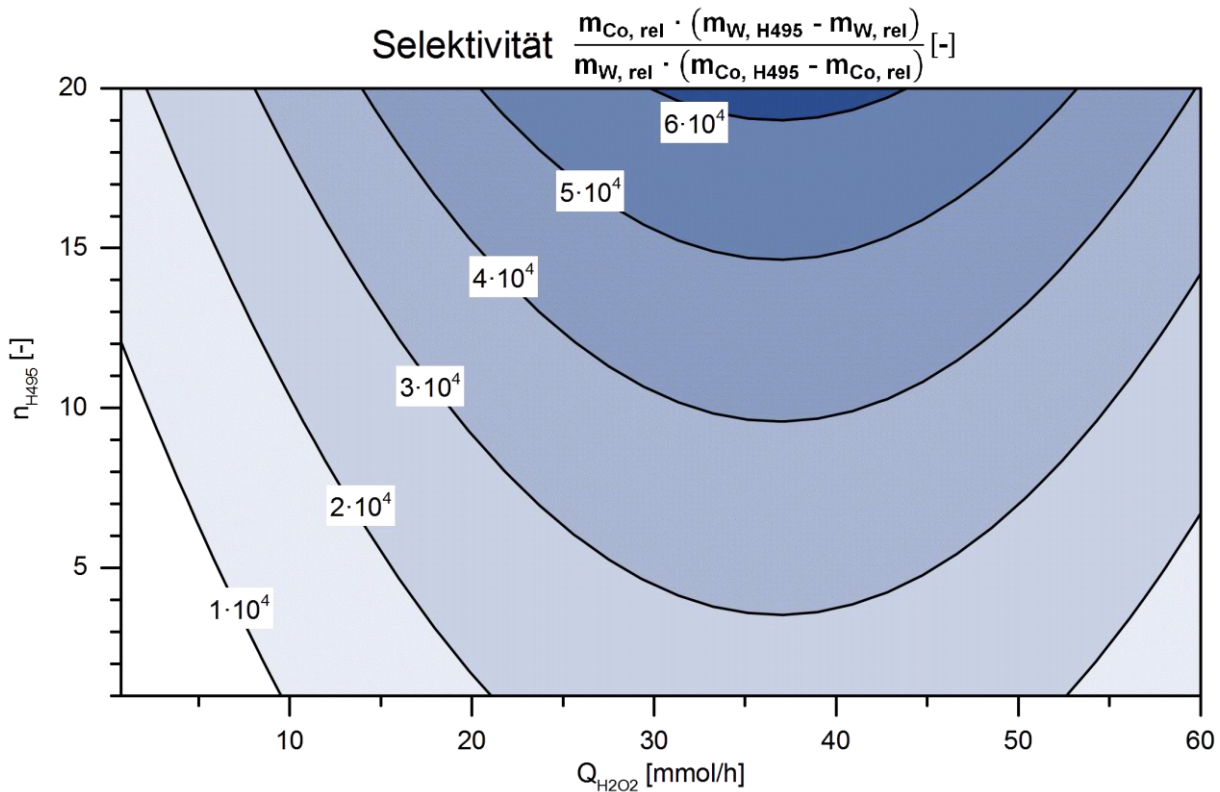


Abbildung 5.26: Konturdiagramm der Selektivität in 2,0 mol/l HCl in Zusammenhang mit den Parametern n_{H495} sowie Q_{H2O2}

5.6.4 Ergebnisse für CH_2O_2

In weiterer Folge fasst die Tabelle 5.10 die mit der Software Modde 12 bestimmten Modelle ($m_{\text{Co, rel}}$, $\omega_{\text{Co, rel}}$, $m_{\text{W, rel}}$ und Selektivität) zusammen. Hierin befinden sich die Faktoren der transformierten Gleichungen, die Umkehrung der Transformierung (siehe Anfang des Kapitels 5.6.3) sowie Aussagen über die Modellgüte in Form von statistischen Kenngrößen (Erläuterung zu diesem Thema am Ende des Kapitels 5.6.2). Hierbei überzeugen besonders die Modelle von $m_{\text{Co, rel}}$ sowie $\omega_{\text{Co, rel}}$. Das für $m_{\text{W, rel}}$ verfügt ebenfalls über gute Eigenschaften, nur jenes für die Selektivität ist weniger zufriedenstellend. Der Grund dafür besteht in der starken Streuung der Ergebnisse. Trotz sehr ähnlicher Einstellungen liegen beispielsweise die Resultate für die Tests 2, 15 und 16 in einem Bereich von 289–773 (Daten im Anhang, Tabelle 13.6).

Tabelle 5.10: Modellgleichungen der Laugung in 3,75 mol/l CH₂O₂ für die Antwortparameter mit statistischen Kennwerten zur Charakterisierung der Modellgüte

| | Modelle | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| | $m_{Co, rel} \sim$ | $\omega_{Co, rel} \sim$ | $m_{W, rel} \sim$ | Selektivität \sim |
| Konstante | $1,08 \cdot 10^{-1}$ | $1,09 \cdot 10^1$ | 1,76 | 4,25 |
| $Q_{H_2O_2}$ | $1,60 \cdot 10^{-2}$ | 1,61 | $2,95 \cdot 10^{-3}$ | $2,03 \cdot 10^{-2}$ |
| $Q_{H_2O_2} \cdot Q_{H_2O_2}$ | $-1,16 \cdot 10^{-4}$ | $-1,17 \cdot 10^{-2}$ | - | $-2,76 \cdot 10^{-4}$ |
| n_{H_495} | $-1,10 \cdot 10^{-3}$ | $-1,12 \cdot 10^{-1}$ | - | $1,39 \cdot 10^{-2}$ |
| $Q_{H_2O_2} \cdot n_{H_495}$ | $-1,91 \cdot 10^{-4}$ | $-1,93 \cdot 10^{-2}$ | - | - |
| Rücktransformierung | y | y | $10^y - 50$ | $y^{-1/2}$ |
| Einheit nach der Rücktransformierung | g | % | mg | - |
| R^2 | 0,9365 | 0,9365 | 0,6960 | 0,5302 |
| Q^2 | 0,8324 | 0,8324 | 0,3609 | 0,3085 |
| Modellgültigkeit | 0,8333 | 0,8333 | 0,5053 | - |
| Wiederholbarkeit | 0,9158 | 0,9158 | 0,8723 | 0,2860 |

Im Anschluss (Abbildung 5.27) sind die „Predicition Plots“ (Vorhersage Diagramme) für die wichtigsten Zielgrößen, $\omega_{Co, rel}$ und Selektivität in Abhängigkeit von den untersuchten Parametern n_{H_495} sowie $Q_{H_2O_2}$ angegeben. Die jeweils nicht betrachtete Einflussgröße auf der Abszisse nimmt den Wert $Q_{H_2O_2} = 15$ mmol/h bzw. $n_{H_495} = 10$ ein und die roten Punkte repräsentieren Testresultate. Der blaue Bereich grenzt das 95 % KI um die Modellfunktion ein. Mit steigender Zufuhr an OM schreitet auch die Laugung voran, die Selektivität ändert sich jedoch nicht und befindet sich im Bereich von 220–260 unter Berücksichtigung des 95 % KI. Die eingesetzte Stückzahl WSP bedingt einen geringen Rückgang des Reaktionsfortschrittes und im Bereich von $n_{H_495} = 5$ –20 keine wesentliche Wirkung auf die Trennschärfe. Aufgrund der Messergebnisse für die Versuche mit $n_{H_495} = 1$ (Tests 2, 15 und 16 im Anhang, Tabelle 13.6) nimmt die Selektivität in diesem Randbereich allerdings stärker zu.

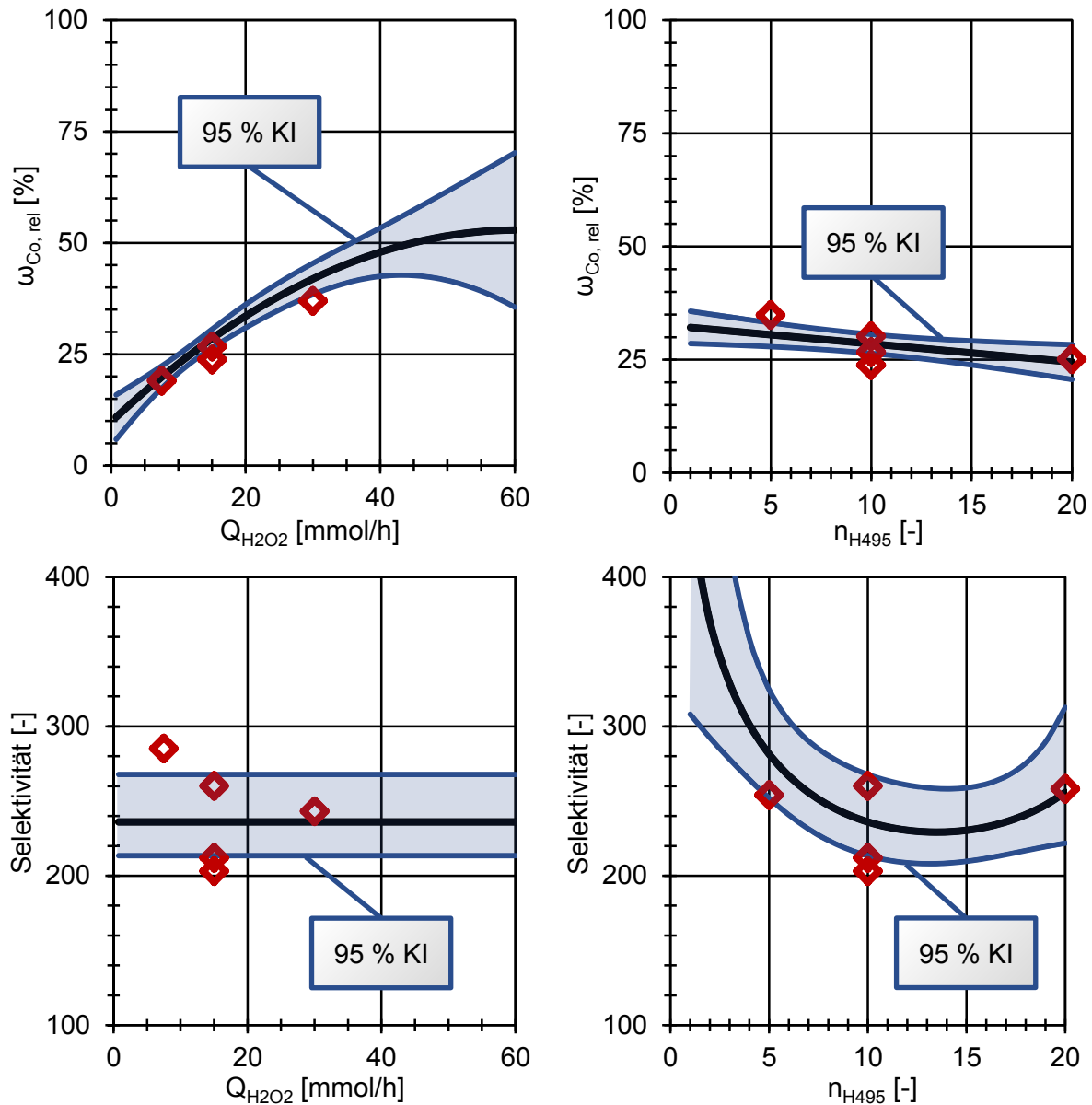


Abbildung 5.27: „Prediction Plots“ für die Tests in 3,75 mol/l CH_2O_2 zur Effektbestimmung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und n_{H_495} , der nicht auf der Abszisse angeführte Parameter liegt bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 15 \text{ mmol/h}$ bzw. $n_{\text{H}_495} = 10$, die roten Punkte repräsentieren Testergebnisse

Wie auch aus den „Prediction Plots“ abzuleiten, schreitet die Laugung mit größerer OM-Zufuhr weiter voran, wenngleich das im Konturplot der Abbildung 5.28 dargestellte Maximum bei $n_{\text{H}_495} = 1\text{--}5$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50\text{--}60 \text{ mmol/h}$ nicht durch Versuchsergebnisse abgedeckt ist. Grundsätzlich verläuft die Reaktion in CH_2O_2 etwas langsamer als in HCl (vergleiche die Abbildung 5.25 mit der Abbildung 5.28).

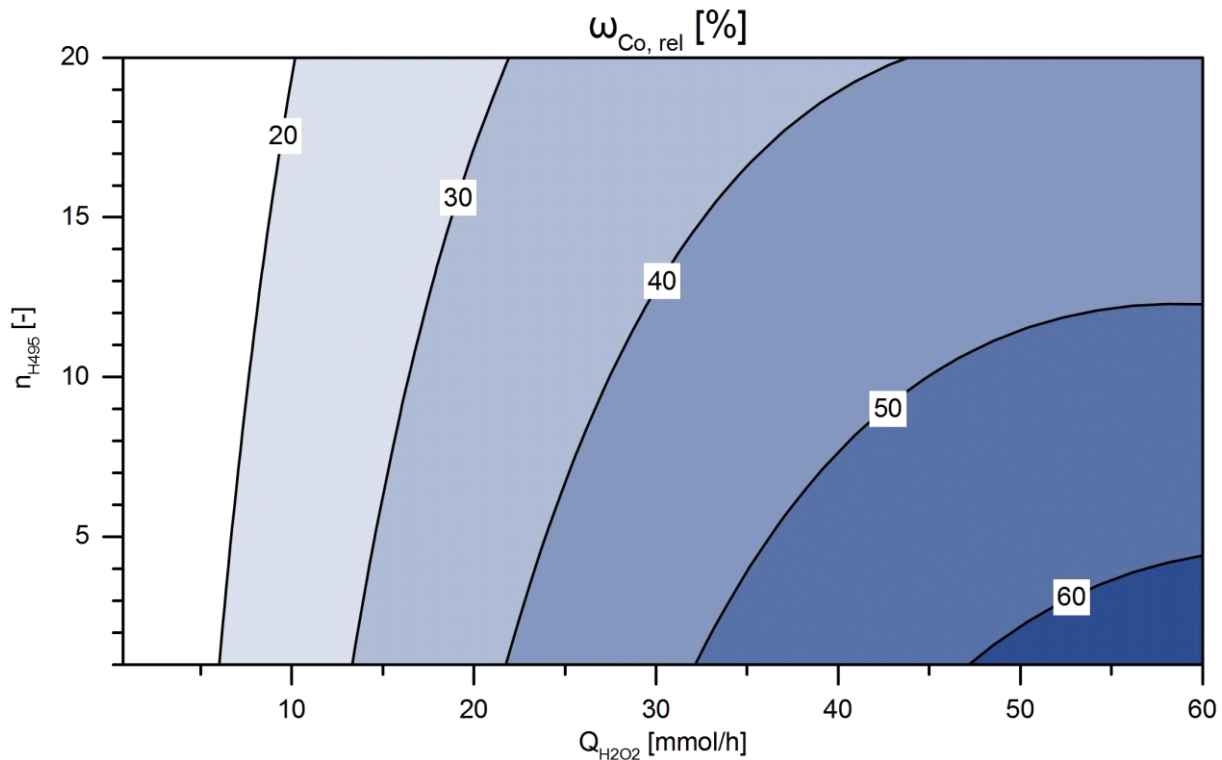


Abbildung 5.28: Konturdiagramm zum Fortschritt der Laugung in 3,75 mol/l CH_2O_2 in Abhängigkeit von den analysierten Faktoren n_{H495} sowie Q_{H2O2}

Laut den Anmerkungen zu Beginn des Kapitels zeigen die statistischen Kenngrößen beim Modell zur Laugungsselektivität eine geringere Qualität auf, weil die Resultate stark streuen. Wie sich aus dem Konturdiagramm der Abbildung 5.29 ablesen lässt, befindet sich diese relativ konstant um einen Wert von 250 mit nur geringen Einfluss durch die verwendete Stückzahl an WSP. Dennoch sollte die Selektivität besonders bei einer sehr geringen Anzahl, $n_{H495} < 5$, etwas höher liegen. Ergänzende Angaben zu den Bedingungen im Reaktor, also pH sowie ORP, befinden sich in Form des arithmetischen Mittelwertes und der Stichprobenstandardabweichung eines jeden Versuches im Anhang in der Tabelle 13.8 angeführt. Die verbleibenden Konturdiagramme für die Größen $m_{Co,rel}$ sowie $m_{W,rel}$ sind ebenfalls im Anhang, Kapitel 13 (Abbildung 13.3 und 13.4) wiedergegeben.

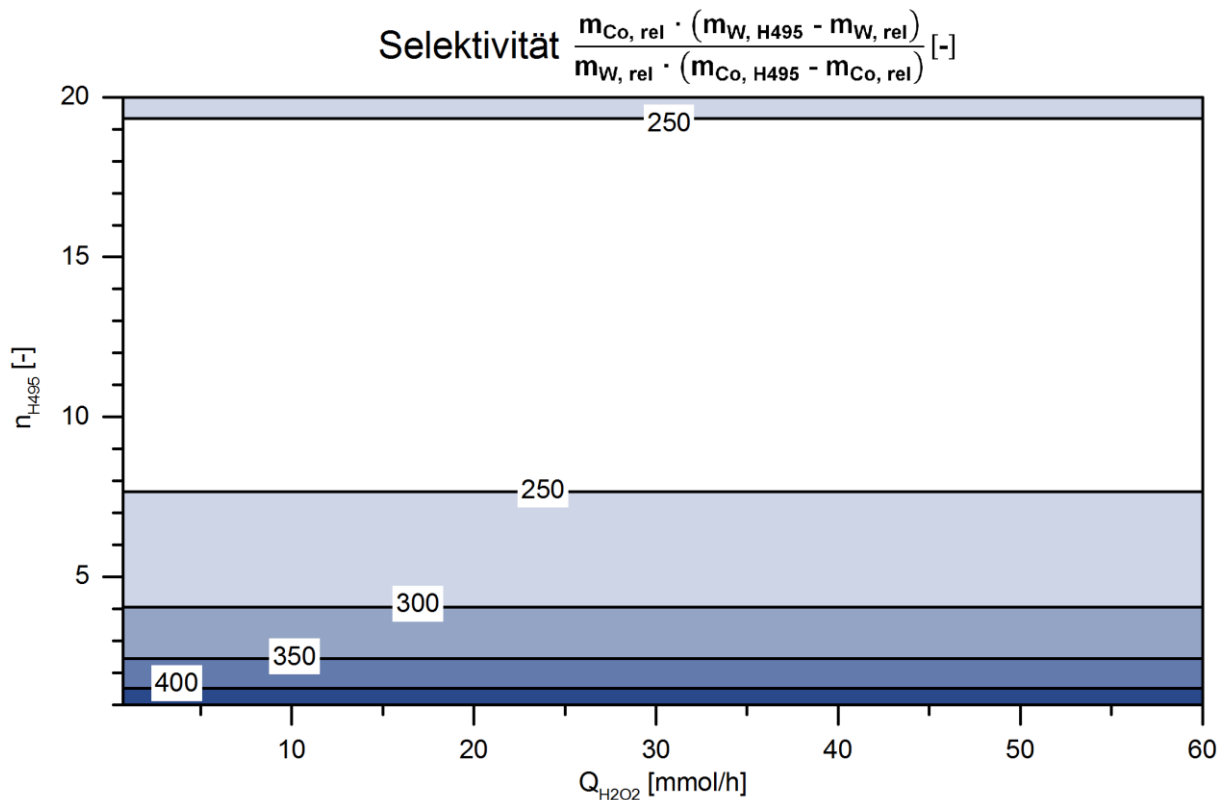


Abbildung 5.29: Konturdiagramm der Laugungsselektivität in 3,75 mol/l CH_2O_2 mit den untersuchten Variablen n_{H495} und Q_{H2O2}

5.6.5 Selektivität in kochender HCl als Vergleichspunkt

In gleicher Weise wie schon beim Kapitel 5.4.6 geht es nachstehend um eine Gegenüberstellung der vorherigen Resultate mit einer aus der Literatur bekannten Methode, dem Auskochen des Binders in konzentrierter HCl. Die Anordnung zur Durchführung entsprach ebenfalls den bereits genannten Prinzipien. Ein Unterschied lag in den Probenkörpern, welche aus fünf nicht eingebetteten H495-WSP bestanden. Alle Invarianten dieses Tests befinden sich in der Tabelle 5.11. Nach zwei Tagen endete dieser und die Lösung konnte quantitativ in ein Becherglas übergeführt werden.

Tabelle 5.11: Konstanten beim Laugungsversuch in siedender HCl

| T_{Ziel} [°C] | T_{Ist} [°C] | HCl $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$ | V_{Start} [ml] | t [d] | n_{H495} [-] |
|------------------------|-----------------------|--|-------------------------|---------|-----------------------|
| 110 | 100–107 | 10,2 | 500 | 2 | 5 |

Wie bereits dargelegt, muss vor der Analyse die Probe aufgefrischt werden. In diesem Test setzte sich gelbes $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf dem Boden ab. Hierbei war neben der Zugabe von $\omega = 30\%$ H_2O_2 ebenfalls zusätzliche HCl sowie H_2O nötig. Daher lag das Nettolösungs-

gewicht bei $m_{L, \text{Basis}} = 1472 \text{ g}$, obwohl zu Beginn nur 500 ml Lösung zum Einsatz kamen. Alle Messdaten führt die Tabelle 5.12 an, wobei sich die Nomenklatur am Kapitel 5.6.2 orientiert.

Tabelle 5.12: Messergebnisse aus dem Versuch mit konzentrierter, siedender HCl

| $m_{L, \text{Basis}} [\text{g}]$ | $m_{50 \text{ ml}} [\text{g}]$ | $\rho_L \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]$ | $Y_{\text{Co}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$ | $Y_{\text{W}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$ |
|----------------------------------|--------------------------------|--|---|--|
| 1472 | 52,5 | 1,05 | 2060 | 74 |

Daraus leiten sich in bereits bekannter Weise die eigentlichen Zielwerte zur Beurteilung des Laugungsverhaltens ab. Der Reaktionsfortschritt liegt nach zwei Tagen bei beinahe 60 %, andererseits nimmt die Trennschärfe nur einen niedrigen Wert von 137 an.

Tabelle 5.13: Berechnete Zielgrößen zur Bewertung der Laugung in kochender HCl

| $m_{\text{Co, rel}} [\text{g}]$ | $\omega_{\text{Co, rel}} [\%]$ | $m_{\text{W, rel}} [\text{g}]$ | $\frac{m_{\text{Co, rel}} \cdot (m_{\text{W, H495}} - m_{\text{W, rel}})}{m_{\text{W, rel}} \cdot (m_{\text{Co, H495}} - m_{\text{Co, rel}})} [-]$ |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 0,58 | 58 | $2,07 \cdot 10^{-2}$ | 137 |

Schlussendlich ermöglichen die gewonnenen Daten einen Vergleich der Medien und Parameter mit den besten erhaltenen Zielgrößen. Gemäß der Tabelle 5.14 erlaubt die Konfiguration in 500 ml 2,0 mol/l HCl mit kontinuierlicher OM-Zufuhr bei $T = 80 \text{ °C}$ die höchsten Werte. Für $n_{\text{H495}} = 20$ mit $Q_{\text{H2O2}} = 30 \text{ mmol/h}$ liegt die Selektivität um mehr als einen Faktor 100 höher, als in den beiden anderen Systemen und zusätzlich mit leicht größeren Laugungsfortschritt.

Tabelle 5.14: Gegenüberstellung der besten erreichten Laugungsergebnisse (Reaktionsfortschritt und Selektivität)

| Medium | $n_{\text{H495}} [-]$ | $Q_{\text{H2O2}} [\text{mmol/h}]$ | $\omega_{\text{Co, rel}} [\%]$ | $\frac{m_{\text{Co, rel}} \cdot (m_{\text{W, H495}} - m_{\text{W, rel}})}{m_{\text{W, rel}} \cdot (m_{\text{Co, H495}} - m_{\text{Co, rel}})} [-]$ |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| 2,0 mol/l HCl | 20 | 30 | 61 | $6,2 \cdot 10^4$ |
| 3,75 mol/l CH_2O_2 | 5 | 30 | 48 | 542 |
| 10,2 mol/l HCl | 5 | - | 58 | 137 |

5.6.6 Messmethodenvergleich für ICP-OES und Auflichtmikroskop

Dieser Abschnitt vergleicht die Messergebnisse aus der ICP-OES-Analyse mit der Laugungstiefe aus den Messdaten des Auflichtmikroskops. Hierzu erfolgt zuerst die Berechnung des ungelauten Substratkerns (Gl. 17), welcher später als Soll-Wert dient. Die Materialdaten des Substrats stammen aus der Tabelle 5.1 und die berechneten Werte der Laugung aus dem Anhang, Tabelle 13.5 und 13.6.

$$\left[1 - \frac{m_{\text{Co, rel. [g]}}}{m_{\text{Co, H495 [g]}}} \right] \cdot a_{\text{H495}}^2 [\mu\text{m}^2] \cdot c_{\text{H495}} [\mu\text{m}] = V_{\text{Kern, ICP}} [\mu\text{m}^3] \quad (\text{Gl. 17})$$

Die Formel für das Volumen des Kerns lässt sich jedoch auch alternativ mit Gl. 18 beschreiben, wobei die Variable x die doppelte Laugungstiefe charakterisiert.

$$(a_{\text{H495}} [\mu\text{m}] - x [\mu\text{m}])^2 \cdot (c_{\text{H495}} [\mu\text{m}] - x [\mu\text{m}]) = V_{\text{Kern, ICP}} [\mu\text{m}^3] \quad (\text{Gl. 18})$$

In weiterer Folge ermöglicht das Datenanalyse-„Tool“ von MS Excel 2010 unter zu Hilfenahme des „Solvers“ die Bestimmung von x . Als Ziel fungiert die Gl. 18 mit dem Zielwert aus Gl. 17 unter Veränderung der Variable x bis diese Bedingung erfüllt ist.

$$\frac{x [\mu\text{m}]}{2} = y_{\text{ICP}} [\mu\text{m}] \quad (\text{Gl. 19})$$

Schlussendlich ergibt sich die Eindringtiefe über die Gl. 19 als y_{ICP} . Weil die Laugungsfront besonders bei den Experimenten in 3,75 mol/l unregelmäßig war, gelangten jeweils drei WSP pro Test zur Auswertung mittels Lichtmikroskopie. Es erfolgte anschließend die Messung an jeweils drei Stellen an der Oberseite sowie Unterseite (Position auf dem Laugungsgestell), also insgesamt sechs Messwerte pro Probenkörper. Nur bei den Tests Nr. 2, 15 und 16 (beide Testreihen) konnte aufgrund der Probenzahl nur eine WSP betrachtet werden. Im Anhang befinden sich die Tabelle 13.9 und 13.10 mit den erhaltenen arithmetischen Mittelwerten ($\bar{x}_{y, \text{LIMI}}$) und den dazugehörigen Stichprobenstandardabweichungen ($s_{y, \text{LIMI}}$) neben den berechneten y_{ICP} -Werten angeführt.

Zum Vergleich sowie zur Überprüfung der beiden Messverfahren dient ein t-Test für paarweise Daten mit der Hypothese $y_{\text{ICP}} - \bar{x}_{y, \text{LIMI}} = 0$. Die Formeln der Gl. 20–23 stammen in abgewandelter Form aus Box et al. [107]. Hierin beschreibt d_i die Differenz eines Messwertpaares und \bar{x}_d den Mittelwert dieser Differenzen. Beide zusammen ermöglichen die Berechnung von s_d , also der Stichprobenstandardabweichung der Messwertpaare. Daran schließt die Bestimmung von t_0 an. Dieser Wert wird mit dem tabellierten aus der t-Verteilung verglichen und führt zur Annahme oder Ablehnung der Testhypothese.

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (d_i - \bar{x}_d)^2}{(n-1) \cdot n}} = s_d \quad (\text{Gl. 20})$$

$$y_{\text{ICP}, i} - \bar{x}_{y, \text{LIMI}, i} = d_i \quad (\text{Gl. 21})$$

$$\frac{\sum_{i=0}^n (y_{\text{ICP}, i} - \bar{x}_{y, \text{LIMI}, i})}{n} = \bar{x}_d \quad (\text{Gl. 22})$$

$$\left| \frac{\bar{x}_d}{s_d} \right| = t_0 \quad (\text{Gl. 23})$$

Insgesamt gibt es 16 Wertepaare und deshalb 15 Freiheitsgrade, welche bei einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,01$ für einen zweiseitigen Test den Wert von $t = 2,947$ [107] ergeben. Für die Versuchsreihe in 2,0 mol/l HCl folgt $t_{0, \text{HCl}} = 2,28$ und für 3,75 mol/l CH_2O_2 gilt $t_{0, \text{CH}_2\text{O}_2} = 2,18$. Somit bestätigt sich die Testannahme mit einem $\alpha = 0,01$ für beide Versuchsreihen. Anders formuliert bedeutet dies, dass beide Verfahren zur Bestimmung des Laugungsfortschrittes vergleichbare Resultate liefern.

5.7 Vollständige Lösung von Cobalt

Das nachstehende Kapitel führt zwei Versuchsreihen zur vollständigen Lösung des Binders an. Jedoch konnte mit der HCl-Basis keine komplette Durchlaugung erzielt werden. Für den Test in CH_2O_2 gelang es nach 61 d das Co komplett zu entfernen, allerdings nur über den zweimaligen Austausch des Laugungsmediums. Ebenfalls fanden hierbei Untersuchungen zur Rückgewinnung des Bindemetalls und der Zusammensetzung des Metallpulvers statt, um einen möglichen Recyclingweg zu ergründen.

5.7.1 Durchlaugungsversuch in HCl

Basierend auf den Daten der Langzeitversuche in HCl (Kapitel 5.4.3) fand die Auswahl der geeigneten Einstellungen für eine möglichst schnelle sowie selektive Binderlaugung statt. Da bei diesen eine Eindringgeschwindigkeit von $300 \mu\text{m/d}$ bestimmt wurde (Anhang, Abbildung 12.1), sind für die komplette Entbinderung zumindest 8,5 Tage anzunehmen. Im Gegensatz zu den Versuchen zur Ermittlung des chemisch-kinetischen Modells mit vergleichsweise geringem Oberfläche/Volumen-Verhältnis ließ sich bei höheren Werten eine längere Laugungszeit aufgrund des höheren Verbrauchs an Reagenzien und der stärker steigenden Co- und W-Konzentrationen in der Lösung vermuten. Aus diesem Grund fand die Festlegung auf 10 Tage statt, die Tabelle 5.15 führt alle benützten Werte an.

Tabelle 5.15: Parameter für die versuchsweise vollständige Binderlaugung in HCl

| T [°C] | H ₂ O ₂ [$\frac{\text{mmol}}{\text{h}}$] | HCl [$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$] | V _{Start} [ml] | n _{V667} [-] | t [d] |
|--------|--|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------|
| 80 | 3,5 | 2,0 | 500 | 6 | 10 |

Jedoch reichte der Zeitraum nicht aus, um das Substrat vollständig zu laugen, weshalb in der Mitte ein unbeeinträchtigter Kern zurückblieb. Hierzu zeigt die Abbildung 5.30 das Substrat im Querschnitt (rechts), sowie die Kerne nach dem Mahlen in der Kugelmühle (links). Bei der dunkelroten Ablagerung im Zentrumsquerschnitt handelt es sich aufgrund der Farbe um $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [108]. Die Ausbildung dieser Salzkristalle verdeutlicht die Notwendigkeit der

Kombination eines Mahl- sowie Waschschrtes bei der Konzeption eines Recyclingverfahrens.

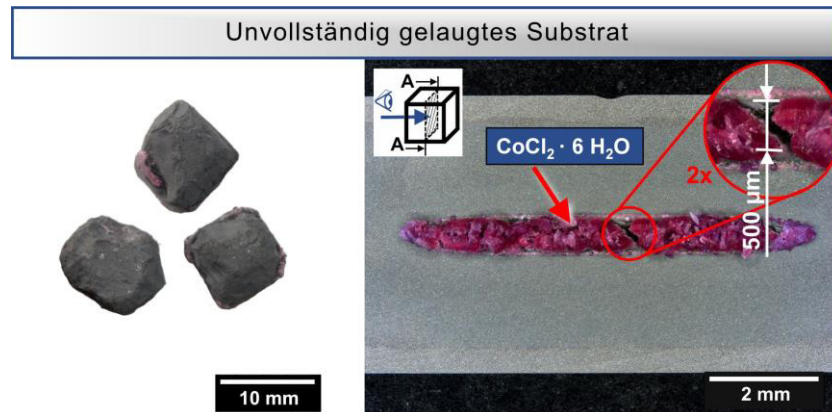


Abbildung 5.30: Ungelaugte Kerne nach dem Mahlen in einer Kugelmühle (rechts), Querschnitt des Substrates V667 mit Salzbildung (links) im Stereomikroskop

Wie die Abbildung 5.31 darstellt, gelang es auch bei diesem Test die WC-Körnchen kaum zu beeinträchtigen.

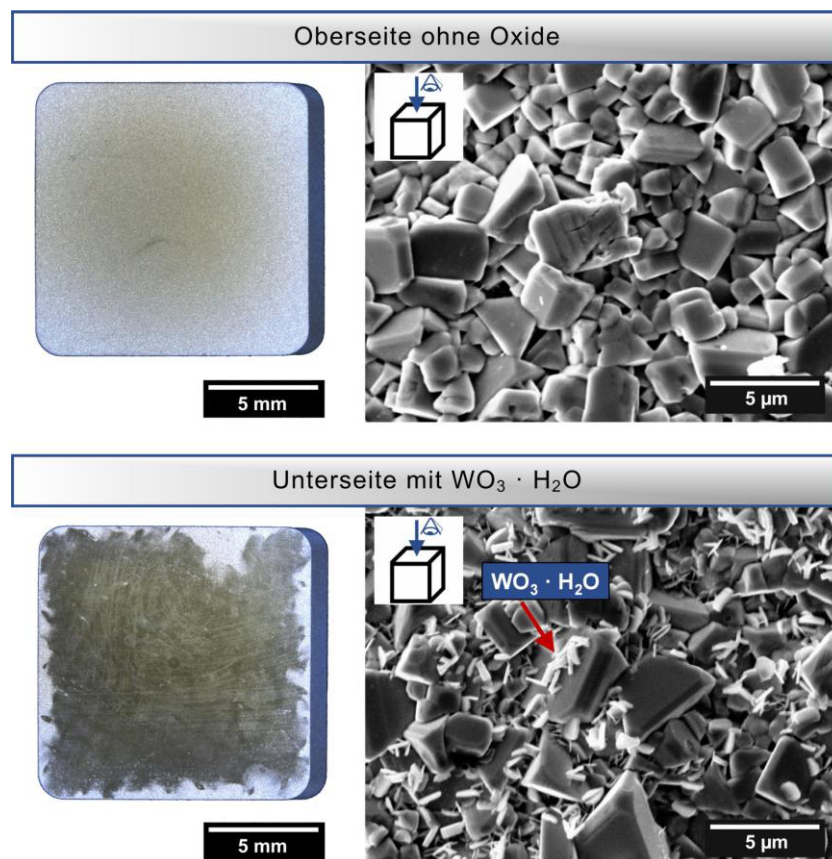


Abbildung 5.31: Abhängigkeit der Oxidbildung von der Flächenorientierung, Substrat V667 nach 10 d Laugung (3,5 mmol/h H_2O_2 , $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, 2,0 mol/l HCl), links Aufnahmen im Stereomikroskop, rechts Aufsicht auf die Substratoberfläche im REM-SE

Allerdings fanden sich auf der Substratunterseite (Orientierung während des Experimentes) sauerstoffhaltige Spezies, wahrscheinlich $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese ließ sich bei der XRD-Analyse der Probe aus dem Versuches HCl-Nr. 02 (Abbildung 14.1) nachweisen.

Das Hauptinteresse dieser Testanordnung lag bei der Bewertung der Eignung des gemahlene Karbidskeletts für eine erneute Verwendung des Pulvers zur Herstellung von Hartmetallprodukten. Jedenfalls reichte die gewonnene Menge nicht zur Durchführung der beabsichtigten Sintertests aus, weshalb nur die chemische Zusammensetzung laut der Tabelle 5.16 ermittelt wurde.

Tabelle 5.16: Analysendaten für das gemahlene Karbidskelett aus dem Durchlaugungsversuch in 2,0 mol/l HCl, (C: Verbrennungsanalyse in O_2 ; O: Heißgasextraktion mit Helium; restl. Elemente: RFA)

| ω_{C} [%] | ω_{O} [%] | ω_{Co} [%] | ω_{Ta} [%] | ω_{Ti} [%] | ω_{Nb} [%] |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 5,34 | 0,49 | < 0,57 | 0,20 | 0,16 | 0,14 |

5.7.2 Durchlaugung in CH_2O_2 mit Rückgewinnung des Co aus der Lösung

Weil sich aus dem vorangegangenen Versuch in HCl nicht ausreichend Material zur Bewerkstelligung der Sintertests erzielen ließ, fand eine Erhöhung der Stückzahl für das Experiment in 3,75 mol/l CH_2O_2 statt. Hierzu finden sich die angewandten Einstellungen in der Tabelle 5.17 wieder. Aus den vorausgehenden Langzeitexperimenten ergab sich für 3,5 mmol/h H_2O_2 eine maximale Eindringtiefe von 165 $\mu\text{m}/\text{d}$ (siehe Abbildung 12.4 im Anhang). Folglich benötigt die vollständige Binderlösung zumindest 15,5 Tage, wenngleich aufgrund des ungünstigeren Verhältnisses Oberfläche/Lösungsmittelvolumen ebenso eine längere Dauer anzunehmen ist.

Tabelle 5.17: Parameter für die versuchsweise vollständige Binderlaugung in CH_2O_2

| T [°C] | H_2O_2 $\left[\frac{\text{mmol}}{\text{h}}\right]$ | CH_2O_2 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$ | V_{Start} [ml] | $n_{\text{V667, Start}}$ [-] | t_{Gesamt} [d] |
|--------|--|--|-------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 80 | 3,5 | 3,75 | 1000 | 20 | 61 |

Nach 27 Tagen zeigten sich vermehrt rosafarbene Ablagerungen auf der Reaktorwand. Aufgrund der vermutlich überschrittenen maximalen Löslichkeit des Co in der Säure erfolgte eine Unterbrechung der Testanordnung. Das durchschnittliche Gewicht der Probenkörper lag jedoch noch oberhalb des für ein vollständig gelaugten Substrates ermittelten. Daher kam erneut eine frisch zubereitete Lösung gemäß Tabelle 5.17 zur Anwendung. Diese wurde am 45. Versuchstag abermals ausgetauscht. Eine Trennmaschine zerteilte den am 48. Tag

entnommenen Körper. Dieser wies einen noch nicht gelaugten Kern auf, weshalb mit 19 verbliebenen V667-Proben die Entbinderung weiterlief.

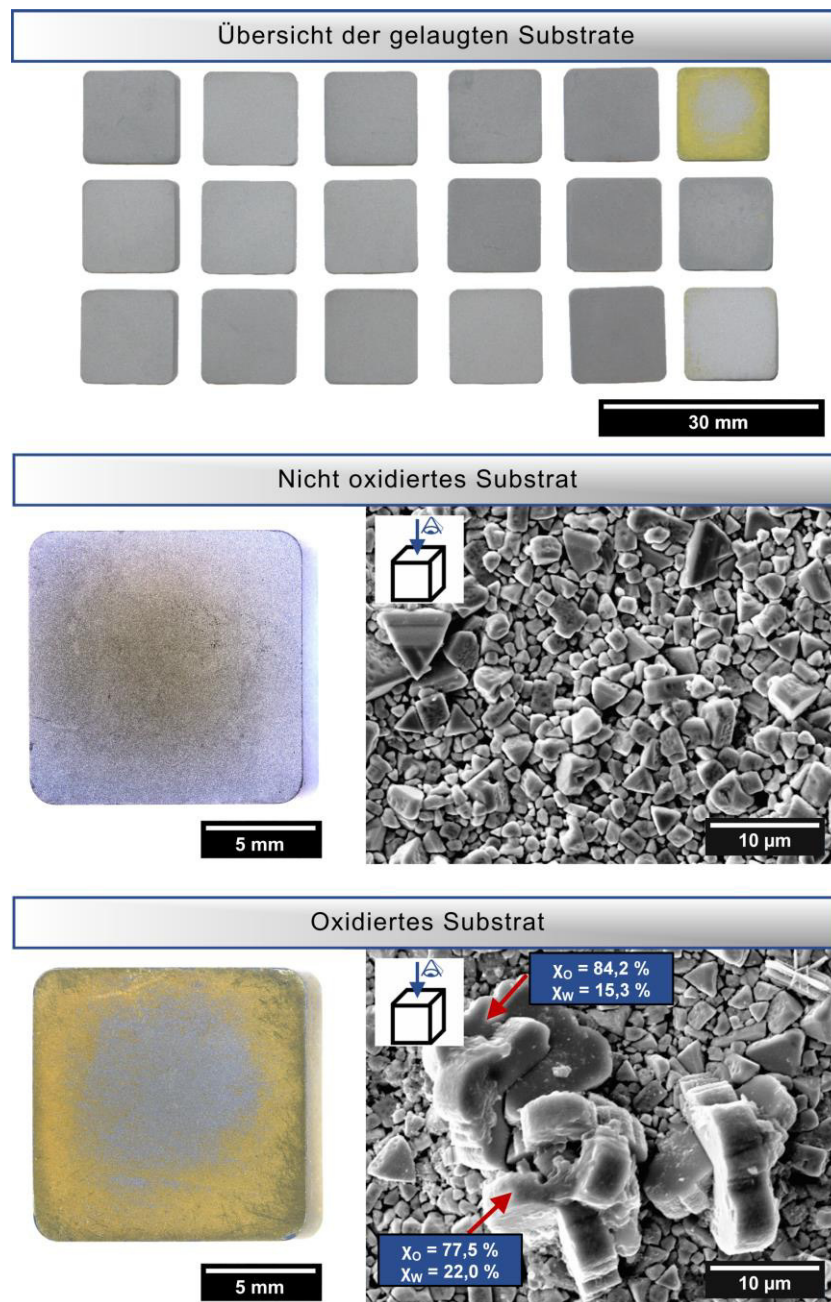


Abbildung 5.32: Komplett binderfreie Substrate nach dem Versuch (oben), oxidfreies Substrat (mittig) mit der Aufsicht der Substratoberfläche im REM-SE (mittig, rechts) sowie oxidiertes Teststück (unten) mit sauerstoffhaltigen Produkten an der Oberfläche im REM-SE-EDX (unten, rechts)

Am 61. Tag endete der Versuch, weil ein abermals geteiltes Teststück die abgeschlossene Binderlösung bestätigte. Obwohl sich alle Substrate gleichmäßig verteilt im Reaktionsgefäß auf Netzen befanden und ein Magnetrührer die Flüssigkeit stetig durchmischte, zeigte eine

Probe einen gelben Belag. Hierauf beziehend veranschaulicht die Abbildung 5.32 im Detail dieses oxidierte sowie ein nicht oxidiertes Substrat.

Das eigentliche Ziel bestand in der Gewinnung von ausreichend Material zur Absolvierung der Sintertests, weshalb eine Zerkleinerung der 18 Substrate in einer Kugelmühle stattfand. In dieser verblieben jedoch Kerne, daher bestand die Annahme einer nicht kompletten Durchlaugung. Dennoch belegte das Zerteilen eines dieser Reststücke das Fehlen des Binders und zeigte das charakteristische Bild des Karbidskeletts. Abschließend befindet sich in der Abbildung 5.33 die Zusammenstellung dieses Sachverhaltes.

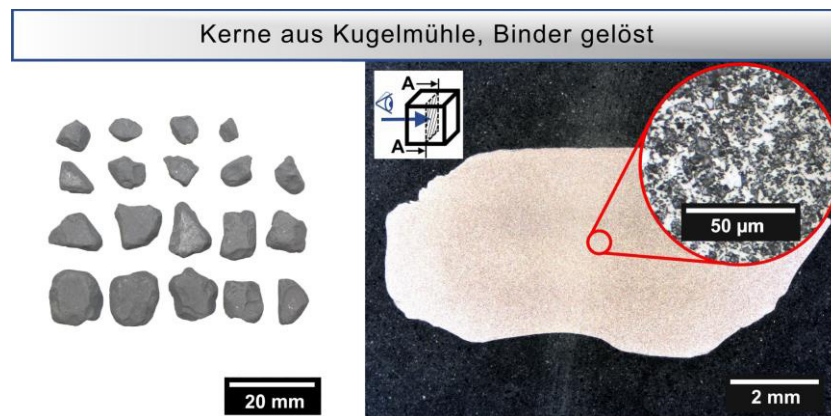


Abbildung 5.33: HM-Überreste aus der Zerkleinerung in der Kugelmühle (links), Querschnitt eines Bruchstückes als Beweis der vollständigen Befreiung vom Binder (rechts) im Lichtmikroskop

Auch das pulverisierte Karbidskelett bestand immer noch aus zusammenhängenden Partikeln, weshalb sich auch dieses nicht für eine Probesinterung eignete. Im Anhang zeigt die Abbildung 14.3 Details der WC-Korngrenzen im Skelett. Dennoch legt die Tabelle 5.18 mit der chemischen Analyse das Potenzial für die selektive Laugung des Co-Binders dar.

Tabelle 5.18: Ausgewählte Elemente des gemahlene Karbidskeletts aus dem Durchlaugungsversuch in 3,75 mol/l CH_2O_2 (Säureaufschluss, ICP-OES)

| ω_{Co} [%] | ω_{Ti} [%] | ω_{Nb} [%] |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,084 | 0,181 | 0,156 |

Eine weitere Aufgabe bestand in der Rückgewinnung des Cobalts aus der Lösung. Für dieses Vorhaben kamen 100 ml der Flüssigkeit aus dem ersten Laugungsdurchgang zur Anwendung. Genauere Angaben dazu befinden sich in der Tabelle 5.19 und die Abbildung 5.34 zeigt ein Foto des betreffenden Reagens mit dem daraus kristallisierten Salz.

Tabelle 5.19: Daten der Lösung mit Angabe der daraus gewonnenen Menge an Cobaltformiat

| $V_{L1, AD}$ [ml] | $m_{L1, AD}$ [g] | m_{Salz} [g] |
|-------------------|------------------|----------------|
| 100 | 107,81 | 3,06 |

Die Verdunstung des Lösungsmittels im Becherglas erfolgte bei $T = 80\text{ °C}$ für etwa $t = 3\text{ h}$ auf einer Rührplatte mit Thermosensor samt Magnetrührer zur Gewährleistung der Durchmischung. Das erhaltene Salz wies noch etwas Restfeuchte auf und kam für $t = 24\text{ h}$ bei $T = 40\text{ °C}$ in einen Trockenschrank. Danach zeigte sich ein Salz mit geringer Korngröße sowie mit guter Rieselfähigkeit (Abbildung 5.34, rechts). Eine XRD-Analyse (im Anhang, Abbildung 14.2) ergibt, dass es sich um $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt.



Abbildung 5.34: Erste gewonnene Lösung nach 27 d Laugung (links) und kristallisiertes Cobaltformiat (mittig) sowie Aufnahme des Salzes im REM-SE

In der Literatur befinden sich verschiedene Angaben über die reduktive Zersetzung von Cobaltformiat zu einem Metallpulver mit großer Oberfläche für die Verwendung als Katalysator zur Hydrierung. Derart lässt sich bei $300\text{--}420\text{ °C}$ Cobaltpulver mit hexagonalem und kubisch-flächenzentrierten Gitter nebeneinander gewinnen [109]. Jedoch berichtet ein Artikel [110] über die Thermoanalyse von gereinigten Cobaltsalzen, dass bei der Zersetzung eine Mischung aus Cobalt sowie -oxid entsteht. Diese Versuche fanden in einem verschlossenen Behälter mit einer Ar-Atmosphäre bei einem Anfangsdruck von $p = 1,013\text{ bar}$ statt. Bei $T = 248 \pm 7\text{ °C}$ zersetzt sich das wasserfreie Cobaltformiat ($\Delta H_R = 81,6 \pm 8,8\text{ kJ/mol}$) zu CoO wie in der Gl. 24 beschrieben [110].



Dann folgt eine teilweise Reduktion des Oxids mit dem gebildeten CO gemäß Gl. 25, welche sich im Kurvenverlauf der Zersetzung bei der DSC-Messung als exotherme Spitze abzeichnet [110].



Bei der am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung an der Montanuniversität Leoben durchgeführten kombinierten TGA- sowie DSC-Messung des aus der Lösung gewonnenen $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resultierten die Messwerte der Abbildung 5.35. Die Zieltemperatur betrug $400\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Aufheizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ und einer Probenmenge von 20 mg mit Ar-Spülung. Bei der angegebenen Temperatur handelt es sich um die Probeninnentemperatur. Sowohl bei dem Wärmestrom-, als auch dem Massenanteilsverlauf zeigen sich zwei charakteristische Bereiche. Der erste, A_{KW} , kennzeichnet die endotherme Abspaltung des Kristallwassers mit $\Delta H_{\text{R}} = 70,9\text{ kJ/mol}$ (für $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und der zweite, A_{Th} , die Thermolyse gemäß der Gl. 24 mit $\Delta H_{\text{R}} = 69,7\text{ kJ/mol}$ bezogen auf das wasserfreie Formiat.

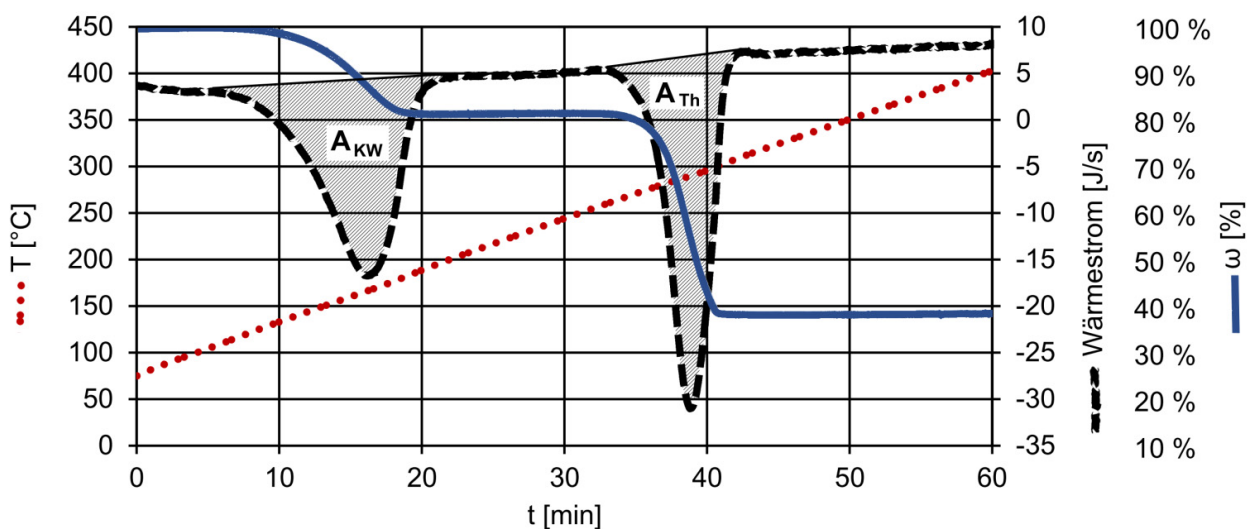


Abbildung 5.35: TGA- und DSC-Messwerte des gewonnenen Cobaltformiat in Ar, Rampe $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Mit den tabellierten Daten aus dem „CRC-Handbook“ [82] resultiert rechnerisch ein Massenverlust von etwa $19,5\text{ }%$ für den ersten Schritt sowie von $40,0\text{ }%$ (jeweils bezogen auf die Ausgangssubstanz) für den zweiten. Beim Vergleich der theoretischen Werte mit den aus der Thermoanalyse erhaltenen zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Im Gegensatz zur Thermolyse von Le Van [110] fand kein Reduktionsschritt statt, weil die gebildeten gasförmigen Produkte durch Ar verdrängt wurden.

Die verbliebene Menge der Lösung (335 ml) des ersten Laugungsdurchgangs diente analog der vorhin angeführten Methode zur Gewinnung von weiterem $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Danach kamen die resultierenden $10,3\text{ g}$ in ein Al_2O_3 -Schiffchen für die Zersetzung in einem Rohofen mit dem Spülgas Varigon H_2 . Für diesen Versuch fand eine Heizrate von $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ mit $T_{\text{Ziel}} = 400\text{ }^\circ\text{C}$ und $t_{\text{Halt}} = 60\text{ min}$ Anwendung. Bei der Auswaage ergaben sich $3,5\text{ g}$ Pulver, welches sich mit einer Siebmaschine in zwei Fraktionen unterteilen ließ. Hieraus

gingen 3,2 g mit einer Korngröße kleiner 250 μm hervor, mit welcher die weitere Charakterisierung erfolgte. Entsprechend der Analyse in der Tabelle 5.20 gelang in der reduzierend wirkenden Atmosphäre eine Reduktion zu metallischem Co ($\omega_{\text{O}} = 21,3\%$ für CoO, Daten entnommen aus [82]).

Tabelle 5.20: Ausgewählte Elemente des aus der Zersetzung von $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen Co im Rohrofen in Vargion H_2 ($\varphi_{\text{Ar}} = 98\%$, $\varphi_{\text{H}_2} = 2\%$) von Linde, (Heißgaßextraktion mit Helium [O], RFA mit Schmelzaufschluss [W])

| ω_{O} [%] | ω_{W} [%] |
|-------------------------|-------------------------|
| 3,66 | 3,20 |

Das Verhältnis des Binders zu W beträgt im Substrat (exklusive Mischkarbide, C) 0,068. Mit den Angaben der Tabelle 5.20 (ohne C, O) resultiert ein Wert für Co/W von 29,1. Dementsprechend liegt die Anreicherung von Cobalt durch diese Behandlung bei ungefähr 425.

Die weitere Charakterisierung umfasst die Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Aus einer Anzahl von fünf Messungen mittels BET und N_2 als Adsorptionsmittel resultierte $\bar{x}_{\text{as}} = 9,88 \text{ m}^2/\text{g}$ mit $s_{\text{as}} = 0,29 \text{ m}^2/\text{g}$. Ebenfalls enthielt die Probe eine geringe Menge an Mesoporen $a_{\text{s}} = 0,018 \text{ cm}^2/\text{g}$ und $\bar{x}_{\varnothing} = 3,12 \text{ nm}$, deren Analyse gemäß der BJH-Methode stattfand. In der Abbildung 5.36 zeigen die zwei Bilder im REM-SE die hauptsächlich makroporöse Struktur.

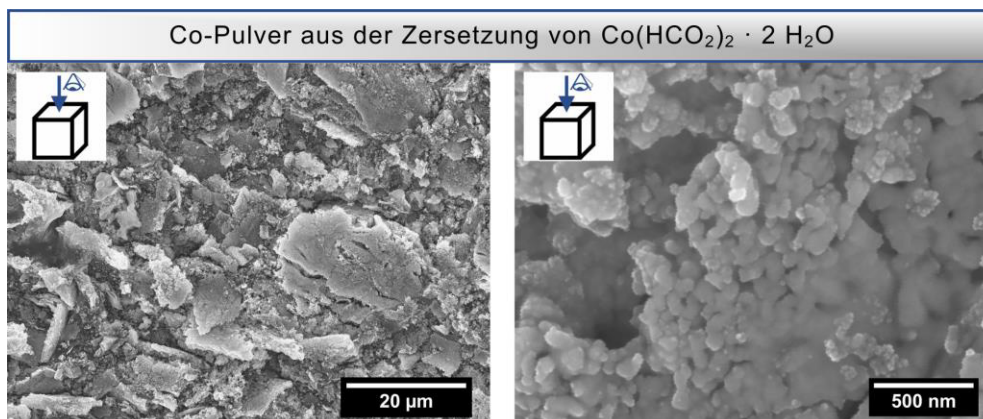


Abbildung 5.36: REM-SE-Aufnahmen des aus der Zersetzung im Rohrofen entstandenen Co-Pulvers

5.8 Tastversuche mit beschichteten Substraten

Die Experimente mit beschichteten Wendeschneidplatten dienten zur Evaluierung des Potenzials der selektiven Binderlaugung, da für die meisten Anwendungen die Substrate mit optimierten Filmen überzogen sind. Hierzu zeigt die Tabelle 5.21 die maßgeblichen Größen der beiden Versuche in HCl sowie CH₂O₂.

Tabelle 5.21: Laugungsparameter für die beschichteten WSP

| | $c_{\text{Säure}}$ $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$ | H_2O_2 $\left[\frac{\text{mmol}}{\text{h}}\right]$ | V_{Start} [ml] | n_{H740} [-] | t [d] | T [°C] |
|--------------------------------|---|--|-------------------------|-----------------------|-------|--------|
| HCl | 2,0 | 3,5 | 500 | 4 | 4 | 80 |
| CH ₂ O ₂ | 3,75 | 3,5 | 500 | 4 | 4 | 80 |

Insgesamt kamen vier verschiedene Schichttypen auf dem Substrat H740 mit den Eigenschaften gemäß der Tabelle 5.22 sowie den Angaben zur obersten Deckschicht zum Einsatz. Eine genaue Angabe des Schichtaufbaus befindet sich in der Masterarbeit [101] inklusive Aufnahmen der Schiffe im Lichtmikroskop.

Tabelle 5.22: Spezifizierung der beschichteten WSP [111]

| Substrat | H740 |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Klassifizierung | mittel |
| ω_{Co} | 9,6 % |
| $\omega_{\text{TaC, NbC, TiC}}$ | 7,4 % |
| ω_{WC} | Rest |
| Geometrie | CNMG 120408EN-M50 - ISO 1832 |
| Lieferzustand | beschichtet |
| Schicht 1 | TiAlN, PVD |
| Schicht 2 | TiAlTaN, PVD |
| Schicht 3 | TiB ₂ , CVD |
| Schicht 4 | Al ₂ O ₃ , CVD |

Alle vier WSP (siehe Abbildung 5.37) befanden sich gleichzeitig im jeweiligen Reaktor (nicht eingebettet) auf dem chemisch beständigen Gestell für die beiden Lösungstypen.



Abbildung 5.37: Verwendete Substrate mit den verschiedenen Beschichtungen für die Tastversuche [101]

Die Probenpräparation erfolgte so wie in der Masterarbeit [101] beschrieben. Daran anschließend gelang die Beurteilung des Entschichtungs- sowie Laugungserfolges mittels Lichtmikroskopie. Zusätzlich zu der angegebenen Laugungstiefe in der Tabelle 5.23 befindet sich im Anhang für HCl (Abbildung 14.4) und CH_2O_2 (Abbildung 14.5) eine Zusammenstellung der Aufnahmen der Resultate im Stereo- bzw. Lichtmikroskop. Wie schon aus dem Kapitel 5.4 bekannt, ermöglicht HCl mit H_2O_2 eine schnellere Entbinderung als CH_2O_2 mit H_2O_2 . Das bestätigt sich auch mit beschichteten WSP, wobei sich zusätzlich je nach Schichttyp eine gewisse Barrierewirkung feststellen lässt. Besonders das goldgelbe TiN (hier als Interlayer) scheint diesen Effekt aufzuweisen, sodass es beim Typ 3 nur zu einer geringen Co-Laugung bzw. zu Lochfraß kommt. In CH_2O_2 tritt eine unregelmäßige Entschichtungsfront im Substrat bzw. eine Lageabhängigkeit (Ober- bzw. Unterseite auf dem Gestell) auf. Folglich werden die sich unten befindenden Schichten stärker beeinträchtigt, wobei dies vermutlich an der größeren Badbewegung in der Nähe des Magnetrührers liegt.

Tabelle 5.23: Übersicht der Binderlaugungstiefe mit beschichteten WSP

| Medium | HCl + H_2O_2 | | | | CH_2O_2 + H_2O_2 | | | |
|--|------------------------------|-----|-----|-----|--|-----|----------|----|
| Schichttyp | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $\bar{x}_{\text{Laugungstiefe}} [\mu\text{m}]$ | 800 | 775 | 150 | 550 | 450 | 550 | Lochfraß | 50 |

Mit den angewandten Parametern ist für die Filmtypen 1 + 2 in beiden Medien eine partielle Entschichtung und Binderlaugung erzielbar. Bei der dritten findet eine schnelle Lösung der Deckschicht (TiB_2), aber nicht des Interlayers (TiN) statt. Bei der vierten kommt es zu einer geringen Entbinderung und keinem sichtbaren Schichtangriff (besonders in CH_2O_2 + H_2O_2).

6 Diskussion der Resultate

Durch die im Vorhinein realisierten Untersuchungen zeigte sich erstmalig die vorteilhafte Kombination einer Säure mit einem Oxidationsmittel zur Laugung des Co aus dem Hartmetallverbund [4–6]. Aus diesen sowie aus Korrosionsuntersuchungen gibt es Hinweise über ein mögliches Einstellungsfenster innerhalb dessen, eine selektive Lösung des Binders zu bewerkstelligen ist [11, 12]. Jedoch verweisen abgeleitete Reaktionsmechanismen auf eine gleichzeitig auftretende Oxidation von WC [9, 10].

Für die Verwirklichung in einem Recyclingkonzept fehlte allerdings das Wissen über das parameterabhängige Reaktionsverhalten. Nur Edtmaier et al. [58] erklärten einige Einflüsse auf die Laugungsgeschwindigkeit von Hartmetallen in Essigsäure und verwendeten Laugungsmodelle aus der Literatur, um die Reaktion einzuordnen. Bei diesen Modellen muss jedoch die Probengeometrie Berücksichtigung finden, weil die Reaktionsfläche mit der Zeit abnimmt. Oftmals wird für Pulver etwa eine Kugelform angenommen, um eine einfachere Formel zu finden. Im Falle von komplexeren Schrottstücken lässt sich diese nur erschwert aufstellen. In dieser Veröffentlichung existieren ungeachtet dessen keine Angaben zur Anpassung der Modellgleichung auf die Probengeometrie, weshalb die Zuordnung eines Reaktionsmechanismus problematisch ist. Nähere Informationen zur Aufstellung von chemisch-kinetischen Modellen unter Rücksichtnahme der Probenform gibt Habashi [100] an.

Dementgegen stellt die spezielle Probenkörpergestaltung in dieser Arbeit eine konstante Oberfläche während des gesamten Laugungsvorgangs sicher. Hierdurch gelingt es neben der Temperaturabhängigkeit insbesondere die zentrale Rolle einer kontinuierlichen Zufuhr des H_2O_2 auf die Ausprägung des Reaktionsverlaufes aufzuzeigen. In einer HCl mit 2,0 mol/l ändert sich dieser bei geringem $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mit einem chemisch-kontrollierten Regime über eine mischkontrollierte zu einer diffusions-kontrollierten Reaktion bis hin zur eintretenden Passivierung bei sehr hohem $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Eine weitere Analyse über REM-SE-EDX verdeutlicht die Entstehung von Diffusionsbarrieren in Form von oxidreichen Wolframverbindungen, welche sich im Falle der Passivschicht in einer XRD-Analyse als eine Mischung von $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ herausstellt. Zusätzlich weisen diese Erkenntnisse auf die Chance einer selektiven Binderlösung bei einem niedrigen $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (z.B. 3,5 mmol/h) in HCl mit 2,0 mol/l sowie $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ hin. Neben einem positiven Effekt auf die Laugungsselektivität bleibt beim chemisch-kontrollierten Mechanismus auch die Zunahme der Eindringtiefe pro

Zeit konstant, wodurch sich vor allem größere Stücke schneller entbindern lassen als beim diffusions-kontrollierten.

Bei der Verwendung von CH_2O_2 als Säure erschwert sich die Detektion des Reaktionsmechanismus durch die starke Streuung der Resultate. Folglich erfordert die sichere Bestimmung eine dreifache Wiederholung der Tests und die Berechnung von Vertrauensbereichen. Je nach $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ unterliegt die Auflösung einem chemischen bzw. gemischt-kontrollierten Regime. Wenngleich innerhalb des untersuchten Parameterraumes keine Passivierung in CH_2O_2 auftritt, kommt es zu einem verstärkten Substratabtrag (hohes $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$), also der Auflösung von WC. Infolgedessen lässt sich in diesem Medium auch eine niedrigere Laugungsselektivität erwarten.

Als einer der Hauptvertreter der semidirekten Verfahren gilt das Laugen in kochender HCl. Kojima et al. [8] befasste sich beispielsweise mit dem Konzentrationsanstieg des Binders in der Lösung unter verschiedenen Prozessparametern. Weiterführende Informationen über den vorherrschenden Reaktionsmechanismus fanden sich trotzdem nicht. Daher erfolgte ein zusätzliches Experiment in HCl mit 10,2 mol/l bei $T_{\text{Ziel}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, um einen Vergleich zu ermöglichen. Wenngleich hierbei die Bedingungen zu den übrigen Tests aufgrund der nicht eingebetteten Proben nicht vollständig übereinstimmen, belegte eine metallografische Auswertung dennoch, dass es sich um einen mischkontrollierten Mechanismus handeln könnte. Unterstützung findet diese Behauptung bei Ansicht des gelaugten Querschnitts in SEM-SE/EDX, weil sich sauerstoffreiche Spezies als Indiz für eine mögliche Barriere zeigen.

Eine zentrale Bedeutung zur Überprüfung der Laugungsselektivität besitzt die gelöste Menge an Wolfram. Bislang umfasste die Literatur keine quantitative Messung von Wolframionen zur Berücksichtigung der Selektivität beim semidirekten Recycling von Hartmetallen. Nur in der Diplomarbeit von Weissensteiner [76] gibt es eine Methode zum qualitativen Nachweis von Wolfram, diese reicht aber nicht zur Bewertung der Trennschärfe aus.

Laut dem vorgestellten Pourbaix-Diagramm im Kapitel 4.1 stellen feste Wolframoxide die führende Spezies in sauren Medien dar. Demnach lässt sich eine zuverlässige Messung des W-Gehaltes nur nach einigen Vorbehandlungsschritten erreichen. Durch Zugabe von H_2O_2 gelingt eine temporäre Stabilisierung von gelöstem W und mit einem alternativen ICP-Standard mit 1000 mg/l W in $\omega_{\text{HNO}_3} = 5 \%$ mit $\omega_{\text{HF}} = 2 \%$ die Quantifizierung. In weiterer Folge funktioniert die Bestimmung der Selektivität, also das Verhältnis von Co zu W in der Lösung im Vergleich zum Substrat.

Das Ziel einer weiteren Versuchsserie besteht im Speziellen in der Ermittlung des Laugungsfortschritts sowie der -selektivität in Abhängigkeit von n_{H_495} und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Für die 2,0 mol/l HCl

liegt die vorteilhafteste Menge bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 40$ mmol/h und $n_{\text{H}_495} = 20$. Hier befindet sich die Trennschärfe auf einem Scheitelpunkt. Eine weitere Steigerung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ reduziert die Selektivität und den Reaktionsfortschritt. Möglicherweise liegt genau hier der Übergang vom chemischen zum mischkotrollierten Mechanismus. Generell hat eine Steigerung der Stückzahl im vorgegebenen Lösungsvolumen einen positiven Effekt auf die Selektivität und keinen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Jedoch liegt der diesbezügliche Maximalwert am Ende des analysierten Parameterbereichs, weswegen in einer zusätzlichen Versuchskampagne die Grenze dieses Anstieges zu suchen ist. Ebenfalls besteht ein Interesse am noch unbekanntem Hintergrund der höheren Selektivität bei einer größeren Anzahl an WSP.

Das Verhalten in CH_2O_2 mit 3,75 mol/l unterscheidet sich wesentlich von jenem in HCl mit 2,0 mol/l. Beispielsweise hat $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ keinen Effekt auf die Laugungsselektivität, allerdings auf $w_{\text{Co, rel.}}$. Generell kann keine substantielle Auswirkung auf die Trennschärfe festgestellt werden, welche bei etwa 220–260 liegt. Mit der HCl (2,0 mol/l) lässt sich folglich ein um den Faktor 100 höherer Wert erzielen ($6,2 \cdot 10^4$). Für das Experiment in kochender HCl (10,2 mol/l) liegt diese noch tiefer als für CH_2O_2 . Infolgedessen bestätigt sich das hohe Potenzial für eine Lösung in HCl-Basis mit kontinuierlicher Zufuhr geringer Mengen H_2O_2 zum selektiven Lösen des Bindermetalles Co aus einem Hartmetallsubstrat.

Die Versuchskampagne zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus stützt sich bei der Auswertung auf die Untersuchung des Querschnitts der gelaugten Substrate im Lichtmikroskop. Zur Beurteilung der Laugungsselektivität dient allerdings eine ICP-OES mit der auch die Messung des W-Gehalts gelingt. Zur Überprüfung, ob die beiden Methoden dieselben Ergebnisse für die Binderlaugung liefern, nutzt ein t-Test paarweise Daten. Mit einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,01$ bestätigt sich die Testannahme für beide Medien.

Bei den Versuchen zur vollständigen Binderlösung bei $T = 80$ °C mit 3,5 mmol/h H_2O_2 funktioniert diese nicht in 500 ml HCl mit 2,0 mol/l und $n_{\text{V}667} = 6$ innerhalb von $t = 10$ d. Unter Berücksichtigung der Resultate aus der Untersuchung zum Einfluss von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und n_{H_495} sollte dies allerdings bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 40$ mmol/h sogar schneller und dennoch selektiv durchführbar sein.

Für das System mit 1000 ml CH_2O_2 mit 3,75 mol/l gelingt es jedoch nach $t = 61$ d bei $T = 80$ °C und $n_{\text{V}667, \text{Start}} = 20$ inklusive zweimaligem Lösungsmitteltausch. Dabei steht die lange Zeitdauer dem Anspruch eines industriellen Prozesses nach einer raschen und kompletten Laugung entgegen. Nach der testweisen Zerkleinerung der gelaugten Substrate verbleiben außerdem noch zusammenhängende Partikel in der Kugelmühle. Daher bedarf

die Gestaltung eines Recyclingprozesses auch einer Methodenfindung zur Pulverisierung der Karbidskelette. Gleichzeitig verdeutlicht die partielle Oxidation eines der Probenkörper im Gegensatz zu den verbleibenden, dass auch das Substrat einen Einfluss auf die Laugungsselektivität und möglicherweise den Reaktionsmechanismus besitzen kann.

Die Rückgewinnung des Binders aus der Lösung erfolgte nur für CH_2O_2 , somit steht eine Untersuchung für das Medium HCl noch aus. Jedoch bedient sich die Primärmetallurgie für Co auch desselben, weshalb hier die Methoden nach dem Stand der Technik bereits existieren [108]. Nach dem Eindampfen der wässrigen CH_2O_2 liegt das Co in Form von $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vor. Mittels reduktiver Zersetzung bei etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht selbst im Rohofen schon ein sehr feines Metallpulver. Zur Erzielung einer höheren Produktreinheit empfiehlt sich noch eine vorhergehende Lösungsaufbereitung, um das vorhandene W zu entfernen.

Eine weitere Versuchskampagne betrifft beschichtete WSP. Die vier verwendeten Schichttypen repräsentieren die wichtigsten eingesetzten Vertreter für Beschichtungen auf Hartmetallen [101]. Grundsätzlich stellen diese auf den untersuchten Substraten eine Barriere für die Reaktion dar. Hier scheint insbesondere TiN und Al_2O_3 wirksam zu sein. Trotzdem funktioniert die Binderlösung in HCl, nur in CH_2O_2 verläuft die Reaktionsfront ungleichmäßig bzw. unvollständig. Die HCl-Mischung löst die Schichten teilweise auf, eventuell gelingt eine komplette Entfernung nach längerer Laugungsdauer bzw. bei modifizierten Parametern.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit liegt in der Auflösung des Binders von Cermets, der in der vorliegend Arbeit aus gleichen Teilen an Ni und Co besteht. Bei den Tastversuchen zeigt sich in CH_2O_2 eine Belagsbildung. Gemäß Literaturangaben handelt es sich wahrscheinlich um Nickelformiat-Hydrat [76]. In HCl folgt der Zeitverlauf einem linearen Gesetz, vergleichbar wie bei den untersuchten Hartmetallen und ohne Schichtausbildung. Demnach besteht auch im Fall von Cermets die Chance, selektiv die Bindermetalle zu lösen ohne dass es zur Ausbildung einer Reaktionsbarriere kommt (für HCl + H_2O_2). Dennoch fehlen noch weitere Untersuchungen, welche eine Optimierung der Laugungsparameter zum Ziel haben. Auch eine Bewertung der Selektivität sowie der Zerkleinerungseigenschaften stehen noch aus.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation für die Erforschung eines semidirekten Recyclings von Hartmetallen begründet sich durch einen potenziellen Mittelweg zwischen direkten und indirekten Prozessen. Dadurch könnten entweder aufwändige Verfahrensschritte (indirekt) vermieden werden, oder störende Beschichtungen sich (direkt) entfernen lassen. Ein besonderes Augenmerk bei den semidirekten Methoden liegt an einem intakten Karbidskelett mit dem Hauptbestandteil WC.

Vor den praktischen Experimenten erfolgte eine Literatur- sowie Patentrecherche, welche alle verfügbaren Informationen über Recyclingprozesse für Hartmetalle zusammenfasst (inklusive Verfahrensparameter) und diese in die charakterisierten Hauptverfahren einordnet. Weitere Informationen stammen aus Korrosionsuntersuchungen inklusive der Modelle, welche die elektrochemische Wechselwirkung zwischen Binder und Hartstoff in wässrigen Medien erklären sollen. Darauf aufbauend stellte sich die Frage in welchem Medium eine selektive Lösung des Co möglich ist. Entsprechend den Korrosionsuntersuchungen sowie eines Pourbaix-Diagramms für W-C-H₂O und Co-H₂O eröffnet sich ein potenzielles Parameterfenster bei E_{SHE} von -0,28 bis etwa 0,9 V und einem pH von 1 bis -1. Tatsächlich führen auch die meisten Veröffentlichungen Säuren zum selektiven Co-Lösen an.

Nur mit Säuren alleine gelang allerdings keine Binderauflösung im Gegensatz zu den Beschreibungen in der Literatur. Während der Tastversuche und Parameterstudien [4–6] zeigte sich aber die vorteilhafte Kombination einer Säure mit H₂O₂ als Oxidationsmittel. Die vorliegende Arbeit befasst sich daran anschließend im praktischen Versuchsteil mit den verbliebenen Fragen der Laugungsselektivität sowie den vorherrschenden Reaktionsmechanismus. Bis jetzt sind kaum Untersuchungen zu diesen Themen verfügbar bzw. mit unzureichender Systematik durchgeführt worden. Für eine industrielle Anwendung spielen beide eine entscheidende Rolle, weil sich nur mit einem ausreichenden Prozessverständnis eine Implementierung realisieren lässt.

Bei der Überprüfung von Reaktionsmechanismen besitzt besonders der Versuchsaufbau einen entscheidenden Einfluss. Die Bedingungen im Reaktor müssen konstant sein, damit es zu keiner Verfälschung der Resultate kommt. Beispielsweise führt eine abnehmende Konzentration oder Reaktionsfläche zu einer reduzierten Reaktionsrate [100]. So gelingt es mit Hilfe eines Thermosensors und Umwälzthermostates eine gleichbleibende Temperatur zu gewährleisten. Ein großes Lösungsvolumen im Vergleich zur Probenoberfläche minimiert die Änderung der Konzentrationsverhältnisse. Außerdem bleibt die Grenzfläche durch eine

spezielle Probenvorbereitung konstant, wodurch sich auch die Form der empirischen Modellgleichung stark vereinfacht (Reduktion zu einer eindimensionalen Aufgabe). Ferner gleicht die kontinuierliche Zufuhr geringer Mengen H_2O_2 den Verbrauch bzw. dessen Zersetzung aus.

Auf diese Weise erfolgte erstmals die Bestimmung des Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit von der Temperatur sowie im Speziellen von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ der Laugung von Co aus einem Hartmetallsubstrat mittels HCl bzw. CH_2O_2 . In HCl mit 2,0 mol/l verändert sich dieser von chemisch- über mischkontrolliert zu diffusions-kontrolliert bis schlussendlich eine Passivierung bei sehr hohem $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ eintritt. Ergänzende Aufnahmen mittels REM-SE-EDX zeigen zusätzlich das Auftreten von sauerstoffreichen Spezies in Abhängigkeit von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$, welche als Diffusionsbarriere wirken. Für das Medium CH_2O_2 tritt ein Übergang von chemisch- zu mischkontrolliert auf, wobei es mit steigendem $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ zu einem starken Substratabtrag kommt, also der Auflösung des WC.

Die Berechnung der Laugungsselektivität benötigt eine Quantifizierung des gelösten W, wobei dies nicht ohne spezielle Vorgangsweise gelingt. Bislang finden sich keine vergleichbaren Methoden im Zusammenhang mit dem Hartmetallrecycling. Erstmals erfolgte also eine temporäre Stabilisierung von gelöstem W mittels H_2O_2 im sauren Milieu und Verwendung eines angepassten ICP-Standard mit $\omega_{\text{HNO}_3} = 5\%$ sowie $\omega_{\text{HF}} = 2\%$ Basis für eine sichere Analyse.

In weiterer Folge unterstützt die Statistiksoftware Modde 12 die parameterabhängige Optimierung der Selektivität. Demzufolge kann in 500 ml HCl mit 2,0 mol/l bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 40\text{ mmol/h}$ und $n_{\text{H}_495} = 20$ eine Selektivität von $6,2 \cdot 10^4$ erzielt werden. Bei CH_2O_2 kommt nur eine von etwa 220–260 zu Stande und in kochender HCl noch weniger.

Somit erweist sich die selektive Laugung von Co aus einem Hartmetallsubstrat als durchführbar. Vor allem zeigt sich die vorteilhafte Anwendung von HCl mit einer kontinuierlichen Zufuhr geringer Mengen H_2O_2 . Beim chemisch-kontrollierten Regime liegt eine konstante Laugungsrate vor, wodurch sich große Hartmetallstücke vergleichsweise schnell entbindern lassen. Gleichzeitig unterbleiben die störende Oxidation von WC und die Ausbildung von Diffusionsbarrieren.

Gleichwohl erfordert ein vollständiger Recyclingprozess noch weiterführende Untersuchungen. Dazu gehört die Suche nach dem echten Optimum in HCl in Bezug zu n_{H_495} , weil sich dieses an der Parametergrenze befindet. Außerdem steht noch eine Überprüfung der Co-Rückgewinnung an, wengleich diese aus HCl-Lösungen Stand der Technik ist. Grundsätzlich besteht ein Interesse an der Verwendung von CH_2O_2 als Laugungsmedium, da keine

störenden fremden Ionen eingebracht werden. Jedoch nimmt die Selektivität niedrige Werte an und die Laugung ist langsamer als in HCl. Tastversuche mit beschichteten Substraten beweisen in HCl zumindest eine teilweise Schichtentfernung. Neben der dennoch stattfindenden Binderlaugung lässt sich mit optimierten Parametern möglicherweise auch eine vollständige realisieren. Im Gegensatz dazu bleiben sowohl die Resultate für die Binderlaugung als auch der Schichtauflösung in CH_2O_2 hinter den Resultaten von HCl zurück. Eine alternative Anwendung betrifft das selektive Laugen von Cermets, hier kommt es allerdings zur Bildung eines störenden Films in CH_2O_2 , wodurch ebenso HCl der Vorzug zu geben ist.

Nicht abschließend geklärt ist die Problematik der Zerkleinerung des harten Karbidskeletts. Erste Tests von komplett gelaugten Substraten in einer Kugelmühle ergaben, dass nach dem Mahlschritt zusammenhängende Partikel verbleiben. Daran sollte sich ein Sintertest zur Bewertung der Eigenschaften sowie Eignung des Pulvers zur Produktion neuer Hartmetalle anschließen. Auch die Auswirkung unterschiedlicher Substrate (mit Beschichtungen) auf den Laugungsprozess bzw. auf das erhaltene Rezyklatpulver sind anzudenken. Im Speziellen, weil sich selbst scheinbar idente Substrate zumindest in CH_2O_2 unterschiedlich verhalten.

Dem ungeachtet beweist diese Arbeit das große Potenzial von HCl mit der kontinuierlichen Zufuhr einer geringen Menge H_2O_2 zum selektiven Laugen des Co-Binders aus dem Hartmetallsubstrat ohne Oxidation des WC.

8 Literatur

- [1] Gille, G. und A. Meier: Recycling von Refraktärmetallen, In: Thomé-Kozmiensky, K. J.: Recycling und Rohstoffe, Band 5, TK-Verlag, Neuruppin, 2012, 537–560.
- [2] Schiesser, R.: Wertstoffrecycling wolframhaltiger Sekundärrohstoffe, Dissertation, TU Wien, 2003.
- [3] Meyer, H.: Verfahren zur Rückgewinnung von Ta(Nb)C-WC-TiC-Mischungen, DE 2726817 A1 (1979).
- [4] Kücher, G., S. Luidold, C. Czettel und C. Storf: First evaluation of semidirect recycling methods for the reclamation of cemented carbides based on a literature survey, *Revista Matéria* 23 (2018), 2, 1–7.
- [5] Kücher, G., S. Luidold, C. Czettel und C. Storf: Disclosure of the Kinetic Relations of Semidirect Cemented Carbide Leaching in Acid Media, In: Kim, H., S. Alam und N. R. Neelameggham, et al.: *Rare Metal Technology 2017*, Springer International Publishing, Cham, 2017, 159–165.
- [6] Kücher, G., S. Luidold, C. Czettel und C. Storf: Lixiviation kinetics of cobalt from cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2018), 239–245.
- [7] Kopylov, N. und B. Polyakov: Method of disintegrating sintered hard metal carbide bodies and recovering hard metal carbide powder, WO 99/07905 A1 (1999).
- [8] Kojima, T., H. Itoh, R. Sasai und T. Shimizu: Recycling process of WC-Co cermets by hydrothermal treatment, *Journal of Materials Science* 40 (2005), 19, 5167–5172.
- [9] Hochstrasser-Kurz, S., C. Latkoczy, S. Virtanen, P. J. Uggowitzer und P. Schmutz: Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy, In: 208th ECS Meeting, Los Angeles, California, 16.10.–21.10.2005, 2005, 251–262.
- [10] Hochstrasser-Kurz, S., D. Reiss und T. Suter, et al.: ICP-MS, SKPFM, XPS, and Microcapillary Investigation of the Local Corrosion Mechanisms of WC-Co Hardmetal, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), 8, C415–C426.
- [11] Sutthiruangwong, S. und G. Mori: Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 21 (2003), 3–4, 135–145.
- [12] Barbatti, C. F., F. Sket, J. Garcia und A. Pyzalla: Influence of binder metal and surface treatment on the corrosion resistance of (W,Ti)C-based hardmetals, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), 6, 3314–3327.

-
- [13] Shwayder, W. M.: Method of disintegrating sintered hard carbide masses, US 3438730 (1969).
- [14] Schedler, W.: Hartmetall für den Praktiker, Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe, VDI-Verl., Düsseldorf, 1988.
- [15] Norton, J. T.: Significance of Binder Metal in Sintered Hard Metals, Powder Metal Bulletin 6 (1951), 2.
- [16] Leal-Ayala, D. R., J. M. Allwood, E. Petavratzi, T. J. Brown und G. Gunn: Mapping the global flow of tungsten to identify key material efficiency and supply security opportunities, Resources, Conservation and Recycling 103 (2015), 19–28.
- [17] Hayashi, T., F. Sato, K. Sasaya und A. Ikegaya: Industrialization of Tungsten Recovering from Used Cemented Carbide Tools, SEI TECHNICAL REVIEW, Abgerufen am 12.04.2017, <http://global-sei.com/technology/tr/bn82/pdf/82-06.pdf>.
- [18] Shedd, K. B.: Tungsten, Advance Release, 2014 Minerals Yearbook, Abgerufen am 12.04.2017, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tungsten/myb1-2014-tungs.pdf>.
- [19] Brown, T., S. Hobbs und A. Mills, et al.: European mineral statistics 2009–13, A product of the World Mineral Statistics database, British Geological Survey, Nottingham, 2015.
- [20] European Commission: Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, Abgerufen am 19.04.2017.
- [21] EUROPÄISCHE KOMMISSION: MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT, DEN RAT, DEN EUROPÄISCHEN WIRTSCHAFTS- UND SOZIALAUSSCHUSS UND DEN AUSSCHUSS DER REGIONEN, über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017, Abgerufen am 27.07.2018.
- [22] Luidold, S.: Kritische Rohstoffe für die Hochtechnologieanwendung in Österreich, NACHHALTIGWirtschaften, bmvit, (2013).
- [23] N. N.: Free Market Commodity Prices, Monthly Update, Tungsten APT, European market, Abgerufen am 13.04.2017, <http://knoema.de/UNCTADFMCP2015Feb/free-market-commodity-prices-monthly-update?tsId=1001760>.
- [24] Zeiler, B.: Rohstoffverfügbarkeit und seine Auswirkungen für den Markt am Beispiel Wolfram, In: Ausschuss für Pulvermetallurgie: Pulvermetallurgie, Hagener Symposium, Hagen, 2012, 343–366.
- [25] Pitfield, P., T. Brown, G. Gunn und D. Rayner: Tungsten, Abgerufen am 24.03.2016, <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1981>.

- [26] Kieffer, B. und E. Lassner: Tungsten Recycling in Todays Environment, BHM 139 (1994), 9, 340–345.
- [27] Lassner, E. und W.-D. Schubert: Tungsten, Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [28] Zeiler, B.: Recycling von Hartmetallschrott, In: Ruthardt, R.: Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz, Hagener Symposium Pulvermetallurgie 1997, Hagen, 13.–14.11.1997, Werkstoff-Informationsgesellschaft, 1997, 283–303.
- [29] Shedd, K. B.: Tungsten recycling in the United States in 2000, U.S. GEOLOGICAL SURVEY CIRCULAR 1196-R, Abgerufen am 07.06.2014, <http://pubs.usgs.gov/circ/circ1196-R/>.
- [30] Ruthardt, R.: Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz, Hagener Symposium Pulvermetallurgie 1997, 13.–14.11.1997, Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 1997.
- [31] Andersson, C. H., M. Andersson und H. Andersson, et al.: Iron-base alloy containing chromium-tungsten carbide and a method of producing it, US 7442261 B2 (2001).
- [32] Gille, G., T. Säuberlich und B. Caspers: Zukunftsweisende Entwicklungen bei WC-Hartmetallen, In: Pulvermetallurgie - zukunftsweisend vom Rohstoff bis zur Anwendung, Hagener Symposium, Hagen, 29–30.11.2012, 2012, 197–224.
- [33] Karhumaa, T. und M. Kurkela: Review of the Hardmetal Recycling Market and the Role of the Zinc Process as a Recycling Option, Proceedings of the 18th International Plansee Seminar (2013), HM13/1–11.
- [34] Barnard, P., A. Starliper und H. Kenworthy: Reclamation of Refractory Carbides from Carbide Materials, US 3595484 (1969).
- [35] Alkatsev, M. I., N. V. Svistunov und I. G. Trotsenko: Regeneration of the WC-Co hard alloy with the use of gaseous zinc, Russ. J. Non-ferrous Metals 49 (2008), 3, 156–159.
- [36] Wanetzky, E., F. Hugo und F. Kuhlmann: Verfahren, Vorrichtung und Regelanordnung zum Aufarbeiten von Hartmetallschrott durch Legieren, DE 3144284 A1 (1983).
- [37] Aronsson, B. und H. Pastor: Processes for recycling cemented carbides and some aspects of the influence of recycled materials on finished products, In: Upadhyaya, G. S.: Sintering of multiphase metal and ceramic systems, Proceedings of the International Conference, New Delhi, 31.01.–03.02.1989, Sci-Tech Publ., 1990, 397–408.

-
- [38] Walraedt, J. und P. Mathy: THE COLDSTREAM PROCESS, In: Benesovsky, F.: VORTRÄGE und DISKUSSIONEN IV, 7. Plansee Seminar, Reutte, 21.–25.06.1971, 1971, 2.1–2.12.
- [39] White, F. F.: METHOD FOR PULVERIZING CEMENTED CARBIDES, US 2138672 (1938).
- [40] Fruchter, M. und A. Moscovici: Process for the Recovery of Tungsten in a pure Form from Tungsten-containing Materials, US 4629503 (1986).
- [41] Farrell, G., D. M. Anderson und M. E. Walton: Tungsten Recovery from Carbides, US 4533527 (1985).
- [42] Lassner, E.: From Tungsten Concentrates and Scrap to Highly Pure Ammonium Paratungstate (APT), International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (1995), 13, 35–44.
- [43] MacInnis, M., C. Vanderpool und C. Boyer: Process for Recovering Tungsten from Tungsten Carbides containing an Iron Group of Metals, US 3887680 (1975).
- [44] Basu, S. N. und V. K. Sarin: Oxidation behavior of WC-Co, Materials Science and Engineering: A 209 (1996), 1–2, 206–212.
- [45] Gu, W.-H., Y. S. Jeong und K. Kim, et al.: Thermal oxidation behavior of WC-Co hard metal machining tool tip scraps, Journal of Materials Processing Technology 212 (2012), 6, 1250–1256.
- [46] Kinstle, G. P. und A. T. Magdics: Process for Recovering the Carbide Metal from Metal Carbide Scrap, US 6395241 (2002).
- [47] Quatrini, L. R.: Process for Recovering Tungsten from Cemented Tungsten Carbide, US 4256708 (1981).
- [48] Martin, B. E., J. E. Risko und H. L. Acia: Process for Removing Tungsten from Cemented Tungsten Carbide, US 4255397 (1981).
- [49] Avery, H. S.: Process of Preparing Tungstic Oxide from Sintered Masses Containing Tungsten Carbide, US 2704240 (1955).
- [50] Seegopaul, P.: Reclamation Process for Tungsten Carbide/Cobalt Using Acid Digestion, US 5728197 (1998).
- [51] Seegopaul, P. und L. Gao: Method of Forming Nanograin Tungsten Carbide and Recycling Tungsten Carbide, US 6524366 (2003).
- [52] Kim, S., B. Seo und S.-H. Son: Dissolution behavior of cobalt from WC-Co hard metal scraps by oxidation and wet milling process, hydrometallurgy 143 (2014), 28–33.

-
- [53] Seo, B. und S. Kim: Cobalt extraction from tungsten carbide-cobalt (WC-Co) hard metal scraps using malic acid, *International Journal of Mineral Processing* 151 (2016), 1–7.
- [54] Baier, G., H. Bernhardt und H. Dam, et al.: Verfahren zur Rueckgewinnung der Kobalt-, Tantal- und Niobbestandteile aus Hartmetallschrotten, DD 207932 (1984).
- [55] Radu, S.: Verfahren zur Aufarbeitung von Hartmetallabfällen, DE 3144295 (1983).
- [56] Lohse, M.: Sodium Tungstate Preparation Process, US 5993756 (1999).
- [57] Douglas, A., K. Reilly und J. Landmesser: Controllable Nitrate Fusion, US 4603043 (1986).
- [58] Edtmaier, C., R. Schiesser und C. Meissl, et al.: Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching, *hydrometallurgy* 76 (2005), 63–71.
- [59] Ritsko, J. E., M. B. MacInnis und T. L. Henson: Method of recovering metal carbides, US 4348231 (1982).
- [60] Gürmen, S., S. Stopic und B. Friedrich: Recovery of submicron cobalt-powder by acidic leaching of cemented carbide scrap, In: N. N.: Perspectives of the non-ferrous metals industry in an era of consolidation, *European Metallurgical Conference, Dresden, 18.–21.09.2005, GDMB, 2005*, 1725–1740.
- [61] Anderson, D. M.: Improvements in tungsten recovery, EP 0200317 A2 (1986).
- [62] Ghandehari, M. H.: Process for recovering metal carbide powder from cemented carbides, US 4234333 (1980).
- [63] Kuntzy, O. I., V. T. Yavorskyi, V. R. Ivashkiv, R. M. Kaminskii und I. V. Saldan: Four-Factor Optimization for Electrochemical Conversion of WC-Ni Pseudo Alloy in Sulfuric Acid Solutions, *Chemical Engineering Communications* (2012), 838–848.
- [64] Lin, J.-C., J.-Y. Lin und S.-L. Lee: Process for recovering tungsten carbide from cemented tungsten carbide scraps by selective electrolysis, US 5384016 (1995).
- [65] Lin, J.-C., J.-Y. Lin und S.-P. Jou: Selective dissolution of the cobalt binder from scraps of cemented tungsten carbide in acids containing additives, *hydrometallurgy* 43 (1996), 47–61.
- [66] Madhavi Latha, T. und S. Venkatachalam: Electrolytic Recovery of Tungsten and Cobalt from Tungsten Carbide Scrap, *hydrometallurgy* 22 (1989), 353–361.
- [67] Nützel, H. G. und R. Kühl: Process for decomposing hard metal scrap, EP 0005877 A2 (1979).
- [68] Paul, R. L., W. A. Te Riele und M. J. Nicol: A novel process for recycling tungsten carbide scrap, *International Journal of Mineral Processing* 15 (1985), 41–56.

-
- [69] Vadasdy, K., L. Bartha, I. Szilassy, G. Mikéta und P. Tekula: Verfahren zur Zersetzung und Lösung von Hartmetallschrott durch anodische Oxydation, AT 380495 B (1986).
- [70] Vanderpool, C. D.: Electrolytic disintegration of sintered metal carbides, US 4385972 (1983).
- [71] Vanderpool, C. D. und T. K. Kim: Electrolytic method for producing ammonium paratungstate from cemented tungsten carbide, US 5021133 (1991).
- [72] Yoshitaka, K.: Method of recovering the component metals from sintered metal carbides, US 4140597 (1979).
- [73] McKenna, P. M.: Process for making tungsten monocarbide from tungsten-containing material, US 2529778 (1950).
- [74] Reilly, K. T.: Recovery of refractory metal values from scrap cemented carbide, US 4406866 (1983).
- [75] Zimmerl, T.: Selektives Lösen von wolframhaltigen Schrotten, Diplomarbeit, TU Wien, 2007.
- [76] Weissensteiner, C.: Selektives Lösen W-hältigen Schrotten mittels Schwefelsäure, Diplomarbeit, TU Wien, 2012.
- [77] MacInnis, M. B. und C. D. Vanderpool: Process for the reclamation of uncemented tungsten carbide powders, US 3947555 (1976).
- [78] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank, Wolfram, Abgerufen am 06.05.2015, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [79] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank, Wolframsäure, Abgerufen am 06.05.2015, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [80] Meissl, C. R.: Synthese von Cobaltoxiden und -hydroxiden, Diplomarbeit, TU Wien, 2001.
- [81] Shwayder, W. M.: Process for Recovering refractory carbide particles from pieces of cemented carbides, US 3635674 (1972).
- [82] Lide, D. R.: CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton, FL., 2009.
- [83] Holleman, A. F., E. Wiberg und N. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin, 2007.

- [84] Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e. V.: Workshop "Entschichtung, Recycling und Wiederaufbereitung", 2015.
- [85] Voorhies, J. D.: Electrochemical and Chemical Corrosion of Tungsten Carbide (WC), *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972), 2, 219–222.
- [86] Andersson, K. M. und L. Bergström: Oxidation and dissolution of tungsten carbide powder in water, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 18 (2000), 2–3, 121–129.
- [87] Tomlinson, W. J. und C. R. Linzell: Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders, *Journal of Materials Science* 23 (1988), 3, 914–918.
- [88] Human, A. M. und H. E. Exner: The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 15 (1997), 1–3, 65–71.
- [89] Inzelt, G., A. Lewenstam und F. Scholz: *Handbook of Reference Electrodes*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [90] Ghandehari, M. H.: Anodic Behavior of Cemented WC-6% Co Alloy in Phosphoric Acid Solutions, *Journal of Materials Science* 127 (1980), 10, 2144–2147.
- [91] Human, A. M. und H. E. Exner: Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals, *Materials Science and Engineering A* 209 (1996), 1–2, 180–191.
- [92] Anderson, D. M.: Tungsten Recovery, US 4784688 (1988).
- [93] Engqvist, H., U. Beste und N. Axén: The influence of pH on sliding wear of WC-based materials, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 18 (2000), 2–3, 103–109.
- [94] Mori, G., H. Zitter, A. Lackner und M. Schretter: Influencing the Corrosion Resistance of Cemented Carbides by addition of Cr_2C_3 , TiC and TaC, *Proceedings of the 15th International Plansee Seminar* (2001), HM 29/222–236.
- [95] Kellner, F., H. Hildebrand und S. Virtanen: Effect of WC grain size on the corrosion behavior of WC–Co based hardmetals in alkaline solutions, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (2009), 4, 806–812.
- [96] Human, A., B. Roebuck und H. Exner: Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1 N sulphuric acid, *Materials Science and Engineering A* 241 (1998), 1–2, 202–210.
- [97] Donaldson, J. D. und D. Beyersman: Cobalt and Cobalt Compounds, In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [98] Storf, C.: Lieferung Probenmaterial Gregor Kücher, 2017.
- [99] Storf, C.: Lieferung Probenmaterial Gregor Kücher, 2015.

-
- [100] Habashi, F.: Extractive Metallurgy, General Principles, Gordon and Breach, New York, 1969.
- [101] Kücher, G.: Chemische Entschichtung von Hartmetallen, Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, 2014.
- [102] Kücher, G., S. Luidold, C. Christoph und S. Christian: Insights regarding the reaction rate of Co during the leaching of a hard metal substrate in hydrochloric media, In: Plansee Group Service GmbH: Proceedings 19th Plansee Seminar 2017, International Conference on Refractory Metals and Hard Materials, Reutte, Austria, 29.05.–02.06.2017, RC6.
- [103] Taylor, J. R.: An introduction to error analysis, The study of uncertainties in physical measurements, University Science Books, Sausalito, USA, 1997.
- [104] Dawihl, W.: Die Vorgänge beim Verschleiß von Hartmetallegerungen, Stahl und Eisen 61 (1941), 9, 210–213.
- [105] Dawihl, W. und J. Hinnüber: Über den Aufbau der Hartmetallegerungen, Stahl und Eisen 63 (1943), 233–236.
- [106] Sartorius Stedim Data Analytics: User Guide to Modde, Version 12, Umeå, 2017.
- [107] Box, G. E. P., J. S. Hunter und W. G. Hunter: Statistics for experimenters, Design, innovation, and discovery, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2005.
- [108] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [109] Rienäcker, G., J. W. Birckenstaedt, M. Schubert-Birckenstaedt und G. Techel: Oberfläche, katalytische Wirksamkeit und Lösungswärme von Kobalt-Magnesiumoxyd-Mischformiatkontakten, Z. Anorg. Allg. Chem. (1957), 1–4, 29–39.
- [110] Le Van, M.: Sur les enthalpies et produits de décomposition thermique des alcanates de cobalt anhydres en atmosphère inerte, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C: Sciences chimiques (1968), première partie: janvier–février 1968, 732–734.
- [111] Ebner, T.: Chemische Entschichtung von Verbundstoffen, Montanuniversität Leoben, 2014.

9 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------------------|---|
| ~: | Transformiertes Modell |
| a: | Länge |
| A: | Flächeninhalt |
| α : | Winkel, Signifikanzniveau |
| APW: | Ammoniumparawolframat |
| a_s : | Spezifische Oberfläche |
| b: | Länge |
| BET: | Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Gasadsorption |
| β : | Normal-Freiwinkel an der Planschneide |
| BS: | Back Scatter (dt. Rückstreuung) |
| c: | Stoffmengenkonzentration, Länge |
| CCF: | Central Composite Face Centered (dt.: zentral zusammengesetzt und flächenzentriert) |
| Cermet: | ceramic metal (dt. Werkstoffverbund Keramik und Metall) |
| CH ₂ O ₂ : | Ameisensäure |
| CoWO ₄ : | Cobaltwolframat |
| ∂ : | Del, Symbol für die partielle Ableitung |
| δ : | Delta, Fehler |
| Δ : | Differenz |
| DSC: | Differential Scanning Calorimetry (dt. Dynamische Differenzkalorimetrie) |
| E: | Potenzial |
| E_{SCE} : | Potenzial, gemessen mit einer Kalomelelektrode |
| E_{corr} : | Korrosionspotenzial |
| E_{SHE} : | Potenzial, gemessen mit einer Standardwasserstoffelektrode |
| EDX: | Energy Dispersive X-ray spectroscopy (dt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie) |
| engl.: | englisch |
| f: | Funktion |
| γ : | Massenkonzentration |
| Gr.: | Größe, Abmessung, Partikelgröße |
| H ₂ : | Wasserstoff |

| | |
|-----------------------------------|---|
| H ₂ O ₂ : | Wasserstoffperoxid |
| H ₂ SO ₄ : | Schwefelsäure |
| H ₃ PO ₄ : | Phosphorsäure |
| HCl: | Salzsäure |
| HM: | Hartmetall |
| HNO ₃ : | Salpetersäure |
| ICP-MS: | Inductively coupled plasma mass spectrometry (dt. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) |
| ICP-OES: | Inductively coupled optical emission spectrometry (dt. optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) |
| i _{crit} : | Kritische Stromdichte |
| k: | Reaktionsrate |
| KG: | Korngröße |
| KI: | Konfidenzintervall, Vertrauensbereich |
| MC: | Monte-Carlo-Simulation |
| n: | Drehzahl, Potenzfaktor, Anzahl |
| Na ₂ WO ₄ : | Natriumwolframat |
| NH ₄ OH: | Ammoniakalische Lösung |
| Ø: | Durchmesser |
| OM: | Oxidationsmittel |
| ω: | Massenanteil |
| p: | Druck |
| Q: | Strom |
| Q ² : | Modellvorhersagekraft |
| r: | Radius |
| R ² : | Bestimmtheitsmaß |
| φ: | Volumenanteil |
| ρ: | Dichte |
| RT: | Raumtemperatur |
| s/l: | Solid/liquid (dt. fest/flüssig) |
| s: | Stichprobenstandardabweichung |
| SE: | Secondary Electron (dt. Sekundärelektronen) |
| SEM: | Scanning Electron Microscope (dt. Rasterelektronenmikroskop) |
| SX: | Solvent extraction (dt. Flüssig-Flüssig-Extraktion) |
| T: | Temperatur |
| t: | Zeit |

| | |
|---|--|
| TGA: | Differenz-Thermoanalyse |
| TiC: | Titankarbid |
| TiN: | Titannitrid |
| USD: | United States Dollar |
| V: | Volumen |
| WC: | Wolframmonokarbid |
| WO ₃ : | Wolfram(VI)-oxid |
| WO ₃ · $\frac{1}{3}$ H ₂ O: | Wolfram(VI)-oxid- $\frac{1}{3}$ -hydrat |
| WO ₃ ·H ₂ O: | Wolfram(VI)-oxid-Monohydrat |
| WSP: | Wendeschneidplatte |
| \bar{x} : | Arithmetischer Mittelwert |
| χ : | Stoffmengenanteil |
| XRD: | X-ray diffraction (dt. Röntgendiffraktometrie) |
| y: | Laugungstiefe |

10 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------------|---|----|
| Abbildung 2.1: | Phasendiagramm C-W, berechnet mit FactSage 7.1 inklusive der SGTE 2011 Legierungsdatenbank | 3 |
| Abbildung 2.2: | Länderanteile an der Wolframförderung 2013, Datenbasis U.S. Geological Survey [18] | 4 |
| Abbildung 2.3: | Preisentwicklung von APW, Datenbasis aus [23] | 5 |
| Abbildung 3.1: | Indirekte Recyclingroute für Hartmetallschrott, Datenbasis Gille et al. [1] und Lassner [42] | 10 |
| Abbildung 3.2: | Verfahrensschema des semidirekten Recyclings | 14 |
| Abbildung 3.3: | Temperatur- und Stoffmengeneinfluss bei der Binderlaugung in einer HCl-Lösung gemäß Kojima et al. [8] | 17 |
| Abbildung 3.4: | Temperatureffekt auf das Laugungsverhalten basierend auf den Zahlenwerten von Shwayder [13] | 20 |
| Abbildung 3.5: | Einfluss der Temperatur und der Zeit auf das Laugungsverhalten, Daten basierend auf Schiesser [2] | 22 |
| Abbildung 3.6: | Gegenüberstellung der Co-Laugung aus einem Hartmetall mittels verschiedener Säuren nach Kojima [8] | 24 |
| Abbildung 3.7: | Gegenüberstellung der Auswirkung von Essigsäure und H ₂ SO ₄ mit Luft oder O ₂ jeweils bei 80 °C auf die Eindringtiefe des Substrates D (Tabelle 3.6) aus der Dissertation von Schiesser [2] | 24 |
| Abbildung 4.1: | E-pH-Diagramme für W-C-H ₂ O und Co-H ₂ O [6] | 26 |
| Abbildung 4.2: | Randbereich aus hdp- sowie kfz Co um Binderkernel [95] | 29 |
| Abbildung 4.3: | Einfluss des kubisch flächenzentrierten Co-Volumenanteils auf E _{corr} und i _{crit} in 0,5 mol/l H ₂ SO ₄ [96] | 29 |
| Abbildung 4.4: | Korrosionsvorgang nach Barbatti et al. [12] | 30 |
| Abbildung 4.5: | WC-Oxidation bei Potenzialen über E _{SHE} = 1041 mV [12] | 30 |
| Abbildung 4.6: | Grenzflächenreaktionen auf einem WC-Co Hartmetall [9, 10] | 31 |
| Abbildung 5.1: | Aufnahme der Substrate V667 (links) sowie H495 (rechts) mittels SEM-BS-EDX im Querschnitt | 34 |
| Abbildung 5.2: | Geliefertes Substrat (links) und fertiger Probenkörper (rechts) | 35 |
| Abbildung 5.3: | Skizze des Gestells mit vier Proben bei den Experimenten zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus | 36 |
| Abbildung 5.4: | Skizze der Versuchsanlage | 37 |

| | | |
|-----------------|---|----|
| Abbildung 5.5: | Messung der Laugungstiefe im Auflichtmikroskop | 40 |
| Abbildung 5.6: | Auswertungsbeispiel unter Nutzung der empirischen Modellgleichung ($n = 0,75$) und des chemisch ($n = 1,00$) bzw. diffusionskontrollierten ($n = 0,50$) Zeitgesetzes | 41 |
| Abbildung 5.7: | Monte-Carlo-Datenwolke (links) sowie dazugehöriges Histogramm mit Verteilungsfunktion für y mit $t = 4$ d (rechts), CH_2O_2 -Versuche Nr. 01, 13 und 15 (80 °C , $3,75\text{ mol/l CH}_2\text{O}_2$ sowie $47\text{ mmol/h H}_2\text{O}_2$) | 42 |
| Abbildung 5.8: | Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo- Simulation für die CH_2O_2 -Versuche Nr. 01, 13 und 15 (80 °C , $3,75\text{ mol/l CH}_2\text{O}_2$ sowie $47\text{ mmol/h H}_2\text{O}_2$) | 43 |
| Abbildung 5.9: | Auswirkung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ auf den Laugungsmechanismus in 2 mol/l HCl bei $T = 80\text{ °C}$ für das Substrat V667 | 44 |
| Abbildung 5.10: | Aufnahmen des Substratquerschnitts mittels SEM-SE-EDX (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) für die HCl - Versuche Nr. 07 (oben), Nr. 02 (mittig) und Nr. 01, (unten) jeweils in 2 mol/l HCl bei $T = 80\text{ °C}$ mit dem Substrat V667 für $t = 4$ d | 45 |
| Abbildung 5.11: | Wirkung der Temperatur auf den Laugungsmechanismus für $2,0\text{ mol/l}$ HCl , $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7\text{--}0,8\text{ mmol/h}$ sowie Substrat V667 bei den HCl - Tests Nr. 06, 09 und 10 | 46 |
| Abbildung 5.12: | Aufnahmen des Substratquerschnitts mittels SEM-SE-EDX (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) zur Klarstellung des Einfluss der Temperatur auf das zurückbleibende Karbidskelett in $2,0\text{ mol/l HCl}$ mit $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7\text{--}0,8\text{ mmol/h}$ mit dem Substrat V667 in den HCl -Tests Nr. 06 (oben), 09 (mittig) und 10 (unten) nach vier Tagen | 47 |
| Abbildung 5.13: | Bedeutung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ auf den Laugungsmechanismus in $3,75\text{ mol/l}$ CH_2O_2 bei $T = 80\text{ °C}$ für das Substrat V667 | 48 |
| Abbildung 5.14: | Aufnahmen des Substratquerschnitts mittels SEM-SE-EDX (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) für die CH_2O_2 - Versuche Nr. 07 (oben), Nr. 02 (mittig) und Nr. 01 (unten) nach vier Tagen | 49 |
| Abbildung 5.15: | Laugungsverlauf bei unterschiedlichen $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$, jeweils mit 30 °C in $1,5\text{ mol/l CH}_2\text{O}_2$ bei den Versuchen Nr. 03, 04 und 06 | 50 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| Abbildung 5.16: | SEM-SE-EDX-Bilder des Substratquerschnitts (links) sowie die dazugehörige SEM-SE-Aufsicht (rechts) für die CH_2O_2 -Versuche Nr. 06 (oben), Nr. 04 (mittig) und Nr. 03 (unten) bei $T = 30\text{ °C}$, $1,5\text{ mol/l CH}_2\text{O}_2$, $t = 4\text{ d}$ und variablen $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | 51 |
| Abbildung 5.17: | Geometrie mit Spezifikation des Cermets (links) und Modell des fertigen Probenkörpers für die Tastversuche (rechts)..... | 53 |
| Abbildung 5.18: | Modellgleichungen mit Datenpunkten der Bindermetalllaugung Ni und Co des Cermets TCM10 in HCl sowie CH_2O_2 bei $T = 80\text{ °C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5\text{ mmol/h}$ | 53 |
| Abbildung 5.19: | Mapping des Querschnitts mittels SEM-SE-EDX (linke Spalte) von TCM10 sowie Oberfläche als SEM-SE-Bild (rechte Spalte); oben = ungelauhtes Substrat, mittig = 4 d in HCl + H_2O_2 (links: Reaktionsfront, rechts: Oberfläche), unten = 4 d in CH_2O_2 + H_2O_2 (links: Reaktionsfront, rechts: Belag) | 54 |
| Abbildung 5.20: | Bestimmtes empirisches Modell mit Datenpunkten der Co-Laugung in Gegenüberstellung mit den Ansätzen für eine ausschließlich diffusions- sowie chemisch kontrollierte Reaktion | 56 |
| Abbildung 5.21: | Mittels SEM-SE-EDX (linke Spalte) erhaltene Elementverteilung über den Querschnitt sowie SEM-SE-Ansicht der Oberfläche (rechte Spalte) nach $t = 4\text{ d}$ in $10,2\text{ mol/l HCl}$ bei $T = 100\text{--}108\text{ °C}$ für das Substrat V667 | 57 |
| Abbildung 5.22: | Analyse der synthetischen Lösungen in HCl sowie CH_2O_2 jeweils mit H_2O_2 mittels ICP-MS und -OES..... | 59 |
| Abbildung 5.23: | Modifiziertes CCF-Design mit zusätzlichen Datenpunkten für die Optimierungsaufgabe mit $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$, n_{H_495} als Faktoren..... | 61 |
| Abbildung 5.24: | „Prediction Plots“ für die Versuche in $2,0\text{ mol/l HCl}$ zur Effektbestimmung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und n_{H_495} , der nicht auf der Abszisse angeführte Parameter liegt bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 40\text{ mmol/h}$ bzw. $n_{\text{H}_495} = 20$, die roten Punkte repräsentieren Testergebnisse | 65 |
| Abbildung 5.25: | Konturdiagramm des Laugungsfortschritts $\omega_{\text{Co, rel}}$ in $2,0\text{ mol/l HCl}$ in Relation zu den Faktoren n_{H_495} sowie $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | 66 |
| Abbildung 5.26: | Konturdiagramm der Selektivität in $2,0\text{ mol/l HCl}$ in Zusammenhang mit den Parametern n_{H_495} sowie $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | 67 |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Abbildung 5.27: | „Prediction Plots“ für die Tests in 3,75 mol/l CH_2O_2 zur Effektbestimmung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und n_{H_495} , der nicht auf der Abszisse angeführte Parameter liegt bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 15$ mmol/h bzw. $n_{\text{H}_495} = 10$, die roten Punkte repräsentieren Testergebnisse | 69 |
| Abbildung 5.28: | Konturdiagramm zum Fortschritt der Laugung in 3,75 mol/l CH_2O_2 in Abhängigkeit von den analysierten Faktoren n_{H_495} sowie $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | 70 |
| Abbildung 5.29: | Konturdiagramm der Laugungsselektivität in 3,75 mol/l CH_2O_2 mit den untersuchten Variablen n_{H_495} und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | 71 |
| Abbildung 5.30: | Ungelaugte Kerne nach dem Mahlen in einer Kugelmühle (rechts), Querschnitt des Substrates V667 mit Salzbildung (links) im Stereomikroskop | 75 |
| Abbildung 5.31: | Abhängigkeit der Oxidbildung von der Flächenorientierung, Substrat V667 nach 10 d Laugung (3,5 mmol/h H_2O_2 , $T = 80$ °C, 2,0 mol/l HCl), links Aufnahmen im Stereomikroskop, rechts Aufsicht auf die Substratoberfläche im REM-SE | 75 |
| Abbildung 5.32: | Komplett binderfreie Substrate nach dem Versuch (oben), oxidfreies Substrat (mittig) mit der Aufsicht der Substratoberfläche im REM-SE (mittig, rechts) sowie oxidiertes Teststück (unten) mit sauerstoffhaltigen Produkten an der Oberfläche im REM-SE-EDX (unten, rechts) | 77 |
| Abbildung 5.33: | HM-Überreste aus der Zerkleinerung in der Kugelmühle (links), Querschnitt eines Bruchstückes als Beweis der vollständigen Befreiung vom Binder (rechts) im Lichtmikroskop | 78 |
| Abbildung 5.34: | Erste gewonnene Lösung nach 27 d Laugung (links) und kristallisiertes Cobaltformiat (mittig) sowie Aufnahme des Salzes im REM-SE | 79 |
| Abbildung 5.35: | TGA und DSC-Messwerte des gewonnenen Cobaltformiat in Ar, Rampe 5 °C/min | 80 |
| Abbildung 5.36: | REM-SE-Aufnahmen des aus der Zersetzung im Rohofen entstandenen Co-Pulvers | 81 |
| Abbildung 5.37: | Verwendete Substrate mit den verschiedenen Beschichtungen für die Tastversuche [101] | 83 |
| Abbildung 12.1: | Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für die HCl-Versuche Nr. 07, 11 und 12 bei 80 °C sowie $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5$ mmol/h, Kapitel 5.4.3 | 117 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Abbildung 12.2: | Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80\text{ °C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 187\text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4..... | 118 |
| Abbildung 12.3: | Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80\text{ °C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 47\text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4..... | 118 |
| Abbildung 12.4: | Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80\text{ °C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5\text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4..... | 119 |
| Abbildung 12.5: | Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80\text{ °C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8\text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4..... | 119 |
| Abbildung 13.1: | Konturdiagramm der Antwortgröße $m_{\text{Co, rel}}$ für 500 ml 2,0 mol/l HCl nach $t = 2\text{ d}$ (siehe Kapitel 5.6.3) | 124 |
| Abbildung 13.2: | Konturdiagramm der Größe $m_{\text{W, rel}}$ für 500 ml 2,0 mol/l HCl nach $t = 2\text{ d}$ (siehe Kapitel 5.6.3) | 125 |
| Abbildung 13.3: | Konturplot der Größe $m_{\text{Co, rel}}$ für 500 ml 3,75 mol/l CH_2O_2 nach $t = 2\text{ d}$ (siehe Kapitel 5.6.4) | 125 |
| Abbildung 13.4: | Konturdiagramm der Antwortgröße $m_{\text{W, rel}}$ für 500 ml 3,75 mol/l CH_2O_2 nach $t = 2\text{ d}$ (siehe Kapitel 5.6.4) | 126 |
| Abbildung 14.1: | Röntgendiffraktogramm der Passivschicht des HCl-Versuchs Nr. 02, Kapitel 5.4.3..... | 128 |
| Abbildung 14.2: | Röntgendiffraktogramm des Cobaltformiats $(\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ aus der vollständigen Laugung mit $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ nach 27 d, Kapitel 5.7.2..... | 128 |
| Abbildung 14.3: | REM-SE-Aufnahmen des Karbidskeletts aus der vollständigen Laugung in CH_2O_2 (Kerne nach Zerkleinerung in der Kugelmühle) mit Details zu den WC-Korngrenzen, Kapitel 5.7.2..... | 129 |

-
- Abbildung 14.4: Resultate der Tastversuche für beschichtete Substrate in 2,0 mol/l HCl bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$, $t = 4 \text{ d}$ sowie $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtdarstellung der gelaugten WSP (links), Laugungstiefe im Querschnitt (mittig) und Detail der Beschichtungsreste (rechts) im Lichtmikroskop, Kapitel 5.8130
- Abbildung 14.5: Resultate der Tastversuche für beschichtete Substrate in 3,75 mol/l CH_2O_2 mit $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$, $t = 4 \text{ d}$ sowie $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtdarstellung der gelaugten WSP (links), Laugungstiefe im Querschnitt (mittig) und Detail der Beschichtungsreste (rechts) im Lichtmikroskop, Kapitel 5.8131

11 Tabellenverzeichnis

| | | |
|---------------|---|----|
| Tabelle 3.1: | Einteilung der Recyclingverfahren für Hartschrott [26–28]..... | 6 |
| Tabelle 3.2: | Charakterisierung des gemahlene Hartmetalls nach Gürmen et al. [60] und DE 2726817 A1 [3] | 15 |
| Tabelle 3.3: | Untersuchte Parameter (Optimum in Klammer) der Versuche nach Gürmen et al. [60] und DE 2726817 A1 [3] | 15 |
| Tabelle 3.4: | Spezifikation des Hartmetallschrottes nach US-Patent 4348231 [59], US-Patent 4406866 [74], WO 99/07905 A1 [7] und Kojima et al. [8] | 16 |
| Tabelle 3.5: | Untersuchte Parameter (Optimum in Klammer) der Versuche nach US-Patent 4348231 [59], US-Patent 4406866 [74], WO 99/07905 A1 [7] und Kojima et al. [8] | 17 |
| Tabelle 3.6: | Komponenten und Korngröße des Hartmetallschrottes der Diplomarbeiten von Schiesser [2], Zimmerl [75] und Weissensteiner [76] | 18 |
| Tabelle 3.7: | Untersuchte Parameter der Diplomarbeiten von Schiesser [2], Zimmerl [75] und Weissensteiner [76]..... | 18 |
| Tabelle 3.8: | Zusammensetzung der Legierung Carbaloy Nr. 370 laut US-Patent 3438730 [13] | 19 |
| Tabelle 3.9: | Parameter (Optimum in Klammer) gemäß US-Patent 3438730 [13]..... | 20 |
| Tabelle 3.10: | Spezifizierung des Hartmetallschrottes nach US-Patent 3947555 [77] und Schiesser [2] | 20 |
| Tabelle 3.11: | Parameter (Optimum in Klammer) der Versuche nach US-Patent 3947555 [77] und Schiesser [2] | 21 |
| Tabelle 3.12: | Effekt der Essigsäurekonzentration auf die Laugungstiefe nach 50 h bei 60 °C sowie 25 l/h O ₂ auf unterschiedliche Substrate, einschließlich der berechneten Zeit zur Binderlösung eines Standardwürfels mit V = 1 cm ³ [2] | 23 |
| Tabelle 3.13: | Patentierete und untersuchte Parameter des US-Patents 3635674 [81] .. | 23 |
| Tabelle 3.14: | Überblick zu diversen Laugungsmittel zur Co-Lösung aus Hartmetallschrott laut Shwayder bei Raumtemperatur in einer Trommel bei 31–112 min ⁻¹ [13] | 25 |
| Tabelle 5.1: | Spezifizierung der Hartmetallsubstrate [98, 99]..... | 34 |
| Tabelle 5.2: | Identifikation der verwendeten Geräte [81]..... | 37 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Tabelle 5.3: | Arithmetische Mittelwerte von pH sowie ORP mit Stichprobenstandardabweichung über die Versuchsdauer der HCl-Tests Nr. 06, 09 und 10 | 46 |
| Tabelle 5.4: | Spezifizierung des Cermets TCM10 [98]..... | 52 |
| Tabelle 5.5: | Parameter für das Binderlösen in siedender HCl | 55 |
| Tabelle 5.6: | Auflistung der verwendeten Geräte..... | 56 |
| Tabelle 5.7: | Durchschnittliche Abweichung Δx vom Soll-Wert (Soll-Ist) | 60 |
| Tabelle 5.8: | Invarianten der Testreihe zur Optimierung von $Q_{H_2O_2}$ und $n_{H_{495}}$ | 61 |
| Tabelle 5.9: | Modellgleichungen für die Laugung in 2,0 mol/l HCl inklusive statistischer Parameter zur Modellgüte | 64 |
| Tabelle 5.10: | Modellgleichungen der Laugung in 3,75 mol/l CH_2O_2 für die Antwortparameter mit statistischen Kennwerten zur Charakterisierung der Modellgüte | 68 |
| Tabelle 5.11: | Konstanten beim Laugungsversuch in siedender HCl..... | 71 |
| Tabelle 5.12: | Messergebnisse aus dem Versuch mit konzentrierter, siedender HCl.... | 72 |
| Tabelle 5.13: | Berechnete Zielgrößen zur Bewertung der Laugung in kochender HCl.. | 72 |
| Tabelle 5.14: | Gegenüberstellung der besten erreichten Laugungsergebnisse (Reaktionsfortschritt und Selektivität)..... | 72 |
| Tabelle 5.15: | Parameter für die versuchsweise vollständige Binderlaugung in HCl | 74 |
| Tabelle 5.16: | Analysendaten für das gemahlene Karbidskelett aus dem Durchlaugungsversuch in 2,0 mol/l HCl, (C: Verbrennungs- analyse in O_2 ; O: Heißgasextraktion mit Helium; restl. Elemente: RFA)..... | 76 |
| Tabelle 5.17: | Parameter für die versuchsweise vollständige Binder- laugung in CH_2O_2 | 76 |
| Tabelle 5.18: | Ausgewählte Elemente des gemahlene Karbidskeletts aus dem Durchlaugungsversuch in 3,75 mol/l CH_2O_2 (Säureauf- schluss, ICP-OES)..... | 78 |
| Tabelle 5.19: | Daten der Lösung mit Angabe der daraus gewonnenen Menge an Cobaltformiat | 79 |
| Tabelle 5.20: | Ausgewählte Elemente des aus der Zersetzung von $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ gewonnen Co im Rohofen in Vargion H_2 ($\varphi_{Ar} = 98 \%$, $\varphi_{H_2} = 2 \%$) von Linde, (Heißgaßextraktion mit Helium [O], RFA mit Schmelzaufschluss [W]) | 81 |
| Tabelle 5.21: | Laugungsparameter für die beschichteten WSP | 82 |
| Tabelle 5.22: | Spezifizierung der beschichteten WSP [111] | 82 |

| | | |
|----------------|---|-----|
| Tabelle 5.23: | Übersicht der Binderlaugungstiefe mit beschichteten WSP | 83 |
| Tabelle 12.1: | Versuchsparameter mit Einstellungen an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der HCl-Versuche aus Kapitel 5.4.3 | 112 |
| Tabelle 12.2: | Versuchseinstellungen samt Vorgaben an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der CH ₂ O ₂ -Experimente aus Kapitel 5.4.4 | 112 |
| Tabelle 12.3: | Ermittelte Parameter der Modellgleichung für die HCl-Experimente aus Kapitel 5.4.3 | 113 |
| Tabelle 12.4: | Eindringtiefen (E) für den 01 HCl-Test aus Kapitel 5.4.3 | 113 |
| Tabelle 12.5: | Eindringtiefe (E), Abtrag (A) und Oxidschicht (O) für die HCl-Versuche aus Kapitel 5.4.3 | 113 |
| Tabelle 12.6: | Tägliche Mittelwerte von pH sowie ORP für den HCl-Versuch Nr. 01 Kapitel 5.4.3 | 114 |
| Tabelle 12.7: | Tägliche Mittelwerte von pH sowie ORP für die HCl-Versuche Kapitel 5.4.3 | 114 |
| Tabelle 12.8: | Bestimmte Koeffizienten der Modellgleichung aus den CH ₂ O ₂ -Versuchen, Kapitel 5.4.4 | 115 |
| Tabelle 12.9: | Eindringtiefe (E) des 01 CH ₂ O ₂ -Tests zu Kapitel 5.4.4 | 115 |
| Tabelle 12.10: | Eindringtiefe (E) und Abtrag (A) für die CH ₂ O ₂ -Experimente, Kapitel 5.4.4 | 116 |
| Tabelle 12.11: | Tägliche Mittelwerte des pH sowie ORP für den CH ₂ O ₂ -Versuch Nr. 01 zu Kapitel 5.4.4 | 116 |
| Tabelle 12.12: | Tägliche Mittelwerte von pH sowie ORP für die CH ₂ O ₂ -Versuche zu Kapitel 5.4.4 | 117 |
| Tabelle 13.1: | Variable Testparameter mit Einstellungen an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der HCl-Versuche zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} , mit den Invarianten $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{HCl}} = 2,0 \text{ mol/l}$ und $V_{\text{Start}} = 500 \text{ ml}$, Kapitel 5.6.3 | 120 |
| Tabelle 13.2: | Versuchseinstellungen samt Vorgaben an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der CH ₂ O ₂ -Experimente zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} mit den Invarianten $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{CH}_2\text{O}_2} = 3,75 \text{ mol/l}$ und $V_{\text{Start}} = 500 \text{ ml}$, Kapitel 5.6.4 | 121 |
| Tabelle 13.3: | Messergebnisse der HCl-Versuche zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} , Kapitel 5.6.3 | 121 |

| | | |
|----------------|--|-----|
| Tabelle 13.4: | Messresultate der CH_2O_2 -Experimente zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} , Kapitel 5.6.4 | 122 |
| Tabelle 13.5: | Berechnete Daten zur Eingabe in Modde 12 der HCl-Tests zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} , Kapitel 5.6.3 | 122 |
| Tabelle 13.6: | Ermittelte Werte zur Auswertung der CH_2O_2 -Experimente in Modde 12 zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} , Kapitel 5.6.4 | 123 |
| Tabelle 13.7: | Arithmetischer Mittelwert und Stichprobenstandardabweichung des pH-Werts sowie des ORP der HCl-Versuche, Kapitel 5.6.3 | 123 |
| Tabelle 13.8: | Arithmetischer Mittelwert und Stichprobenstandardabweichung des pH-Werts sowie des ORP der CH_2O_2 -Experimente | 124 |
| Tabelle 13.9: | Laugungstiefe (y_{ICP}), berechnet aus der ICP-OES Analyse, sowie Mittelwert ($x_{y, \text{LIMI}}$) und Stichprobenstandardabweichung ($s_{y, \text{LIMI}}$) aus der Messung mittels Lichtmikroskopie für die Tests in HCl-Basis (siehe Kapitel 5.6.3) gemäß Kapitel 5.6.6 | 126 |
| Tabelle 13.10: | Eindringtiefe (y_{ICP}), ermittelt aus der ICP-OES Analyse, sowie Mittelwert ($x_{y, \text{LIMI}}$) und Stichprobenstandardabweichung ($s_{y, \text{LIMI}}$) aus der Messung mittels Lichtmikroskopie für die Tests in CH_2O_2 -Basis (siehe Kapitel 5.6.4) gemäß Kapitel 5.6.6 | 127 |

12 Anhang A, zu Kapitel 5.4

Tabelle 12.1: Versuchsparameter mit Einstellungen an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der HCl-Versuche aus Kapitel 5.4.3

| Nr. | T [°C] | H ₂ O ₂ [$\frac{\text{mmol}}{\text{h}}$] | n _{Pumpe} [$\frac{1}{\text{min}}$] | Ø-S, innen [mm] | ω _{H₂O₂} |
|-----|--------|--|---|-----------------|---|
| 01 | 80 | 47,8 | 0,5 | 1,6 | 0,35 |
| 02 | 80 | 187,1 | 2,0 | 1,6 | 0,35 |
| 03 | 30 | 45,0 | 0,6 | 1,6 | 0,30 |
| 04 | 30 | 6,9 | 0,1 | 1,6 | 0,30 |
| 05 | 30 | 3,4 | 0,1 | 1,6 | 0,15 |
| 06 | 30 | 0,7 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 07 | 80 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |
| 08 | 55 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |
| 09 | 55 | 0,8 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 10 | 80 | 0,8 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 11 | 80 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |
| 12 | 80 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |

Tabelle 12.2: Versuchseinstellungen samt Vorgaben an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der CH₂O₂-Experimente aus Kapitel 5.4.4

| Nr. | T [°C] | H ₂ O ₂ [$\frac{\text{mmol}}{\text{h}}$] | n _{Pumpe} [$\frac{1}{\text{min}}$] | Ø-S, innen [mm] | ω _{H₂O₂} |
|-----|--------|--|---|-----------------|---|
| 01 | 80 | 47,8 | 0,5 | 1,6 | 0,35 |
| 02 | 80 | 187,1 | 2,0 | 1,6 | 0,35 |
| 03 | 30 | 45,0 | 0,6 | 1,6 | 0,30 |
| 04 | 30 | 6,9 | 0,1 | 1,6 | 0,30 |
| 05 | 30 | 3,4 | 0,1 | 1,6 | 0,15 |
| 06 | 30 | 0,7 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 07 | 80 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |
| 08 | 55 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |
| 09 | 55 | 0,8 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 10 | 80 | 0,8 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 11 | 80 | 0,8 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 12 | 80 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |
| 13 | 80 | 47,8 | 0,5 | 1,6 | 0,35 |
| 14 | 80 | 187,1 | 2,0 | 1,6 | 0,35 |
| 15 | 80 | 47,8 | 0,5 | 1,6 | 0,35 |
| 16 | 80 | 187,1 | 2,0 | 1,6 | 0,35 |
| 17 | 80 | 0,8 | 0,1 | 0,8 | 0,15 |
| 18 | 80 | 3,5 | 0,4 | 0,8 | 0,15 |

Tabelle 12.3: Ermittelte Parameter der Modellgleichung für die HCl-Experimente aus Kapitel 5.4.3

| Nr. | T [°C] | H ₂ O ₂ $\left[\frac{\text{mmol}}{\text{h}}\right]$ | n [-] | k $\left[\frac{\mu\text{m}}{\text{d}^n}\right]$ | R ² [-] |
|-----|--------|---|-------|---|--------------------|
| 01 | 80 | 47,8 | 0,61 | 643 | 0,9971 |
| 02 | 80 | 187,1 | 0,55* | 643* | 1,000* |
| 03 | 30 | 45,0 | 0,51 | 395 | 0,9006 |
| 04 | 30 | 6,9 | 0,36 | 269 | 0,8993 |
| 05 | 30 | 3,4 | 0,53 | 226 | 0,9769 |
| 06 | 30 | 0,7 | 0,59 | 203 | 0,9700 |
| 07 | 80 | 3,5 | 1,00 | 323 | 0,9968 |
| 08 | 55 | 3,5 | 0,75 | 417 | 0,9936 |
| 09 | 55 | 0,8 | 0,74 | 274 | 0,9985 |
| 10 | 80 | 0,8 | 1,00 | 239 | 0,9984 |
| 11 | 80 | 3,5 | 1,00 | 291 | 0,9988 |
| 12 | 80 | 3,5 | 1,00 | 285 | 0,9996 |

*Passivierung, Koeffizienten beruhen auf drei Messwerten

Tabelle 12.4: Eindringtiefen (E) für den 01 HCl-Test aus Kapitel 5.4.3

| Nr. | 1 [d] | 4 [d] | 11 [d] | 16 [d] |
|-----|--------|--------|--------|--------|
| | E [μm] | E [μm] | E [μm] | E [μm] |
| 01 | 625 | 1595 | 2745 | 3445 |

Tabelle 12.5: Eindringtiefe (E), Abtrag (A) und Oxidschicht (O) für die HCl-Versuche aus Kapitel 5.4.3

| Nr. | 1 [d] | 2 [d] | 3 [d] | 4 [d] |
|-----|------------|------------|------------|------------|
| | E/A/O [μm] | E/A/O [μm] | E/A/O [μm] | E/A/O [μm] |
| 02 | 643/0/0 | 934/0/0 | 903/0/9 | 914/0/14 |
| 03 | 371/0/0 | 417/238/0 | 441/214/0 | 490/287/0 |
| 04 | 256/0/0 | 376/0/0 | 419/0/0 | 413/0/0 |
| 05 | 218/0/0 | 347/0/0 | 410/0/0 | 451/0/0 |
| 06 | 198/0/0 | 333/0/0 | 365/0/0 | 470/0/0 |
| 07 | 330/0/0 | 613/0/0 | 985/0/0 | 1295/0/0 |
| 08 | 407/0/0 | 738/0/0 | 935/0/0 | 1154/0/0 |
| 09 | 271/0/0 | 467/0/0 | 625/0/0 | 753/0/0 |
| 10 | 250/0/0 | 518/0/0 | 726/0/0 | 927/0/0 |
| 11 | 345/0/0 | 581/0/0 | 876/0/0 | 1154/0/0 |
| 12 | 298/0/0 | 590/0/0 | 836/0/0 | 1138/0/0 |

Tabelle 12.6: Tägliche Mittelwerte von pH sowie ORP für den HCl-Versuch Nr. 01 Kapitel 5.4.3

| t [d] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] |
|--------------|---|---|
| 01 | -0,23 | 663 |
| 02 | -0,17 | 677 |
| 03 | -0,11 | 672 |
| 04 | -0,12 | 687 |
| 05 | -0,15 | 674 |
| 06 | -0,10 | 687 |
| 07 | -0,06 | 691 |
| 08 | -0,06 | 687 |
| 09 | -0,09 | 673 |
| 10 | -0,06 | 672 |
| 11 | -0,08 | 684 |
| 12 | -0,11 | 683 |
| 13 | -0,06 | 676 |
| 14 | -0,10 | 676 |
| 15 | -0,06 | 675 |
| 16 | -0,04 | 695 |

Tabelle 12.7: Tägliche Mittelwerte von pH sowie ORP für die HCl-Versuche Kapitel 5.4.3

| Nr. | 1 [d] | | 2 [d] | | 3 [d] | | 4 [d] | |
|------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] |
| 02 | -0,14 | 622 | -0,09 | 695 | -0,11 | 710 | -0,10 | 714 |
| 03 | -0,15 | 609 | -0,09 | 694 | -0,09 | 836 | -0,13 | 904 |
| 04 | -0,18 | 647 | -0,21 | 734 | -0,22 | 892 | -0,21 | 941 |
| 05 | -0,17 | 703 | -0,16 | 753 | -0,18 | 890 | -0,20 | 944 |
| 06 | -0,21 | 681 | -0,22 | 720 | -0,24 | 749 | -0,24 | 783 |
| 07 | -0,25 | 570 | -0,27 | 609 | -0,22 | 629 | -0,21 | 640 |
| 08 | -0,19 | 603 | -0,18 | 651 | -0,17 | 614 | -0,20 | 662 |
| 09 | -0,20 | 599 | -0,19 | 632 | -0,24 | 629 | -0,20 | 632 |
| 10 | -0,23 | 504 | -0,23 | 537 | -0,24 | 571 | -0,26 | 592 |
| 11 | -0,18 | 539 | -0,17 | 592 | -0,18 | 587 | -0,14 | 592 |
| 12 | -0,20 | 540 | -0,22 | 589 | -0,20 | 582 | -0,21 | 585 |

Tabelle 12.8: Bestimmte Koeffizienten der Modellgleichung aus den CH₂O₂-Versuchen, Kapitel 5.4.4

| Nr. | T [°C] | H ₂ O ₂ [$\frac{\text{mmol}}{\text{h}}$] | CH ₂ O ₂ [$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$] | n [-] | k [$\frac{\mu\text{m}}{\text{d}^n}$] | R ² [-] |
|-----|--------|--|--|-------|--|--------------------|
| 01 | 80 | 47,8 | 3,75 | 0,72 | 319 | 0,9915 |
| 02 | 80 | 187,1 | 3,75 | 0,56 | 495 | 0,9697 |
| 03 | 30 | 45,0 | 1,50 | 0,79 | 208 | 0,9924 |
| 04 | 30 | 6,9 | 1,50 | 0,72 | 191 | 0,9936 |
| 05 | 30 | 3,4 | 1,50 | 0,59 | 224 | 0,9990 |
| 06 | 30 | 0,7 | 1,50 | 0,71 | 196 | 0,9964 |
| 07 | 80 | 3,5 | 3,75 | 1,00 | 186 | 0,9574 |
| 08 | 55 | 3,5 | 3,75 | 0,57 | 270 | 0,9977 |
| 09 | 55 | 0,8 | 3,75 | 0,74 | 223 | 0,9671 |
| 10 | 80 | 0,8 | 3,75 | 1,00 | 129 | 0,9464 |
| 11 | 80 | 0,8 | 3,75 | 1,00 | 69 | 0,9938 |
| 12 | 80 | 3,5 | 3,75 | 1,00 | 161 | 0,9831 |
| 13 | 80 | 47,8 | 3,75 | 0,94 | 262 | 0,8976 |
| 14 | 80 | 187,1 | 3,75 | 0,50 | 487 | 0,9223 |
| 15 | 80 | 47,8 | 3,75 | 0,47 | 279 | 0,3336 |
| 16 | 80 | 187,1 | 3,75 | 0,68 | 392 | 0,9995 |
| 17 | 80 | 0,8 | 3,75 | 1,00 | 69 | 0,9833 |
| 18 | 80 | 3,5 | 3,75 | 1,00 | 148 | 0,9970 |

Tabelle 12.9: Eindringtiefe (E) des 01 CH₂O₂-Tests zu Kapitel 5.4.4

| Nr. | 1 [d] | 4 [d] | 7 [d] |
|-----|--------|--------|--------|
| | E [μm] | E [μm] | E [μm] |
| 01 | 312 | 936 | 1234 |

Tabelle 12.10: Eindringtiefe (E) und Abtrag (A) für die CH₂O₂-Experimente, Kapitel 5.4.4

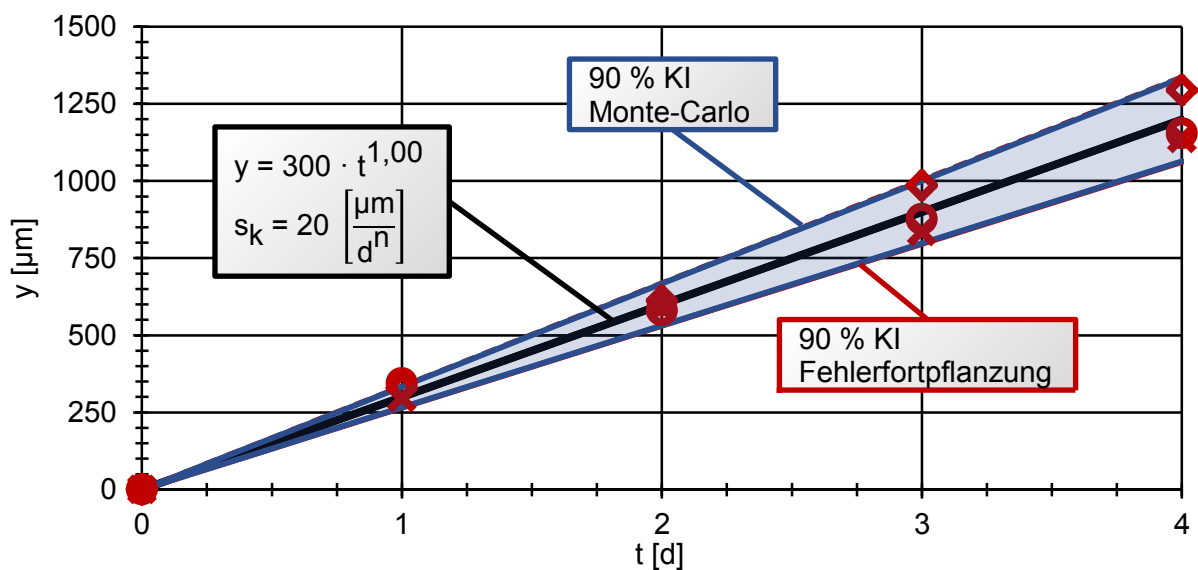
| Nr. | 1 [d] | 2 [d] | 3 [d] | 4 [d] |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | E/A [μm] | E/A [μm] | E/A [μm] | E/A [μm] |
| 02 | 482/0 | 788/0 | 794/66 | 1057/23 |
| 03 | 213/0 | 351/0 | 439/38 | 464/191 |
| 04 | 195/0 | 300/0 | 416/0 | 532/0 |
| 05 | 225/0 | 332/0 | 426/0 | 511/0 |
| 06 | 196/0 | 315/0 | 444/0 | 516/0 |
| 07 | 277/0 | 439/0 | 674/0 | 603/0 |
| 08 | 273/0 | 395/0 | 502/0 | 608/0 |
| 09 | 210/0 | 419/0 | 492/0 | 590/0 |
| 10 | 146/0 | 188/0 | 283/0 | 627/0 |
| 11 | 68/0 | 139/0 | 182/0 | 292/0 |
| 12 | 139/0 | 229/0 | 465/0 | 706/0 |
| 13 | 229/0 | 654/0 | 744/0 | 834/0 |
| 14 | 506/0 | 582/32 | 921/0 | 927/30 |
| 15 | 302/0 | 391/0 | 248/0 | 796/0 |
| 16 | 390/0 | 628/0 | 714/0 | 889/0 |
| 17 | 51/0 | 117/0 | 182/0 | 307/0 |
| 18 | 126/0 | 313/0 | 471/0 | 572/0 |

Tabelle 12.11: Tägliche Mittelwerte des pH sowie ORP für den CH₂O₂-Versuch Nr. 01 zu Kapitel 5.4.4

| t [d] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] |
|--------------|---|---|
| 01 | 1,34 | 215 |
| 02 | 1,53 | 283 |
| 03 | 1,68 | 256 |
| 04 | 1,80 | 255 |
| 05 | 1,88 | 223 |
| 06 | 1,85 | 220 |
| 07 | 1,84 | 228 |
| 08 | 1,95 | 176 |

Tabelle 12.12: Tägliche Mittelwerte von pH sowie ORP für die CH₂O₂-Versuche zu Kapitel 5.4.4

| Nr. | 1 [d] | | 2 [d] | | 3 [d] | | 4 [d] | |
|-----|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | \bar{x}_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] |
| 02 | 1,44 | 283 | 1,78 | 313 | 1,66 | 353 | 1,87 | 334 |
| 03 | 1,71 | 486 | 1,79 | 524 | 1,60 | 532 | 1,71 | 525 |
| 04 | 1,74 | 324 | 1,50 | 455 | 1,86 | 411 | 1,85 | 353 |
| 05 | 1,80 | 58 | 1,87 | 382 | 1,90 | 372 | 1,88 | 376 |
| 06 | 1,73 | 83 | 1,78 | 238 | 1,80 | 249 | 1,78 | 286 |
| 07 | 1,32 | 251 | 1,43 | 312 | 1,42 | 337 | 1,40 | 349 |
| 08 | 1,34 | 253 | 1,36 | 345 | 1,35 | 346 | 1,37 | 390 |
| 09 | 1,27 | 338 | 1,31 | 392 | 1,36 | 419 | 1,37 | 304 |
| 10 | 1,31 | 353 | 1,31 | 447 | 1,34 | 437 | 1,32 | 424 |
| 11 | 1,22 | 257 | 1,18 | 310 | 1,20 | 286 | 1,14 | 311 |
| 12 | 1,22 | 291 | 1,22 | 317 | 1,19 | 297 | 1,17 | 261 |
| 13 | 1,29 | 371 | 1,55 | 355 | 1,73 | 347 | 1,71 | 328 |
| 14 | 1,26 | 398 | 1,60 | 367 | 1,64 | 354 | 1,62 | 355 |
| 15 | 1,60 | 304 | 1,65 | 285 | 1,87 | 259 | 1,86 | 251 |
| 16 | 1,76 | 369 | 1,96 | 352 | 1,93 | 326 | 1,95 | 354 |
| 17 | 1,31 | 93 | 1,41 | 192 | 1,42 | 218 | 1,44 | 194 |
| 18 | 1,31 | 117 | 1,39 | 230 | 1,35 | 253 | 1,41 | 228 |

Abbildung 12.1: Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für die HCl-Versuche Nr. 07, 11 und 12 bei 80 °C sowie $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.3

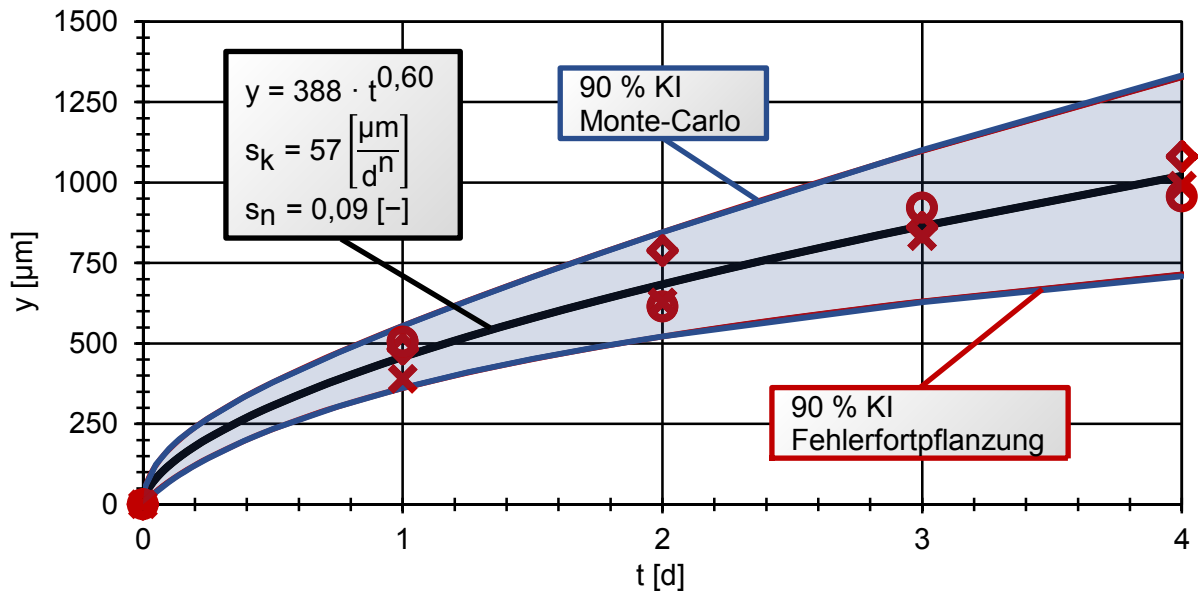


Abbildung 12.2: Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 187 \text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4

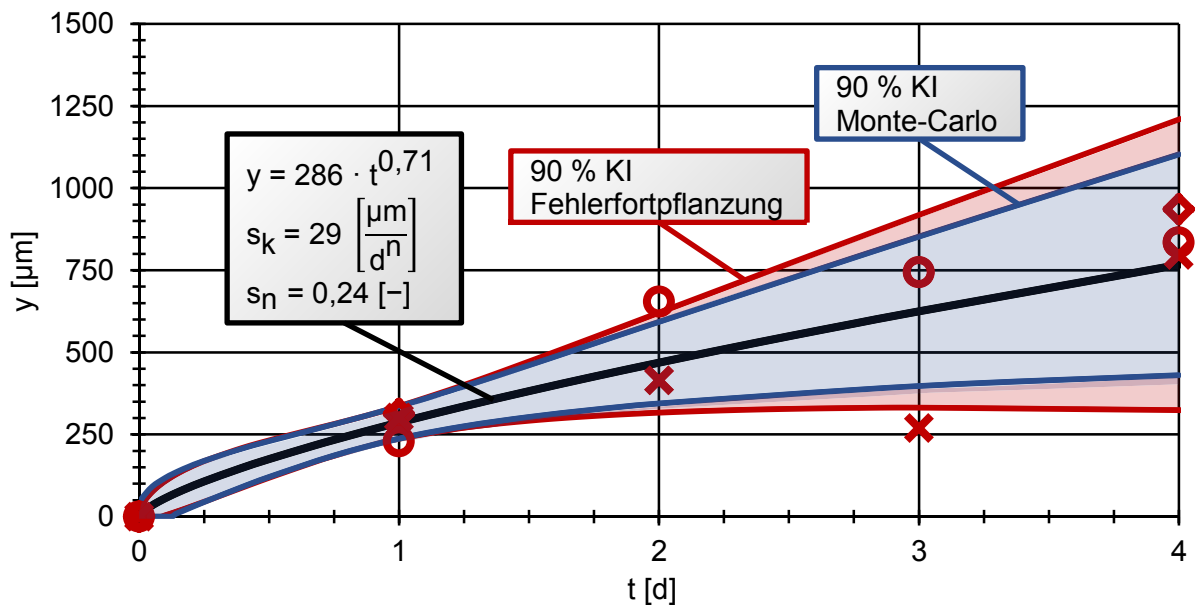


Abbildung 12.3: Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 47 \text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4

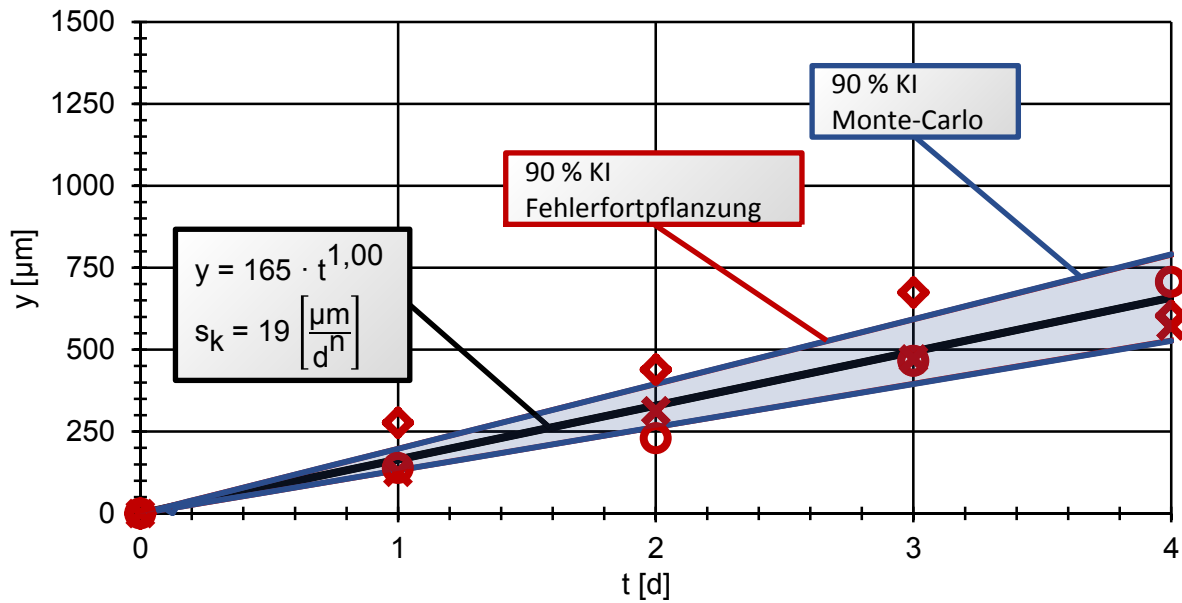


Abbildung 12.4: Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80^\circ\text{C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4

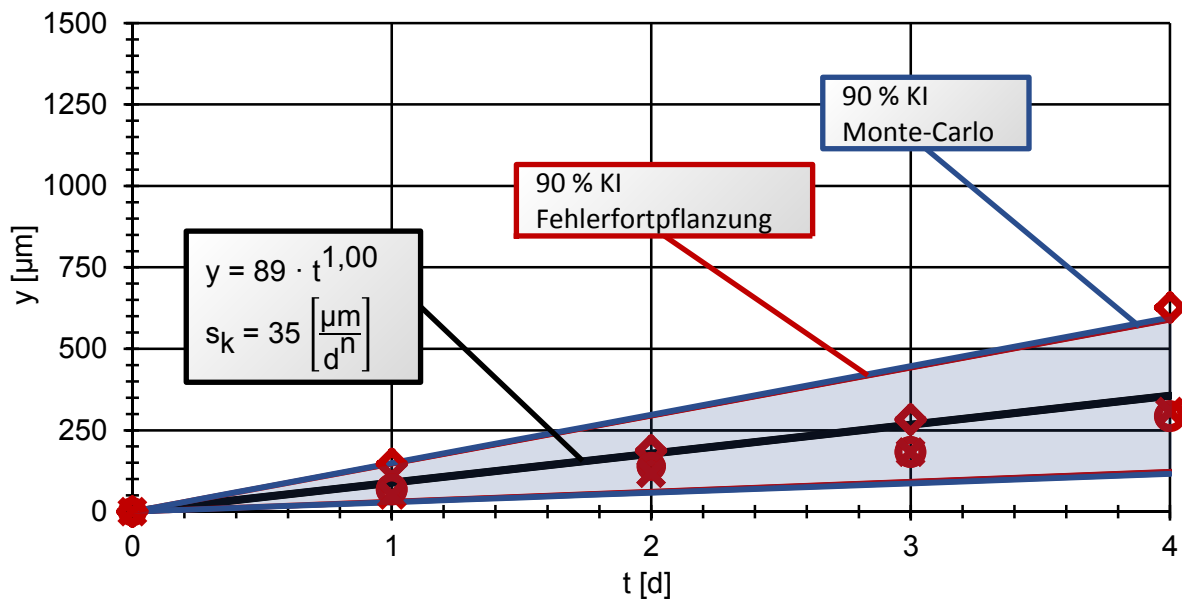


Abbildung 12.5: Gegenüberstellung des 90 % Konfidenzintervalls (KI) aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit dem aus der Monte-Carlo-Simulation für den Versuch in CH_2O_2 bei $T = 80^\circ\text{C}$ und $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8 \text{ mmol/h}$, Kapitel 5.4.4

13 Anhang B, zu Kapitel 5.6

Tabelle 13.1: Variable Testparameter mit Einstellungen an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der HCl-Versuche zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie n_{H_495} , mit den Invarianten $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{HCl}} = 2,0 \text{ mol/l}$ und $V_{\text{Start}} = 500 \text{ ml}$, Kapitel 5.6.3

| Nr. | n_{H_495} [-] | H_2O_2 $\left[\frac{\text{mmol}}{\text{h}}\right]$ | n_{Pumpe} $\left[\frac{1}{\text{min}}\right]$ | $\varnothing\text{-S, innen [mm]}$ | $\omega_{\text{H}_2\text{O}_2}$ |
|-----|------------------------|--|--|------------------------------------|---------------------------------|
| 01 | 10 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 02 | 1 | 1,50 | 0,4 | 0,8 | 0,065 |
| 03 | 20 | 30,00 | 1,6 | 0,8 | 0,30 |
| 04 | 5 | 7,50 | 0,4 | 0,8 | 0,30 |
| 05 | 10 | 30,00 | 1,6 | 0,8 | 0,30 |
| 06 | 5 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 07 | 20 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 08 | 10 | 7,50 | 0,4 | 0,8 | 0,30 |
| 09 | 10 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 10 | 5 | 30,00 | 1,6 | 0,8 | 0,30 |
| 11 | 20 | 7,50 | 0,4 | 0,8 | 0,30 |
| 12 | 5 | 3,75 | 0,2 | 0,8 | 0,30 |
| 13 | 10 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 14 | 20 | 60,00 | 1,8 | 0,8 | 0,50 |
| 15 | 1 | 3,00 | 0,8 | 0,8 | 0,065 |
| 16 | 1 | 0,75 | 0,2 | 0,8 | 0,065 |

Tabelle 13.2: Versuchseinstellungen samt Vorgaben an der Pumpe für die kontinuierliche Oxidationsmittelzuführung der CH_2O_2 -Experimente zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie η_{H_495} mit den Invarianten $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{CH}_2\text{O}_2} = 3,75 \text{ mol/l}$ und $V_{\text{Start}} = 500 \text{ ml}$, Kapitel 5.6.4

| Nr. | η_{H_495} [-] | H_2O_2 $\left[\frac{\text{mmol}}{\text{h}}\right]$ | n_{Pumpe} $\left[\frac{1}{\text{min}}\right]$ | $\varnothing\text{-S, innen}$ [mm] | $\omega_{\text{H}_2\text{O}_2}$ |
|-----|---------------------------|--|--|------------------------------------|---------------------------------|
| 01 | 10 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 02 | 1 | 1,50 | 0,4 | 0,8 | 0,065 |
| 03 | 20 | 30,00 | 1,6 | 0,8 | 0,30 |
| 04 | 5 | 7,50 | 0,4 | 0,8 | 0,30 |
| 05 | 10 | 30,00 | 1,6 | 0,8 | 0,30 |
| 06 | 5 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 07 | 20 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 08 | 10 | 7,50 | 0,4 | 0,8 | 0,30 |
| 09 | 10 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 10 | 5 | 30,00 | 1,6 | 0,8 | 0,30 |
| 11 | 20 | 7,50 | 0,4 | 0,8 | 0,30 |
| 12 | 5 | 3,75 | 0,2 | 0,8 | 0,30 |
| 13 | 10 | 15,00 | 0,8 | 0,8 | 0,30 |
| 14 | 20 | 60,00 | 1,8 | 0,8 | 0,50 |
| 15 | 1 | 3,00 | 0,8 | 0,8 | 0,065 |
| 16 | 1 | 0,75 | 0,2 | 0,8 | 0,065 |

Tabelle 13.3: Messergebnisse der HCl-Versuche zur Optimierung von $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sowie η_{H_495} , Kapitel 5.6.3

| Nr. | $m_{\text{L, Basis}}$ [g] | $m_{50 \text{ ml}}$ [g] | ρ_{L} $\left[\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right]$ | Y_{Co} $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$ | Y_{w} $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$ |
|-----|---------------------------|-------------------------|---|---|--|
| 01 | 624 | 52,1 | 1,04 | 6090 | 3,3 |
| 02 | 575 | 51,7 | 1,03 | 340 | 1,7 |
| 03 | 700 | 52,7 | 1,05 | 18300 | 7,9 |
| 04 | 560 | 52,0 | 1,04 | 2820 | 4,1 |
| 05 | 693 | 52,1 | 1,04 | 9350 | 8,4 |
| 06 | 554 | 52,1 | 1,04 | 4180 | 3,6 |
| 07 | 430 | 53,4 | 1,07 | 19400 | 11,0 |
| 08 | 575 | 52,1 | 1,04 | 4810 | 6,4 |
| 09 | 518 | 52,5 | 1,05 | 7010 | 4,2 |
| 10 | 656 | 51,9 | 1,04 | 4910 | 4,2 |
| 11 | 574 | 52,4 | 1,05 | 10400 | 3,9 |
| 12 | 549 | 52,0 | 1,04 | 2330 | 4,6 |
| 13 | 617 | 52,2 | 1,04 | 7800 | 4,2 |
| 14 | 706 | 52,9 | 1,06 | 22300 | 23,0 |
| 15 | 606 | 51,7 | 1,03 | 410 | 1,3 |
| 16 | 547 | 51,9 | 1,04 | 310 | 2,4 |

Tabelle 13.4: Messresultate der CH₂O₂-Experimente zur Optimierung von Q_{H2O2} sowie n_{H495}, Kapitel 5.6.4

| Nr. | m _{L, Basis} [g] | m _{50 ml} [g] | ρ _L [$\frac{g}{ml}$] | Y _{Co} [$\frac{mg}{l}$] | Y _w [$\frac{mg}{l}$] |
|-----|---------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 01 | 600 | 51,6 | 1,03 | 4050 | 270,0 |
| 02 | 557 | 51,6 | 1,03 | 240 | 4,4 |
| 03 | 732 | 51,8 | 1,04 | 10200 | 690,0 |
| 04 | 512 | 51,8 | 1,04 | 2250 | 120,0 |
| 05 | 631 | 51,5 | 1,03 | 5960 | 400,0 |
| 06 | 581 | 51,7 | 1,03 | 3060 | 190,0 |
| 07 | 486 | 52,4 | 1,05 | 10700 | 570,0 |
| 08 | 546 | 51,9 | 1,04 | 3580 | 160,0 |
| 09 | 548 | 51,8 | 1,04 | 4990 | 330,0 |
| 10 | 632 | 51,5 | 1,03 | 3850 | 140,0 |
| 11 | 456 | 52,6 | 1,05 | 8560 | 390,0 |
| 12 | 426 | 52,2 | 1,04 | 1590 | 71,0 |
| 13 | 581 | 51,7 | 1,03 | 5300 | 300,0 |
| 14 | 1587 | 51,3 | 1,03 | 5160 | 350,0 |
| 15 | 579 | 51,6 | 1,03 | 340 | 15,0 |
| 16 | 517 | 51,8 | 1,04 | 190 | 2,8 |

Tabelle 13.5: Berechnete Daten zur Eingabe in Modde 12 der HCl-Tests zur Optimierung von Q_{H2O2} sowie n_{H495}, Kapitel 5.6.3

| Nr. | m _{Co, rel} [g] | ω _{Co, rel} [%] | m _{w, rel} [g] | $\frac{m_{Co, rel} \cdot (m_{w, H495} - m_{w, rel})}{m_{w, rel} \cdot (m_{Co, H495} - m_{Co, rel})}$ [-] |
|-----|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--|
| 01 | 0,36 | 37 | 2,0 · 10 ⁻⁴ | 30151 |
| 02 | 0,19 | 19 | 9,5 · 10 ⁻⁴ | 2548 |
| 03 | 0,61 | 61 | 2,6 · 10 ⁻⁴ | 61895 |
| 04 | 0,30 | 31 | 4,4 · 10 ⁻⁴ | 10231 |
| 05 | 0,62 | 63 | 5,6 · 10 ⁻⁴ | 30914 |
| 06 | 0,44 | 45 | 3,8 · 10 ⁻⁴ | 21735 |
| 07 | 0,39 | 40 | 2,2 · 10 ⁻⁴ | 30040 |
| 08 | 0,27 | 27 | 3,5 · 10 ⁻⁴ | 10587 |
| 09 | 0,35 | 35 | 2,1 · 10 ⁻⁴ | 26470 |
| 10 | 0,62 | 63 | 5,3 · 10 ⁻⁴ | 32430 |
| 11 | 0,28 | 29 | 1,1 · 10 ⁻⁴ | 38596 |
| 12 | 0,25 | 25 | 4,9 · 10 ⁻⁴ | 6946 |
| 13 | 0,46 | 47 | 2,5 · 10 ⁻⁴ | 35909 |
| 14 | 0,74 | 75 | 7,7 · 10 ⁻⁴ | 40457 |
| 15 | 0,24 | 24 | 7,6 · 10 ⁻⁴ | 4292 |
| 16 | 0,16 | 17 | 12,7 · 10 ⁻⁴ | 1595 |

Tabelle 13.6: Ermittelte Werte zur Auswertung der CH₂O₂-Experimente in Modde 12 zur Optimierung von Q_{H₂O₂} sowie n_{H₄95}, Kapitel 5.6.4

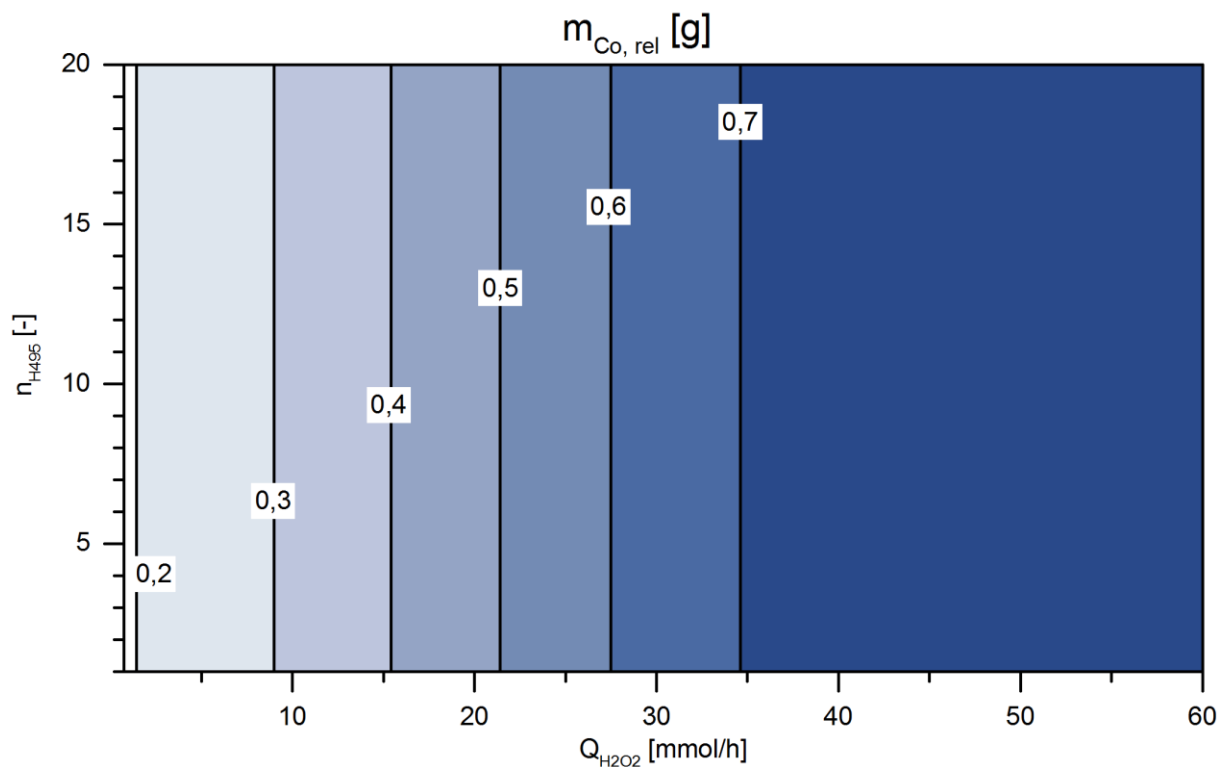
| Nr. | m _{Co, rel} [g] | ω _{Co, rel} [%] | m _{W, rel} [g] | $\frac{m_{Co, rel} \cdot (m_{W, H495} - m_{W, rel})}{m_{W, rel} \cdot (m_{Co, H495} - m_{Co, rel})}$ [-] |
|-----|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--|
| 01 | 0,24 | 24 | 15,7 · 10 ⁻³ | 203 |
| 02 | 0,13 | 13 | 2,4 · 10 ⁻³ | 647 |
| 03 | 0,36 | 36 | 24,4 · 10 ⁻³ | 239 |
| 04 | 0,22 | 23 | 11,9 · 10 ⁻³ | 249 |
| 05 | 0,37 | 37 | 24,5 · 10 ⁻³ | 243 |
| 06 | 0,34 | 35 | 21,4 · 10 ⁻³ | 254 |
| 07 | 0,25 | 25 | 13,2 · 10 ⁻³ | 258 |
| 08 | 0,19 | 19 | 8,4 · 10 ⁻³ | 285 |
| 09 | 0,26 | 27 | 17,4 · 10 ⁻³ | 212 |
| 10 | 0,47 | 48 | 17,2 · 10 ⁻³ | 542 |
| 11 | 0,19 | 19 | 8,5 · 10 ⁻³ | 278 |
| 12 | 0,13 | 13 | 5,8 · 10 ⁻³ | 265 |
| 13 | 0,30 | 30 | 16,9 · 10 ⁻³ | 260 |
| 14 | 0,40 | 40 | 27,1 · 10 ⁻³ | 254 |
| 15 | 0,19 | 19 | 8,4 · 10 ⁻³ | 289 |
| 16 | 0,09 | 10 | 1,4 · 10 ⁻³ | 773 |

Tabelle 13.7: Arithmetischer Mittelwert und Stichprobenstandardabweichung des pH-Werts sowie des ORP der HCl-Versuche, Kapitel 5.6.3

| Nr. | \bar{x}_{pH} [-] | s _{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | s _{pH} [mV] |
|-----|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | -0,16 | 0,06 | 561 | 54 |
| 2 | -0,19 | 0,03 | 372 | 64 |
| 3 | -0,20 | 0,11 | 594 | 87 |
| 4 | -0,22 | 0,01 | 462 | 30 |
| 5 | -0,11 | 0,05 | 600 | 113 |
| 6 | -0,23 | 0,03 | 583 | 58 |
| 7 | -0,18 | 0,05 | 542 | 45 |
| 8 | -0,10 | 0,05 | 475 | 37 |
| 9 | -0,24 | 0,03 | 563 | 34 |
| 10 | -0,19 | 0,05 | 603 | 75 |
| 11 | -0,11 | 0,06 | 460 | 27 |
| 12 | -0,15 | 0,03 | 448 | 45 |
| 13 | -0,08 | 0,10 | 560 | 112 |
| 14 | 0,04 | 0,14 | 611 | 117 |
| 15 | -0,20 | 0,08 | 447 | 39 |
| 16 | -0,29 | 0,04 | 187 | 75 |

Tabelle 13.8: Arithmetischer Mittelwert und Stichprobenstandardabweichung des pH-Werts sowie des ORP der CH_2O_2 -Experimente

| Nr. | \bar{x}_{pH} [-] | s_{pH} [-] | \bar{x}_{ORP} [mV] | s_{pH} [mV] |
|-----|---------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1 | 1,72 | 0,23 | 88 | 59 |
| 2 | 1,36 | 0,04 | 83 | 34 |
| 3 | 2,06 | 0,46 | 102 | 49 |
| 4 | 1,50 | 0,12 | 158 | 36 |
| 5 | 1,86 | 0,35 | 149 | 69 |
| 6 | 1,62 | 0,22 | 155 | 81 |
| 7 | 1,83 | 0,28 | 129 | 64 |
| 8 | 1,63 | 0,19 | 113 | 40 |
| 9 | 1,72 | 0,24 | 102 | 60 |
| 10 | 1,70 | 0,31 | 164 | 61 |
| 11 | 1,72 | 0,25 | -47 | 41 |
| 12 | 1,42 | 0,09 | 28 | 69 |
| 13 | 1,75 | 0,29 | -18 | 48 |
| 14 | 2,26 | 0,52 | 14 | 126 |
| 15 | 1,33 | 0,09 | 110 | 17 |
| 16 | 1,27 | 0,03 | 15 | 16 |

Abbildung 13.1: Konturdiagramm der Antwortgröße $m_{\text{CO}_2, \text{rel}}$ für 500 ml 2,0 mol/l HCl nach $t = 2$ d (siehe Kapitel 5.6.3)

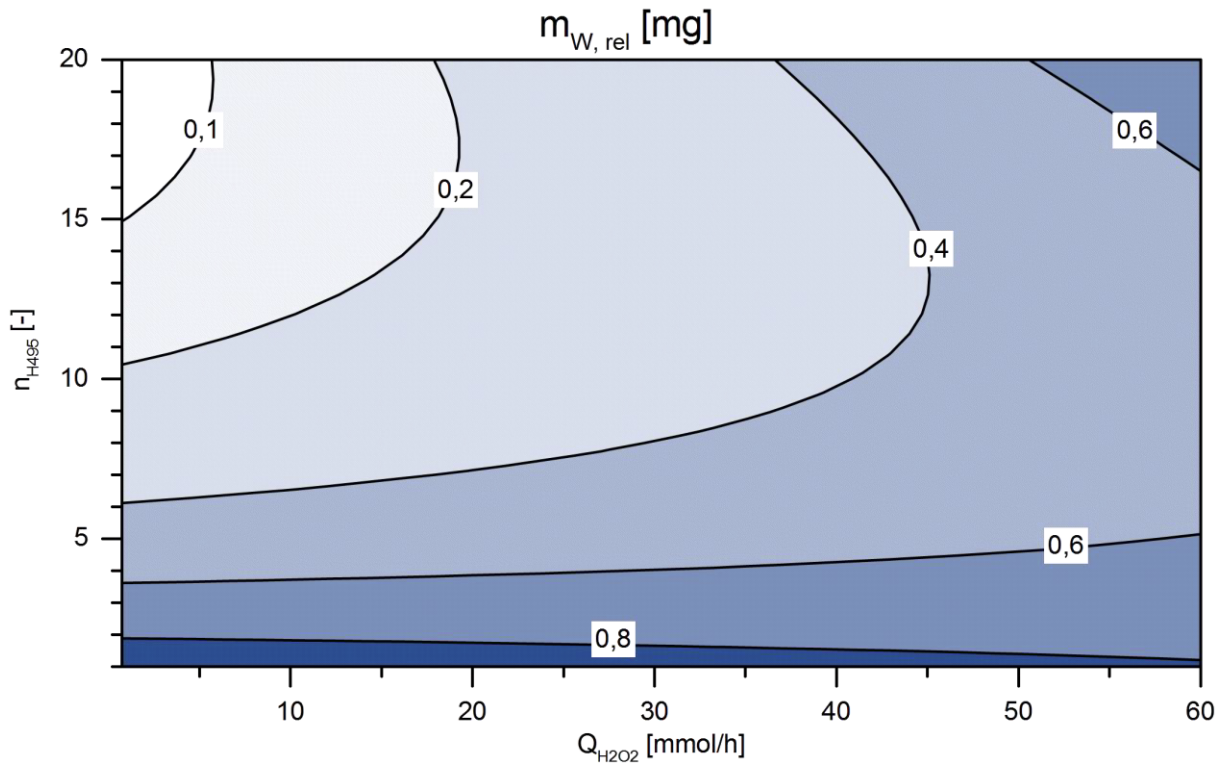


Abbildung 13.2: Konturdiagramm der Größe $m_{W,rel}$ für 500 ml 2,0 mol/l HCl nach $t = 2$ d (siehe Kapitel 5.6.3)

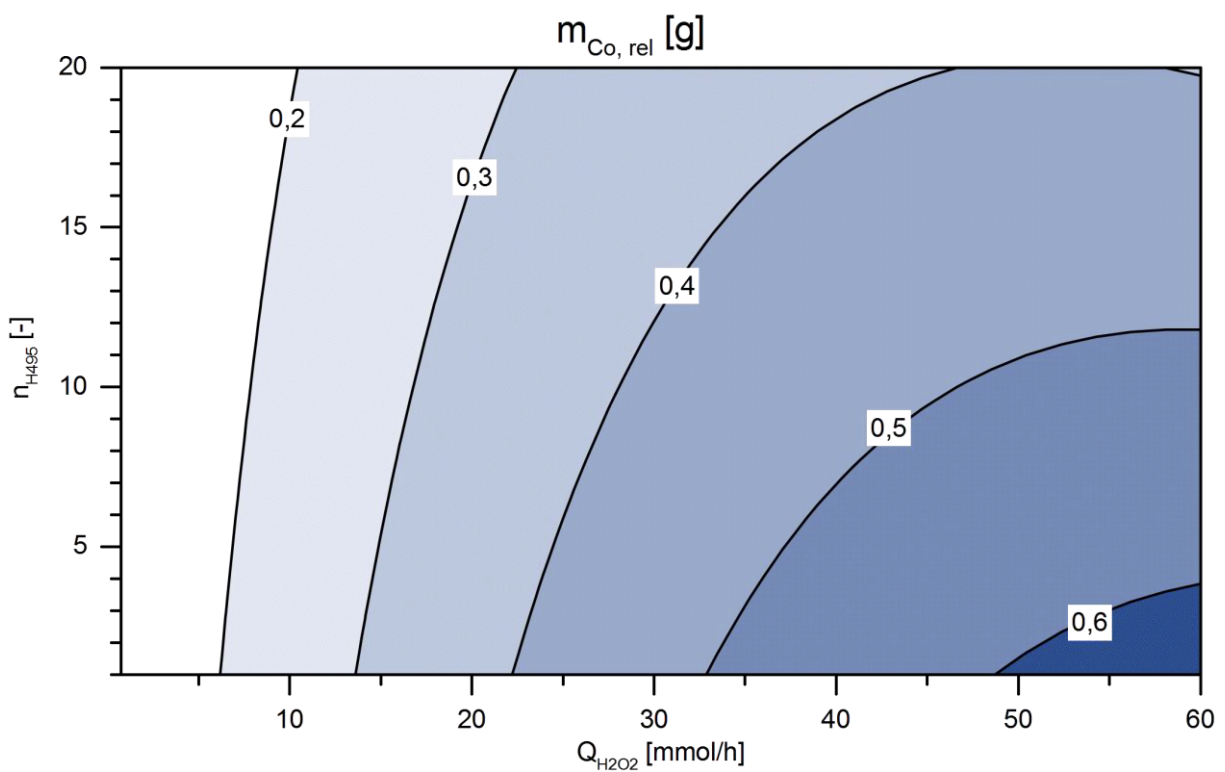


Abbildung 13.3: Konturplot der Größe $m_{Co,rel}$ für 500 ml 3,75 mol/l CH_2O_2 nach $t = 2$ d (siehe Kapitel 5.6.4)

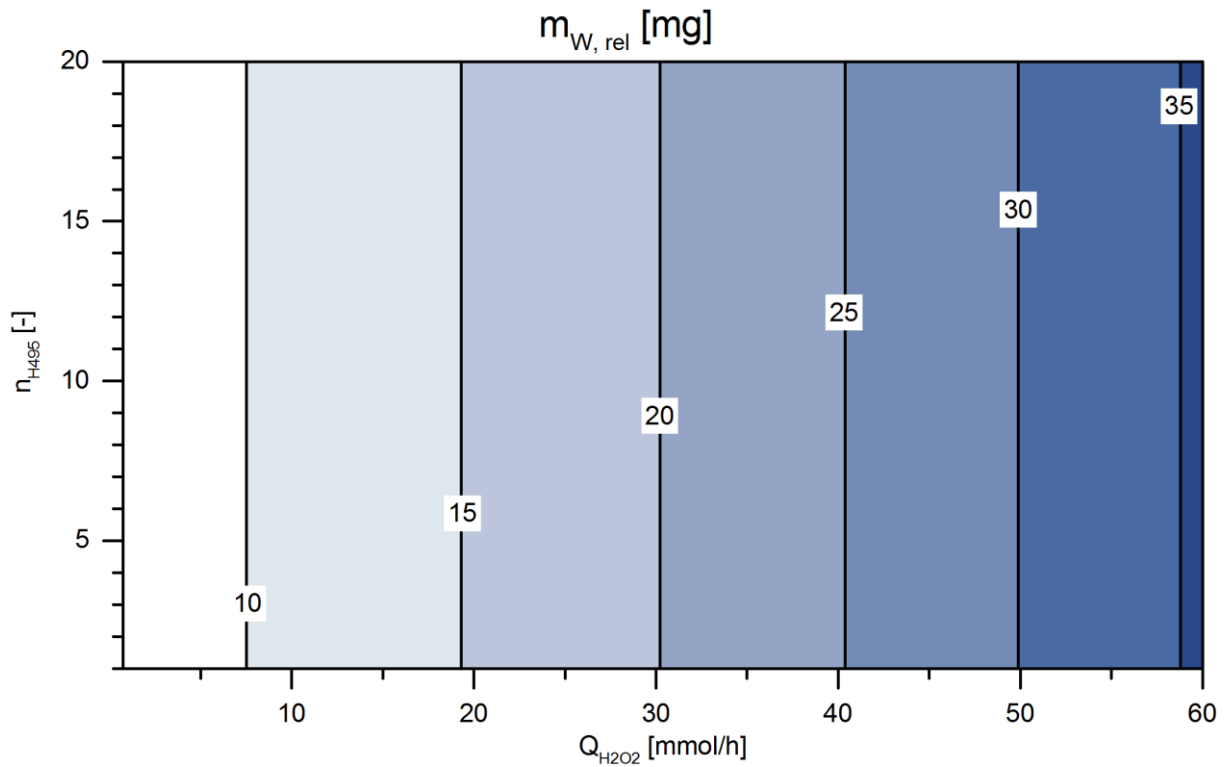


Abbildung 13.4: Konturdiagramm der Antwortgröße $m_{W,rel}$ für 500 ml 3,75 mol/l CH_2O_2 nach $t = 2$ d (siehe Kapitel 5.6.4)

Tabelle 13.9: Laugungstiefe (y_{ICP}), berechnet aus der ICP-OES Analyse, sowie Mittelwert ($\bar{x}_{y, LIM1}$) und Stichprobenstandardabweichung ($s_{y, LIM1}$) aus der Messung mittels Lichtmikroskopie für die Tests in HCl-Basis (siehe Kapitel 5.6.3) gemäß Kapitel 5.6.6

| Nr. | $y_{ICP} [\mu m]$ | $\bar{x}_{y, LIM1} [\mu m]$ | $s_{y, LIM1} [\mu m]$ |
|-----|-------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | 610 | 664 | 47 |
| 2 | 304 | 328 | 10 |
| 3 | 1124 | 1151 | 123 |
| 4 | 499 | 579 | 113 |
| 5 | 1158 | 1242 | 192 |
| 6 | 764 | 867 | 204 |
| 7 | 658 | 775 | 130 |
| 8 | 430 | 449 | 42 |
| 9 | 576 | 595 | 119 |
| 10 | 1158 | 1122 | 94 |
| 11 | 464 | 435 | 19 |
| 12 | 397 | 377 | 13 |
| 13 | 799 | 834 | 271 |
| 14 | 1494 | 1426 | 32 |
| 15 | 387 | 416 | 29 |
| 16 | 263 | 292 | 5 |

Tabelle 13.10: Eindringtiefe (y_{ICP}), ermittelt aus der ICP-OES Analyse, sowie Mittelwert ($\bar{x}_{y, \text{LIMI}}$) und Stichprobenstandardabweichung ($s_{y, \text{LIMI}}$) aus der Messung mittels Lichtmikroskopie für die Tests in CH_2O_2 -Basis (siehe Kapitel 5.6.4) gemäß Kapitel 5.6.6

| Nr. | $y_{\text{ICP}} [\mu\text{m}]$ | $\bar{x}_{y, \text{LIMI}} [\mu\text{m}]$ | $s_{y, \text{LIMI}} [\mu\text{m}]$ |
|-----|--------------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 380 | 373 | 204 |
| 2 | 208 | 302 | 223 |
| 3 | 601 | 528 | 192 |
| 4 | 358 | 304 | 162 |
| 5 | 610 | 438 | 284 |
| 6 | 572 | 419 | 290 |
| 7 | 401 | 349 | 20 |
| 8 | 302 | 238 | 112 |
| 9 | 428 | 350 | 223 |
| 10 | 823 | 555 | 382 |
| 11 | 298 | 388 | 207 |
| 12 | 208 | 236 | 101 |
| 13 | 489 | 279 | 32 |
| 14 | 673 | 737 | 38 |
| 15 | 305 | 257 | 199 |
| 16 | 155 | 151 | 70 |

14 Anhang C

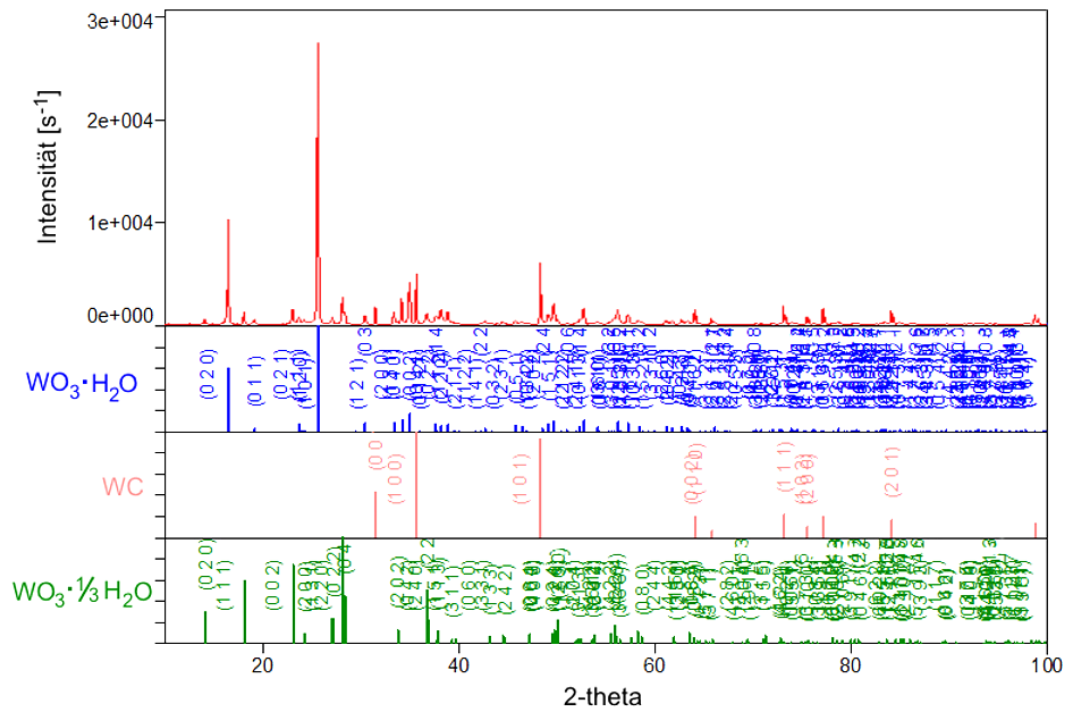
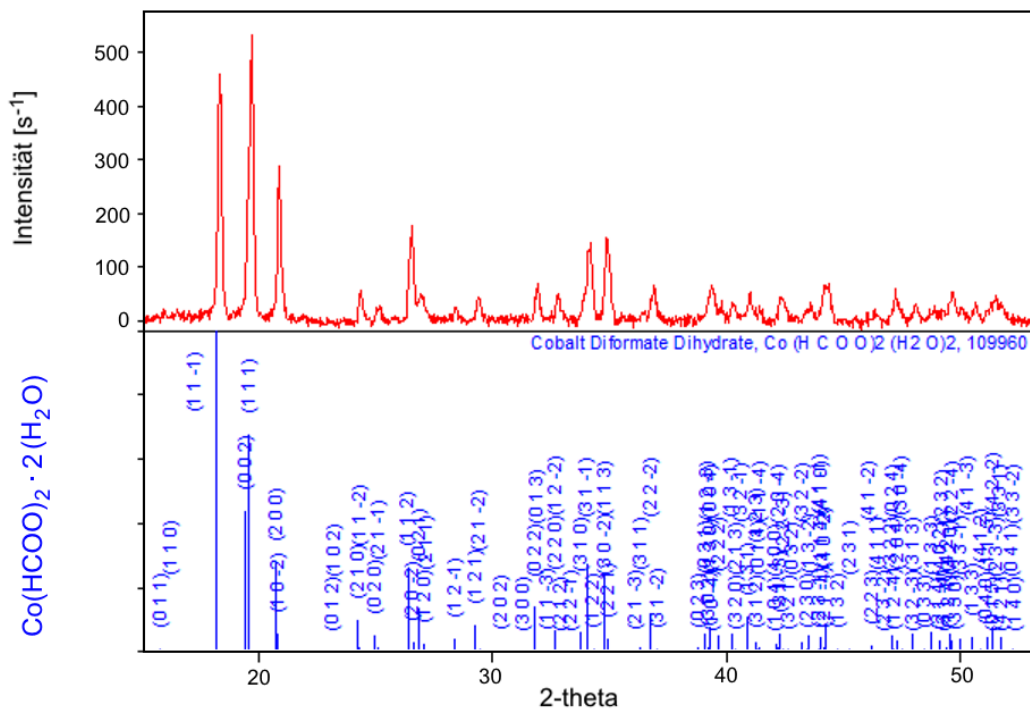


Abbildung 14.1: Röntgendiffraktogramm der Passivschicht des HCl-Versuchs Nr. 02, Kapitel 5.4.3

Abbildung 14.2: Röntgendiffraktogramm des Cobaltformiats ($\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aus der vollständigen Laugung mit $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ nach 27 d, Kapitel 5.7.2

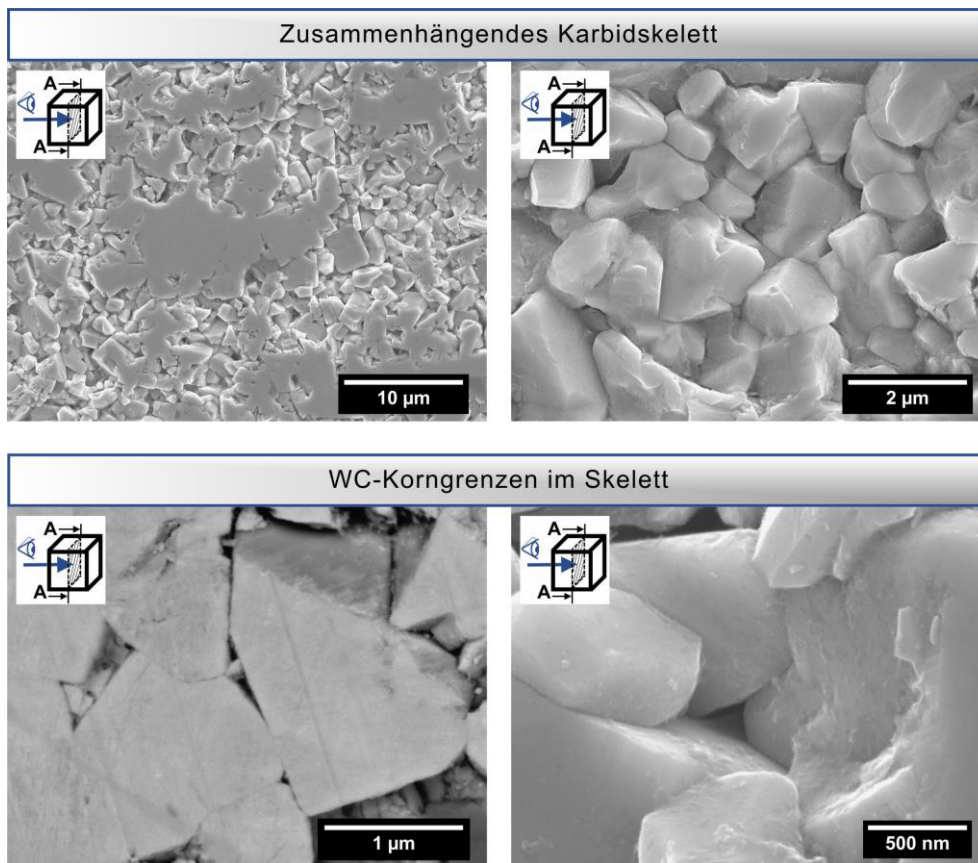


Abbildung 14.3: REM-SE-Aufnahmen des Karbidskeletts aus der vollständigen Laugung in CH_2O_2 (Kerne nach Zerkleinerung in der Kugelmühle) mit Details zu den WC-Korngrenzen, Kapitel 5.7.2

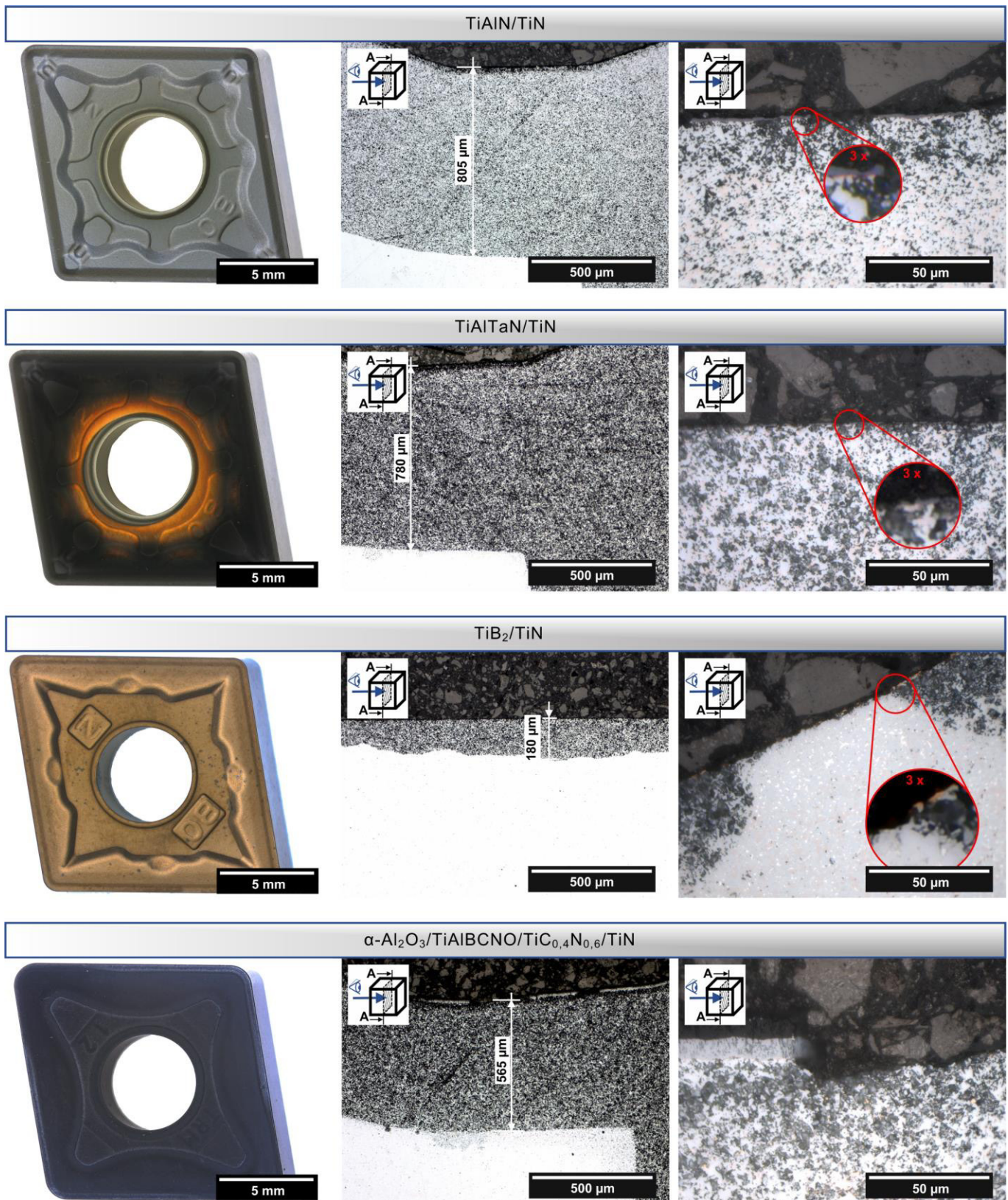


Abbildung 14.4: Resultate der Tastversuche für beschichtete Substrate in 2,0 mol/l HCl bei $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$, $t = 4 \text{ d}$ sowie $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtdarstellung der gelaugten WSP (links), Laugungstiefe im Querschnitt (mittig) und Detail der Beschichtungsreste (rechts) im Lichtmikroskop, Kapitel 5.8

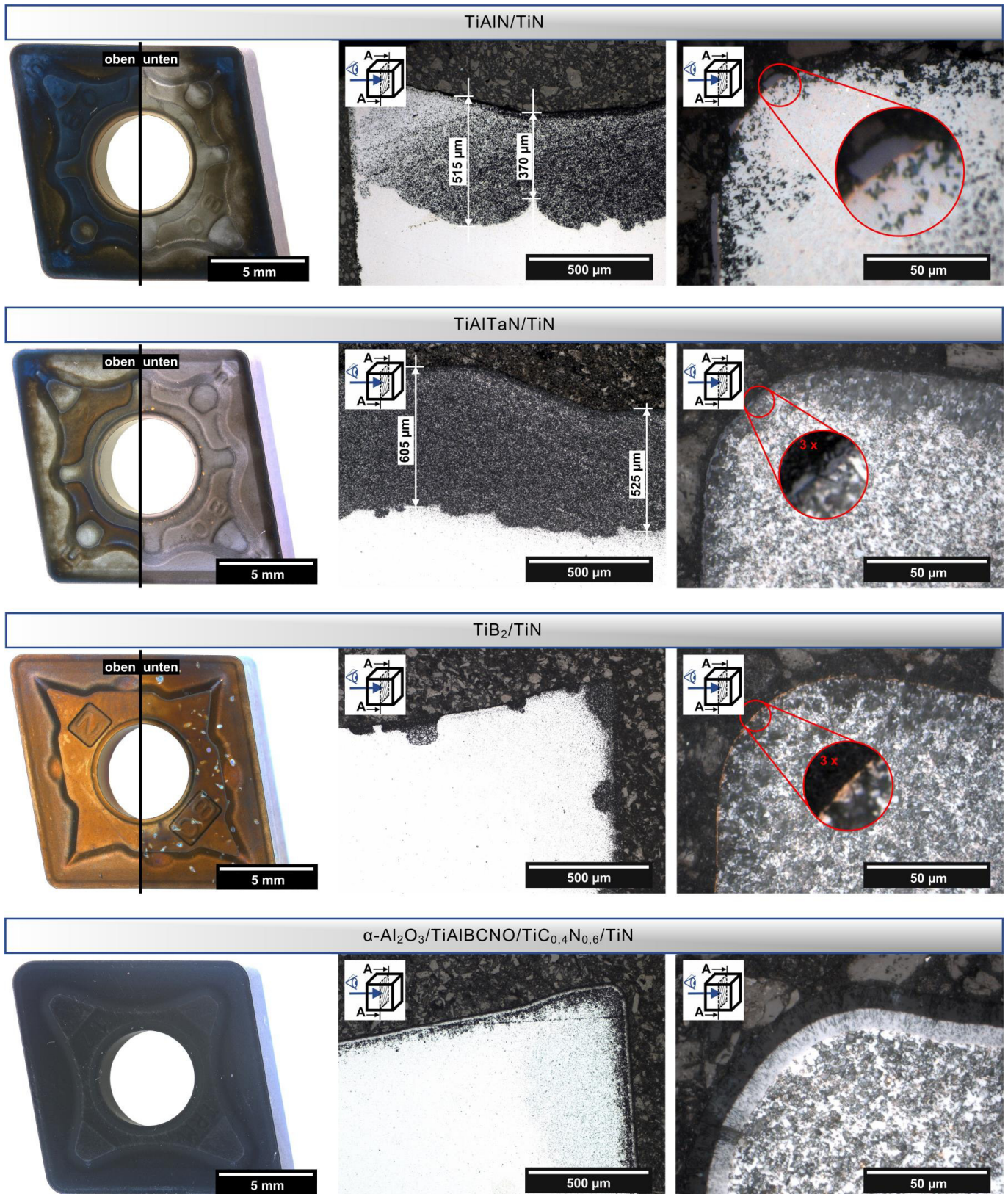


Abbildung 14.5: Resultate der Tastversuche für beschichtete Substrate in 3,75 mol/l CH_2O_2 mit $Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,5 \text{ mmol/h}$, $t = 4 \text{ d}$ sowie $T = 80 \text{ °C}$, Gesamtdarstellung der gelaugten WSP (links), Laugungstiefe im Querschnitt (mittig) und Detail der Beschichtungsreste (rechts) im Lichtmikroskop, Kapitel 5.8