



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

**Experimentelle Untersuchungen zum Alterungs-
verhalten von Kathodenwerkstoffen für die
Aluminiumelektrolyse unter Berücksichtigung
eines variablen Energieeintrags**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
in der Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik
der Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von

Henry Pusch

aus Mülheim an der Ruhr

1. Gutachterin: Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler
2. Gutachter: Herr Univ.-Prof. Dr. habil. Bilal Gökce

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 2023

In der gedruckten Ausgabe der Arbeit befindet sich auf dieser Seite die Danksagung.
Aus datenschutzrechtlichen Gründen ist sie in der digitalen Fassung nicht enthalten.

"Lost wealth may be replaced by industry, lost knowledge by study, lost health by temperance and medicine, but lost time is gone forever."

Samuel Smiles

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	VI
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XVII
Anhangsverzeichnis	XVIII
Abkürzungen	XX
Formelzeichen	XXII
1 Problemstellung und Zielsetzung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Forschungsziel	3
1.3 Vorgehensweise.....	4
2 Grundlagen	7
2.1 Beschreibung des Hall-Héroult Prozesses	7
2.1.1 Reduktion von Aluminiumoxid.....	7
2.1.2 Grundzüge der Badchemie	10
2.1.3 Aufbau und Betrieb industrieller Elektrolysezellen	14
2.2 Kathoden für die Aluminiumelektrolyse und ihr Alterungsprozess.....	18
2.2.1 Herstellung kohlenstoffbasierter Kathoden.....	19
2.2.2 Versagensmechanismen der Kathode.....	28
2.2.3 Schädigungsreaktionen am Kathodenwerkstoff.....	31
2.3 Leistungsmodulation in der Primäraluminiumindustrie	36
2.3.1 Konzepte und Herausforderungen.....	37
2.3.2 Anpassung des Elektrolyseprozesses	43
3 Experimentelles	49
3.1 Bereitstellung des Kathodenmaterials	49
3.2 Probennahme aus industriellen Elektrolysezellen	51

3.3.2	Porositätsuntersuchung mittels quantitativer Bildanalyse	64
3.3.3	Ermittlung technisch-physikalischer Materialkennwerte	67
3.3.4	Analytik.....	74
3.4	Versuchsdurchführung in einer Labor-Elektrolysezelle	83
3.4.1	Aufbau und Funktionsweise der Zelle	83
3.4.2	Vorbereitung des Elektrolysebetriebs	88
3.4.3	Kontrolle der Ofentemperatur.....	93
3.4.4	Messung der Zellspannungen	101
3.4.5	Verfahren zur Bestimmung des Kathodenabtrags	104
3.4.6	Versuchsplan.....	106
4	Ergebnisse und Diskussion	110
4.1	Vergleich der Versuchsmaterialien im Ausgangszustand.....	110
4.1.1	Bewertung der Materialeigenschaften	110
4.1.2	Zusammenhang von Porenmorphologie und Festigkeit	116
4.2	Beurteilung der Alterung industrieller Bodenkathoden.....	119
4.2.1	Topographie und Abtrag.....	119
4.2.2	Veränderungen der Materialkennwerte.....	121
4.2.3	Einfluss der Probenlage	127
4.3	Bewertung der Einflussgrößen auf den elektrochemischen Abtrag.....	137
4.3.1	Versuchsdauer.....	137
4.3.2	Kathodenwerkstoffe und Stromdichte	139
4.3.3	Temperatur.....	143
4.3.4	Thermische Modulation.....	150
4.4	Charakterisierung der unpolarisierten Materialalterung	158
4.4.1	Thermische Auslagerung un behandelter Proben	158
4.4.2	Thermische Auslagerung nach der Elektrolyse	164
5	Fazit und Ausblick	173
5.1	Zusammenfassende Einschätzung der durchgeführten Untersuchungen.....	173
5.2	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den industriellen Prozess.....	175
5.3	Ausblick auf zukünftige Arbeiten und Erweiterungen.....	177
6	Literaturverzeichnis	179
7	Anhang	193
7.1	Abbildungen.....	193
7.2	Tabellen.....	198
7.3	Technische Zeichnungen.....	219

Kurzfassung

Der zunehmende Anteil schwankender Stromerzeugung durch den kontinuierlichen Ausbau regenerativer Energien erfordert eine Flexibilisierung der Stromnachfrage. Davon sind energie- und leistungsintensive Industrieunternehmen in besonderem Maße betroffen, wie etwa Aluminiumhütten, die aus dem Rohstoff Aluminiumoxid mittels der Schmelzflusselektrolyse flüssiges Aluminium produzieren. Das hierzu weltweit standardmäßig genutzte Hall-Héroult-Verfahren zur Herstellung von Primäraluminium ist in seiner gegenwärtigen technischen Umsetzung jedoch für den Betrieb unter konstanten Lastverhältnissen ausgelegt. Um den Anforderungen eines flexiblen Strommarktes gewachsen zu sein, gibt es Bestrebungen, die Prozessführung der klassischen Schmelzflusselektrolyse im Hinblick auf die Energieeinbringung ebenfalls variabel zu gestalten. Da jegliche Veränderungen des elektrischen Energieeintrags als Gefährdung der Prozessstabilität und im schlimmsten Fall auch der Produktionsanlagen anzusehen sind, bedarf es neuartiger Konzepte.

Zu den Baugruppen, welche die Betriebsdauer einer Zelle maßgeblich beeinflussen, gehört unter anderem die Bodenkathode aus porösem Kohlenstoff. Sie unterliegt während ihres Einsatzes verschiedenen chemisch-physikalischen Beanspruchungen, welche sie verstärkt altern lassen, die Prozessausbeute deutlich verschlechtern und zum vorzeitigen Ausfall der Elektrolysezelle führen können. Heutzutage wird, mit Blick auf die möglichen Verschleißmechanismen an der Kathode, der elektrochemischen Bildung von Aluminiumkarbid und seiner anschließenden Auflösung die größte Bedeutung beigemessen. In welchem Maße die Kathodenalterung durch die mit einer Leistungsmodulation einhergehenden Temperaturschwankungen beeinflusst wird, wurde bisher kaum untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die Eigenschaften verschiedener, industriell eingesetzter Kathodenwerkstoffe untersucht. Als Probenmaterial dienten kommerziell verfügbare Kathodenwerkstoffe mit graphitischer oder anthrazitischer Struktur. Bei der Untersuchung der physikalisch-technologischen Werkstoffeigenschaften im Ausgangszustand zeigten die amorphen Materialien die höchsten Werte für Druckfestigkeit und Resistivität. Die vergleichende Charakterisierung der graphitischen Proben mittels digitaler Bildanalyse der röntgentomographischen Aufnahmen verdeutlichte zudem den Einfluss der herstellungsbedingten Porenform auf die Festigkeit bei Raumtemperatur.

Um die Alterung der Bodenkathode im betrieblichen Umfeld einer Zelle nachvollziehen zu können, wurden, parallel zu den Laborversuchen, über einen längeren Zeitraum im Werk Essen der Firma Trimet Aluminium SE zylindrische Proben aus verbliebenen Kathoden mehrerer, nach verschiedenen Laufzeiten stillgelegter Elektrolyseöfen entnommen und untersucht. Die Tiefe des Kathodenabtrags in den Ofenwannen wurde gemessen

und das Gesamtprofil ausgewertet. Ein Vergleich mit Proben des jeweils gleichen Kathodentyps im Ausgangszustand zeigte deutliche Veränderungen aller untersuchten Werkstoffe nach der Ofenlaufzeit, wobei die ausgebohrten Kathodenkerne eine Tendenz der Kenndaten in vertikaler Richtung, jedoch nicht zwischen den horizontalen Zonen der Ofenwanne, aufwiesen. Im Durchführungszeitraum der vorliegenden Arbeit konnten ebenfalls zwei Öfen untersucht werden, die zuvor leistungsmoduliert betrieben worden waren. Diese zeigten, im Vergleich zu den konventionell betriebenen Elektrolysezellen, keine Auffälligkeiten in Bezug auf die Kathodeneigenschaften.

Die Untersuchung des Alterungsverhaltens der Kathodenwerkstoffe im Labormaßstab wurde in einer modellhaften Elektrolysezelle mit inverser Elektrodenanordnung durchgeführt. In der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ofenzelle ließ sich der chemische bzw. elektrochemische Verschleiß zylindrischer Kathodenproben bei direktem Kontakt mit dem Elektrolyten bestimmen. Diese Bedingungen können an der Kathode beim Anfahren eines Ofens vorherrschen, welche als besonders kritische Betriebsphase anzusehen ist. Während des normalen Betriebs führen eine sich verändernde Randkruste sowie die Anwesenheit des Elektrolyten als dünne Diffusionsschicht zwischen dem abgeschiedenen Aluminium und der Bodenkathode ebenfalls zu vergleichbaren Verhältnissen.

Isotherme Versuche oberhalb der Liquidustemperatur des Elektrolyten bei konstanter Stromstärke verdeutlichten die Zunahme des Kathodenabtrags mit fortschreitender Versuchsdauer. Zudem konnte an verschiedenen Kathodentypen die Zunahme des Abtrags mit steigender Stromdichte nachgewiesen werden. Die Versuchsergebnisse belegen, dass die elektrochemische Bildung und Auflösung von Aluminiumkarbid als dominanter Verschleißmechanismus beim Betrieb der Modellzelle in Betracht zu ziehen ist. Entgegen der Erfahrungen aus dem praktischen Ofenbetrieb, wurden für das anthrazitische Material höhere Verschleißraten als bei den graphitischen Qualitäten ermittelt. Hierbei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass ein permanenter Kontakt zwischen Bodenkathode und Elektrolyt in der industriellen Praxis in dieser Form nicht gegeben ist. Aluminiumkarbid war auf der Oberfläche aller Proben sichtbar, wobei in dem anthrazitischen Material die Bildung von Aluminiumkarbid in tieferen Regionen beobachtet werden konnte. Bei dem letztgenannten Werkstoff zeigten sich zudem die charakteristischen Merkmale des „Pittings“, einer Lochkorrosion mit begleitender Ablösung von Partikeln aus der Oberfläche als Folge des elektrochemischen Abtrags. Vergleichbare Vorgänge waren an den graphitischen Proben erst nach einer Erhöhung der Stromdichte zu beobachten.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Abtrag wurden zunächst isotherme Elektrolyseversuche bei erhöhter und verminderter Temperatur durchgeführt. Die Temperaturerhöhung führte zu einer geringfügigen Zunahme des Abtrags an der Kathode. Demgegenüber reduzierte sich die Abtragsrate mit abnehmender Prozesstemperatur. Ab einer bestimmten Unterschreitung der Liquidustemperatur des Elektrolyten konnte kein Abtrag mehr gemessen werden. Stattdessen wurde die Bildung von Aufwachsungen aus erstarrtem Fluss mit eingelagertem Metall auf der Probenoberfläche beobachtet.

Durch eine Flexibilisierung des Leistungseintrags während des Elektrolyseprozesses können Temperaturschwankungen im Prozess auftreten, die zusätzliche Anforderungen an

den Werkstoff stellen. Um die Auswirkungen derartiger Prozessveränderungen bestimmen zu können, wurden die Proben während der Elektrolyse sich ändernden Prozesstemperaturen ausgesetzt. Die zyklische Temperaturführung in einem mehrheitlich unterhalb der Liquidustemperatur liegenden Temperaturbereich führte zu einem deutlich geringeren Abtrag als die Modulation in einem Temperaturintervall, das überwiegend oberhalb der Liquidustemperatur lag. Die Erhöhung der Anzahl aufeinanderfolgender Temperaturzyklen pro Versuchsdauer ließ den elektrochemischen Verschleiß ansteigen. Die Höhe der Stromdichte stellte sich auch bei schwankenden Temperaturen als ein bestimmender Faktor für die Menge des Kathodenabtrags heraus. Somit hat die vorliegende Arbeit gezeigt, dass es in zyklisch aufschmelzenden und erstarrenden Zonen einer Elektrolysezelle zu einem elektrochemischen Abtrag kommt, sofern ein direkter Kontakt zwischen Elektrolyt und Bodenkathode besteht. Unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen hängt dieser Verschleiß vom Temperaturbereich, der Anzahl der Wiederholungen, der Stromdichte und dem Kathodenwerkstoff selbst ab.

Die unpolarisierten Experimente dienten dem Zweck, die Alterung des Kathodenmaterials durch die Benetzung bzw. das Eindringen des Bads unter Vernachlässigung eines Elektrolysestroms zu untersuchen. Dabei wurden die unbehandelten Proben zunächst isotherm und thermozyklisch einem aluminiumfreien Elektrolyten ausgesetzt. Während eine Penetration des Elektrolyten in das graphitische Material als Folge eines veränderten Benetzungsverhaltens nicht nachgewiesen werden konnte, erfolgte ein marginales Vordringen des Elektrolyten in den anthrazitischen Werkstoff unter allen thermischen Versuchsbedingungen. Die Bildung von Aluminiumkarbid sowie ein Abtrag konnten ohne die Einwirkung eines Elektrolysestroms an keiner Probe festgestellt werden.

Nach einer kurzzeitigen Elektrolyse in der Modellzelle waren die Proben mit dem Elektrolyten durchsetzt, wodurch die Materialkennwerte deutlich beeinflusst wurden. Aluminiumkarbid hatte sich sowohl in der graphitischen wie auch vermehrt in der anthrazitischen Struktur formiert, ohne dass ein messbarer, äußerlicher Abtrag zu verzeichnen war. Anschließendes isothermes bzw. thermozyklisches Auslagern löste das Aluminiumkarbid im graphitischen Kathodenwerkstoff nahezu komplett auf, während Reste im anthrazitischen Material verblieben. In der porösen Struktur des anthrazitischen Werkstoffs waren nach dem thermozyklischen Auslagern Anzeichen einer Rissbildung zu erkennen.

Die vorliegende Arbeit hat einen wichtigen und bisher einzigartigen Beitrag geliefert, die praktischen Auswirkungen unterschiedlicher thermischer Belastungen auf das Kathodenmaterial unter verschiedenen Gesichtspunkten zu verstehen. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und den Betriebsstoffen einer industriellen Elektrolysezelle können die Experimente in einer modellhaften Elektrolysezelle jedoch nur ein unvollständiges Bild der Realität liefern. Daher ist die weitere Durchführung von Autopsien an leistungsmodulierten Öfen im industriellen Umfeld zu empfehlen. Laboruntersuchungen mit höheren Lastspielzahlen können in Verbindung mit rechnergestützten Simulationen weitere wertvolle Erkenntnisse zu den werkstofftechnischen Auswirkungen einer leistungsmodulierten Elektrolysezelle liefern.

Abstract

The increasing volatility of energy markets due to the growing proportion of renewable energy sources requires a flexible approach in terms of electricity demand. This applies especially to industries with a high level of energy consumption, like aluminium smelters producing liquid aluminium from the raw material alumina through a fused-salt electrolysis process. Nowadays, the Hall-Héroult process is established as the worldwide standardized method to decompose alumina, but is basically designed for a constant input power load. In order to fulfil the requirements of a variable electricity market there have been continuing efforts to adapt the traditional manufacturing route towards a more flexible input power management. Modern concepts have to be developed in order to master power changes without endangering the process stability, or in worst case, the condition of the production facilities.

The porous bottom cathode of an electrolysis cell, made from carbon-based materials, is one of the most important components which determines its useful lifetime period. It undergoes different physical and chemical changes during operation which age the material, potentially resulting in a reduced process efficiency or an unexpected cell failure. Nowadays, despite the ongoing scientific discourse, the formation and dissolution of aluminium carbide is considered to be the dominant wear mechanism. To what extent the degradation process of the cathode is boosted by power loads due to the accompanying temperature shifts has been slightly investigated so far.

As part of this work the properties of different industrial cathode materials were initially investigated. The sample material encompassed commercially available materials with graphitic and anthracitic structures. In the state as delivered, the measurements of the technical and physical material properties provided the highest values in compression strength and resistivity for the anthracitic material. A comparison of the microstructure in different graphitic materials by digital analysis of computer tomographic images demonstrated the influence of the pore geometry on the mechanical properties at room temperature.

In order to reproduce the aging of bottom cathodes in an industrial environment, accompanied by the laboratory experiments, cylindrical specimens from the remaining cathodes of different industrial cells were drilled out at the Trimet Aluminium SE smelter in Essen and prepared for further analysis. The cells had been shut down after various periods in operation. The depth of the cathode wear was measured and the overall profile of each cell was evaluated. Significant changes of the material properties were determined after shutdown with the cathode cores showing a certain tendency of the measured values in vertical direction but not across the horizontal areas of the cathode surface.

During the implementation period of the present work two power modulated cells had been investigated after a regular shutdown. There was no evidence of an abnormal behaviour in terms of material properties to be found.

The aging process of the cathode material on a smaller scale was investigated by further experiments carried out in an inverse laboratory electrolysis cell. The development of the cell was part of the project in order to determine the chemical and the electrochemical wear of cylindrical samples in direct contact with the electrolyte. These conditions can be dominant at the start-up of a cell and are considered as critical. During normal operation, comparable conditions might arise from a change of the side ledge or the existence of an electrolyte diffusion layer between the molten aluminium and the cathode surface.

Isothermal experiments above the liquidus temperature at constant currents underline the increase in cathode wear over electrolysis time. Additionally, an increase in current density led to a growth in wear rate. Therefore, the experimental results verified that the electrochemical wear has to be taken into account as the most relevant source for the cathode deterioration inside the laboratory cell. In contrast to industrial experiences, the anthracitic material showed higher wear rates than its graphitic counterparts. It has to be indicated at this point that a permanent contact between the bottom cathode and the electrolyte is unlikely to be seen in industrial cells. Aluminium carbide was clearly observed on the surface of all samples as it was formed deeper inside the anthracitic structure. Moreover, the latter material showed the characteristic features of so-called 'pitting', a corrosion process in which particles are pulled out from the material surface as a result of electrochemical wear. Similar phenomena were observed in the graphitic structure only at higher current densities.

To determine the influence of the temperature on the cathode wear isothermal electrolysis experiments were carried out at lower and higher temperatures. An increase in temperature led to a slightly higher wear rate. In contrast, the wear rate decreased when lowering the process temperature. As the cathode wear came to full stop at a particular temperature below the liquidus temperature of the electrolyte, the growth of a frozen electrolyte layer with embedded metal particles was observed instead.

By introducing a flexible power input during the electrolysis process fluctuating temperatures might occur which represents an additional challenge for the cathode material. In order to determine the effects of such process changes the specimens were exposed to alternating temperatures during the electrolysis procedure.

A cyclic temperature profile which mostly covers a temperature range below the liquidus temperature produced a lower wear rate compared to a thermal process which operates above the liquidus temperature most of the time. An increasing number of repetitions within the length of the test resulted in a higher electrochemical wear. The magnitude of the current density proved to be the primary influencing factor for the amount of cathode wear at fluctuating temperatures as well. Hence, the present work has shown that a loss in cathode material can arise inside an electrolysis cell wherever the electrolyte experiences cyclic freezing and melting as long as the cathode material is exposed to the bulk

electrolyte. Under the experimental conditions referred to above the wear depends on the temperature range, number of thermal cycles, the current density and the cathode material. The unpolarised experiments were carried out with the purpose of investigating the cathode material aging when wetted and penetrated by the bath in a currentless state of the cell. Here, the untreated sample were initially exposed to an aluminium-free electrolyte under isothermal and thermocyclic conditions. While the penetration of the electrolyte into the structure, based on a potentially modified wetting behaviour, could not be detected in the graphitic material, a marginal intrusion of the electrolyte into the anthracitic material was observed under all thermal conditions. The formation of aluminium carbide as well as a loss in cathode material did not take place on any sample without the presence of an electric current.

After a short-time electrolysis inside the laboratory cell the specimens were fully penetrated by the electrolyte which significantly influenced the material data. Aluminium carbide had been formed inside the graphitic material and, to a greater extent, inside the anthracitic structure without producing a notable material loss at the surface of the samples. Subsequent thermal aging under different conditions dissolved the aluminium carbide nearly completely while portions of it remained inside the anthracitic material. Within the porous anthracitic structure indications of a microcrack initiation were observed after the thermocyclic treatment.

The present work has delivered an important and unique contribution in order to understand the practical impact of different thermal loads on the cathode material under different aspects. Due to the complex interactions between the components of a cell design and the operating materials of an industrial electrolysis cell, laboratory cell experiments can only provide an incomplete image of the real processes. Therefore, further autopsies on power modulated cells are recommended. Laboratory investigations with higher numbers of thermal cycles in combination with computer-based simulations will generate further valuable knowledge about the material related effects of a power modulated electrolysis cell.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Profilvergleich von Stromerzeugung und -verbrauch über einen bestimmten Zeitraum (30 Tage im April/Mai 2022) nach Erzeugersparten [6].....	2
Abbildung 1.2: Übergeordneter Projektplan.....	6
Abbildung 2.1: Zustandsdiagramm des quasi-binären Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17]	8
Abbildung 2.2: Liquidustemperaturen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit vom AlF_3 -Gehalt [18].....	12
Abbildung 2.3: Elektrolysehalle mit den Zellen zur Herstellung von Aluminium....	14
Abbildung 2.4: Komponenten eines Elektrolyseofens	14
Abbildung 2.5: Anteile der Ofenspannung einer typischen Hall-Héroult Zelle [37]	15
Abbildung 2.6: Ofenzelle mit Eindeckung und schematische Darstellung des Seitenboards [28].....	17
Abbildung 2.7: Elektrischer Widerstand des Bads in Abhängigkeit vom Aluminiumoxidgehalt [18]	18
Abbildung 2.8: Tetragonale Struktur von Diamant und hexagonale Struktur von Graphit [44]	20
Abbildung 2.9: Unterscheidung von graphitischen und nicht-graphitischen Kohlenstoffen [45]	21
Abbildung 2.10: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer regellosen Kohlenstoffstruktur mit verschiedenen Vergrößerungen	23
Abbildung 2.11: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer graphitischen Struktur bei verschiedenen Vergrößerungen	24
Abbildung 2.12: Produktionswege für Kathodenblöcke [11].....	24
Abbildung 2.13: Schematische Darstellung verschiedener Porentypen [49]	25
Abbildung 2.14: Gießprozess und vergossene Stromschiene.....	27
Abbildung 2.15: Verbindungsmöglichkeiten der Kathoden in der Ofenwanne	27
Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des Anhebens der Kathode in einer Elektrolysezelle [11].....	29
Abbildung 2.17: Horizontale Badbewegung in einer Hall-Héroult Zelle in m/s [55].	29
Abbildung 2.18: Typische Stromdichteverteilung in einer Elektrolysezelle und das resultierende Verschleißprofil eines abgeschalteten Ofens („W-Form“)	30
Abbildung 2.19: Kreislauf des elektrochemischen Kathodenverschleißes mit Bildung, Auflösung, Transport und Oxidation von Aluminiumkarbid.	33

Abbildung 2.20: Prinzip der elektrochemischen Bildung von Al_4C_3 an der Kohlenstoff-Elektrolytschicht-Grenzfläche mit Auflösung von Aluminium an der Aluminium-Elektrolyt-Grenzfläche [55]	34
Abbildung 2.21: Löslichkeit von Aluminiumkarbid im Elektrolyten in Abhängigkeit von der CR [76]	35
Abbildung 2.22: Schematische Darstellung des schrittweisen Kohlenstoffabtrags durch die Bildung von Al_4C_3 . (a) Der Elektrolyt gelangt in die offenen Poren der Kathode. Die Aluminiumkarbidbildung beginnt an den Porenwänden. (b) Die Karbidschicht wächst und drängt den Kohlenstoff heraus. (c) Die Kohlenstoffpartikel lösen sich und werden abgetragen [11]	36
Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der eingebrachten und verbrauchten Energiebeiträge einer Aluminium-Elektrolysezelle.....	38
Abbildung 2.24: Wärmeverluste einer Elektrolysezelle nach Anteilen [86]	39
Abbildung 2.25: Thermischer Querschnitt durch eine Elektrolysezelle mit der Erstarrungsisotherme (940 °C), welche die Kryolith-basierte Randkruste definiert, und der Linie, unterhalb welcher der Kryolith/ Aluminiumoxid-Schlamm erstarren kann (950 °C) [87]	40
Abbildung 2.26: Schematische Darstellung der Veränderung der Randkruste bei Veränderung der Leistung [18].....	41
Abbildung 2.27: Zusammensetzung der Randkruste [12].....	42
Abbildung 2.28: Prinzipielle Bewegung der Erstarrungsisotherme in der Kathode bei modulierter Leistung	42
Abbildung 2.29: Installation der Wärmetauscher am Ofen und Wärmetransportsystem unter der Zelllinie [93].....	44
Abbildung 2.30: Schematische Darstellung der Verteilung der Metalllage in verschiedenen Busbar-Systemen [27].....	45
Abbildung 2.31: Modifiziertes Busbar-System mit den vorhandenen (violett), den neuen (grün), den angepassten (blau) und den getrennten (rot) Stromschienen [95]	46
Abbildung 2.32: Verlauf von Bad- und Liquidustemperatur sowie der Leistung in einer leistungsmodulierten Elektrolysezelle [96].....	47
Abbildung 3.1: Richtungen zur Gewinnung der Probenzylinder aus dem Kathodenblock	50
Abbildung 3.2: Stillgelegte Ofenwannen	51
Abbildung 3.3: Verlauf der Kathodenspannung und des Fe-Gehalt des Metallbads bei Erreichen der Ausfallzeit des Ofens Nr. 2 [96]	53
Abbildung 3.4: Entnahme eines Bohrkerns aus einem Kathodenblock	53
Abbildung 3.5: Ofenwanne mit der Probenkennzeichnung (Ofen Nr. 16)	54
Abbildung 3.6: Aufteilung eines Bohrkerns für die Druckprüfung (K6_1, Ofen Nr. 16).....	55

Abbildung 3.7: Entnahme der Kathode 8 aus der Wanne des Ofens Nr. 20 und Kern K8_1	55
Abbildung 3.8: Messung des Kathodenabtrags in einer stillgelegten Wanne	56
Abbildung 3.9: Sichtprüfung der Probenzylinder.....	57
Abbildung 3.10: Digitalmikroskop mit Oberflächenaufnahme	58
Abbildung 3.11: Arbeitsschritte beim Vakuumeinbetten	59
Abbildung 3.12: Schleif- und Poliermaschinen.....	60
Abbildung 3.13: Auflichtmikroskop.....	60
Abbildung 3.14: Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Materie beim REM [107].....	61
Abbildung 3.15: Rasterelektronenmikroskop mit Analyseeinrichtung	62
Abbildung 3.16: Prinzip der Röntgentomographie [109]	63
Abbildung 3.17: 3D-Modell eines Probenausschnitts und Schnittbild (Werkstoff: G2 [100])	63
Abbildung 3.18: Röntgentomograph mit eingesetzter Kathodenprobe	64
Abbildung 3.19: Methoden zur Bestimmung von Porosität und Porengrößenverteilung [112]	65
Abbildung 3.20: Markierung der Poren mittels ImageJ (Werkstoff: G1 [98]).....	65
Abbildung 3.21: Ergebnis einer Auswertung mit ImageJ (Werkstoff: G1 [98]).....	67
Abbildung 3.22: Spannungsverhältnisse beim Druckversuch [123]	69
Abbildung 3.23: Schematische Darstellung der Bruchverläufe beim Druckversuch spröder und duktiler Materialien [124].....	70
Abbildung 3.24: Einfluss des Verhältnisses von Probenlänge zu Durchmesser (L/D) auf die Druckfestigkeit an einem graphitischen und einem anthrazitischen Material	71
Abbildung 3.25: Prüfmaschine und Vorrichtung zur Durchführung des Druckversuchs	72
Abbildung 3.26: Spannungs-Stauchungsdiagramme für die Versuchswerkstoffe G1, G2 und A2 (Ausgangszustand und aus Industriezelle).....	72
Abbildung 3.27: Messprinzip zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands	73
Abbildung 3.28: Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands	74
Abbildung 3.29: Elektronenübergänge bei der Emission von Röntgenquanten [102]	74
Abbildung 3.30: Probensegmentierung für EDS-Linescans zur Untersuchung der Elementenverteilung im Probenquerschnitt	76
Abbildung 3.31: Messaufbau einer STA [137].....	77
Abbildung 3.32: Erzeugung des Messsignals einer DSC [139]	78
Abbildung 3.33: DSC- und TG-Verläufe für Al ₂ O ₃ -gesättigten Kryolith.....	78
Abbildung 3.34: DSC-Analysegerät mit Proben- und Referenztiegel.....	79
Abbildung 3.35: Funktionsprinzip eines XRD nach Bragg-Brentano [140]	80
Abbildung 3.36: Probenreservoir und automatisiertes Röntgendiffraktometer.....	80

Abbildung 3.37: Röntgen-Diffraktogramm des Flusses in der Laborzelle	81
Abbildung 3.38: Analysebeispiel zur Berechnung des Al_2O_3 -Gehalts	82
Abbildung 3.39: LECO Messsystem.....	82
Abbildung 3.40: Ofen zur experimentellen Untersuchung der Kathodenalterung [144].....	84
Abbildung 3.41: Geöffneter Laborelektrolyseofen und Ofenmuffel mit Tiegel.....	85
Abbildung 3.42: Mögliche Stromwege in der Elektrolysezelle (schematisch).....	86
Abbildung 3.43: Schnitt durch die inverse Elektrolysezelle.....	86
Abbildung 3.44: Schematischer Versuchsaufbau	87
Abbildung 3.45: Auswertung der STA am pulverförmigen Elektrolyten.....	89
Abbildung 3.46: Aus dem Tiegel entnommener Elektrolyt nach einem Elektro- lyseversuch mit $0,4 \text{ A/cm}^2$	90
Abbildung 3.47: Provozierter Anodeneffekt in der Versuchszelle	92
Abbildung 3.48: Abtragsprofile bei verschiedenen Eintauchlängen.....	93
Abbildung 3.49: Graphische Benutzeroberfläche mit einem Rezept zum automati- schen Ablauf eines Temperatur-Sollwertprofils	94
Abbildung 3.50: Messung der Elektrolyttemperatur im Tiegel	95
Abbildung 3.51: Positionierung der Thermoelemente innerhalb der Elektroden für die Temperaturmessung bei einer Eintauchtiefe der Kathode von 100 mm und eine aufgebrochene Messkathode mit der Bohrung für die Thermoelemente	96
Abbildung 3.52: Verlauf der Sollwerttemperatur für 1 und 12 Temperaturzyklen zwischen 920 bzw. 915 und 1000 °C.....	97
Abbildung 3.53: Temperaturverläufe an den Umkehrpunkten für 1 Zyklus und 12 Zyklen bei 960 ± 40 °C.....	98
Abbildung 3.54: Temperaturverlauf in der Probe während eines Temperaturzyklus zwischen 880 und 1000 °C bei einer Eintauchtiefe der Kathode von 120 mm	100
Abbildung 3.55: Versuchsprinzip bei schrittweisem Aufschmelzen bzw. Erstarren in einer zylindrischen Kathode	100
Abbildung 3.56: Spannungsverläufe einer Probe A1 bei 960 °C und $0,4$ bzw. $0,8$ A/cm^2 sowie bei 920 °C und $0,4 \text{ A/cm}^2$ während einer 24-stün- digen Elektrolyse	101
Abbildung 3.57: Spannungs-Zeit Kurven nach dem Abschalten des elektrischen Stroms zu unterschiedlichen Zeiten bei einer Badtemperatur von 960 °C für den Werkstoff G2 (Stromdichte: $0,4 \text{ A/cm}^2$)	102
Abbildung 3.58: Spannungs-Temperatur-Zeit-Diagramm eines Temperaturwech- selversuchs mit dem Werkstoff G2 während eines Zyklus mit einer Temperaturamplitude von ± 40 °C und einer Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$	103

Abbildung 3.59: Spannungs-Temperatur-Zeit-Diagramm eines Temperaturwechselversuchs mit dem Werkstoff G2 während 24 Zyklen mit einer Temperaturamplitude von -40 °C und einer Stromdichte von 0,4 A/cm ²	103
Abbildung 3.60: Laser-Mikrometer beim Scan an einer eingespannten Probe	105
Abbildung 3.61: 3D-Modell einer verschlissenen Probe	105
Abbildung 3.62: Typisches Messprofil zur Bestimmung des Kathodenabtrags.....	106
Abbildung 3.63: Versuchsschema zur Untersuchung der Betriebsparameter Versuchsdauer und Stromdichte	107
Abbildung 3.64: Versuchsschema zur Beurteilung des Temperatureinflusses auf zwei verschiedene Werkstofftypen.....	107
Abbildung 3.65: Versuchsschema für die unpolarisierten Versuche.....	108
Abbildung 3.66: Probenkonzept für die Untersuchung der unpolarisierten Proben....	109
Abbildung 4.1: Scheinbare Dichten der Materialien im Ausgangszustand mit SD ..	110
Abbildung 4.2: Druckfestigkeiten der Materialien im Ausgangszustand mit SD	112
Abbildung 4.3: Bruchstauchungen der Materialien im Ausgangszustand mit SD	113
Abbildung 4.4: Bruchformen im Druckversuch an den Werkstoffen G1 und A1 im Ausgangszustand	114
Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach Druckversuchen an den Werkstoffen G2 und A1	114
Abbildung 4.6: Resistivitäten der Materialien im Ausgangszustand mit SD	115
Abbildung 4.7: Porenstruktur der Kathodenwerkstoffe G1 und G2.....	116
Abbildung 4.8: Porengrößenverteilung für die Werkstoffe G1 und G2	117
Abbildung 4.9: Ergebnis der Porenformanalyse für die Materialien G1 und G2	118
Abbildung 4.10: 3D-Plot der Kathodenoberfläche des Ofens 7 mit typischer „W-Form“	119
Abbildung 4.11: Entwicklung der Kathodentopographie mit der Laufzeit für verschiedene Öfen nach dem Abschalten (Mittelwerte und tiefste Punkte mit Angabe der Kathode)	120
Abbildung 4.12: Gemittelte scheinbare Dichten aller Öfen über die Laufzeit mit SD	122
Abbildung 4.13: Gemittelte Druckfestigkeiten aller Öfen über die Laufzeit mit SD..	123
Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen der Bruchfläche nach Druckversuchen am Werkstoff G3 [99] im Ausgangszustand und nach 3,9 Jahren im Ofen Nr. 17	125
Abbildung 4.15: Gemittelte Resistivitäten aller Öfen über die Laufzeit mit SD.....	126
Abbildung 4.16: Verlauf der Kennwerte in Kathode 8 des Ofens 20 (Laufzeit: 11 Tage, Bodenkathode: A2).....	129
Abbildung 4.17: EDS-Analysen im oberen und unteren Bereich der Probe K8_1 des Ofens 20 (Laufzeit: 11 Tage, Bodenkathode: A2)	130
Abbildung 4.18: EDS-Analysen an der Probe K6_1 des Ofens 7 (Bodenkathode: G1, Laufzeit: 5,8 Jahre)	131

Abbildung 4.19: Qualitatives EDS-Mapping einer Pore aus dem oberen Bereich der Kathode 6 des Ofens Nr. 7 (Laufzeit: 5,8 Jahre, Werkstoff: G1) und der Kathode 6 des Ofens Nr. 14 (Laufzeit: 5,0 Jahre, Werkstoff: G2)	133
Abbildung 4.20: Kennwerte der Öfen Nr. 7 und Nr. 14 nach Kathodenposition und -tiefe	134
Abbildung 4.21: EDS-Analysen des oberen und unteren Bereichs der Probe K6_1 des Ofens Nr. 2 (Laufzeit: 4,4 Jahre, Bodenkathode: G1, modulierter Betrieb)	135
Abbildung 4.22: Kennwerte der Öfen Nr. 2 und Nr. 5 nach Kathodenposition und -tiefe	136
Abbildung 4.23: Verschlissene Proben aus dem Kathodenmaterial G1 nach 4 und 48 Stunden bei 960 °C und einer Stromdichte von 0,4 A/cm ²	138
Abbildung 4.24: Abträge und Masseänderungen der verschlissenen Proben aus dem Werkstoff G1 nach verschiedenen Elektrolysezeiten bei 960 °C und einer Stromdichte von 0,4 A/cm ² mit SD	139
Abbildung 4.25: Kathodenproben der Werkstoffe G1, G2 und A1 nach der Elektrolyse bei unterschiedlichen Stromdichten	141
Abbildung 4.26: Schnitte durch die Proben der Werkstoffe G1, A1 und G2 nach der Elektrolyse (G2 bei 0,4 und 0,8 A/cm ²).....	142
Abbildung 4.27: Scheinbare Dichten der Versuchswerkstoffe nach 24-stündigem Eintauchen in den Elektrolyten bei verschiedenen Badtemperaturen	144
Abbildung 4.28: Proben aus den Werkstoffen G2 und A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 940 °C und 0,4 A/cm ²	145
Abbildung 4.29: Probe aus dem Werkstoff G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 940 °C und 0,8 A/cm ²	146
Abbildung 4.30: Probe aus dem Material A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 920 °C und 0,4 A/cm ²	147
Abbildung 4.31: EDS-Analyse einer kugelförmigen Ablagerung auf der Oberfläche einer Probe aus dem Kathodenwerkstoff G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 920 °C und 0,4 A/cm ²	148
Abbildung 4.32: Probe aus dem Kathodenmaterial G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 920 °C und 0,8 A/cm ²	148
Abbildung 4.33: Gegenüberstellung der Kathodenabträge bzw. -zuwächse für die Werkstoffe G2 und A1 nach einer Elektrolysezeit von 24 h bei unterschiedlichen Temperaturen	149
Abbildung 4.34: Vergleich der Abträge und Zuwächse des Werkstoffs G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen und Stromdichten	150

Abbildung 4.35: Proben aus dem Werkstoff A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei $0,4 \text{ A/cm}^2$ mit 24 Zyklen bei einer Amplitude von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ und 12 Zyklen bei einer Amplitude von $\pm 40 \text{ }^\circ\text{C}$	152
Abbildung 4.36: Probe aus dem Kathodenmaterial G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei $0,4 \text{ A/cm}^2$ mit 1 und 24 Zyklen bei einer Amplitude von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$	153
Abbildung 4.37: Proben aus dem Werkstoff G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse mit $0,8 \text{ A/cm}^2$ mit 1 Zyklus bei $960-40 \text{ }^\circ\text{C}$ und 12 Zyklen bei $960\pm 40 \text{ }^\circ\text{C}$	155
Abbildung 4.38: Gegenüberstellung der elektrochemischen Abträge der Werkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei unterschiedlichen Temperaturverläufen (Stromdichte: $0,4 \text{ A/cm}^2$).....	156
Abbildung 4.39: Gegenüberstellung des elektrochemischen Abtrags bei statischer und dynamischer Temperaturführung mit unterschiedlichen Stromdichten für den Werkstoff G2 [179]	157
Abbildung 4.40: Proben der Werkstoffe G2 und A1 nach 24-stündigem Auslagern im schmelzflüssigen Elektrolyten ohne Aluminium bei Temperaturen von 880 und $960 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie nach 8 Temperaturwechseln zwischen 880 und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$	159
Abbildung 4.41: Mikroschliffe der Werkstoffe G2 und A1 im Ausgangszustand	160
Abbildung 4.42: Mikroschliffe des Werkstoffs G2 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen in einem Elektrolyten ohne Aluminium	160
Abbildung 4.43: Mikroschliffe des Werkstoffs A1 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen in einem Elektrolyten ohne Aluminium	161
Abbildung 4.44: EDS-Scans für die Werkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Eintauchzeit mit 8 Temperaturzyklen in einem Elektrolyten ohne Aluminium.....	162
Abbildung 4.45: Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Auslagerung in einem Elektrolyten ohne Aluminium bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand	163
Abbildung 4.46: Proben der Werkstoffe G2 und A1 nach 1-stündiger Elektrolyse bei einer Temperatur von $960 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$	165
Abbildung 4.47: Mikroschliffe der Werkstoffe G2 und A1 nach 1-stündiger Elektrolyse bei einer Temperatur von $960 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$	165

Abbildung 4.48: Vorbehandelte Proben der Werkstoffe G2 und A1 nach 24-stündigem Auslagern im schmelzflüssigen Elektrolyten bei Temperaturen von 880 und 1000 °C sowie nach 8 Temperaturwechseln zwischen 880 und 1000 °C	166
Abbildung 4.49: Mikroschliffe des vorbehandelten Werkstoffs G2 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen	167
Abbildung 4.50: Mikroschliffe des vorbehandelten Werkstoffs A1 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen	168
Abbildung 4.51: Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Auslagerung nach vorheriger Elektrolyse bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand	169
Abbildung 4.52: EDS-Scans für den Werkstoff G2 nach der Elektrolyse, nach einem 24-stündigen Auslagern bei 960 °C sowie nach 8 Temperaturzyklen in 24 Stunden	171
Abbildung 4.53: EDS-Scans für den Werkstoff A1 nach der Elektrolyse, nach einem 24-stündigen Auslagern bei 960 °C sowie nach 8 Temperaturzyklen in 24 Stunden	172

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Wirkungen der wichtigsten Zusatzstoffe im Überblick [26].....	11
Tabelle 2.2:	Wichtige chemisch-physikalische Eigenschaften von Kohlenstoff [43]	20
Tabelle 2.3:	Eigenschaften der wichtigsten Kathodentypen [11].....	23
Tabelle 2.4:	Übersicht möglicher Schädigungsmechanismen der Kathode [11] ...	31
Tabelle 3.1:	Eingesetzte Kathodenwerkstoffe im Ausgangszustand.....	50
Tabelle 3.2:	Übersicht kathodenrelevanter Kenngrößen einer Elektrolysezelle	52
Tabelle 3.3:	Auswahl objektspezifischer Porenparameter [113].....	66
Tabelle 3.4:	Verwendete Badzusammensetzung.....	88
Tabelle 3.5:	Messtemperaturen für eine konstante Sollwert-Temperatur von 960 °C bei einer Eintauchlänge von 100 mm.....	97
Tabelle 3.6:	Ermittelte Zyklenzahlen für die verschiedenen Kombinationen aus den Ziel-Sollwerttemperaturen und Temperaturraten bei den elektrochemischen Versuchen.....	99
Tabelle 3.7:	Messtemperaturen für eine konstante Sollwert-Temperatur von 960 °C bei einer Eintauchlänge von 120 mm.....	99
Tabelle 4.1:	Ergebnisse der Verschleißmessungen nach verschiedenen Elektro- lysezeiten	138
Tabelle 4.2:	Abtragswerte der Versuchsmaterialien für verschiedene Strom- dichten	140
Tabelle 4.3:	Abtragswerte der Versuchswerkstoffe G2 und A1 bei unter- schiedlichen Temperaturen und Stromdichten.....	143
Tabelle 4.4:	Abtragswerte der Versuchswerkstoffe G2 und A1 bei unter- schiedlichen Temperaturzyklen und Stromdichten	151

Anhangsverzeichnis

Abbildung 7.1.1:	Binäres Zustandsdiagramm NaF-AlF ₃ [18]	193
Abbildung 7.1.2:	Schema zur materialographischen Schliffpräparation [105].....	190
Abbildung 7.1.3:	Auswertung der DSC-Messung des zuvor aufgeschmolzenen Elektrolyten	194
Abbildung 7.1.4:	Aufgebrochener Tiegel mit tropfenförmigem Bodensatz	194
Abbildung 7.1.5:	CT-Bilder zur Porenanalyse des Kathodenwerkstoffs G1 im Ausgangszustand.....	195
Abbildung 7.1.6:	CT-Bilder zur Porenanalyse des Kathodenwerkstoffs G2 im Ausgangszustand.....	196
Abbildung 7.1.7:	Gemittelte Bruchstauchungen aller Öfen über die Laufzeit mit SD.....	197
Abbildung 7.1.8:	Prinzipieller Versuchsaufbau für ein weiterführendes, wechsel- seitiges Aufschmelzen und Erstarren	197
Tabelle 7.2.1:	Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs G1 [98].....	198
Tabelle 7.2.2:	Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs G2 [100].....	199
Tabelle 7.2.3:	Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs G3 [99].....	200
Tabelle 7.2.4:	Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs A1 [100].....	200
Tabelle 7.2.5:	Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs A2 [100].....	201
Tabelle 7.2.6:	Datenblatt des Tiegelmaterials [190]	202
Tabelle 7.2.7:	Übersicht der untersuchten Öfen.....	203
Tabelle 7.2.8:	Probenezusammenfassung der untersuchten Öfen.....	204
Tabelle 7.2.9:	Datenblatt Kryolith [191]	207
Tabelle 7.2.10:	Datenblatt des Netzteils [192].....	208
Tabelle 7.2.11:	Kennwerte der Proben im Ausgangszustand.....	209
Tabelle 7.2.12:	Gemittelte Abstände vom oberen Ofenrand zur Kathode (121 Messpunkte pro Ofen) an den Öfen mit den Bodenkathoden G1 und G2	210
Tabelle 7.2.13:	Gemittelte Daten der Ofenauswertung.....	211
Tabelle 7.2.14:	Messwerte (Scheinbare Dichte, Druckfestigkeit, Bruchstau- chung) des Ofens Nr. 20 mit der Bodenkathode A2 nach einer Laufzeit von 11 Tagen	212
Tabelle 7.2.15:	Gemittelte Resistivitäten aus jeweils 3 Messungen (vgl. Ab- bildung 3.28) des Ofens Nr. 20 mit der Bodenkathode A2 nach einer Laufzeit von 11 Tagen	213

Tabelle 7.2.16:	Messwerte (Scheinbare Dichte, Druckfestigkeit, Bruchstau- chung) der Öfen Nr. 7 und 14 mit den Bodenkathoden G1 bzw. G2 nach einer Laufzeit 5,8 bzw. 5,0 Jahren.....	214
Tabelle 7.2.17:	Gemittelte Resistivitäten aus jeweils 3 Messungen (vgl. Abbil- dung 3.28) des der Öfen Nr. 7 und 14 mit den Bodenkathoden G1 bzw. G2 nach einer Laufzeit 5,8 bzw. 5,0 Jahren.....	215
Tabelle 7.2.18:	Messwerte (Scheinbare Dichte, Druckfestigkeit, Bruchstau- chung) der Öfen Nr. 2 und 5 mit der Bodenkathode G1 nach moduliertem Betrieb über einen Zeitraum von 4,4 bzw. 5,0 Jahren.....	216
Tabelle 7.2.19:	Gemittelte Resistivitäten aus jeweils 3 Messungen (vgl. Abbil- dung 3.28) der Öfen Nr. 2 und 5 mit der Bodenkathode G1 nach moduliertem Betrieb über einen Zeitraum von 4,4 bzw. 5,0 Jahren.....	217
Tabelle 7.2.20:	Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerk- stoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Auslagerung in einem Elektrolyten ohne Aluminium bei verschiedenen Tem- peraturen im Vergleich zum Ausgangszustand	218
Tabelle 7.2.21:	Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerk- stoffe G2 und A1 nach der Elektrolyse und einer 24-stündigen Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand	218
Abbildung 7.3.1:	Übersichtszeichnung des Ofens [144]	219
Abbildung 7.3.2:	Zeichnung der Kathode.....	221
Abbildung 7.3.3:	Zeichnung der Kathodenstange	222
Abbildung 7.3.4:	Zeichnung des Tiegels	223
Abbildung 7.3.5:	Zeichnung der Anodenstange	224
Abbildung 7.3.6:	Zeichnung des Deckels	225
Abbildung 7.3.7:	Zeichnung der Kathode mit Bohrung für TE.....	226
Abbildung 7.3.8:	Zeichnung der Kathodenstange mit Nut zur Verlegung der TE...	227
Abbildung 7.3.9:	Zeichnung des Tiegels mit Bohrung für TE	228

Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
A1	Kürzel für den anthrazitischen Probenwerkstoff 1
A2	Kürzel für den anthrazitischen Probenwerkstoff 2
AE	Anodeneffekt
BET	Analyseverfahren zur Bestimmung der Größe von Oberflächen, benannt nach den Entwicklern Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller
BR	Bath ratio (dt.: Massenverhältnis von NaF zu AlF ₃ des Elektrolyten)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCD	Charge-coupled device (dt.: Ladungsgekoppeltes Bauteil)
CR	Cryolite Ratio (dt.: molares Verhältnis von NaF zu AlF ₃ des Elektrolyten)
CT	Computertomographie
CVD	Cathode voltage drop (dt.: Spannungsabfall an der Kathode)
d. h.	das heißt
dt.	deutsch
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dt.: Dynamische Differenz-Kalorimetrie)
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
et al.	et alia (dt.: und andere)
FEM	Finite Elemente Methode
G1	Kürzel für den graphitischen Probenwerkstoff 1
G2	Kürzel für den graphitischen Probenwerkstoff 2
G3	Kürzel für den graphitischen Probenwerkstoff 3
IPD	Interpolar-Distanz
ITMC	Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k. A.	keine Angabe
lt.	laut
Lfd.-Nr.	Laufende Nummer
NiCr-Ni	Nickel-Chrom/Nickel
OA	Overfeed Alumina (dt.: Überfütterung mit Aluminiumoxid)
P/U-ZAF	Verfahren zur quantitativen Auswertung der EDS-Analyse

Abkürzung	Erklärung
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROI	Region of Interest (dt.: Bereich von Interesse)
RT	Röntgentomographie
SANS	Small angle neutron scattering (dt.: Kleinwinkelstreuung von Neutronen)
SAXS	Small-angle X-ray scattering (dt.: Kleinwinkelröntgenstreuung)
SD	Standard deviation (dt.: Standardabweichung)
s. o.	siehe oben
STA	Simultane thermische Analyse
TE	Thermoelement(e)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TGHE	Trägergasheißextraktion
u. a.	unter anderem
USANS	Ultra-small angle neutron scattering (dt.: Ultra-Kleinwinkelstreuung von Neutronen)
vgl.	vergleiche
XRD	X-ray diffractometry (dt.: Röntgendiffraktometrie)
Z	Ordnungszahl des jeweiligen Elements im Periodensystem der Elemente
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

Größe	Bezeichnung	Einheit
A	Querschnittsfläche	m ²
A _P	Porenfläche	mm ²
D	Probendurchmesser	mm
D _{vorher}	Probendurchmesser im Ausgangszustand	mm
D _{nachher}	Probendurchmesser nach der Elektrolyse	mm
d	Abstand der Kristallgitterebenen	nm
E	Energieverbrauch pro Kilogramm Aluminium	kWh/kg Al
E ⁰	Redoxpotential	V [Volt]
f	Maß für die Abweichung der Porenform	dimensionslos
ΔL _d	Längenänderung	mm
ΔL _{dB}	Bleibende Längenänderung	mm
ε _d	Stauchung	dimensionslos
ε _{dB}	Bruchstauchung	dimensionslos
F _d	Druckkraft	N [Newton]
F _{dB}	Druckkraft beim Bruch	N [Newton]
Feret _{max}	Maximaler Feret-Durchmesser	mm
Feret _{min}	Minimaler Feret-Durchmesser	mm
H	Eintauchhöhe	mm
I	Elektrische Stromstärke	A [Ampere]
J	Elektrische Stromdichte	A/m ²
κ	Elektrische Leitfähigkeit	Siemens/m
L	Messlänge	mm
λ	Wellenlänge	nm
L ₀	Anfangsmesslänge	mm
m _{tr}	Getrocknete Masse	g
η	Stromausbeute	dimensionslos
n	Ganze Zahl bei der Röntgenbeugung	dimensionslos
π	Kreiszahl	dimensionslos
P _{theor}	Theoretisch abscheidbare Menge an Aluminium	g/s
P _{abgesch}	Abgeschiedene Menge an Aluminium	g/s
φ	Gesamtporosität	dimensionslos
Q	Ladung	C [Coulomb]
R	Elektrischer Widerstand	Ω
ρ	Resistivität	Ω·m

Größe	Bezeichnung	Einheit
ρ_S	Scheinbare Dichte	g/cm^3
ρ_{Al}	Spezifische Dichte des Aluminiums	g/cm^3
ρ_{EI}	Spezifische Dichte des Elektrolyten	g/cm^3
S_0	Anfangsquerschnittsfläche	mm^2
σ_d	Druckspannung	$\text{N/mm}^2, \text{MPa}$
σ_{dB}	Druckfestigkeit	$\text{N/mm}^2, \text{MPa}$
σ_{quer}	Druckspannung quer zur Belastungsrichtung	$\text{N/mm}^2, \text{MPa}$
T_{bad}	Badtemperatur	$^{\circ}\text{C}$
Θ	Einfallswinkel der Strahlung gegen die Kristallebene bei der Röntgenbeugung	$^{\circ}, \text{rad}$
T_{liq}	Liquidustemperatur	$^{\circ}\text{C}$
τ_{max}	Maximale Schubspannung	$\text{N/mm}^2, \text{MPa}$
U	Elektrische Spannung	V [Volt]
U_P	Porenumfang	mm
V_{Gesamt}	Gesamtvolumen	mm^3
V_{Poren}	Porenvolumen	mm^3

Kapitel 1

Problemstellung und Zielsetzung

1.1 Motivation

Aluminium ist nach Eisen das zweitwichtigste technische Metall und kommt in vielseitiger Form zur Anwendung. In Deutschland kamen 2020 etwa 48 % dieses Leichtmetalls im Fahrzeug- und Flugzeugbau zum Einsatz sowie 15 % im Bauwesen. Die verbleibende Menge verteilt sich auf die Einsatzgebiete Maschinenbau, Elektroindustrie und Verpackungsindustrie. [1] Aluminium ist das häufigste in der Erdkruste auftretende Metall. Als Folge seiner hohen Sauerstoffaffinität, d. h. seines starken natürlichen Bestrebens sich mit Sauerstoff zu verbinden, kommt es in der Natur nicht gediegen vor, sondern nur in Form von Verbindungen (Erzen). Das wichtigste Aluminiumerz für die großtechnische Weiterverarbeitung zu Aluminium ist das Bauxit. In einem Zwischenprozess, dem Bayer-Verfahren, muss aus dem Bauxit auf chemischem Wege zunächst reines Aluminiumoxid hergestellt werden. Das auf diese Weise gewonnene Oxid wird mittels der von Charles M. Hall und Paul L. T. Héroult gegen Ende des 19. Jahrhunderts entwickelten Schmelzflusselektrolyse zu metallischem, flüssigen Aluminium reduziert. Die Reduktion von Aluminiumoxid nach dem Hall-Héroult Verfahren gilt bis heute weltweit als Standardverfahren zur Herstellung von Primäraluminium [2]. Das hierdurch erzeugte Hüttenaluminium wird abgesaugt, gießereitechnischen Anlagen als Flüssigmetall zugeführt und schließlich zu Gusslegierungen für Formgussteile weiterverarbeitet [3].

Aufgrund der äußerst energie- und kostenintensiven Herstellungsweise von Primäraluminium, bei dem ein wesentlicher Anteil des Energiebedarfs ausschließlich auf die Schmelzflusselektrolyse entfällt, gab es seither fortwährend Anlass, den Produktionsprozess im Hinblick auf die Erhöhung der Energieeffizienz zu verbessern bzw. zu optimieren. Die zunehmende Bedeutung regenerativer Ressourcen bei der Energieversorgung der Bundesrepublik Deutschland stellt, insbesondere für Unternehmen mit energieintensiven Produktionsverfahren, eine erhebliche Herausforderung dar, da mittelfristig, auch aufgrund geopolitischer Verwerfungen, mit starken Versorgungs- und daraus resultierenden Preisschwankungen für die Bereitstellung der erforderlichen Energie zu rechnen ist [4]. Bei einem Energiekostenanteil von bis zu 45 % des Herstellpreises erwächst für die betroffenen Unternehmen die Aufgabe, ihre Produktionsprozesse und damit ihren Strombedarf

möglichst flexibel zu gestalten [5]. Dabei wird vorrangig die Senkung des durchschnittlichen Energiepreises angestrebt, um die Konkurrenzfähigkeit auf dem Weltmarkt zu erhalten. Gleichzeitig kann durch entsprechende betriebliche Maßnahmen im Rahmen eines gezielten „Demand Side Management“ ein wichtiger Beitrag zur Stabilisierung der Energieversorgung in Deutschland geleistet werden. Ein Hauptproblem bei der Nutzung dargebotsabhängiger Energiequellen besteht bekanntermaßen in ihrer hohen Volatilität. Aufgrund des fehlenden Ausbaus der Stromnetze sowie unzureichender Stromspeicherkapazitäten gilt die zuverlässige Überwindung der zeitlichen Diskrepanz zwischen dem Energiebedarf beim Verbraucher und der Bereitstellung durch die Versorger als ein bestimmender Faktor für eine zukünftige Nutzung der erneuerbaren Energien. Stellt man den Strombedarf der Haushalte und die Strombereitstellung der verschiedenen Quellen für einen bestimmten Betrachtungszeitraum gegenüber, so wird deutlich, welches Entwicklungspotential in einer verbesserten Bedarfsanpassung liegt (Abbildung 1.1).

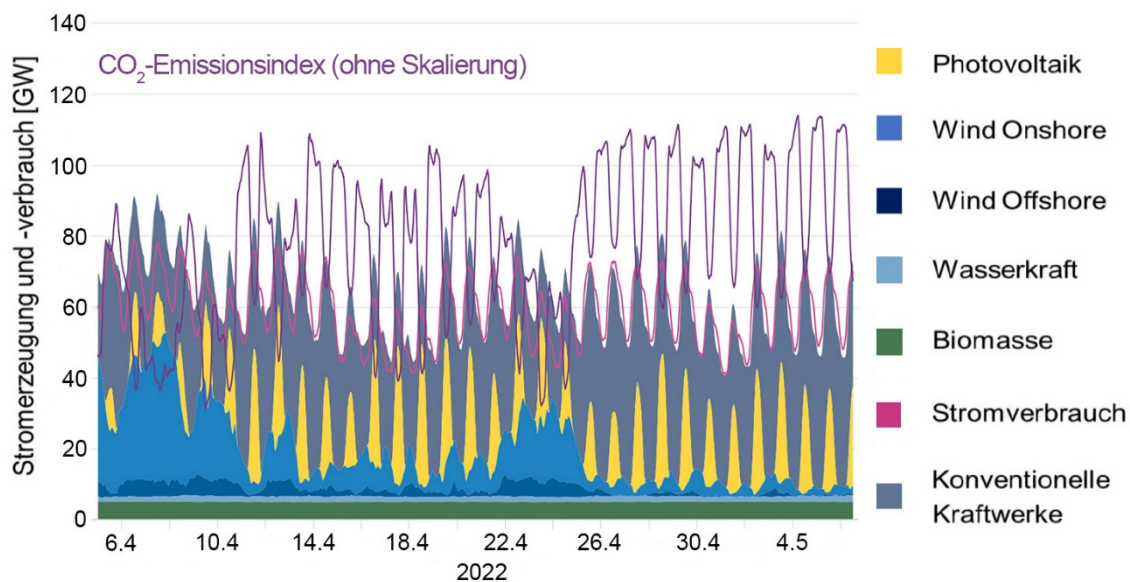


Abbildung 1.1: Profilvergleich von Stromerzeugung und -verbrauch über einen bestimmten Zeitraum (30 Tage im April/Mai 2022) nach Erzeugersparten [6]

Betrachtet man auf dieser Grundlage die Herstellung von Aluminium, so erkennt man einen gleichbleibenden Strombedarf als eines ihrer Hauptmerkmale. Der Vorgang in den Elektrolysezellen einer Aluminiumhütte entspricht prinzipiell dem elektrischen Ladevorgang einer Batterie, bei dem durch die Umwandlung elektrischer in chemische Energie ein Ausgangsprodukt mit niedrigem Energieinhalt (Aluminiumoxid) in ein Produkt mit hohem Energieinhalt (Aluminium) überführt wird. Der Entladevorgang funktioniert jedoch nur eingeschränkt, da die Menge des in der Elektrolysezelle speicherbaren Aluminiums räumlich begrenzt ist. Zudem dient die Anlage letztlich dem Zweck, kontinuierlich Aluminium herzustellen. Wäre man jedoch in der Lage, die Erzeugung des Energiespei-

cherprodukts Aluminium zeitlich zu variieren, so ließe sich durch die gezielte, symmetrisch um die Nominalleistung steuerbare Energieaufnahme die Wirkungsweise einer Batterie exakt nachbilden.

Die Elektrolyseöfen einer Aluminiumhütte sind für eine bestimmte Stromstärke und Energiezufuhr ausgelegt. Ändert sich eine dieser Größen, so wird auch die sehr sensible Energiebilanz des Ofens beeinflusst. Wird dabei das Prozessfenster, für das der Ofen entworfen wurde, für mehr als einige Stunden verlassen, führt dies zu Effizienzverlusten, massiven Prozessstörungen oder sogar zum irreparablen Ausfall der Öfen. Die pro Zeiteinheit produzierte Menge Aluminium verhält sich, einen konstanten Wirkungsgrad vorausgesetzt, proportional zur Stromstärke, mit der die Öfen betrieben werden. Durch das Ofendesign und die ausgewählten Materialien in dem Elektrolyseofen ist ein bestimmter elektrischer Widerstand des Ofens gegeben. Daher können die zugeführte elektrische Energie und die im Ofen entstehende Wärme alleine durch die Stromstärke beeinflusst werden. Um die Leistungsaufnahme zu variieren, muss der Ofen mit verschiedenen Stromstärken betrieben werden können. Ebenso muss der Ofen auf eine unterschiedlich hohe Wärmeentwicklung einstellbar sein. [5]

Die Haltbarkeit einer Zelle zur Herstellung von Aluminium und damit ihre Einsatzdauer hängen in starkem Maße von der Zuverlässigkeit der eingesetzten Materialien ab. Eine der wichtigsten Komponenten eines Elektrolyseofens stellt die Kathode dar, welche den Boden einer Zelle bildet. Die Einsatzdauer der Elektrolysezelle wird maßgeblich durch die Beständigkeit des Kathodenwerkstoffs bestimmt. Die Kathode besteht in wesentlichen Teilen aus porösem Kohlenstoff und hat im Rahmen des Elektrolyseprozesses zwei Hauptaufgaben. Zum einen dient sie zur Aufnahme des Elektrolyten und der Aluminiumschmelze, zum anderen sorgt sie für einen gleichmäßigen Stromfluss durch den unteren Teil der Ofenzelle. Neben ihren elektrischen Eigenschaften muss sie über eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit sowie ausreichende mechanische und thermische Belastbarkeit verfügen. Welche Auswirkungen eine dynamische Anpassung der Prozessgröße Temperatur infolge der flexiblen Leistungseinbringung auf die Kathode hat, ist bisher kaum untersucht und soll daher Ausgangspunkt dieser Forschungsarbeit sein. Wichtige Aspekte dieses Themenkomplexes sind u. a. aus Kooperationen der Bergischen Universität Wuppertal mit der Firma Trimet Aluminium SE mit Hauptsitz in Essen im Rahmen der EFRE-Forschungsprojekte „Virtuelle Batterie“ und „Aluminiumelektrolyse 4.0“ hervorgegangen [5, 7, 8].

1.2 Forschungsziel

Die typische Lebensdauer einer industriellen Elektrolysezelle liegt zwischen 1800 und 2800 Tagen [9]. Die Kathode unterliegt während ihres Einsatzes unterschiedlichen chemisch-physikalischen Beanspruchungen, die zur Veränderung ihrer ursprünglichen Eigenschaften führen. Aus der damit verbundenen Alterung des Kathodenwerkstoffs resultiert oftmals ein unvorhergesehenes Betriebsverhalten der Zelle und im schlimmsten Fall

ein vorzeitiger Ausfall. Unter Alterung im werkstofftechnischen Sinne wird eine Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes nach längerem Lagern oder bei Gebrauch verstanden. Das Fortschreiten des Alterungsprozesses lässt sich durch verschiedene chemisch-physikalische Faktoren, wie etwa die Temperatur, das umgebende Medium oder die elektromagnetische Strahlung beeinflussen [10]. Die Alterung der Kathode einer Elektrolysezelle wird maßgeblich durch ihren Verschleiß während des Betriebs beschrieben. Der Kathodenverschleiß entsteht aus dem Zusammenwirken mechanischer, chemischer sowie elektrochemischer Faktoren [11]. Aufgrund des hohen elektrischen Stroms wirken elektromagnetische Kräfte auf das Metallbad und den Elektrolyten, welche diese aufwölben und in eine Strömungsbewegung versetzen. Ungelöste Komponenten des Elektrolysebads werden dabei mitgerissen und können erosiv zum Abtrag der Kathode beitragen. Der chemische bzw. elektrochemische Abtrag der Kathode wird, außer durch die stofflichen und thermischen Bedingungen, vor allem durch den elektrischen Stromverlauf während des Elektrolysevorgangs bestimmt. Unmittelbar nach der Inbetriebnahme einer Elektrolysezelle dringen zunächst Bestandteile des schmelzflüssigen Elektrolyten unter den gegebenen thermodynamischen Bedingungen in das poröse Kathodenmaterial ein und erstarren in einer gewissen Tiefe entlang einer Isothermen. Bei einem sich verändernden Leistungseintrag in die Zelle erhöht oder verringert sich die Temperatur im Elektrolytbad und der Aluminiumschmelze derart, dass sich die Isotherme verschieben kann [7]. Durch wiederholtes Erstarren und Aufschmelzen in einem weiten Bereich des Kathodenmaterials wird dieses stark mechanisch belastet und kann frühzeitig zerstört werden. Ein sich ändernder Leistungseintrag in die Zelle kann daher, in Verbindung mit wechselnden Badtemperaturen, zu Effizienzeinbußen oder zu einem vorzeitigen Ausfall des Ofens führen. Reek [12] empfiehlt in diesem Zusammenhang den Bau einer Laboreinrichtung, mit welcher der Effekt einer sich wiederholt bewegenden Isotherme im Kathodenmaterial simuliert werden kann. Inwieweit der Alterungsprozess infolge der flexiblen Lasteinbringung beeinflusst wird, soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Experimente an einer zu entwickelnden Laborzelle untersucht werden.

1.3 Vorgehensweise

Die vorliegende Dissertation ist, unter Berücksichtigung der erforderlichen Arbeitsschritte, in sechs Kapitel gegliedert. Im ersten Kapitel der Arbeit werden die Beweggründe für die Durchführung der Forschungsarbeit dargelegt. Zudem sollen die werkstoffrelevanten Forschungsfragen konkretisiert werden, die sich aus dem übergeordneten Themenkomplex der Aluminiumelektrolyse als virtueller Speicher ableiten. Eine Beschreibung der beabsichtigten Vorgehensweise soll die Struktur der Arbeit sowie die angewandten Forschungsmethoden verdeutlichen.

Das Kapitel 2 gibt einen Einblick in die relevanten theoretischen Zusammenhänge der Aluminiumelektrolyse unter Berücksichtigung der Flexibilisierung des Stromverbrauchs einer Aluminiumhütte. Dabei wird zunächst auf die grundsätzlichen Vorgänge bei der Schmelzflusselektrolyse eingegangen. Die Funktionsbeschreibung eines industriellen

Elektrolyseofens beinhaltet eine grundlegende Betrachtung des Energiehaushalts sowie der Wechselwirkungen verschiedener Prozessparameter, wie etwa der Stromdichte, Temperatur und Badchemie. In diesem Zusammenhang wird auf die erforderlichen Maßnahmen innerhalb einer Aluminiumhütte eingegangen, die zur Umsetzung eines flexiblen Stromeintrags erforderlich sind. Der Aufbau und die Herstellung heute üblicher Kathodenwerkstoffe sowie die Alterungsmechanismen des Kathodenwerkstoffs beim Ablauf des Hall-Héroult Prozesses und ihre Auswirkungen auf die Haltbarkeit der Kathode als Baugruppe werden im Einzelnen vorgestellt. Eine Beschreibung der verschiedenen Schädigungsmechanismen schließt das Kapitel ab.

Dem experimentellen Teil widmet sich Kapitel 3, in welchem zunächst die Merkmale der im Rahmen der Arbeit verwendeten Kathodenproben im Ausgangszustand zusammengefasst werden. Zur Gewinnung grundlegender Erkenntnisse über die Alterung industrieller Elektrolysezellen sollen mehrere abgeschaltete Öfen einer Aluminiumhütte untersucht werden. Im Anschluss an das Säubern der Ofenwanne kann ein Verschleißprofil der Bodenkathode ermittelt werden. An verschiedenen Stellen der Kathode sollen mithilfe einer speziellen Bohrvorrichtung zylindrische Bohrkernentnommen und zur weiteren Untersuchung vorbereitet werden. Auf die Bedeutung der Prozessdaten der Öfen wird ebenfalls eingegangen. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die zum Einsatz kommenden wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden vorgestellt. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der materialographischen Bewertung des strukturellen Aufbaus des Kathodenmaterials. Die Auswertung der röntgenomographischen Aufnahmen mithilfe der digitalen Bildverarbeitung dient dem Zweck, den Einfluss der Porenmorphologie auf die mechanischen Eigenschaften der Kathodenwerkstoffe zu ermitteln. Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstands der zu untersuchenden Werkstoffproben erfolgt mittels einer für diesen Zweck gefertigten Prüfvorrichtung gemäß der standardisierten Vorgehensweise. Die eingesetzten analytischen Methoden dienen vorrangig der Bestimmung der Eigenschaften des Elektrolyten, wie etwa der Liquidustemperatur und der Zusammensetzung bzw. des Aluminiumoxidgehalts. Spektroskopische Untersuchungen sollen zudem Informationen über die Verteilung des eingedrungenen Bads im Kathodenwerkstoff liefern sowie seine Zusammensetzung in den Poren sichtbar machen. Die Kombination aus thermischer Analyse und Kalorimetrie soll Aufschluss über die Temperaturen sowie die Energien der zu erwartenden Phasenumwandlungen geben.

Ein zentraler Punkt des Kapitels beschreibt den Aufbau und die Wirkungsweise einer modellhaften Elektrolysezelle, mit der elektrochemische und unpolarisierte Versuchskampagnen zur Beständigkeit des Kathodenmaterials durchgeführt werden sollen. Zu diesem Zweck muss eine Elektrolysezelle im Labormaßstab in der Art entwickelt werden, dass ein Kohlenstofftiegel mit einem industriellen Elektrolyten gefüllt und durch eine externe Widerstandsheizung auf eine Temperatur erhitzt werden kann, die der Temperatur einer realen Elektrolyse entspricht. In den schmelzflüssigen Elektrolyten wird anschließend von oben eine zylindrische, austauschbare Kohlenstoffkathode eingetaucht. Auf diese Weise kann der Untersuchungsgegenstand, in diesem Fall die Kathode, leicht gewechselt und analysiert werden. Zur Durchführung elektrochemischer Versuche kann

der Tiegel als Anode geschaltet und das gesamte System durch Anlegen einer geeigneten elektrischen Spannung als Elektrolysezelle betrieben werden. Die entsprechend gebaute Versuchszelle muss in einem letzten Schritt in Betrieb genommen werden, um ihre Funktionalität sowie die notwendige regelungstechnische Genauigkeit und Betriebssicherheit zu gewährleisten. Die Festlegung der Versuchsparameter beinhaltet neben der Wahl der Betriebsstoffe und der geometrischen Anordnung auch die Versuchsdauer und die einzustellende Stromstärke. Die zu verwendenden Versuchstemperaturen bzw. Temperaturzyklen sollen aufgrund von Messungen der Temperaturen im Inneren der Laborzelle ermittelt werden. Der als Verschleißkriterium herangezogene Abtrag an der Kathode wird mithilfe eines Lasermikrometers bestimmt. Die Messdaten werden entsprechend ausgewertet. Die beabsichtigten Versuchsreihen werden in einem Versuchsplan zusammengeführt, welcher einerseits den gesteckten Forschungszielen gerecht werden soll und andererseits den zeitlichen Umfang der Arbeit realistisch abbilden kann. In der Abbildung 1.2 ist die methodische Struktur der Untersuchungen dargestellt.

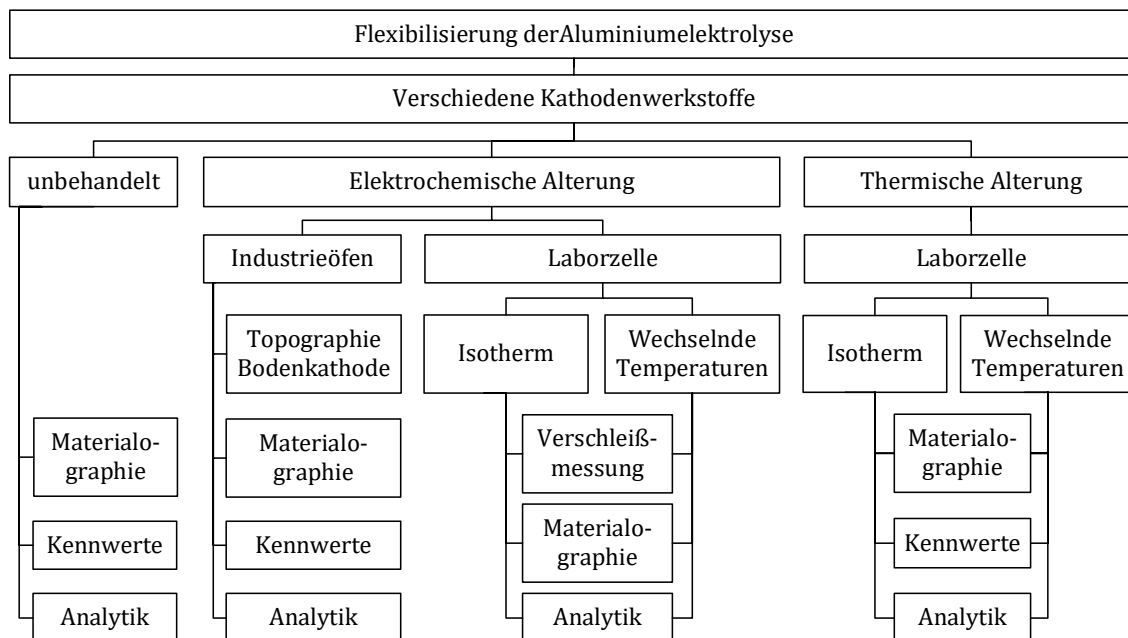


Abbildung 1.2: Übergeordneter Projektplan

In Kapitel 4 sollen die zuvor experimentell ermittelten Messergebnisse nach wissenschaftlichen Maßstäben ausgewertet werden. Die gleichzeitige Diskussion der Versuchsergebnisse dient dem Zweck, die angewandten Methoden und die daraus resultierenden Ergebnisse kritisch zu hinterfragen und ihre Bedeutung unter Berücksichtigung des Forschungskonzepts und der Zielsetzung zu interpretieren.

Ein abschließendes Resümee in Kapitel 5 beinhaltet die Zusammenfassung der Arbeit und bewertet ihre Relevanz für die industrielle Praxis. Der Schlusspunkt der Arbeit wird durch einen Ausblick auf weiterführende Untersuchungsmöglichkeiten im Zusammenhang mit dem Verhalten der Kathodenwerkstoffe bei der leistungsmodulierten Aluminiumherstellung gesetzt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Beschreibung des Hall-Héroult Prozesses

2.1.1 Reduktion von Aluminiumoxid

Schmelzflusselektrolyse

Aluminiumoxid (auch: Tonerde) stellt den wichtigsten Rohstoff bei der Herstellung von Primäraluminium dar. Aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität natürlich auftretender Aluminium-Sauerstoffverbindungen (hohe Bindungsenergie der Al-O Bindung bzw. hohe Gitterenergie von Al_2O_3) kommen rein chemische Verfahren zur Reduktion des Aluminiumoxids nicht in Betracht. Der Aufschluss des unedlen Aluminiums in wässriger Lösung führt aufgrund seines stark negativen Redoxpotentials (E^0 für das Elektrodenpaar $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,66 \text{ V}$) zur Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode, weshalb man die kathodische Reduktion des Aluminiums mittels Schmelzflusselektrolyse bevorzugt [13].

Unter Elektrolyse versteht man ganz allgemein die chemische Zerlegung eines Stoffes unter Zuhilfenahme von elektrischem Strom. Es handelt sich dabei immer um eine erzwungene Redoxreaktion (endotherme Reaktion), bei der die Reduktion an der Kathode und die Oxidation an der Anode ablaufen [14]. Prinzipiell kann der Elektrolyt als eine elektrisch leitende Flüssigkeit verstanden werden, z. B. eine Lösung von Salzen oder eine Salzschnmelze, in der sich die Moleküle des gelösten Stoffes vollständig oder teilweise in elektrisch leitende Ionen aufspalten. Eine Elektrolyse erfordert eine Gleichspannungsquelle, welche die zur chemischen Umsetzung notwendige elektrische Energie liefert, die sogenannte Zersetzungsspannung [15]. Oftmals beeinflussen das Elektrodenmaterial, die Temperatur und die Art der abgeschiedenen Stoffe die Elektrolyse in der Weise, dass, um den Elektrolyseprozess in Gang zu setzen, eine um die Überspannung erhöhte elektrische Spannung erforderlich ist, als die anhand der Standard-Redoxpotentiale ermittelte [16]. Das 1886 von Charles Martin Hall und Paul Héroult unabhängig voneinander eingeführte und nach ihnen benannte Verfahren der Schmelzflusselektrolyse reduziert das hochschmelzende Aluminiumoxid durch Lösung in einer Schmelze auf der Basis des Minerals

Natriumhexafluoroaluminat, welches als Kryolith Na_3AlF_6 (auch: $3 \text{NaF} + \text{AlF}_3$) bekannt ist [17]. Durch Mischung der beiden Stoffe wird der vergleichsweise hohe Schmelzpunkt des Al_2O_3 von etwa $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ auf ein wirtschaftlich vertretbares Maß von etwa $960 \text{ }^\circ\text{C}$ herabgesetzt. Aus dem quasi-binären Zustandsdiagramm von Na_3AlF_6 und Al_2O_3 in der Abbildung 2.1 wird deutlich, dass der eutektische Punkt bei einem Anteil von 10,5 Massen-% Al_2O_3 erreicht wird.

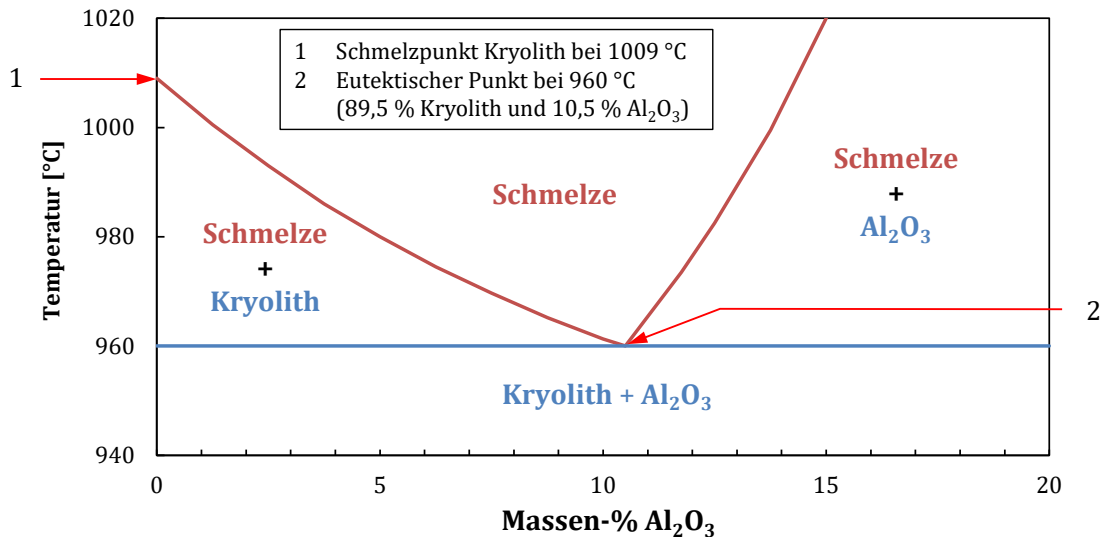


Abbildung 2.1: Zustandsdiagramm des quasi-binären Systems Na_3AlF_6 - Al_2O_3 [17]

Die Redoxreaktion bei der Reduktion von gelöstem Al_2O_3 kann in ihrer einfachsten Form wie folgt dargestellt werden [14]:



Als Elektrodenwerkstoffe bei der Aluminiumgewinnung dienen auf Kohlenstoff basierende Materialien. Eine elektrische Spannung sorgt dafür, dass sich ein Elektronenmangel an der mit dem Pluspol verbundenen Elektrode (Anode) und ein Elektronenüberschuss in der mit dem Minuspol verbundenen Elektrode (Kathode) einstellen. Bei geschlossenem Stromkreis wandern die Aluminiumionen (Kationen) zur Kathode. Dort nehmen sie Elektronen auf und werden zu metallischem Aluminium entladen (Kathodische Reduktion) [18]:



Die Sauerstoffionen (Anionen) bewegen sich in entgegengesetzter Richtung zur Anode, wo sie durch Abgabe der Elektronen folgendermaßen entladen werden (Anodische Oxidation) [18]:



Der an der Anode entstehende Sauerstoff oxidiert den Kohlenstoff der Anode bei der hohen Temperatur unmittelbar weiter zu einem Gemisch von CO und CO₂, dem sogenannten Anodengas, so dass man die nachstehende Gesamtreaktion aufstellen kann [19]:



Ionenstruktur des Elektrolyten

Bei der Überführung von Kryolith in den schmelzflüssigen Zustand werden verschiedene, zum Teil recht komplexe Ionen gebildet, von denen lediglich die Aluminium- und Sauerstoffionen am Stoffumsatz beteiligt sind. Der Ionenzerfall von Kryolith bei der Schmelzflusselektrolyse kann wie folgt dargestellt werden [20]:



Ein Teil der AlF₆³⁻-Ionen ionisiert weiter:



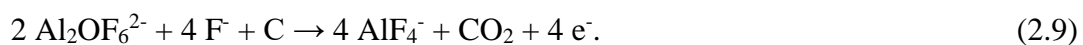
Durch die Auflösung von Al₂O₃ im Elektrolyten werden verschiedene (Oxid-)Fluoridkomplexionen gebildet. Diese können, in Abhängigkeit von der Menge des gelösten Aluminiumoxids, beispielsweise nachfolgende Form haben [21]:



Komplexionen, wie die in den Gleichungen (2.7) und (2.8) beispielhaft genannten, sind hauptsächlich für den Transport des Sauerstoffs zur Anode verantwortlich. Grundsätzlich kann jedoch angemerkt werden, dass die Vorgänge der Dissoziation von Al₂O₃ im Elektrolyten noch nicht vollständig geklärt sind [22].

Vorgänge an der Anode

Thermodynamisch betrachtet müsste CO das Hauptprodukt an der Anode sein. Messungen des Kohlenstoffverbrauchs zeigen jedoch, dass fast ausschließlich CO₂ an der Anode gemäß folgender Gleichung entsteht [23]:



Dieses Verhalten lässt sich mit der Reaktionskinetik begründen, die dafür sorgt, dass die oberflächlichen C-O-Verbindungen ein zusätzliches Sauerstoffatom binden, bevor sie sich ablösen und entweichen können [24].

Vorgänge an der Kathode

Bis zu 95 % der elektrischen Ladungen im Elektrolyten werden durch Natriumionen transportiert, welche hauptsächlich durch Fluorionen kompensiert werden. Obwohl Natrium somit den wichtigsten Ladungsträger im Elektrolyten darstellt, wird Aluminium an der Kathode abgeschieden, weil es sich um das stärkere Oxidationsmittel handelt (Redoxpotential E^0 von Natrium = -2,71 V). Da ein Nachweis für die Anwesenheit von Al^{3+} -Ionen in der Schmelze nicht existiert, muss das gesamte Aluminium in Form der beschriebenen Anionenkomplexe gebunden sein [21]. Aufgrund der im Vergleich zu den AlF_6^{3-} -Ionen geringeren elektrostatischen Abstoßung an der Kathode nehmen die AlF_4^- -Ionen wie folgt an der Hauptreaktion zur Aluminiumabscheidung teil [25]:



Dieser Reaktionsmechanismus erklärt die hohe Konzentration an Fluorionen in der Nähe der Kathode [21]. Natrium kann sich in verschiedenen Nebenreaktionen abscheiden (vgl. Kapitel 2.2.3).

2.1.2 Grundzüge der Badchemie

Ein sehr wichtiger Aspekt der Aluminiumproduktion besteht in der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten, auch als Bad oder Fluss bezeichnet, da sie die Leistungsfähigkeit und die Energieeffizienz einer Elektrolysezelle maßgeblich beeinflusst. Auf der Basis des Stoffsystems $Na_3AlF_6-Al_2O_3$ (vgl. Abbildung 2.1) gibt es von Seiten der Aluminiumhersteller verschiedene Ansätze und Entwicklungen, durch den Zusatz verschiedener Additive die Liquidustemperatur, die Löslichkeit von Aluminiumoxid, die Löslichkeit des Aluminiums, die elektrische Leitfähigkeit und die Viskosität des Elektrolyten gezielt einzustellen. Die Tabelle 2.1 zeigt die typischen Zusatzstoffe im Bad mit ihren prinzipiellen Wirkungen. Der Fluorverbindung Aluminiumfluorid AlF_3 kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu. Dem Zustandsdiagramm $NaF-AlF_3$ in der Abbildung 7.1.1 ist zu entnehmen, dass seine Hauptkomponente Kryolith als kongruent kristallisierende Phase in industriellen Elektrolyten auftritt [18]. Bei einer Steigerung des Überschusses an AlF_3 jenseits von 32 Massen-% entsteht die Verbindung Chiolith $Na_5Al_3F_{14}$ (auch: $5 NaF + 3 AlF_3$) oder AlF_3 kristallisiert als eigenständige Phase. Typischerweise enthalten industrielle Elektrolyten einen AlF_3 -Überschuss zwischen 9 und 13 Massen-% [22].

Tabelle 2.1: Wirkungen der wichtigsten Zusatzstoffe im Überblick [26]

Eigenschaft	Wirkung der Zusatzstoffe					
	Aluminiumfluorid AlF_3	Natriumfluorid NaF	Calciumfluorid CaF_2	Magnesiumfluorid MgF_2	Lithiumfluorid LiF	Temperatur
Liquidustemperatur	-	-	-	-	-	k. A.
Lösungsfähigkeit für Al_2O_3	-	-	-	-	-	+
Grenzflächenspannung Elektrolyt	+	-	+	+	+	-
Dichte	-	+	+	+	-	-
Viskosität	-	-	+	+	-	-
Elektrische Leitfähigkeit	-	+	-	-	+	+
Löslichkeit des Metalls im Bad	-	+	-	-	-	+

+ = Erhöhung; - = Verringerung; k. A. = keine Angabe

AlF_3 verschiebt den pH-Wert des Bads in den sauren Bereich. Es wird hauptsächlich benutzt, um das Verhalten des Elektrolyten durch regelmäßige Zugabe während des Prozesses zu steuern, wohingegen andere Fluoride, wie etwa CaF_2 , bereits bei der Chargierung des Aluminiumoxids in das Bad gelangen [18]. Der Säuregehalt des Bads kann mithilfe der „Cryolite Ratio“ CR interpretiert werden. CR entspricht dem molaren Verhältnis der Anteile von NaF zu AlF_3 . Häufig wird in diesem Zusammenhang auch die „Bath Ratio“ BR verwendet, welche das Massenverhältnis von NaF zu AlF_3 beschreibt [27].

Einstellung der Liquidustemperatur des Elektrolyten

Unter der Liquidustemperatur einer Legierung wird im Allgemeinen die Temperatur verstanden, oberhalb der sich die Legierung im schmelzflüssigen Zustand befindet. Unterhalb der Liquidustemperatur setzt der Kristallisationsprozess mindestens einer Komponente ein. Die Schmelze geht für die meisten Zusammensetzungen der Legierung in einen breiartigen Zustand über. Im praktischen Betrieb einer Elektrolysezelle wird mit einer Badtemperatur gearbeitet, welche zwischen 10 und 15 °C über der Liquidustemperatur des Elektrolyten liegt [18]. Diese Temperaturdifferenz wird als „Superheat“ (dt.: Überhitzungswärme) bezeichnet. Sie dient der Einhaltung des thermischen Gleichgewichts des Ofens und muss kontinuierlich überwacht werden. Die Wirkung von Aluminiumfluorid auf die Liquidustemperatur des Elektrolyten wird aus der Abbildung 2.2 ersichtlich. Neben der Absenkung der Liquidustemperatur verringert sich auch die Lösungsfähigkeit für Aluminiumoxid. Dem Einfluss des Aluminiumfluorids kann durch Zugabe von Natriumcarbonat Na_2CO_3 (Soda) entgegengewirkt werden, falls der Ofenzustand dies erfordert [28]. Durch Hinzufügen weiterer Fluorverbindungen wie Calciumfluorid CaF_2 , in manchen Aluminiumhütten auch Magnesiumfluorid MgF_2 und Lithiumfluorid LiF , erhält man letztendlich einen Stoff, der bei der gewünschten Temperatur schmilzt [22].

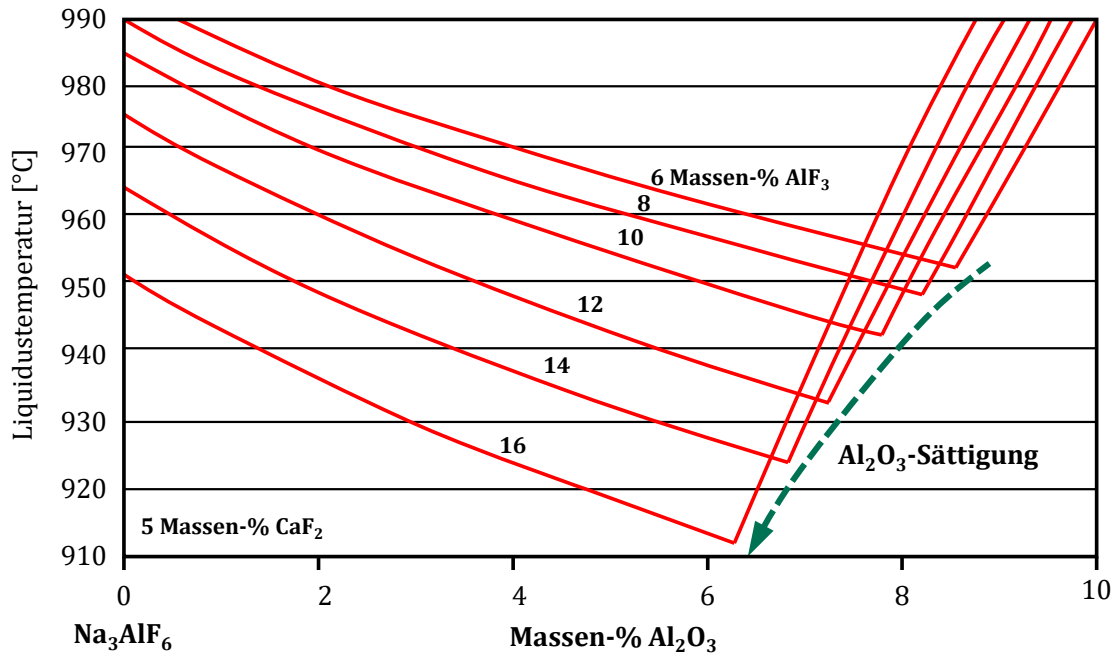


Abbildung 2.2: Liquidustemperaturen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit vom AlF_3 -Gehalt [18]

Lösungsfähigkeit von Aluminiumoxid

Die Gewährleistung einer ausreichenden Menge an gelöstem Aluminiumoxid ist wichtig für einen unterbrechungsfreien Ablauf der Elektrolyse. Das üblicherweise in der Aluminiumindustrie eingesetzte, mehrphasige Al_2O_3 -Pulver besitzt eine Partikelgröße zwischen 40 und 150 μm , wobei die ursprüngliche γ -Phase in eine α -Phase übergeht [27]. Trotz der vergleichsweise hohen Lösungsfähigkeit von Al_2O_3 im Elektrolyten werden industrielle Zellen in der Regel mit Al_2O_3 -Gehalten zwischen 2 und 4 Massen-% betrieben. Aluminiumoxid muss deshalb in kleineren Mengen turnusmäßig zugeführt werden. Der endotherme Prozess erfordert ein zusätzliches Erwärmen des Aluminiumoxids [12]. Dies kann nur mithilfe der im Superheat gespeicherten Wärme geschehen. Um eine günstige Wärmeübertragung des Bads auf das Aluminiumoxid zu gewährleisten, ist eine ausreichende Badumwälzung notwendig. Hierfür sind, neben der natürlichen Badbewegung aufgrund der magnetischen Felder, auch die unter den Anoden entstehenden und von dort aufsteigenden Gasblasen verantwortlich. Um ein möglichst großes Badvolumen mit dem Aluminiumoxid in Kontakt zu bringen, erfolgt dessen Zuführung in modernen Zellen an verschiedenen Orten gleichzeitig. Hohlräume zwischen der oberen Kruste und der Badoberfläche erhöhen das Kontaktvolumen vor dem Lösen. Falls das zugesetzte Aluminiumoxid nicht vollständig im Bad gelöst werden kann, bildet es mit dem Kryolith unerwünschte Ablagerungen auf der Kathode, den sogenannten „Sludge“ [29, 30]. Fallah Fini et al. [31] bezeichnen jede Form von erstarrtem Kryolith unter der Aluminiumlage eines Ofens als „Sludge“. Dieser Bodenschlamm hemmt nicht nur merklich den Stromfluss durch die

Zelle, sondern begünstigt, durch Unterschreiten der unteren Grenze des Aluminiumoxidgehalts im Bad, das Auftreten unerwünschter Prozessstörungen (z. B. Anodeneffekte) [12, 32]. Dadurch verringert sich die Stromeffizienz der Zelle [22].

Anodeneffekt

Ein sogenannter Anodeneffekt entsteht, wenn der Al_2O_3 -Gehalt im Bad zu gering ist. Dabei wird irgendwo in der Elektrolysezelle die kritische Stromdichte überschritten. Da sowohl die Tonerdekonzentration als auch die Verteilung der Stromdichte inhomogen sind, kann ein Anodeneffekt auftreten, obwohl die durchschnittliche Oxidkonzentration und Stromdichte als nicht kritisch zu betrachten sind. [33] Die dabei hauptsächlich entstehenden Gase CF_4 und C_2F_6 sind als umweltschädliche Treibhausgase klassifiziert und entweichen nur sehr schwer von der Unterseite der Anoden. Aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes dieser Gasblasen kann die Ofenspannung schlagartig von etwa 4,5 Volt auf Werte von bis zu 40 Volt ansteigen. Demzufolge wird einem Ofen durch Anodeneffekte mehr Wärmeenergie zugeführt. Wird die Wärme nicht schnell genug abgeführt, so besteht die Gefahr, dass Fluss durch die Seitenwand ausläuft. Ein Anodeneffekt kann zwischen 30 Sekunden und mehreren Minuten dauern. Ein Kurzschließen der Zelle gilt als eine geeignete Methode, um den Anodeneffekt möglichst schnell zu beseitigen. Oftmals ist manuelles Eingreifen am Ofen erforderlich, um den Anodeneffekt zu beseitigen. Die Anzahl der Anodeneffekte kann durch eine wohl dosierte Zuführung des Aluminiumoxids reduziert werden.

Lösung und Rückreaktion von Aluminium

Das schmelzflüssige Aluminium eines Elektrolyseofens kann sich in geringem Maße sowohl physikalisch als auch auf chemischem Wege im Elektrolyten lösen. Sein Lösungsbestreben hängt stark von der CR und der Badtemperatur ab [34]. Die anschließende Reaktion des Aluminiums mit dem Anodengas CO_2 zu Al_2O_3 läuft nach folgender Gleichung ab:



Das Kohlendioxid in der Reaktion (2.11) kann entweder gasförmig oder im Elektrolyten gelöst vorliegen. Eine direkte Reaktion des gelösten Aluminiums mit dem Kohlenmonoxid ist ebenso möglich, wobei sich der entstehende Kohlenstoff an der Anode anlagert:



Die Rückreaktion des im Elektrolyten gelösten Aluminiums gilt immer noch als Hauptgrund für den Effizienzverlust einer Elektrolysezelle [35].

2.1.3 Aufbau und Betrieb industrieller Elektrolysezellen

Die großtechnische Erzeugung von Primäraluminium mithilfe der Schmelzflusselektrolyse erfolgt in sogenannten Aluminiumhütten [36]. Diese verarbeiten große Mengen des zunächst gereinigten und dann geschmolzenen Aluminiumoxids in eigens dafür konzipierten Elektrolysezellen, welche durch elektrische Reihenschaltung zu großen Anlagen, den Ofenlinien, zusammenschlossen werden (Abbildung 2.3).

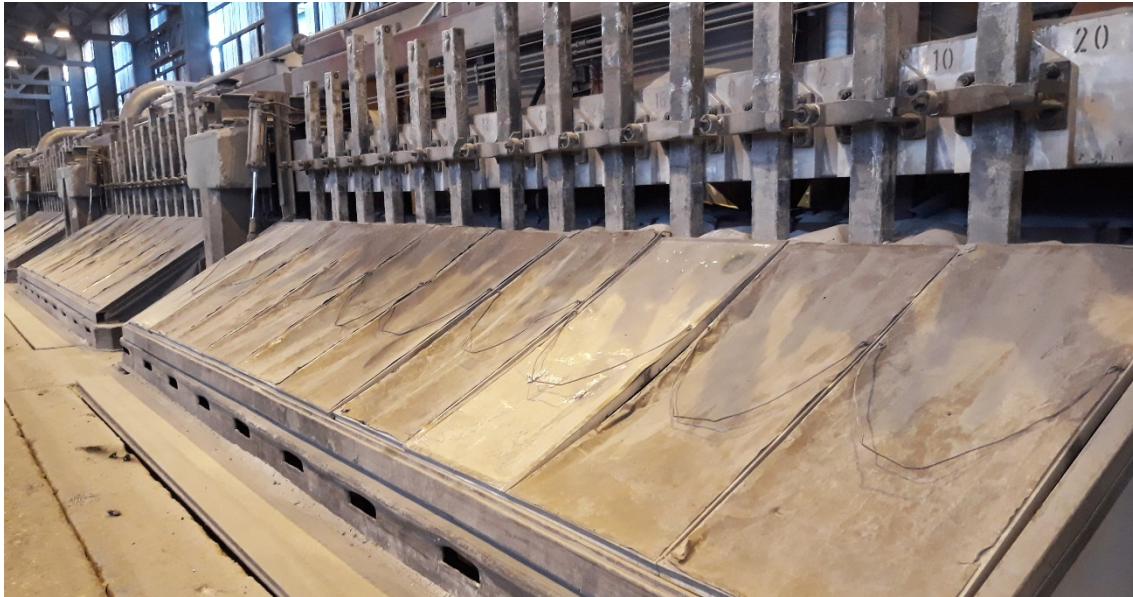


Abbildung 2.3: Elektrolysehalle mit den Zellen zur Herstellung von Aluminium

Aufbau einer Elektrolysezelle

Eine einzelne Elektrolysezelle, häufig auch als Elektrolyseofen bezeichnet, besitzt typischerweise eine Länge von 8 bis 14 Metern und eine Breite von 3 bis 4 Metern. Ihre typischen Komponenten können der Abbildung 2.4 entnommen werden.

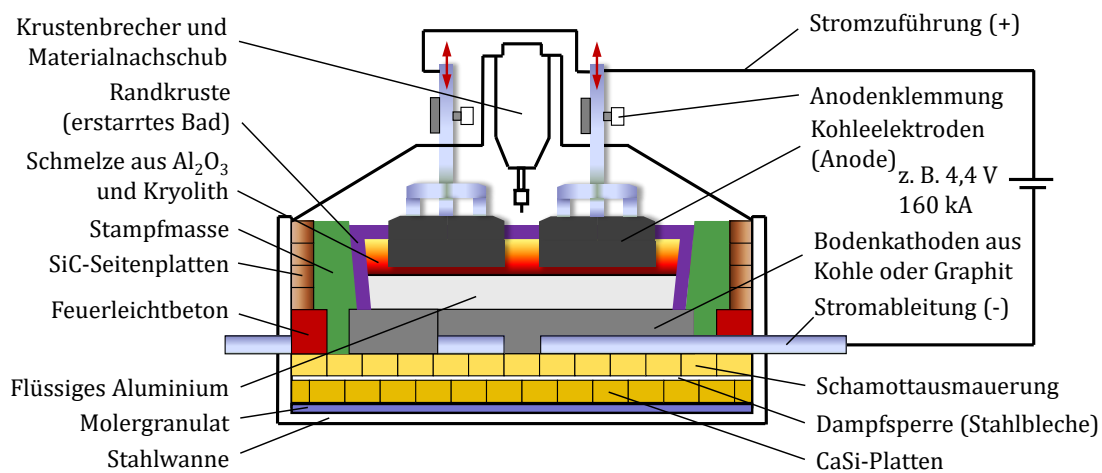


Abbildung 2.4: Komponenten eines Elektrolyseofens

Als zentrale Baugruppe dient eine Stahlwanne, in die eine feuerfeste Einmauerung eingelassen wird, welche innen mit Kohle- bzw. Graphitblöcken ausgekleidet ist. Zur Isolierung sind die Seitenwände aus Siliziumkarbidblöcken aufgebaut, die mit einer Kohlestampfmasse verstärkt werden. Obwohl meistens der gesamte Bodenbereich als Kathode bezeichnet wird, gilt es zu beachten, dass während des Elektrolyseprozesses die abgeschiedene Aluminiumschicht die Kathode im elektrochemischen Sinne darstellt, da hier die Reduktion stattfindet. Die Kathode ist über Stromschienen mit dem Minuspol der Spannungsversorgung verbunden. In das etwa 20 cm hohe Elektrolysebad werden Kohleelektroden (Anoden) eingetaucht, die an einem beweglichen Balken oberhalb der Zelle befestigt und über eine Stromzuführung am Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen sind. Da die Anoden während der Elektrolyse verbraucht werden, müssen sie entsprechend ihres Abbrands fortwährend in die Schmelze nachgeführt werden, um einen konstanten elektrischen Widerstand der Zelle zu gewährleisten. Bei sogenannten Søderberg-Anoden wird dem Prozess kontinuierlich eine geeignete Kohlenstoffformmasse zugeführt [27]. Durch die Wärme des Bads sowie die Aufheizung infolge des elektrischen Widerstands des Kohlenstoffs wird die Formmasse im laufenden Betrieb zu festen, monolithischen Anodenblöcken gebrannt, so dass eine externe Anodenfertigung entfallen kann. Alternativ dazu finden heutzutage überwiegend vorgebrannte Anodenblöcke Verwendung. Obwohl deren gesonderte Herstellung sowie ein Nachführsystem erforderlich sind, überwiegen die Vorteile der Anlagen mit vorgebrannten Anoden aufgrund ihrer höheren Stromeffizienz und verbesserten Wirkung bei der Abgasreinigung [27].

Betrieb industrieller Elektrolysezellen

Die wichtigsten elektrischen Prozessgrößen sind die Ofenspannung und die Stromstärke. Unter der Ofen- oder Zellspannung wird dabei die gesamte elektrische Spannung an der Elektrolysezelle verstanden.

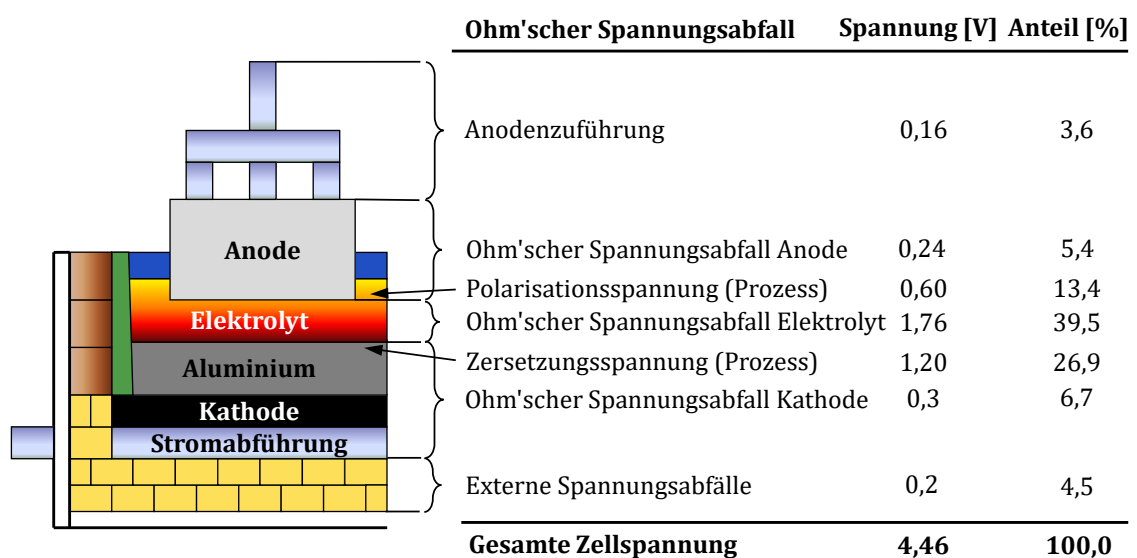


Abbildung 2.5: Anteile der Ofenspannung einer typischen Hall-Héroult Zelle [37]

Entsprechend der verschiedenen elektrischen Widerstände der einzelnen Stoffe bzw. Stoffübergänge eines Elektrolyseofens kann die Zellspannung grundsätzlich in verschiedene Einzelspannungen aufgeteilt werden (Abbildung 2.5). Die Zersetzungsspannung entspricht dem Grenzwert der Potentialdifferenz ΔE^0 einer stromlosen Elektrolysezelle. Sie beträgt für Aluminiumoxid etwa 1,2 Volt [26]. In der Elektrolysezelle scheidet sich jedoch nur dann Aluminium ab, wenn die Zersetzungsspannung um den Betrag der Polarisationsspannung erhöht wird. Die Polarisationsspannung beschreibt das Auftreten einer Gegenspannung (relativ zur angelegten Spannung) infolge der Differenz der Redoxpotentiale der an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe. Sie geht mit chemischen Veränderungen an den Elektroden und im Elektrolyten einher. Die Schmelzflusselektrolyse läuft bei einer relativ geringen Spannung zwischen 3,8 und 6 Volt und Stromstärken von 150 bis 600 Kiloampere ab. Die Aluminiumabscheidung folgt dem Faraday'schen Gesetz, welches besagt, dass die abgeschiedene Stoffmenge proportional zur Ladung Q ist, die durch die Elektrode geflossen ist. Die Masse des pro Zeiteinheit produzierten Aluminiums wird also ausschließlich durch die Stromstärke bestimmt. Der spezifische Energieverbrauch E pro kg Aluminium ergibt sich zu [38]:

$$E = \frac{Q \cdot U}{\eta} = \frac{2,98 \cdot U}{\eta} \quad [\text{kWh pro kg Al}]. \quad (2.13)$$

Hierbei stellen U die Ofenspannung in Volt und η die Stromausbeute bzw. -effizienz dar. Das Ziel der Optimierung eines Elektrolyseprozesses besteht darin, die größtmögliche Stromstärke bzw. -ausbeute bei möglichst geringer Spannung zu erzielen. Die Stromausbeute ist definiert als Quotient von tatsächlich abgeschiedener Aluminiumproduktionsrate P_{abgesch} zu theoretisch abscheidbarer Aluminiumrate P_{theor} gemäß der nachstehenden Gleichung [19]:

$$\eta = \frac{P_{\text{abgesch}}}{P_{\text{theor}}}. \quad (2.14)$$

Liegt sie in modernen Aluminiumhütten heute zwischen 90 und 96 %, so werden für die Zukunft Stromausbeuten von etwa 98 % als Grenze des technisch Realisierbaren angenommen [39]. Die Höhe der Stromausbeute wird von mehreren Faktoren beeinflusst, zu denen unter anderem die Temperatur, die Stromdichte, der Elektrodenabstand, die Zusammensetzung des Elektrolyten und das Zelldesign zählen.

Das abgeschiedene Flüssigaluminium schiebt sich aufgrund seiner höheren Dichte ($\rho_{\text{Al}} = 2,3 \text{ g/cm}^3$) unter den Elektrolyten ($\rho_{\text{El}} \approx 2,05 \text{ g/cm}^3$). Es sammelt sich auf diese Weise fortwährend auf der Bodenkathode des Ofens und wächst dort zu einer Lage schmelzflüssigen Aluminiums mit einer Höhe von bis zu 30 cm an. Der somit darüber liegende Elektrolyt schützt das Metall vor Oxidation durch Luftsauerstoff. Das flüssige Aluminium wird zur Weiterverarbeitung in bestimmten Zeitabständen von oben durch ein Schöpfloch

abgesaugt. Der Abstand zwischen der Unterkante der Anoden und der Oberkante der Schicht aus Flüssigaluminium wird als Interpolar-Distanz (IPD) bezeichnet und beträgt idealerweise zwischen 4 und 5 cm, bleibt jedoch nicht konstant, da aufgrund der strominduzierten magnetischen Kräfte eine Wölbung der Aluminiumlage entsteht [5]. Diese Wölbung ist zu beachten, um einen Kontakt zwischen den Anoden und dem Aluminium zu verhindern. Die hohen elektrischen Ströme halten die Schmelze flüssig, lediglich oben auf der Schmelze und an den seitlichen Rändern des Bads entsteht eine feste Elektrolytschicht, die Randkruste, auch Seitenboard genannt, welche die Siliziumkarbidauskleidung mit der dahinter befindlichen Stahlwanne vor einem chemischen Angriff durch den schmelzflüssigen Elektrolyten schützen soll (Abbildung 2.6).

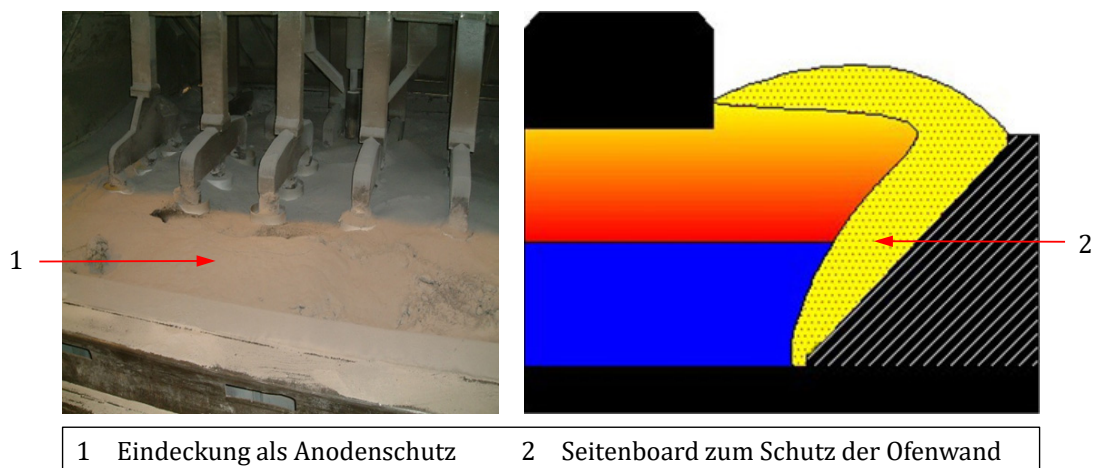


Abbildung 2.6: Ofenzelle mit Eindeckung und schematische Darstellung des Seitenboards [28]

Die Dicke der Randkruste ist ein wichtiges Kriterium für das thermische Gleichgewicht im Ofen. Bei niedriger Badtemperatur vergrößert sich die Randkruste, wohingegen aus einer hohen Ofentemperatur eine dünne Randkruste resultiert. Zur thermischen Isolierung der Oberseite des Bads und der Anoden wird der Ofen mit einer Schicht aus Aluminiumoxid eingedeckt, wie in der Abbildung 2.6 zu sehen ist.

Bei einer modernen Prozessführung wird kontinuierlich die Aluminiumoxid-Konzentration gemessen und die Tonerde automatisch über sogenannte „Point-Feeder“ nachgeliefert, um einen optimalen Al_2O_3 -Gehalt zu gewährleisten. Krustenbrecher sorgen dafür, dass für diesen Vorgang geeignete Öffnungen in der oberliegenden Randkruste geschaffen werden, durch welche das Nachschubmaterial direkt in die Schmelze gelangen kann, um die Eigenschaften des Elektrolyten möglichst konstant zu halten und eine gleichbleibende Effizienz und Produktqualität zu gewährleisten. In der Praxis wird der Aluminiumoxidgehalt in einem Elektrolyseofen über den Widerstand der Zelle geregelt, welcher durch die IPD (s. o.) beeinflusst werden kann. Die Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf des Ofenwiderstands über den Al_2O_3 -Gehalt des Bads.

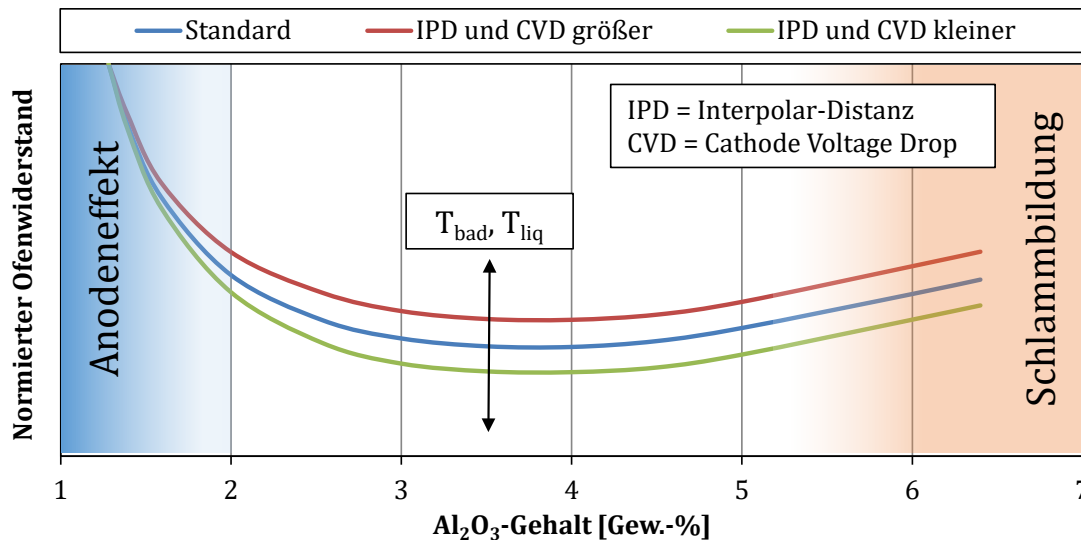


Abbildung 2.7: Elektrischer Widerstand des Bads in Abhängigkeit vom Aluminiumoxidgehalt [18]

Zur Herstellung einer Tonne Aluminium sind etwa 2 Tonnen Aluminiumoxid, bis zu 0,5 Tonnen Kohlenstoff, 50 Kilogramm Kryolith und bis zu 20 Kilogramm Aluminiumfluorid erforderlich [27]. Moderne Aluminiumhütten mit einer guten Energieeffizienz benötigen eine elektrische Arbeit zwischen 13 und 14 MWh pro Tonne Aluminium [19]. Die in den Öfen anfallenden Emissionen bestehen aus festen und gasförmigen Bestandteilen. Von diesen stellt CO_2 als integraler Bestandteil des Elektrolyseprozesses die Hauptkomponente dar. Durch den Anodenverbrauch kann zusätzlich CO entstehen. Die in den Zellen und durch die Transportsysteme emittierten Stäube, welche aufgefangen und dem Prozess erneut zugeführt werden, entstammen überwiegend dem Umgang mit den Betriebsstoffen. Der Ofen verliert während des Prozesses eine gewisse Menge an Fluss, zum einen durch die sich wiederholenden Saugvorgänge des Aluminiums sowie andererseits durch das Ausheben von Fluss bei einem Anodenwechsel. Die Atmosphäre über dem Bad besteht überwiegend aus NaAlF_4 -Dampf, welcher maßgeblich zur Entwicklung von Fluororganen beiträgt [40]. Durch moderne Absaug- und Filtertechniken kann der Grad dieser Emissionen jedoch kontrolliert und auf ein sehr niedriges Niveau gesenkt werden. Die Fluoridemissionen aus den Schmelzhütten werden nicht als Gesundheitsrisiko für den Menschen eingestuft. Schwefeldioxid (SO_2) hingegen, das hauptsächlich bei der Oxidation des Schwefels in den Anoden entsteht, wird durch Nasswäscher um bis zu 99 Prozent beseitigt [41].

2.2 Kathoden für die Aluminiumelektrolyse und ihr Alterungsprozess

Die Kathode einer Elektrolysezelle wird oftmals als ihre wichtigste Komponente bezeichnet. Sie hat im Rahmen des Elektrolyseprozesses zwei Hauptaufgaben. Zum einen dient sie zur Aufnahme des Elektrolyten und der Aluminiumschmelze, zum anderen sorgt sie

für einen gleichmäßigen Stromfluss durch den unteren Teil der Ofenzelle. Der auf Kohlenstoff basierende Teil der Kathode besteht überwiegend aus vorgebrannten oder graphitisierten Kohlenstoffblöcken, in welchen die Kohlenstoffbausteine durch geeignete Bindemittel, wie etwa Kohlenteerpech, zusammengehalten werden. In die Unterseite der Kathodenblöcke werden Kathodeneisen in dafür vorgesehene Aussparungen eingegossen. Anschließend werden die Kathodenblöcke in der Ofenwanne verlegt und mittels einer speziellen Stampfmasse, welche die Zwischenräume ausfüllt, miteinander verbunden. Allgemein wird die Kathodenwanne als die Baugruppe eines Elektrolyseofens betrachtet, welche die Einsatzzeit der Zelle bestimmt. Im kontinuierlichen Betrieb wird eine Lebensdauer des Kathodenmantels von 5 bis 7 Jahren angenommen [12]. Die grundsätzlichen Anforderungen an einen Kathodenwerkstoff können wie folgt zusammengefasst werden:

- geringer spezifischer elektrischer Widerstand
- gute Wärmeleitung
- möglichst gute Benetzbarkeit durch Aluminium
- inert gegenüber Aluminium (starkes Reduktionsmittel)
- geringe Natriumaufnahme bzw. -ausdehnung
- relativ geringe Abrasionsneigung
- hohe Festigkeit.

In den letzten Jahren wurden immer wieder Versuche unternommen, die Kathodenblöcke der Elektrolysezellen zu optimieren, um die Haltbarkeit oder die Produktionsausbeute der Zelle zu verbessern. Zu diesem Zweck untersuchte man einerseits die Wirkung verschiedener Beschichtungen, wie etwa Titandiborid (TiB_2), um den Abtrag der Bodenkathode während des Betriebs zu reduzieren. Andererseits wurde versucht, die Effizienz der Zellen durch den Einsatz von Kathodentypen mit verbesserten thermischen und elektrischen Eigenschaften weiter zu steigern. [11]

2.2.1 Herstellung kohlenstoffbasierter Kathoden

Kohlenstoff als Ausgangsmaterial

Kohlenstoffbasierte Materialien sind von hoher technischer Relevanz bei der industriellen Aluminiumherstellung, da sie den Hauptbestandteil der heutzutage eingesetzten Kathoden darstellen. Kohlenstoff besitzt die Ordnungszahl 6 im Periodensystem der Elemente mit einem Atomgewicht von 12,011 u. Seine wichtigsten chemisch-physikalischen Eigenschaften können der Tabelle 2.2 entnommen werden. Elementarer Kohlenstoff kann in verschiedenen allotropen Modifikationen auftreten, so unter anderem als Diamant, Graphit oder Fullerene (Kohlenstoff-Nanoröhrchen), welche aufgrund ihrer unterschied-

lichen atomaren Bindungen über eine große Bandbreite verschiedenartiger, unter Umständen sogar gegensätzlicher Eigenschaften verfügen [42]. Die Gegenüberstellung der Allotrope Graphit und Diamant verdeutlicht dies besonders anschaulich.

Tabelle 2.2: Wichtige chemisch-physikalische Eigenschaften von Kohlenstoff [43]

Eigenschaft	Wert
Name, Symbol, Ordnungszahl	Kohlenstoff, C, 6
Atommasse	12,011 u
Elektronenkonfiguration	$1s^2 2s^2 2p^2$
Modifikationen	3 (Graphit = G; Diamant = D; Fullerene = F)
Gitterstruktur	G: hexagonal; D: kubisch flächenzentriert
Spezifische Dichte [g/cm^3]	G: 2,26; D: 3,51
Mohshärte [Mohs]	G: 0,5; D: 10
Magnetismus	diamagnetisch; G: c_m bis $-4,5 \cdot 10^{-4}$; D: $c_m = -2,2 \cdot 10^{-5}$
Spezifische Wärmekapazität [$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$]	G: 709; D: 427
Sublimationspunkt	3915 K
Molares Volumen [m^3/mol]	G: $5,31 \cdot 10^{-6}$; D: $3,42 \cdot 10^{-6}$

Im kubisch kristallisierten Diamant sind die Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert. Entsprechend der Darstellung in der Abbildung 2.8 ist jedes Atom mit vier weiteren Atomen an den Ecken eines Tetraeders verbunden.

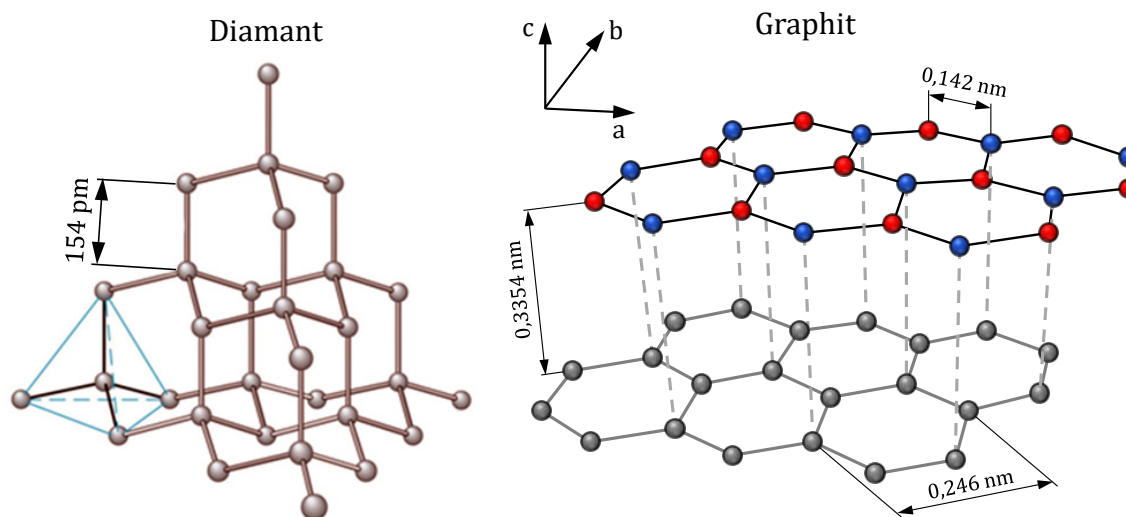


Abbildung 2.8: Tetragonale Struktur von Diamant und hexagonale Struktur von Graphit [44]

Die starken, kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen erstrecken sich über den gesamten Kristall, was dem Diamant eine außergewöhnlich hohe Härte und beste thermische Leitfähigkeit verleiht. Sein normalerweise transparentes Aussehen sowie sei-

ne schlechte elektrische Leitfähigkeit stehen in deutlichem Gegensatz zu den Eigenschaften des Graphits. Im Graphit sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert. In der Abbildung 2.8 ist die Verbindung jedes Kohlenstoffatoms mit drei weiteren Atomen zu 6-atomigen, ringförmigen Strukturen zu erkennen. Die sich ausbildenden ebenen Schichten (Graphene) aus Kohlenstoff-Hexagonen dehnen sich über den ganzen Kristall aus. Die Graphene sind untereinander lediglich über relativ schwache van der Waals-Kräfte gebunden. Zwei benachbarte Ebenen liegen dabei immer versetzt zueinander, so dass es sich um eine Stapelfolge der Ebenen mit der Ordnung ABAB handelt. Da die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen innerhalb der Ebenen relativ stark sind, zwischen den Ebenen dagegen deutlich schwächer, verfügt Graphit über eine ausgeprägte Anisotropie in Bezug auf die meisten Eigenschaften. Die strukturelle Ordnung macht den Graphit zu einem relativ weichen Werkstoff. Die gegeneinander verschiebbaren Ebenen verleihen ihm sehr gute Gleit- und Schmiereigenschaften. Seine hervorragende elektrische Leitfähigkeit verdankt der Graphit den delokalisierten Elektronen, die sich innerhalb einer Schicht frei bewegen können. Aufgrund der deutlich eingeschränkten Beweglichkeit der Elektronen zwischen den Graphenen, ist die elektrische Leitfähigkeit in dieser Richtung stark eingeschränkt. Unter Normaldruck und bei Raumtemperatur stellt Graphit die stabilste Form aller Kohlenstoffmodifikationen dar, wobei hexagonaler Graphit als die thermodynamisch stabilste Form des Graphits gilt. Diese Form findet sich in allen synthetischen Materialien wieder, besitzt jedoch im Allgemeinen Gitterdefekte, welche sich auf die Eigenschaften des Endprodukts auswirken. Der Begriff Graphit bezieht sich ursprünglich nur auf defektfreie, graphitische Strukturen, wird jedoch heutzutage häufig auch als Bezeichnung für imperfekte graphitische Strukturen gewählt. Daher ist es sinnvoll, zwischen graphitischen und nicht-graphitischen Kohlenstoffen gemäß der Abbildung 2.9 zu unterscheiden.

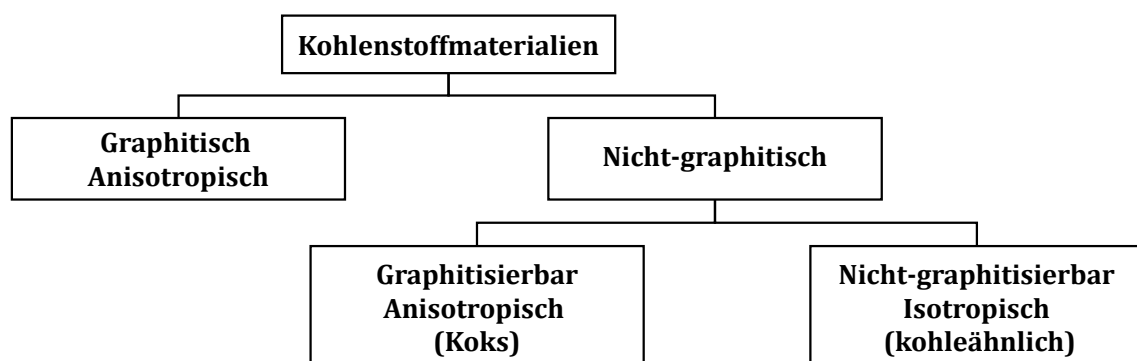


Abbildung 2.9: Unterscheidung von graphitischen und nicht-graphitischen Kohlenstoffen [45]

Im Gegensatz zu den graphitischen Kohlenstoffen, welche trotz struktureller Defekte einen hohen 3-dimensionalen graphitischen Ordnungsgrad besitzen, findet sich bei den nicht-graphitischen Materialien eine gewisse Ordnung der Graphene entlang der a-b Ebenen, jedoch nicht in c-Richtung (turbostratisch). Die nicht-graphitischen Kohlenstoffe lassen sich in solche einteilen, die ihren Aufbau in Richtung des idealen Graphits verändern können und jene, die nicht in eine graphitische Struktur überführbar sind [45].

Verarbeitung des Kohlenstoffs zu Kathodenblöcken

Die wichtigsten Rohstoffe zur industriellen Kathodenherstellung sind Anthrazit, Petrolkoks und Kohleteerpech, das als Bindemittel zum Einsatz kommt.

- **Anthrazit:** Beim Anthrazit handelt es sich um ein Kohlederivat, aus dem sich aufgrund seiner natürlichen Härte Kathodenblöcke hoher Festigkeit und Härte herstellen lassen. Anthrazit gehört zur Gruppe der teilweise graphitisierbaren Kohlenstoffverbindungen und verfügt aufgrund seiner geringen strukturellen Ordnung über einen vergleichsweise hohen elektrischen Widerstand [11]. Der Aufschluss erfolgt mittels Gas- oder Elektrokalkination bei einer Temperatur von über 1200 °C, wodurch sich der elektrische Widerstand aufgrund der Teilgraphitisierung geringfügig verringern kann.
- **Petrolkoks:** Petrolkoks entsteht als Nebenprodukt bei der Destillation schwerer Öle in der erdölverarbeitenden Industrie. Beim Cracken bildet sich neben den flüchtigen Bestandteilen der feste Koks, welcher durch anschließende Kalzination aufbereitet wird. Er besitzt eine höhere strukturelle Ordnung als der Anthrazit, ist vollständig graphitisierbar und dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Graphits. Die Graphitisierung erfolgt unter Luftabschluss bei einer Temperatur von bis zu 3000 °C.
- **Kohleteerpech:** Es entsteht als Rückstand bei der Destillation von Teeren und organischen Substanzen, nachdem die übrigen Bestandteile (leichte und schwere Öle sowie alle Zwischenfraktionen) abgetrieben sind. Das Endprodukt Pech stellt eine Mischung tausender, meist polyaromatischer Kohlenwasserstoffe dar. Es besitzt keinen starren Schmelzpunkt und seine Viskosität verändert sich kontinuierlich mit der Temperatur. Das Bindemittel besitzt eine gute Benetzbarkeit der Füllstoffaggregate bei der Mischungstemperatur zwischen 150 und 200 °C. Dies soll beim späteren Brennvorgang für ein gleichmäßiges Entweichen der flüchtigen Stoffe und die Bildung der interpartikulären Bindungen mit den Füllstoffaggregaten sorgen.

Die industriell eingesetzten Bodenkathoden auf Kohlenstoffbasis werden zu Blöcken geformt, welche zu größeren Kathodeneinheiten zusammengesetzt werden können. Dabei werden die Fertigungsverfahren der klassischen Keramikverarbeitung herangezogen. Dazu zählen etwa das Strangpressen, das Extrudieren oder das Formpressen, wobei die Formfüllung zum Teil durch mechanische Vibrationen unterstützt wird, um die früher sehr ausgeprägte Anisotropie zu verringern. Dabei werden die unterschiedlichen Kompositionen des Ausgangsmaterials zunächst zu sogenannten „Grünlingen“ geformt, bevor sie durch eine individuelle Wärmebehandlung ihre endgültige Festigkeit und Struktur erhalten. In Abhängigkeit vom Ofendesign können verschiedenartige Blöcke mit unterschiedlichen Abmessungen hergestellt werden. Es kann zwischen den früher üblichen amorphen bzw. anthrazitischen und den heutzutage gängigeren graphitischen sowie den

graphitisierten Kathoden unterschieden werden [11]. Letztgenannte bieten im Allgemeinen den Vorteil eines geringeren spezifischen elektrischen Widerstands. Demgegenüber steht die geringere mechanische Haltbarkeit graphitisierter Kathoden. Die Tabelle 2.3 nennt die wichtigsten Eigenschaften der Kathodensorten.

Tabelle 2.3: Eigenschaften der wichtigsten Kathodentypen [11]

Vergleichbare Eigenschaften	Kathodentypen		
	Anthrazitisch	Graphitisch	Graphitisiert
Preis (unterliegt Schwankungen)	1	1,5 bis 1,8	2 bis 3
Abrasionswiderstand	ausgezeichnet	gut	schlecht
Thermoschockwiderstand	mittelmäßig	sehr gut	ausgezeichnet
Thermische Leitfähigkeit	mittelmäßig	hoch	sehr hoch
Elektrischer Widerstand			
bei Raumtemperatur	hoch	niedrig	sehr niedrig
bei Tiegeltemperatur	mittelmäßig	sehr niedrig	sehr niedrig
Druckfestigkeit	hoch	mittelmäßig	niedrig
Natriumquellung	relativ hoch	niedrig	sehr niedrig
Durchschnittlicher Abtrag [cm/Jahr]	1,5	2,5	3

Die amorphen Kathoden bestehen aus einem anthrazitischen Füllstoff, dem heutzutage meist ein gewisser Anteil Graphit (30 bis 50 Massen-%) beigemischt wird. Die vorgeformten Blöcke werden bei circa 1200 °C gebrannt, was zu der erwähnten partiellen Graphitisierung mit verbesserten elektrischen Eigenschaften führt [46]. Die ungeordnete Struktur des Anthrazits ist in der Abbildung 2.10 zu erkennen. Amorphe Kohlenstoffkathoden finden in modernen Anlagen nur noch vergleichsweise geringe Verwendung.

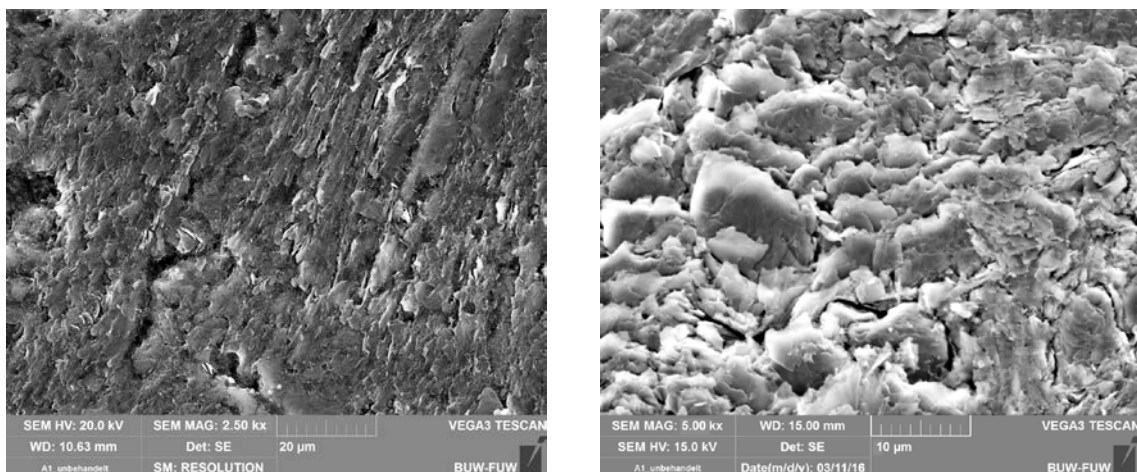


Abbildung 2.10: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer regellosen Kohlenstoffstruktur mit verschiedenen Vergrößerungen

Bei der Herstellung graphitischer Kathoden wird der graphitisierte Füllstoff bei der Formgebung der Kathode mit einem anthrazitischen Bindemittel auf der Basis von Petroleumpech versetzt. Da die Wärmebehandlung lediglich bei etwa 1200 °C stattfindet, wird der Binder nicht graphitisiert und bleibt anthrazitisch. Daher besitzen diese, oftmals auch als „semigraphitisch“ bezeichneten Kathodenblöcke in der Praxis einen Graphitanteil von unter 100 %. Die Abbildung 2.11 zeigt die Oberfläche eines graphitischen Kathodenmaterials mit geordneten Graphenen in verschiedenen Vergrößerungen.

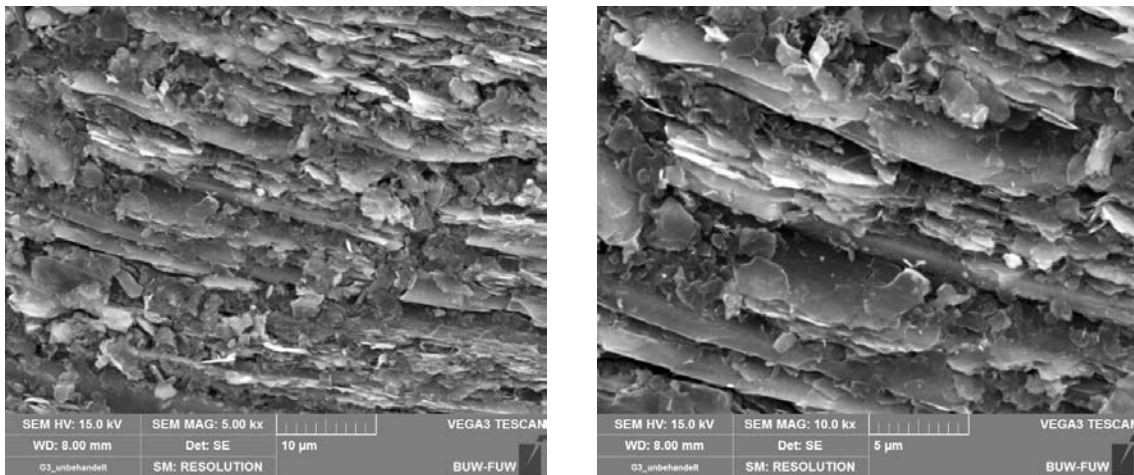


Abbildung 2.11: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer graphitischen Struktur bei verschiedenen Vergrößerungen

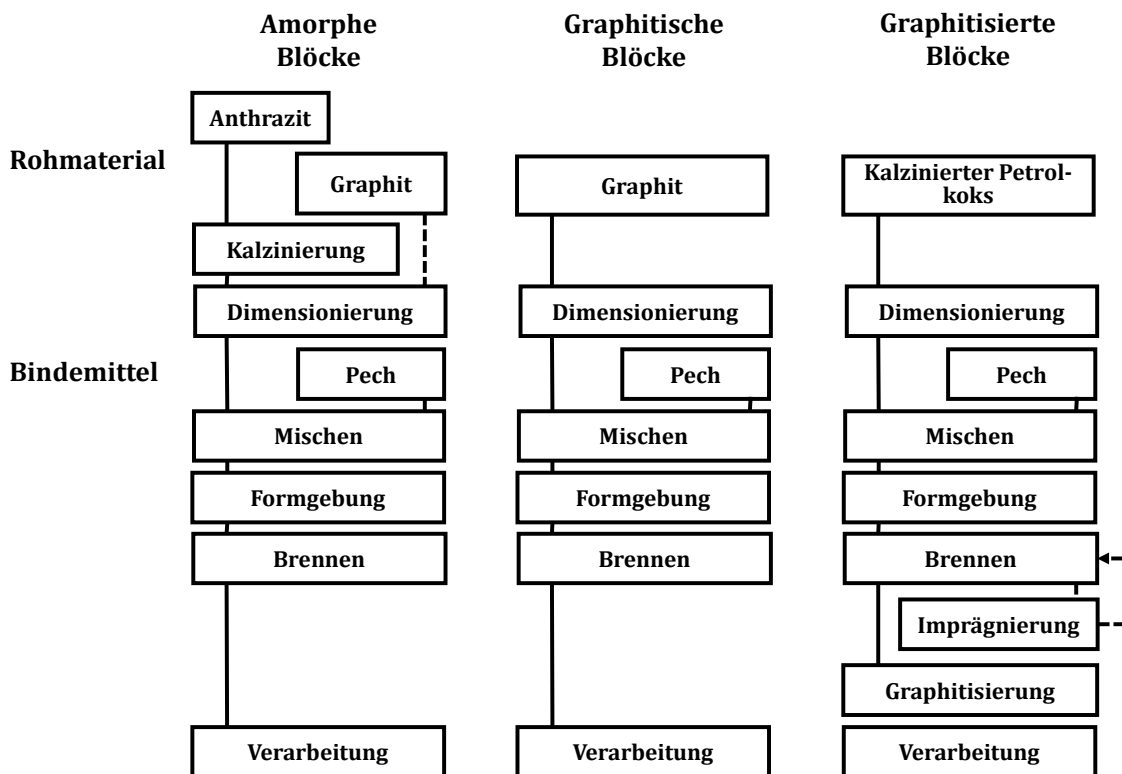


Abbildung 2.12: Produktionswege für Kathodenblöcke [11]

Die Grundmasse zur Herstellung graphitisierter Bodenkathoden besteht aus einer Mischung von Petrolkoks, Pechkoks sowie Ruß oder Graphit mit einer bestimmten Korngrößenverteilung [11]. Zusammen mit dem Bindemittel wird die Mixtur einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur bei etwa 2700 °C unterzogen, wodurch ein vollkommen graphitisierter Kathodenblock entsteht. Die Fertigungsrouten zur Herstellung der jeweiligen Kathodenart sind in der Abbildung 2.12 gegenübergestellt [11].

Porosität der Kathodenwerkstoffe

Das Verhalten der Kathodenwerkstoffe im Einsatz wird maßgeblich durch ihren porösen Aufbau bestimmt. Grundsätzlich ist die Entstehung von Poren bei der Herstellung von kompakten Körpern aus Granulaten unvermeidbar. Die Porosität ist eine dimensionslose Messgröße und stellt die Fraktion der leeren Räume in einem gegebenen Materialvolumen dar [47]. Die Gesamtporosität ϕ eines Materials kann als das Verhältnis seines Porenvolumens V_{Poren} zum Gesamtvolumen V_{Gesamt} verstanden werden:

$$\phi = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Gesamt}}}. \quad (2.15)$$

Die Quantifizierung von Porosität ist aus verschiedenen Gründen nicht einfach und es gibt keine allgemeingültige Methode zu ihrer Beurteilung. Die Hauptgründe bestehen in der unterschiedlichen Größe der anzutreffenden Poren sowie ihrer Form und Verteilung, mit der sie in einem Werkstoff auftreten können. Inwieweit sich der Gehalt an Porosität negativ auf die Festigkeitskennwerte auswirkt, hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. der Porengröße, Porengestalt, Lage der Poren im und auf dem Bauteil sowie der Kerbempfindlichkeit des Materials [48]. Die typischerweise auftretenden Porentypen sind in der Abbildung 2.13 zusammengefasst [49].

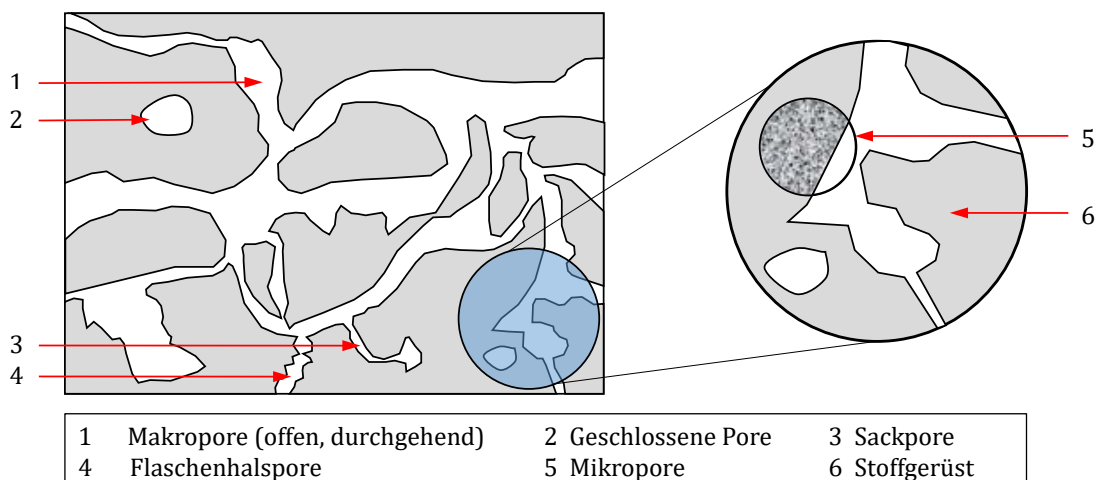


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung verschiedener Porentypen [49]

Die Porosität eines Werkstoffs kann sich nach seiner Herstellung verändern, sei es durch plastische Verformung im Einsatz, die Entstehung von Bruchflächen oder strukturellen Veränderungen infolge äußerer chemischer oder thermischer Einwirkungen. Die in der Aluminiumindustrie eingesetzten Kathodenwerkstoffe verfügen im Allgemeinen über eine Mischung aus offener und geschlossener Porosität. Unter offener Porosität wird der Porenanteil verstanden, bei dem die Poren miteinander in Verbindung stehen und der somit von der Oberfläche aus zugänglich ist. Dagegen spricht man von einer geschlossenenporigen Struktur, wenn die Poren nicht zugänglich sind. Diese Unterscheidung ist bedeutsam, sobald das Eindringen des schmelzflüssigen Elektrolyten in die Kathode im Zusammenhang mit der Festigkeit betrachtet wird, da sich fließfähige Medien zunächst nur in einer offenporigen Struktur ungehindert durch den gesamten Körper bewegen können. Eine weitere Charakterisierung von Poren kann durch die Klassifizierung gemäß ihrer Breite erfolgen.

Die Poren können als Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (20 - 50 nm) oder Makroporen (> 50 nm) klassifiziert werden [50]. Porengrößen in Kathodenwerkstoffen können somit von Nanometern bis zu Hunderten von Mikrometern reichen, wobei es sich bei größeren Hohlräumen normalerweise um strukturelle Defekte handelt. Die mechanischen Eigenschaften poröser Feststoffe werden primär durch die Makroporosität bestimmt [51]. Die Ausprägung der jeweiligen Porosität während des Herstellungsprozesses ist eine Funktion der Rezeptur und der Prozessparameter [44]. Zur erstgenannten Kategorie gehören die chemische Zusammensetzung, die Größe der einzelnen Aggregate sowie die Qualität der Mischung aller Komponenten. Gleichzeitig können Poren durch das Entweichen flüchtiger Stoffe aufgrund der hohen Temperaturen während des Brennvorgangs entstehen. Diese Poren sind in der Regel offen, da sie durch das Heraustreten eines Stoffes aus dem Bauteilinneren entstanden sind. Derartig entstandene Poren sind für gewöhnlich durch interne Risse infolge von Schrumpfungsvorgängen während einzelner Prozessschritte miteinander verbunden. Untersuchungen an verschiedenen Kathodenwerkstoffen haben gezeigt, dass die Porosität der hergestellten Struktur, neben der Badzusammensetzung und der Stromdichte in der Zelle, eine wichtige Rolle bei der Alterung spielt [44, 52].

Einbau der Kathoden im Ofen

Der Strom wird aus dem Ofen über die in die Kathodenblöcke eingelassenen Stromschienen transportiert. Pro Kathodenblock können eine oder zwei Stromschienen eingebaut werden, die wiederum geteilt sein können. Die aus einem kohlenstoffarmen Stahl bestehenden Stromschienen werden in dafür vorgesehene Aussparungen an der Unterseite der Kathode eingefügt und mittels eines Verbundgusses oder Klebung fixiert. Die vormals eingesetzten Pressverbindungen werden heutzutage nicht mehr benutzt. Bei dem Gießprozess werden die Stromschienen zunächst von oben exakt in den Ausnehmungen der Kathode positioniert. Nach dem Vorwärmen der Kathode wird der Spalt zwischen Kathode und Kathodeneisen mit einem schmelzflüssigen, gusseisernen Material ausgefüllt.

Nach erfolgter Erstarrung des Gussmaterials werden die Kathoden zum Einbau wieder um 180 Grad gedreht. Die Abbildung 2.14 zeigt den Gießprozess und den Kathoden-Stromschienen Verbund.

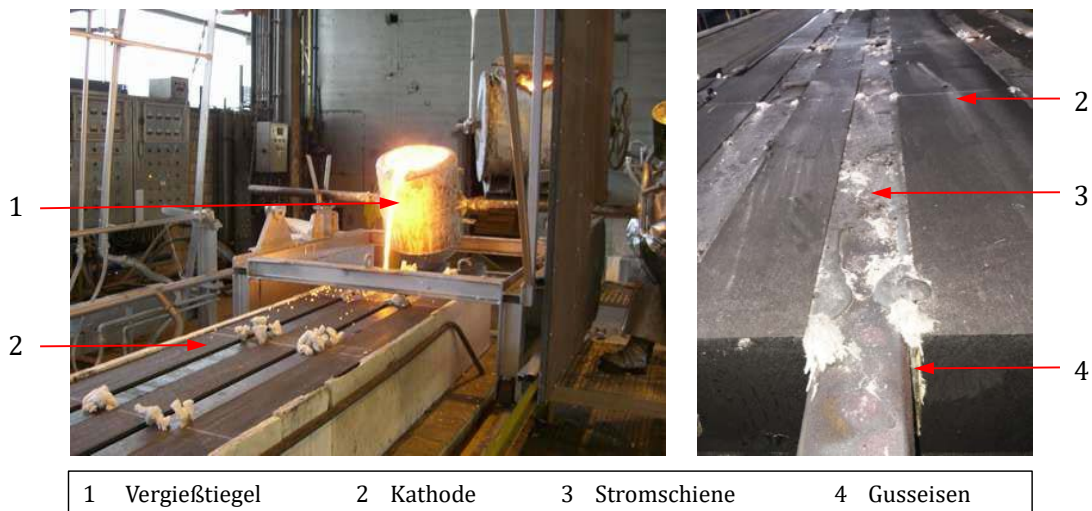


Abbildung 2.14: Gießprozess und vergossene Stromschiene

Das Kleben der Kathodenblöcke stellt die einfachste und wirtschaftlichste Methode dar. Die Wahrscheinlichkeit der Einbringung von Rissen ist zudem gering. Nachteilig auf die Energiebilanz wirkt sich der höhere Spannungsabfall im Vergleich mit den vergossenen Blöcken aus. Die saubere Ofenwanne wird zur Wärmeisolierung zunächst am Boden und den Seitenwänden mit feuerfestem Material ausgekleidet. Nach Möglichkeit werden stillgelegte Ofenwannen wieder aufbereitet, um sie einem weiteren Produktionszyklus zuführen zu können. Zu diesem Zweck muss die stählerne Außenhaut auf Schäden kontrolliert und ggf. mittels Schweißen instandgesetzt werden. Als Bodenisolierung kommen Werkstoffe wie Schamott oder Calciumsilikat zum Einsatz. Die Seitenwände werden mit Siliziumkarbid oder Seitenblöcken aus Kohlenstoff ausgefüllt. Die Kathodenblöcke werden in die ausgekleidete Ofenwanne eingelassen und dort zu einer Bodenkathode, wie in der Abbildung 2.15 schematisch dargestellt, zusammengesetzt.

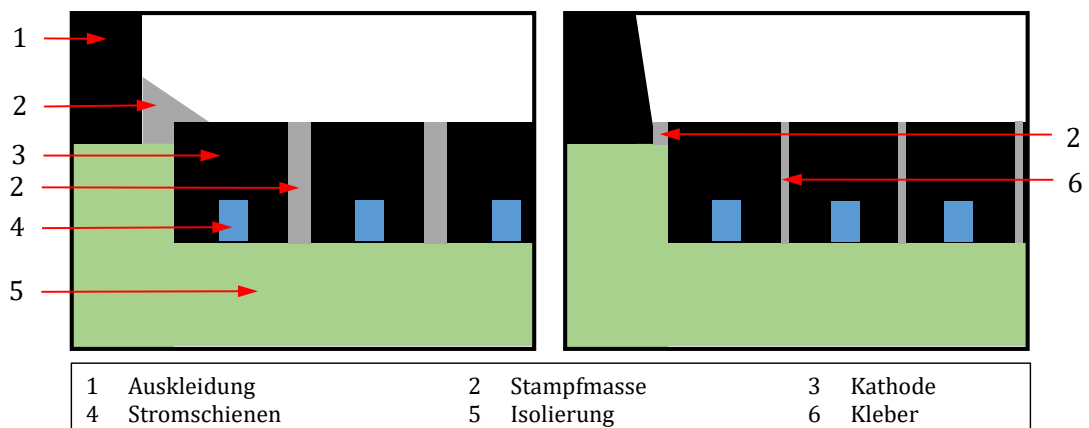


Abbildung 2.15: Verbindungsmöglichkeiten der Kathoden in der Ofenwanne

Die Anzahl der eingebauten Blöcke hängt von der Bauart des Ofens ab. Zwischen den einzelnen Blöcken entstehen Spalte von bis zu 40 mm, welche meistens durch eine Stampfmasse auf der Basis von Anthrazit, Graphit und Kohlenteerpech ausgefüllt werden. Dieses Verfahren ist in der Praxis am häufigsten anzutreffen, birgt jedoch Nachteile aufgrund der großen Menge an benötigter Stampfmasse, da diese Bereiche in der Regel andere Eigenschaften als die Kathoden selbst besitzen. In den letzten Jahren kommen verstärkt kohlenstoffbasierte Kleber zum Einsatz, wodurch die Spaltgröße reduziert werden kann. Allerdings müssen hierbei die Seitenflächen der Kathoden für eine Klebung aufbereitet werden, was zusätzliche Kosten verursacht. Die Spalte zwischen den Stirnseiten der Kathoden und den Seitenwänden sind größer (ca. 150 mm). Sie werden ebenfalls mit Stampfmasse ausgefüllt. Es wird deutlich, dass die Wahl des Kathodenmaterials, die Anordnung der kathodischen Stromschienen wie auch die Verbindungstechnik zwischen Kathode und Stromschienen maßgeblichen Einfluss auf den Spannungsabfall über der Kathode haben. Der elektrische Widerstand kann hierbei verringert werden, indem die Querschnitte der Kathodenstromschienen vergrößert werden. Der Spannungsabfall über der Kathode, der sich im Betrieb auf 0,4 - 0,6 Volt beläuft, kann auf 0,25 Volt gesenkt werden. In den letzten Jahren wurde vielfach die Form der Ausnehmung modifiziert, um die Verbundfestigkeit bzw. den Kontakt zwischen den Verbundpartnern zu verbessern [53]. Weiterentwicklungen beim Design der Stromschienen verwenden Kupfereinlagen in den Stahlschienen, um die elektrische Leitfähigkeit nochmals zu verbessern.

2.2.2 Versagensmechanismen der Kathode

Die Kathode einer Elektrolysezelle nimmt nicht an den Reaktionen bei der Aluminiumherstellung teil, unterliegt aber trotzdem einer kontinuierlichen Zersetzung im Laufe der Betriebsdauer eines Ofens. Ein Ausfall der Kathode führt in jedem Fall zum Stillstand des Ofens und dem damit verbundenen Wertschöpfungsverlust. Während des Betriebs laufen an der Kathode verschiedene Reaktionen ab, welche im Einzelnen zu

- mechanischem,
- chemischem und
- elektrochemischem

Verschleiß führen. Der Verschleiß bewirkt einen kontinuierlichen Abtrag der Kathode, bis die Aluminiumlage die Stromschienen erreicht und es somit zur Kontaminierung des flüssigen Aluminiums mit anderen Elementen kommt. Der chemische bzw. elektrochemische Abtrag der Kathode wird, außer durch die stofflichen und thermischen Bedingungen, vor allem durch den elektrischen Stromverlauf während des Elektrolysevorgangs bestimmt [11, 54].

Bei der mechanischen Belastung handelt es sich zum einen um die Entstehung von Spannungen in der Kathode, die aufgrund des Eindringens von Badkomponenten in die poröse Kathodenstruktur zu Quellungen, Aushöhlungen oder Verformungen führen können. Als

Folge können Risse in der Kathode auftreten, durch welche korrosive Badkomponenten ungehindert in die Baugruppe eindringen und diese zerstören können. Oftmals kommt es zum sogenannten „Heaving“ (dt.: Hochheben), dem Anheben der Kathode mitsamt der Stromschiene, so dass Aluminium oder Fluss in den darunterliegenden Hohlraum eindringen können. Die Fugen zwischen Kathodenblöcken stellen hierbei einen besonderen Risikobereich dar, da sich ihre Materialeigenschaften von denen der Kathodenblöcke zu meist deutlich unterscheiden. Die Abbildung 2.16 zeigt schematisch das Anheben einer Kathode in einer Elektrolysezelle mit den entsprechenden Folgen.

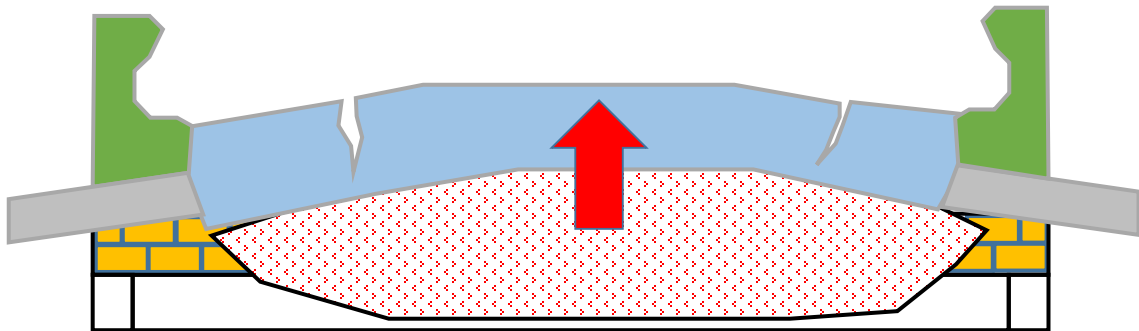


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des Anhebens der Kathode in einer Elektrolysezelle [11]

Eine andere mechanische Beanspruchungsform beruht auf der Wirkung der magnetischen Felder im Ofen. Die resultierenden Lorentz-Kräfte versetzen die Aluminiumschmelze in Bewegung, wie es die Abbildung 2.17 illustriert. Abrasive Teilchen, meist ungelöste Aluminiumoxidpartikel, welche sich in den Schlammrückständen zwischen Metallage und Kathode befinden (vgl. Kapitel 2.1.2), werden durch die Badbewegung mitgerissen und leisten durch ihre Wechselwirkung mit der Kathodenoberfläche einen erosiven Beitrag zum Verschleiß.

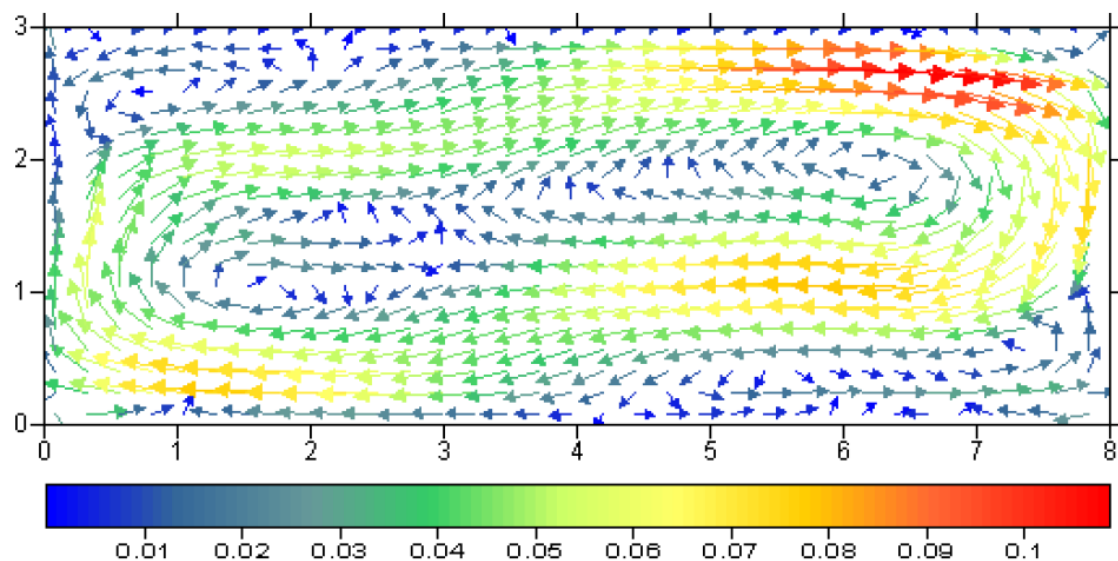


Abbildung 2.17: Horizontale Badbewegung in einer Hall-Héroult Zelle in m/s [55]

Labormessungen mit Tonerde-haltigen Suspensionen haben die folgende Reihenfolge der Kathodentypen in Bezug auf ihren abrasiven Verschleißwiderstand ermittelt [56, 57]:

Erosiver Verschleißwiderstand: Graphitisiert < Graphitisch < Anthrazitisch.

In Bezug auf die physikalische Erosion wurde festgestellt, dass Faktoren wie die Tonerdekonzentration und die Geschwindigkeit des Bads die größte Rolle spielen [56]. Obwohl heutzutage daran gearbeitet wird, die Magnetfelder zu kompensieren und somit auch die horizontale Badbewegung zu beeinflussen, reicht die verbleibende Bewegung aus, um die Kathode kontinuierlich abzutragen. Ob die Auswirkungen dieser mechanischen Beanspruchungen, für sich genommen, zu einem Ausfall der Ofenzelle führen können, ist bis heute Gegenstand umfangreicher Diskussionen [44, 56, 58]. Demgegenüber wird vielfach der Kathodenabtrag durch die chemische bzw. elektrochemische Reaktion der Badkomponenten mit der Kathode als wichtigster Verschleißmechanismus angesehen [59, 60]. Hierbei wird vor allem die elektrochemische Bildung und Auflösung von Aluminiumkarbid für den Abtrag verantwortlich gemacht [61, 62, 63]. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass der Abtrag von der Stromdichte abhängt [64]. Diese These wird gestützt durch die „W-Form“ (manchmal auch eine „Doppel-W-Form“) abgetragener Bodenkathoden, welche aus der Stromdichteverteilung in einer Industriezelle, wie in der Abbildung 2.18 schematisch dargestellt, resultiert.

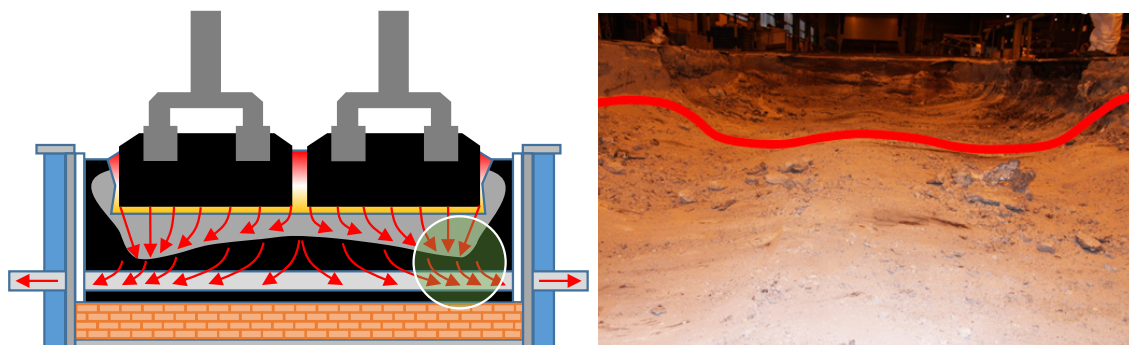


Abbildung 2.18: Typische Stromdichteverteilung in einer Elektrolysezelle und das resultierende Verschleißprofil eines abgeschalteten Ofens („W-Form“)

Ofenlöcher stellen einen weiteren möglichen Defekt an der Kathode während des Elektrolyseprozesses dar [65]. Dabei entstehen lokale Vertiefungen in der Kathode, die es nachfließendem Aluminium oder Bad unter Umständen ermöglichen, bis zum Boden der Zelle vorzudringen und diese zu zerstören. Obwohl die Ursachen noch nicht vollkommen verstanden sind, geht man davon aus, dass strukturelle Defekte oder Risse an der Kathodenoberfläche lokal zu sehr hohen Stromdichten führen, infolgedessen sich die Löcher in der Kathode bilden können [65]. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Versagensmechanismen der Kathode während des Betriebs liefert die Tabelle 2.4.

Tabelle 2.4: Übersicht möglicher Schädigungsmechanismen der Kathode [11]

Fehler	Ursache(n)
Anhebung des Kathodenbodens	Natrium dringt in Kathode ein → Reaktionsprodukte führen zum Aufquellen der Kathode und der Isolierung unter der Kathode. Zudem Behinderung der thermischen Ausdehnung der Kathode. Aluminium sammelt sich darunter → Anhebung.
Risse in der Kathode	Spannungen durch die Anhebung des Bodens.
Schichtweise Ablösungen am Kathodenboden	Kombination aus Natriumquellung und gleichzeitigem Druck.
Hohlräume oder Risse in den Fugen	Schrumpfung der Stampfmasse in den Zwischenräumen.
Physikalische Erosion	Unter dem Aluminium lagert sich Al ₂ O ₃ -reicher Schlamm ab. Die relative Bewegung der Aluminiumlage infolge magnetischer Kräfte führt feste, ungelöste Al ₂ O ₃ -Partikel mit sich, welche abrasiv wirken.
Chemische/Elektrochemische/ Galvanische Erosion	Tribochemische Reaktion → Bildung und Lösung von Aluminiumkarbid im Elektrolyten.
Ofenlöcher	Erhöhte Stromdichte durch bevorzugten Stromweg in der Kathode mit Verwirbelungen.

2.2.3 Schädigungsreaktionen am Kathodenwerkstoff

Entstehung von Natrium und seine Penetration

Ein grundsätzliches Problem bei der Aluminiumelektrolyse stellt die elektrochemische Entstehung von Natrium im Bereich der Übergangszone zwischen dem Elektrolysebad und dem aufgeschmolzenen Aluminium dar. Kohlenstoff wird nicht von Aluminium und sehr schlecht durch den Elektrolyten benetzt [18]. Natrium besitzt jedoch die Neigung, in den Kohlenstoff einzudringen. Der schmelzflüssige Elektrolyt enthält mehrheitlich freie Na⁺-Ionen, so dass sich Natrium direkt wie folgt bilden kann [27]:



Die Reaktion (2.16) erlaubt dem Natrium, insbesondere bei der Inbetriebnahme einer Elektrolysezelle, sich an der Kathodenoberfläche zu sammeln und in den Kohlenstoff vorzudringen [66, 67]. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse, d. h. mit Zunahme der abgeschiedenen Aluminiummenge, steht Natrium durch nachfolgende Reaktionsgleichung zur Verfügung [25]:



Durch das elektrische Feld werden Natriumkationen weiterhin zur Kathode gezogen. Dieser Vorgang setzt sich fort, bis die Kathode vollständig mit Natrium gesättigt ist. Daher ist im Bereich der Übergangszone zwischen Kathode und Elektrolyt ein entsprechend

höherer NaF-Gehalt nachweisbar als im Rest des Elektrolyten [25]. Der auftretende Verlust an Natrium wird in der industriellen Praxis durch die Zugabe von Na_2CO_3 (Soda) ausgeglichen, um eine möglichst gleichbleibende CR zu gewährleisten [28].

Zwei Mechanismen werden im Hinblick auf das Eindringen von Natrium in die Kathode diskutiert. Zum einen wird der Transport in der Dampfphase in Betracht gezogen, welcher in Bauteilen mit großer Porenstruktur überwiegt, sobald die Temperatur den Siedepunkt von Natrium (883 °C) erreicht. Natriumdampf kann den Kohlenstoff innerhalb kürzester Zeit zersetzen [68]. Als weiterer, heute favorisierter Mechanismus wird die Diffusion des Natriums über das Kohlenstoffgitter oder die Korngrenzen angesehen [69]. Die meisten Studien gehen davon aus, dass eingedrungenes Natrium eingelagerte Verbindungen mit dem Kohlenstoff der Kathode bildet, deren Volumen den in der Kohlenstoffstruktur zur Verfügung stehenden Raum übersteigt [70]. Da die Kathodenblöcke am Boden der Zelle bei Temperaturerhöhung nicht die Möglichkeit haben sich beliebig auszudehnen, können enorme mechanische Spannungen auftreten. Die Folgen sind signifikante Verformungen der Kathodenblöcke (vgl. Kapitel 2.2.2) oder Risse im Kathodenboden, welche die Lebensdauer der Zelle erheblich reduzieren können. Darüber hinaus verändert Natrium die Benetzungseigenschaften für den Elektrolyten dahingehend, dass der schmelzflüssige Elektrolyt (überwiegend NaF und Kryolith) ebenfalls in den Kathodenwerkstoff penetrieren kann. Weitere Forschungsarbeiten sind zu dem Ergebnis gekommen, dass der Elektrolyt der Natriumfront in einem bestimmten Abstand folgt, diese aber nicht überholt [70]. Es hat sich gezeigt, dass Natrium bevorzugt in ungeordnete Kohlenstoffstrukturen eindringt, so dass die Erhöhung des graphitischen Anteils im Kathodenmaterial die Schädigung durch Natrium verringern, jedoch nicht völlig beseitigen kann [44].

Bildung und Auflösung von Aluminiumkarbid

Einen wichtigen Aspekt bei der Betrachtung der Alterungsvorgänge an der Kathode einer Elektrolysezelle stellt die Entstehung von Aluminiumkarbid Al_4C_3 dar. Bei der chemischen Bildung von Aluminiumkarbid durch die Reaktion von Kohlenstoff und Aluminium im Bereich der Grenzfläche zwischen Kathode und Metalllage handelt es sich um den aus thermodynamischer Sicht vorherrschenden Prozess bei der für die Aluminiumelektrolyse üblichen Prozesstemperatur. Die Bildung von Aluminiumkarbid läuft dabei nach folgender Reaktionsgleichung ab [44]:



wobei eine freie Gibbs-Energie von $-146,6\text{ kJ/mol}$ bei 960 °C eine spontane Reaktion an der Grenzfläche zwischen der Kathode und dem flüssigen Metall erwarten lässt [11]. Verschiedene Untersuchungen belegen jedoch, dass die chemisch erzeugte Menge an Al_4C_3 deutlich geringer ausfällt, als es die thermodynamische Situation vermuten lässt [11, 71]. Dies ist in erster Linie auf die Schutzschicht aus Aluminiumoxid zurückzuführen, welche sich ohne Einwirkung eines elektrischen Stroms auf der schmelzflüssigen Aluminiumlage

bildet und die unmittelbare Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Aluminium verhindert [71]. Demzufolge wird die in Gleichung (2.18) beschriebene Reaktion hauptsächlich durch die Diffusion innerhalb der Oxidschicht bestimmt. Eine andere Interpretation der Karbidbildung zieht die Annahme in Betracht, dass Kryolith in direkten Kontakt mit dem Kohlenstoff gelangt. Obwohl im normalen Betrieb der Zelle prinzipiell keine unmittelbare Berührung zwischen Elektrolyt und Kathode vorliegt, wird heute davon ausgegangen, dass sich eine dünne Schicht des Elektrolysebads zwischen der Aluminiumlage und der Kathode bildet [11]. Die Anwesenheit von Kryolith beschleunigt den Prozess der Karbidbildung durch Auflösung der schützenden Oxidschicht, so dass eine chemische Bildung von Aluminiumkarbid Al_4C_3 auch wie folgt möglich ist [72]:



Die freie Gibbs-Energie beträgt dabei $-217,4 \text{ kJ/mol}$ bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Es wird deutlich, dass die chemische Bildung von Al_4C_3 zum einen durch die Menge an Kryolith bestimmt wird, welche sich auf der Oberfläche bzw. in der Struktur des Kathodenwerkstoffs befindet, zum anderen durch die Menge des im Kohlenstoff eingelagerten Natriums. Daher ist die Reaktion insbesondere für amorphe Kathoden von Bedeutung, welche eine deutlich höhere Aufnahme von Natrium zeigen. Obwohl die Aluminiumkarbidbildung immer noch Gegenstand umfangreicher wissenschaftlicher Diskussionen ist, wird diese heutzutage als bestimmender Reaktionsweg bei der Kathodenschädigung angesehen [73]. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass sich der elektrochemische Beitrag zum Kathodenverschleiß im Einzelnen aus der Bildung von Al_4C_3 auf der Kathodenoberfläche, dessen Lösung im Elektrolysebad sowie des anschließenden Transports zur Anode zusammensetzt.

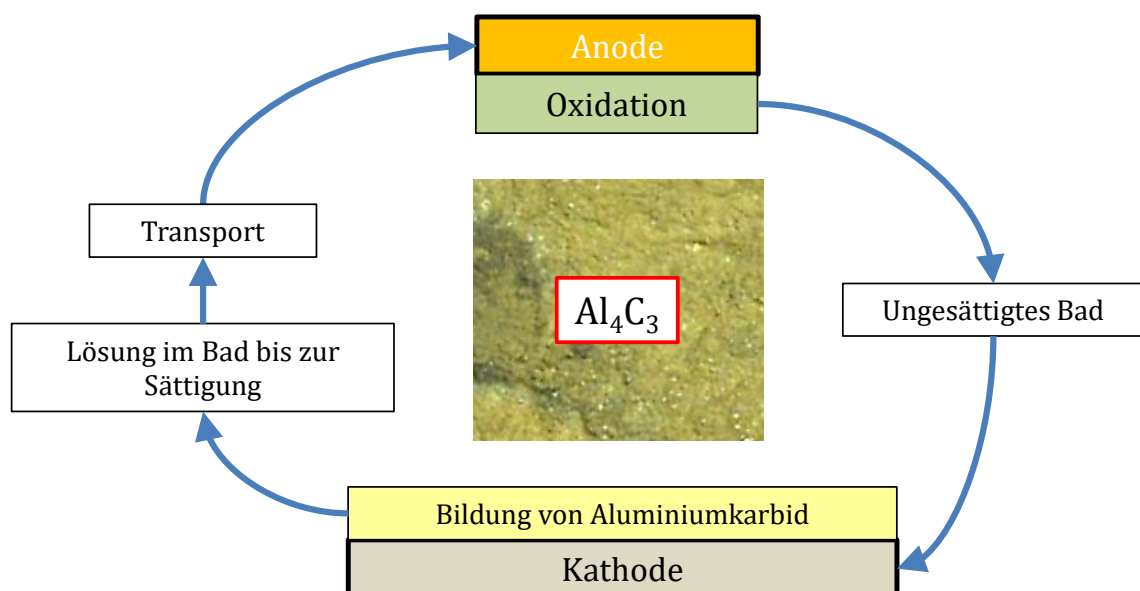


Abbildung 2.19: Kreislauf des elektrochemischen Kathodenverschleißes mit Bildung, Auflösung, Transport und Oxidation von Aluminiumkarbid

Darüber hinaus kann der Verschleißprozess jedoch nur fortschreiten, solange ungesättigter Elektrolyt zur Kathode gelangen kann. Die Abbildung 2.19 stellt den Kreislauf des elektrochemischen Kathodenabtrags mit seinen einzelnen Schritten dar. Der Transport des Aluminiumkarbids hängt in erster Linie von der Badzusammensetzung, der Badtemperatur und der damit verbundenen Viskosität sowie dem Superheat ab [58]. Weitere Untersuchungen sind zu dem Ergebnis gekommen, dass die Bildung von Al_4C_3 von der Stromdichte abhängt [62, 74]. Dies lässt den Schluss zu, dass sich Aluminiumkarbid Al_4C_3 aus der Reaktion der Aluminiumionen mit dem Kohlenstoff nach folgender Gleichung bildet [72]:



Abbildung 2.20 stellt schematisch die Entstehung von Al_4C_3 an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolytschicht dar [55].

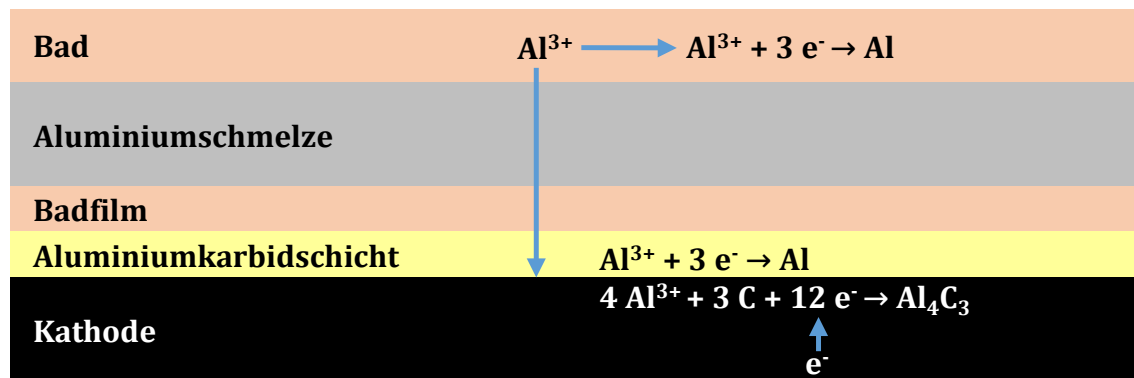
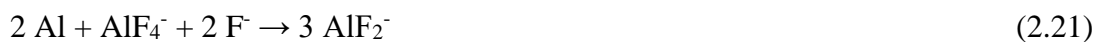


Abbildung 2.20: Prinzip der elektrochemischen Bildung von Al_4C_3 an der Kohlenstoff-Elektrolytschicht-Grenzfläche mit Auflösung von Aluminium an der Aluminium-Elektrolyt-Grenzfläche [55]

Die obige Reaktionsgleichung (2.20) erfordert einen permanenten Nachschub an Al^{3+} -Ionen am Übergang von Schmelze und Elektrolyt, welche dort bekanntlich nach Gleichung (2.10) in den AlF_4^- -Ionen vorliegen. Ihre Entstehung durch das Lösen von Aluminium im Bad sowie seine anschließende anodische Auflösung kann durch folgende Reaktionsgleichungen erklärt werden [17]:



Die Lösungsreaktionen sorgen für einen kontinuierlichen Stromfluss durch den in die Kathode eingedrungenen Elektrolyten. Daher führt die Erhöhung der Stromdichte zwangsläufig auch zu einer größeren Neigung Aluminiumkarbid zu bilden. Gelöstes Aluminium

umkarbid kann sowohl in geschmolzenem Aluminium wie auch im Elektrolyten nachgewiesen werden [17]. Der Kathodenabtrag ist demnach eine Konsequenz aus dem fortwährenden Transport von Al_4C_3 durch den Elektrolyten zur Anode. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt den Lösungsvorgang von Aluminiumkarbid im Elektrolyten [52]:



Die Gleichung (2.23) verdeutlicht, dass die Auflösung von Aluminiumkarbid ebenfalls vom AlF_3 -Gehalt abhängt, was zu dem Schluss führt, dass Elektrolytschmelzen mit niedrigerer CR größere Mengen Al_4C_3 aufnehmen können [75]. Der typischerweise in industriellen Zellen herrschende AlF_3 -Überschuss begünstigt dementsprechend die Aluminiumkarbidauflösung. Die Abbildung 2.21 zeigt die Löslichkeit von Al_4C_3 in Abhängigkeit von der CR des Bads mit einer maximalen Löslichkeit bei einer CR von 1,8. Die Lösungsfähigkeit des Elektrolyten für Aluminiumkarbid erhöht sich ebenfalls mit sinkender Temperatur und abnehmendem Aluminiumoxidgehalt [11].

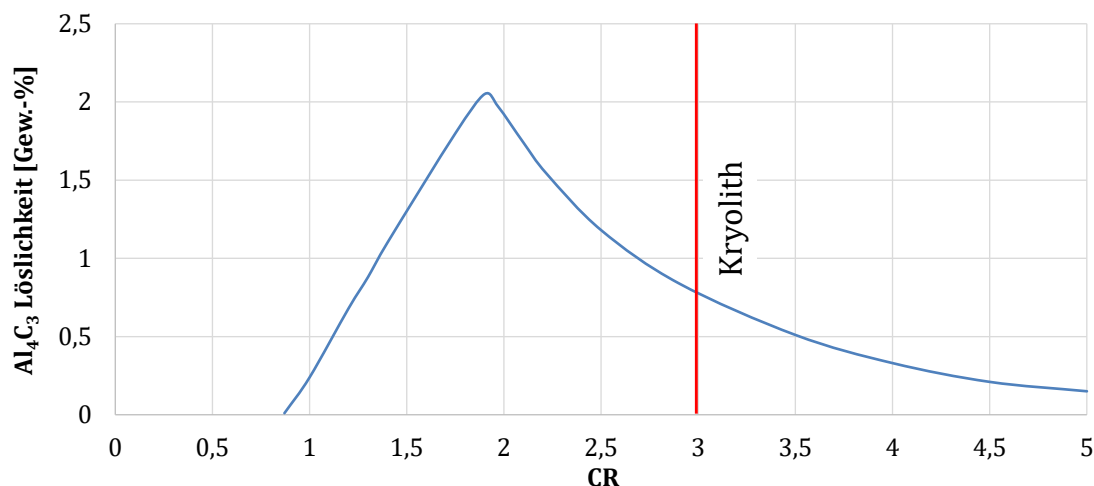


Abbildung 2.21: Löslichkeit von Aluminiumkarbid im Elektrolyten in Abhängigkeit von der CR [76]

Ob die Sättigung des Elektrolyten mit Aluminiumkarbid erreicht wird, hängt von der weiteren Oxidation des Aluminiumkarbids mit dem Anodengas und der in Gleichung (2.23) beschriebenen $\text{Al}_3\text{CF}_8^{3-}$ -Ionen an der Anode ab, die mit folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden können [11]:



Solange das Elektrolysebad nicht direkt mit der Aluminiumkarbidschicht in Berührung kommt, wird die Al_4C_3 -Schicht kontinuierlich wachsen und eine Passivschicht auf der Kathode bilden. Die isolierende Schicht wird mit dem Spannungsabfall in der Kathode

(vgl. Kapitel 2.1.3) in Verbindung gebracht [77]. Dies trifft auf die meisten industriellen Zellen zu, da die Kathode durch die darüber liegende Aluminiumlage vor unmittelbarem Kontakt mit dem Bad geschützt wird. Die Behinderung des Al_4C_3 -Transports äußert sich hierbei durch die zurückbleibenden gelblich gefärbten Ablagerungen auf der Kathodenoberfläche benutzter Zellen. Der Verschleiß wird im Wesentlichen durch die Eigenschaften des Kathodenwerkstoffs bzw. seine Porenmorphologie bestimmt. Aluminiumkarbid bildet sich bevorzugt in ungeordneten Kohlenstoffstrukturen, wie beispielsweise den nicht-graphitisierten Bindemitteln. Die Binderphase kann sich entsprechend leichter im Elektrolyten lösen [44]. Das Aluminiumkarbid lagert sich überwiegend an den Grenzflächen und in den Poren an und kann zur Ablösung von Partikeln führen, wie es in der Abbildung 2.22 schematisch dargestellt ist. Kathodenwerkstoffe zeigen ab einer bestimmten Porengröße eine ausgeprägtere Neigung Aluminiumkarbid zu bilden, da der zur Al_4C_3 -Bildung erforderliche Elektrolyt leichter in diese Poren eindringen kann [52]. Die Ablösung des Kohlenstoffs führt zu einem unebenen Abtrag der Kathode, welcher den Ausgangspunkt für die Bildung von Ofenlöchern darstellt und gleichwohl die Gesamtstruktur nachhaltig schwächen kann [65].

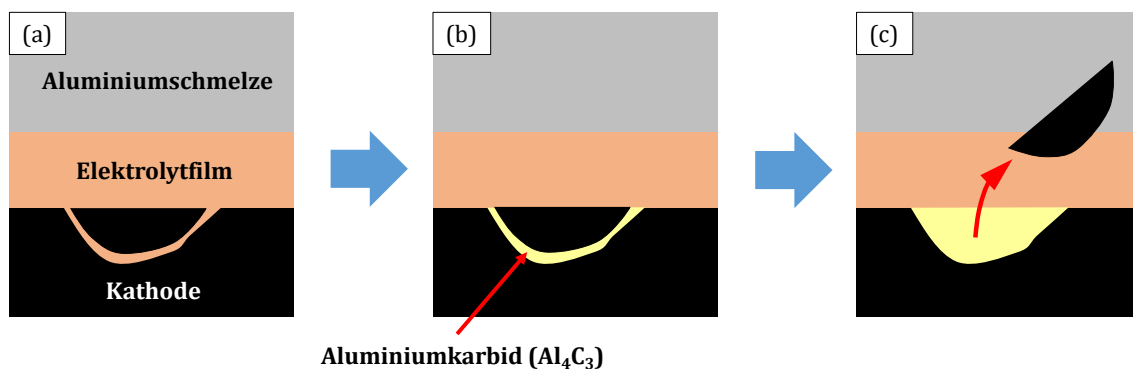


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung des schrittweisen Kohlenstoffabtrags durch die Bildung von Al_4C_3 . (a) Der Elektrolyt gelangt in die offenen Poren der Kathode. Die Aluminiumkarbidbildung beginnt an den Porenwänden. (b) Die Karbidschicht wächst und drängt den Kohlenstoff heraus. (c) Die Kohlenstoffpartikel lösen sich und werden abgetragen [11]

2.3 Leistungsmodulation in der Primäraluminiumindustrie

Die hohe Volatilität der Energieerzeugung aus erneuerbaren Quellen führt seit Jahren, insbesondere in Europa, zu stark schwankenden Strompreisen am Großhandelsmarkt. Stark betroffene Industrieunternehmen, wie etwa die Aluminiumindustrie, sind in besonderem Maße gezwungen, nach alternativen Strategien zu suchen, um profitabel produzieren und im globalen Wettbewerb bestehen zu können. Ein aussichtsreiches Konzept für die Gegebenheiten am europäischen Strommarkt besteht darin, Produktionspeaks mit großem Leistungsbedarf in die Zeiten mit hohem Stromangebot und Produktionsflauten mit geringem Leistungsbedarf in die Perioden mit geringem Stromangebot zu verlagern [78].

2.3.1 Konzepte und Herausforderungen

Aluminiumhütten besitzen in Bezug auf die Flexibilisierung ihrer Fertigungsschritte, insbesondere der Elektrolyse, enormes Potential. Der elektrische Verbrauch dieses Prozesses machte im Jahr 2018 3,7 % der industriellen sowie 1,6 % der gesamten Stromnachfrage in Deutschland aus [79]. Die Schwierigkeit einer flexibilisierten Aluminiumelektrolyse liegt vornehmlich darin begründet, den Prozess innerhalb seiner Grenzen profitabel zu halten. Es ist davon auszugehen, dass Störungen des Produktionsprozesses, unabhängig von ihrer Ursache, immer mit einer verminderten Effizienz einhergehen [12]. Darüber hinaus darf der Ofen nicht seine thermische Balance verlieren oder einen bestimmten Temperaturbereich im Hinblick auf die Badtemperatur und die Liquidustemperatur verlassen. Die bisher geltende Forderung nach einer möglichst konstanten Energiezufuhr in die Zelle kann somit in einem leistungsmodulierten Betriebszustand nicht mehr gewährleistet werden. In Zahlen ausgedrückt bedeutet dies für die deutschen Aluminiumhütten, bei einer beabsichtigten Modulationsamplitude von $\pm 25\%$ um die nominale Leistung und einer Grundlast von 1110 MW (Stand: 2013) bei etwa 8700 Volllaststunden im Jahr, eine Speicherleistung von rund 275 MW. [80] Für eine Lastverschiebung von 48 Stunden ergibt sich somit eine Speicherkapazität von 13,2 GWh, was annähernd einem Drittel der zurzeit installierten Pumpspeicherkapazität in Deutschland entspricht [81].

Ansätze zur Leistungsmodulation von Aluminiumhütten

Die Modulation der Leistung ist kein generelles Novum beim Herstellungsprozess von Aluminium [12, 74]. Temperaturschwankungen gehören zum Alltag des Elektrolysebetriebs als gewöhnliche Folge bestimmter Produktionsschritte, wie dem Anodenwechsel oder dem Absaugvorgang des Metalls. Netzbedingte Unregelmäßigkeiten bei der elektrischen Versorgung können ebenfalls zu Temperaturschwankungen in der Zelle führen [82, 83]. Die Innovation besteht dagegen in der regelbaren Integration der Leistungsmodulation in den Fertigungsprozess, um dem Netzbetreiber nicht benötigte Energie bereitzustellen und somit einen zusätzlichen betriebswirtschaftlichen Nutzen erzielen zu können. Allgemein kann die Leistungsmodulation innerhalb einer Elektrolyselinie auf folgende Arten erreicht werden [84]:

- Komplette Abschaltung der betreffenden Zellen
- Versetzen ausgewählter Zellen in einen Stand-by Modus
- Strommodulation der gesamten Zelllinie.

Leistungsunterbrechungen haben einen unmittelbaren Einfluss auf die thermische Balance und die Produktion in den Zellen. Da keine Wärme mehr produziert wird, die Wärmeabgabe an die Umgebung aber nahezu unverändert bleibt, sinkt die Badtemperatur ab, was letztlich zu einem schleichenden Einfrieren des Bads führt. Die maximale Dauer der

Unterbrechung, nach der ein Ofen wieder angefahren werden kann, hängt unter anderem von der Leistung und Bauart der Zelle ab.

Das Versetzen einer gewissen Anzahl von Zellen einer Aluminiumhütte in einen Stand-by Modus stellt eine andere Variante der Leistungsmodulation dar. Dabei wird während der Modulationsphase die Gesamtstromstärke reduziert, jedoch durch eine individuelle Anpassung der Spannung ein vollständiges Erstarren des Bads in den heruntergefahrenen Zellen verhindert. Die dritte Möglichkeit der Leistungsmodulation stellt die Veränderung der Stromstärke einer kompletten Zelllinie um einen festgelegten Wert in Abhängigkeit von der verfügbaren Netzauslastung dar. Ein hohes Maß an Flexibilität aufgrund des längeren, nutzbaren Modulationszeitraums stellt hierbei einen großen Vorteil gegenüber der Komplettabschaltung einer Zelllinie dar.

Bei der Umsetzung einer strommodulierten Leistung sind zwei Strategien möglich, zum einen das Konzept der maximal möglichen Energieeinsparung und zum anderen das Prinzip der geringsten Störung des thermischen Gleichgewichts der Zellen [85]. Beim erstgenannten Ansatz wird auf die Veränderung der Stromstärke nicht mit einer angepassten Spannung reagiert, so dass die Gefahr einer unkontrollierten Störung des thermischen Gleichgewichts besteht. Wird die thermische Balance der Zelle bei einer Variation der Stromstärke durch Nachregelung der Spannung gewährleistet, so verändern sich lediglich die magnetischen Effekte auf die Metalllage. Zwischen diesen extremen Szenarien sind Mischformen hinsichtlich der Verfahrensweise möglich, wie sie auch bei der Firma Trimet Aluminium SE in Essen umgesetzt werden [5].

Störungen des thermischen Gleichgewichts der Zelle

Die Aufrechterhaltung der Wärmebilanz einer Elektrolysezelle ist essentiell für die Gewährleistung eines reibungslosen und effizienten Betriebs.

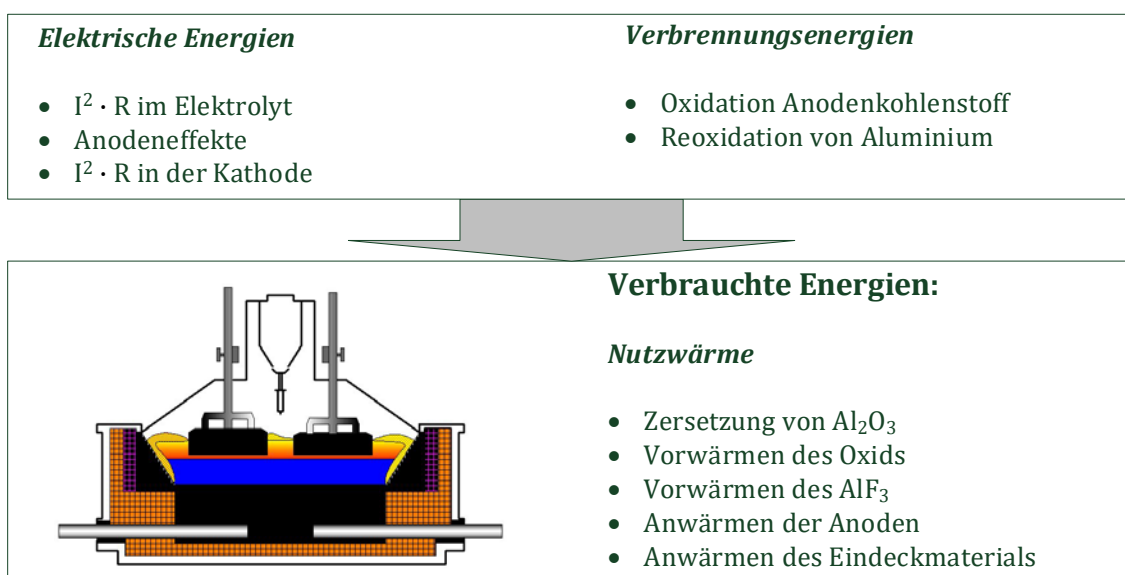


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der eingebrachten und verbrauchten Energiebeiträge einer Aluminium-Elektrolysezelle

Die Abbildung 2.23 zeigt eine Übersicht der eingebrachten und der verbrauchten Energien im Elektrolysebetrieb. Die zur Aufrechterhaltung der Zelltemperatur erforderliche Energie entsteht bekanntlich durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten zwischen Kathode und Anode sowie die Oxidationsreaktionen von Aluminium und Kohlenstoff. Die Wärmeerzeugung wird maßgeblich von der Höhe der Stromstärke bestimmt. Ebenso wird durch die Vergrößerung der IPD (vgl. Kapitel 2.1.3) mehr Wärme erzeugt. Letztlich erhöht sich die Wärmezufuhr in den Ofen mit abnehmender Stromausbeute.

Die Wärmeverluste einer Zelle werden ebenfalls durch verschiedene Faktoren beeinflusst, beispielsweise die Wann- und Zustellmaterialien, welche den Grad der Isolierung bestimmen, sowie unvermeidbare Prozessstörungen wie der Anodenwechsel oder das Metallsaugen. Dabei können deutliche Temperaturschwankungen auftreten. Einen Überblick über die Verteilung der Wärmeverluste in einer Elektrolysezelle gibt die Abbildung 2.24.

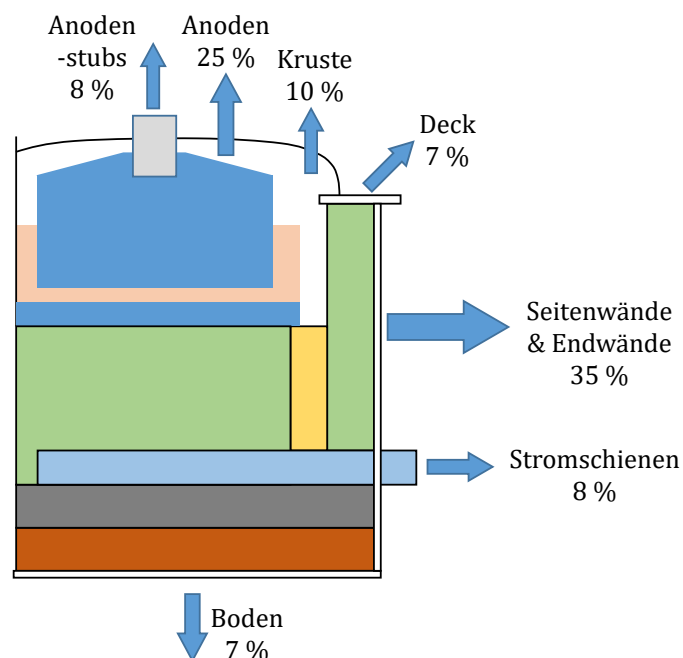


Abbildung 2.24: Wärmeverluste einer Elektrolysezelle nach Anteilen [86]

Die Wärmeverluste lassen sich in drei Hauptgruppen als Verluste über die Oberseite, die Seite und den Boden der Zelle einteilen. Es wird deutlich, dass nahezu 50 % der Wärmeverluste auf der Oberseite der Zelle entstehen. Diese hängen neben der Temperatur im Wesentlichen von der Wärmeleitung durch die Anoden sowie der Art und dem Umfang der Eindeckung des Ofens ab. Der Volumenstrom bei der Abgasreinigung spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Wärmeabfuhr. Die Verluste über die Seitenwände werden zunächst durch das Ofendesign und die verwendeten Isolierstoffe bestimmt. Die Größe des Superheat ist maßgeblich verantwortlich für die Ausbildung einer ausreichend starken Randkruste. Die Wärmeabfuhr über den Ofenboden wird durch die Temperatur und die elektrischen Eigenschaften der Kathodenmaterialien bestimmt, reagiert auf Veränderun-

gen jedoch deutlich langsamer als die übrigen Verlustbeiträge. Die Ausbildung einer Erstarrungsisotherme innerhalb der Kathode sorgt dafür, dass flüssiger Elektrolyt nicht zum Kathodenboden vordringt. Dazu müssen die Temperaturen an der seitlichen Begrenzung der Kathode sowie am Kathodenboden unterhalb der Liquidustemperatur liegen. An der Oberseite der Kathode sollte jedoch eine Temperatur vorherrschen, die über der Liquidustemperatur liegt, um ggf. vorhandenen Bodenschlamm lösen zu können. Die Abbildung 2.25 zeigt den Schnitt durch eine Elektrolysezelle mit den dazugehörigen Isothermen sowie der Position des Bodenschlammes.

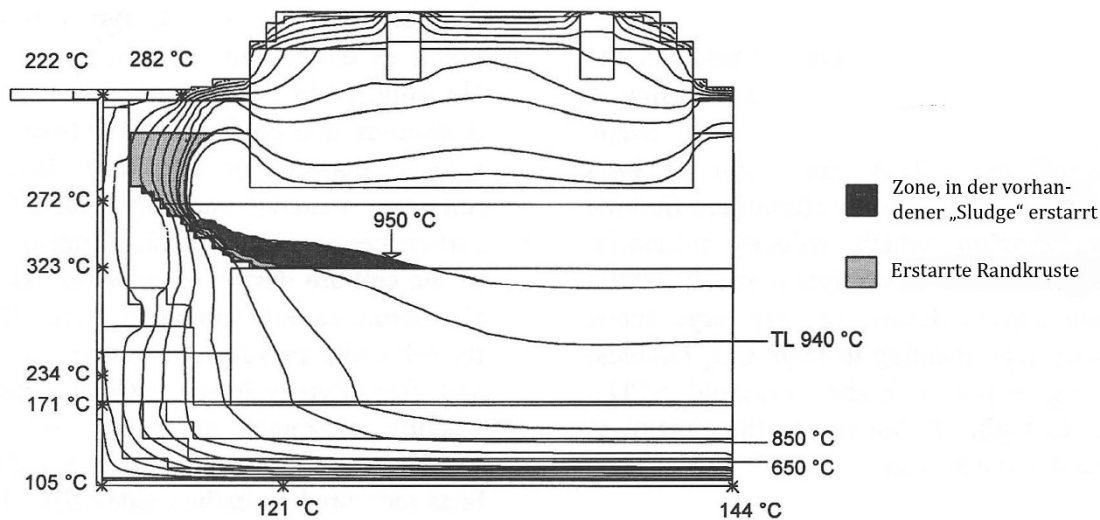


Abbildung 2.25: Thermischer Querschnitt durch eine Elektrolysezelle mit der Erstarrungsisotherme (940 °C), welche die Kryolith-basierte Randkruste definiert, und der Linie, unterhalb welcher der Kryolith/Aluminiumoxid-Schlamm erstarren kann (950 °C) [87]

Auswirkungen auf die Temperatur und die Badzusammensetzung

Aufgrund der zuvor beschriebenen thermischen Gegebenheiten einer Elektrolysezelle, wird eine alternierende Eingangsleistung in der Zelllinie mit entsprechenden Temperaturschwankungen einhergehen. Dies bedeutet, dass für Zeitintervalle, in denen die Stromstärke gesenkt wird, von einem Absinken der Badtemperatur und dem Superheat auszugehen ist. Durch das vermehrte Erstarren des Bads nimmt die Dicke der Randkruste zu, so dass es zu vermehrter Schlammbildung oder zur Bildung von erstarrtem Fluss auf der Kathodenoberfläche kommt [88]. Der Fluss erstarrt dann mit nahezu kryolithischer Zusammensetzung, woraus eine weitere Anreicherung des verbleibenden Bads mit AlF_3 resultiert [84]. Dies führt zu einer Abnahme der Liquidustemperatur der Elektrolytschmelze, des elektrischen Widerstands sowie der Löslichkeit für Aluminiumoxid (vgl. Tabelle 2.1). Die fortschreitende Ausdehnung erstarrter Bereiche verringert zudem das Prozessvolumen, welches dem Bad und der Aluminiumschmelze zur Verfügung steht. Ein Anstieg des Badpegels wäre die Folge. Umgekehrt kann für den Fall einer Anhebung

der Leistung von einer Erhöhung der Badtemperatur mit den entsprechenden Folgen für die Prozessgrößen ausgegangen werden.

Dynamik von Randkruste und Erstarrungsisotherme

Die erstarrte Randkruste schützt bekanntermaßen die Seitenwand des Ofens gegen einen korrosiven Angriff durch den Elektrolyten oder die Metallschmelze. Sie kann dabei nicht als in ihrer Ausdehnung statische Schicht angesehen werden, sondern als sich dynamisch verändernde Zone, die sich entsprechend der Temperaturverhältnisse in der Zelle ausbildet [5, 18]. Dicke Randschichten führen zu einem veränderten Wärmefluss in der Zelle und zu einem unwirtschaftlichen Betrieb des Ofens aufgrund des reduzierten Volumens an schmelzflüssigem Aluminium, jedoch bleibt das grundlegendste Kriterium der Randkruste die Aufrechterhaltung einer Mindestdicke während des dynamischen Ofenbetriebs zum Schutz der Ofenzelle [12]. Die Abbildung 2.26 illustriert die dynamische Bewegung der Randkruste bei einem leistungsmodulierten Betrieb der Elektrolysezelle.

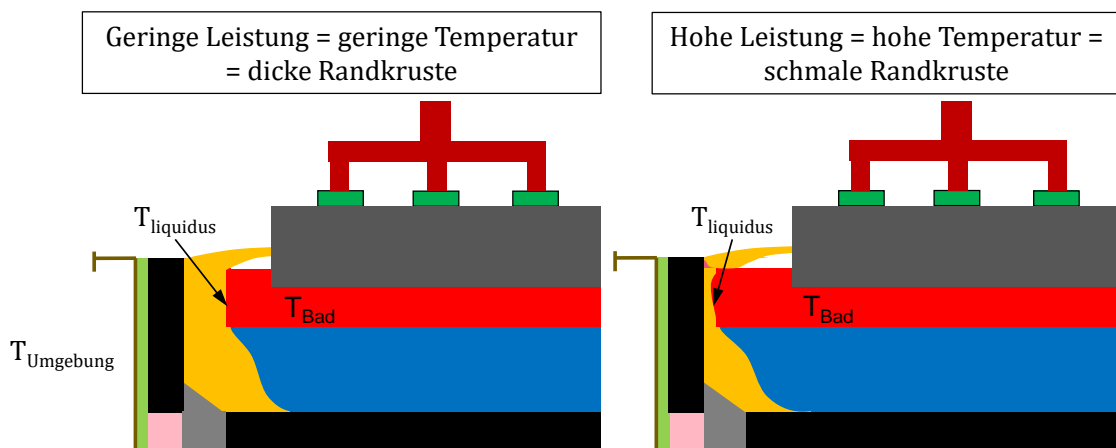


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung der Veränderung der Randkruste bei Veränderung der Leistung [18]

Die Randkruste bildet sich nach der Inbetriebnahme des Ofens, sobald sich die Isotherme des Übergangs vom festen zum flüssigen Zustand in das Bad verschoben hat. Sie besteht vorwiegend aus Kryolith sowie anderen gelösten Stoffen, welche die Schmelztemperatur (1009 °C, vgl. Abbildung 2.1) deutlich herabsetzen können [39]. Dabei stellt der Fluss im erstarrten Zustand keineswegs einen elektrischen Isolator dar, da seine elektrische Leitfähigkeit lediglich um etwa eine Zehnerpotenz abnimmt. Sobald der Strom durch eine erstarrte Schicht des Elektrolyten fließt, sinkt jedoch die Stromausbeute beträchtlich und Natrium wird abgeschieden. In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Erstarrung können die übrigen Komponenten in mehr oder weniger großer Menge gelöst sein, was wiederum den Verlust an elektrischer Leitfähigkeit zu einem gewissen Grad abmildern kann. [40] Entgegen früherer Vorstellungen einer sich homogen verhaltenden Randkruste, muss der Übergang zwischen Randkruste und der Schmelze differenzierter betrachtet werden. Die Abbildung 2.27 zeigt die Lösungsmechanismen im Bereich des Übergangs

von fester Phase (Randkruste) und den flüssigen Phasen (Bad und Aluminium). Die Kinetik des Aufschmelzens bzw. Erstarrens der unterschiedlichen Bereiche der Randkruste beim Erstarren und Aufschmelzen ist von Solheim et al. [89] in einem Modell beschrieben worden.

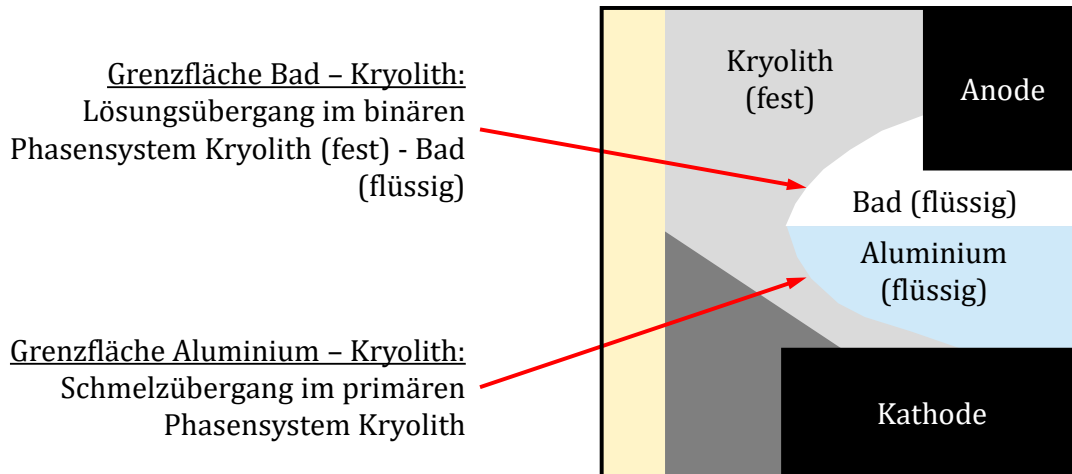


Abbildung 2.27: Zusammensetzung der Randkruste [12]

Der Lösungsübergang zwischen dem Elektrolyten und dem erstarrten Kryolith kann in ähnlicher Weise auf die Vorgänge in der Kathode übertragen werden. Das Eindringen des Elektrolyten in die Kathode während des Ofenbetriebs erfolgt solange, bis die Bewegung in der Tiefe der Erstarrungsisothermen zum Stillstand kommt. Geht man davon aus, dass in der Nähe der Kathodenoberfläche ein NaF-Überschuss herrscht (vgl. Kapitel 2.1.1), so ist als unterer Grenzwert für die Erstarrungsisotherme eine Temperatur von 888 °C anzusehen, welche den linken Rand des binären Zustandsdiagramms NaF-AlF₃ darstellt (vgl. Abbildung 7.1.3). Die Menge der zusätzlich gelösten Komponenten bestimmt letztlich die exakte Erstarrungstemperatur. [90] Im Falle eines leistungsmodulierten Betriebs kann sich die Erstarrungsisotherme, wie schematisch in der Abbildung 2.28 dargestellt, entsprechend der eingebrachten Leistung verschieben.

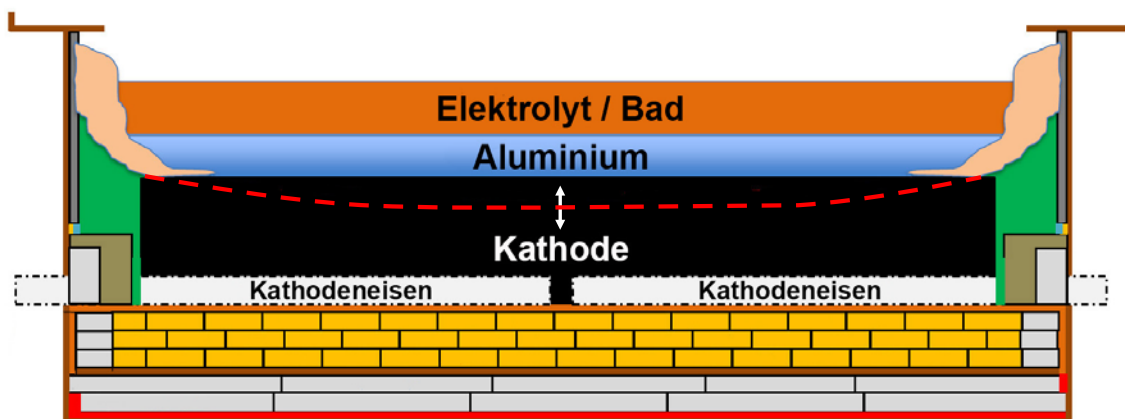


Abbildung 2.28: Prinzipielle Bewegung der Erstarrungsisotherme in der Kathode bei modulierter Leistung

Dies kann in zweierlei Hinsicht einen reibungslosen Betrieb des Ofens gefährden. Sinkt die Erstarrungsisotherme unter den Boden der Kohlenstoffblöcke, droht ein korrosiver Angriff der darunterliegenden Auskleidung durch den vordringenden Elektrolyten mit den entsprechenden negativen Folgen für die Wärmebilanz des Ofens. Andererseits können abwechselnde Erstarrungs- und Aufschmelzvorgänge in der Kohlenstoffkathode zur Entstehung mechanischer Spannungen führen, in deren Folge es zur Bildung von Brüchen oder Rissen im gesamten Kathodenblock kommen kann. Aluminium könnte anschließend bis zu den Kathodeneisen vordringen und diese auflösen.

2.3.2 Anpassung des Elektrolyseprozesses

Nach gegenwärtigem Ermessen sind die Elektrolyseöfen der meisten Aluminiumhütten den aus einer Leistungsänderung resultierenden prozessbedingten Anforderungen nur in geringem Umfang gewachsen. Heutige Aluminiumelektrolysen mit konventioneller Technik müssen mit einer möglichst konstanten Leistung betrieben werden, um die Gefahr größerer Störungen bis hin zu einer irreparablen Schädigung der Produktionsanlagen zu minimieren. Das Energiemanagement einer Aluminiumhütte sowie deren Elektrolysezellen selbst müssen modifiziert werden, um, trotz variabler Energiezufuhr, eine stabile und möglichst effiziente Produktion gewährleisten zu können.

Einführung eines Demand Side Managements

Beim sogenannten „Demand Side Management“ (DSM, dt.: Laststeuerung) für den industriellen Bereich handelt es sich um einen Prozess, bei dem die Stromnachfrage in Industrie oder Gewerbe präzise gesteuert werden kann, um eine möglichst gute Anpassung von Stromverbrauch und Energieangebot zu erzielen [91]. Wenn es gelingt den Stromverbrauch teilweise zu verlagern, kann dies dazu beitragen, Erzeugungs- und Nachfrageschwankungen auszugleichen oder überlastete Netzabschnitte zu entlasten. Das daraus resultierende Potential für eine Lastverschiebung können sich Unternehmen vergüten lassen [92].

Da die Möglichkeiten zur Energiespeicherung derzeit nur in begrenztem Maße verfügbar sind, müssen Schwankungen, die sich aus einer fluktuierenden Stromerzeugung ergeben, ausgeglichen werden. Dieses Vorhaben kann prinzipiell auf zwei Arten realisiert werden, zum einen durch die Steuerung der Stromerzeugung in den Kraftwerken und zum anderen durch eine Anpassung der Nachfrage. Die erstgenannte Methode bedient sich konventioneller Kraftwerke, deren Leistung entsprechend der Verfügbarkeit regenerativer Quellen erhöht oder verringert wird. Hierzu sind flexibel regelbare Kraftwerke erforderlich, die ein schnelles An- und Abfahren ermöglichen sowie kurzzeitig auftretende Lastspitzen decken können. Eine andere Lösungsmöglichkeit besteht darin, zeitabhängig die richtige Menge an elektrischer Leistung bereitzustellen, die vom Stromnetz, inklusive der Netzverluste, verbraucht wird. Das Ziel eines solchen Demand Side Managements muss sein, Spitzenlasten abzubauen und den entsprechenden Bedarf in verbrauchsärmere Zeiten zu

verschieben [91]. Grundsätzlich wird zwischen einem betrieblichen Spitzenlastmanagement und einem überbetrieblichen Lastmanagement unterschieden. Das Lastmanagement innerhalb des jeweiligen Unternehmens identifiziert betriebsinterne Verbrauchsspitzen und versucht diese durch Optimierung und Anpassung der eigenen betrieblichen Prozesskette abzubauen. Das überbetriebliche Lastmanagement dient der Vermarktung von flexiblen Lasten der Unternehmen und stellt das eigentliche Demand Side Management dar. Es ist zudem für die Stromversorger attraktiv, da flexible Lasten in Unternehmen für das Stromversorgungssystem nutzbar gemacht werden können. Auch der Ausgleich von Schwankungen in der Stromerzeugung kann über das überbetriebliche Lastmanagement gesteuert werden.

Kontrolle des Wärmeflusses

Aus den Betrachtungen zu den Wärmeverlusten in einer Elektrolysezelle kann gefolgert werden, dass eine gezielte Steuerung der Wärmeverluste des Ofens als aussichtsreichste Maßnahme bei der Umsetzung der Flexibilisierung der Aluminiumelektrolyse anzusehen ist. Zu diesem Zweck kommen prinzipiell verschiedene Techniken in Frage, wobei der Einsatz von Wärmetauschern die einzige Möglichkeit darstellt, die seitlich über die Ofenwand abgeführte Wärmemenge zurückzugewinnen und erneut zu nutzen [5]. Daher wurde in den letzten Jahren an der Entwicklung und Installation regelbarer Wärmetauscher, sogenannter Shell Heat Exchanger (SHE), geforscht [78]. Die Abbildung 2.29 zeigt die Montage der Wärmetauscher an der Seitenwand einer Zelle sowie das Rohrleitungssystem unter der Ofenlinie.



Abbildung 2.29: Installation der Wärmetauscher am Ofen und Wärmetransportsystem unter der Zelllinie [93]

Die SHE haben die Aufgabe, die Energiebalance einer Elektrolysezelle bei unterschiedlichen Belastungszuständen aufrecht zu erhalten, die aus einer Veränderung der zugeführten elektrischen Energie resultieren können. Sie müssen einerseits in der Lage sein, bei erhöhter Energieeinbringung Wärme abzuleiten. Ventilatoren übernehmen dabei die aktive Kühlung, indem sie die Umgebungsluft vertikal an der Ofenwand entlang und schließlich vom Ofen wegführen. Andererseits können sie bei reduzierter Energiezufuhr durch Aufbau eines Luftpolsters den Ofen zusätzlich isolieren.

Ein weiterer Aspekt bei der Regelung des Wärmehaushalts einer Elektrolysezelle besteht in der Kontrolle des Wärmeverlusts über die Oberseite des Ofens (vgl. Kapitel 2.3.1). Etwa 2/3 dieser Wärme verliert der Ofen über die Abgase [12]. Eine Steuerung des Abgasstroms über die Saugrate ist innerhalb gewisser Grenzen möglich. Diese werden insbesondere durch die Leistungsfähigkeit der Filtereinheiten vorgegeben, deren Wirksamkeit durch die veränderten Drücke und Geschwindigkeiten im Abgassystem nicht die gesetzlichen Vorgaben zum Emissionsschutz unterschreiten darf [94].

Kompensation magnetischer Effekte

In den meisten modernen Aluminiumhütten sind die Zellen, im Gegensatz zur klassischen „End to end“ (dt.: Anfang bis Ende) Formation, „Side by side“ (dt.: nebeneinander) angeordnet, um die gegenseitige magnetische Beeinflussung zu reduzieren [27]. Der Strom wird von der Kathode des vorigen Ofens zur Anodentraverse des nächsten Ofens geleitet, wobei eine gleichmäßige Verteilung der Strommenge auf die beiden Seiten der Traverse anzustreben ist. Bei den für eine Elektrolysezelle typischen Stromdichten entstehen magnetische Felder, welche eine turbulente Bewegung der flüssigen Metalllage aufgrund der induzierten Lorentzkräfte verursachen. Die Magnetfelder bewirken zudem, in Abhängigkeit von dem vorliegenden „Busbar-System“ (dt.: Sammelschienen zur Stromversorgung), eine unterschiedliche Verteilung der schmelzflüssigen Metalllage im Ofen (Abbildung 2.30).

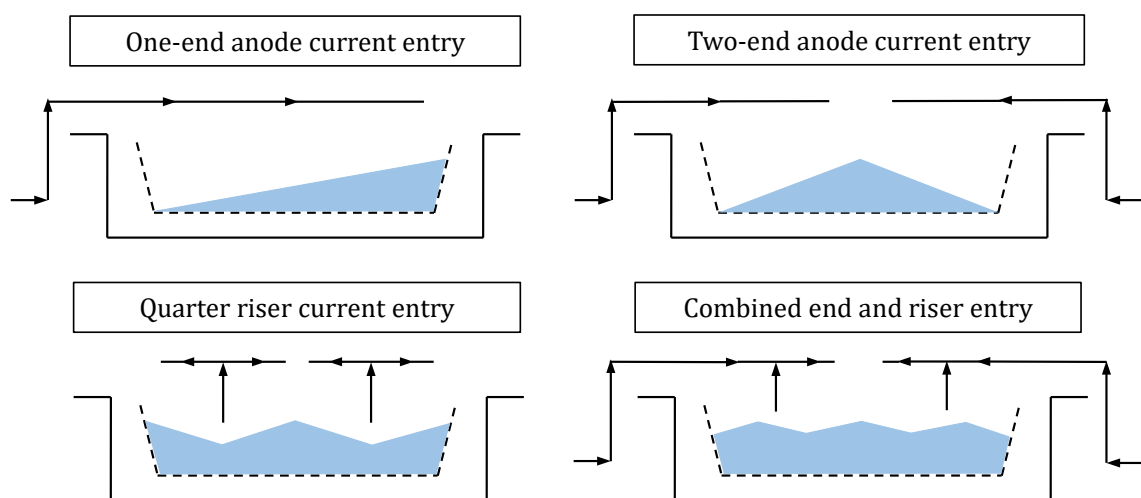


Abbildung 2.30: Schematische Darstellung der Verteilung der Metalllage in verschiedenen Busbar-Systemen [27]

Ein sogenannter „Two-End“ Anodenstromeingang führt beispielsweise zu einer nach oben gerichteten, konvexen Wölbung der Badschicht. Die Veränderung der Kontaktzone zwischen Elektrolyt und Aluminium sorgt für eine deutlich geringere Menge des flüssigen Metalls am Ofeneingang und Ofenende als in der Mitte des Ofens. Da das Aluminium aufgrund seiner Bewegung und hohen Wärmeleitfähigkeit die Wärme am besten im Ofen transportiert, resultiert daraus eine ungleichmäßige Wärmeverteilung. Ferner brennen die Anoden entlang dieser Wölbung ab, so dass ein Abbild der Wölbung auf der Anodenunterseite entsteht. Bei einer konstanten Stromstärke verändert sich das Magnetfeld nur durch die Veränderung der Richtung oder Verteilung der Strömungsvektoren, beispielsweise bei einem Anodenwechsel oder einer massiven Veränderung der Randkruste [5, 7]. Ändert sich jedoch die Stromstärke, so verstärkt sich diese Wölbung in einer Weise, welche die IPD in der Ofenmitte verringert und an den Ofenenden vergrößert. Der Widerstand des Elektrolyten nimmt folglich an den Ofenenden deutlich zu und im mittleren Bereich der Zelle ab. Daher fließt im Ofeninneren so lange mehr Strom, bis alle Anoden wieder den gleichen Abstand zur neuen Metallwölbung haben. Darunter leiden die Produktivität und die Stabilität des Prozesses. Die aus der Instabilität resultierende, wellenförmige Bewegung des Metallbads kann zu einem Kontakt mit der Anode und somit zu einem lokal begrenzten elektrischen Kurzschluss führen, wodurch der Ofen dauerhaft Schaden nehmen kann.

Eine notwendige Forderung an das Ofendesign zur Umsetzung eines modulierten Betriebsverhaltens besteht folglich in der Gewährleistung einer möglichst ebenen Aluminiumlage während des Betriebs, um einen Kurzschluss der Aluminiumoberfläche mit den Anoden durch die aufgetragenen Stromstärkeänderungen zu vermeiden. Zur Kompensation der magnetischen Felder bieten sich individuelle, der jeweiligen Situation in den Elektrolysehallen angepasste, Modifikationen des Busbar-Systems an.

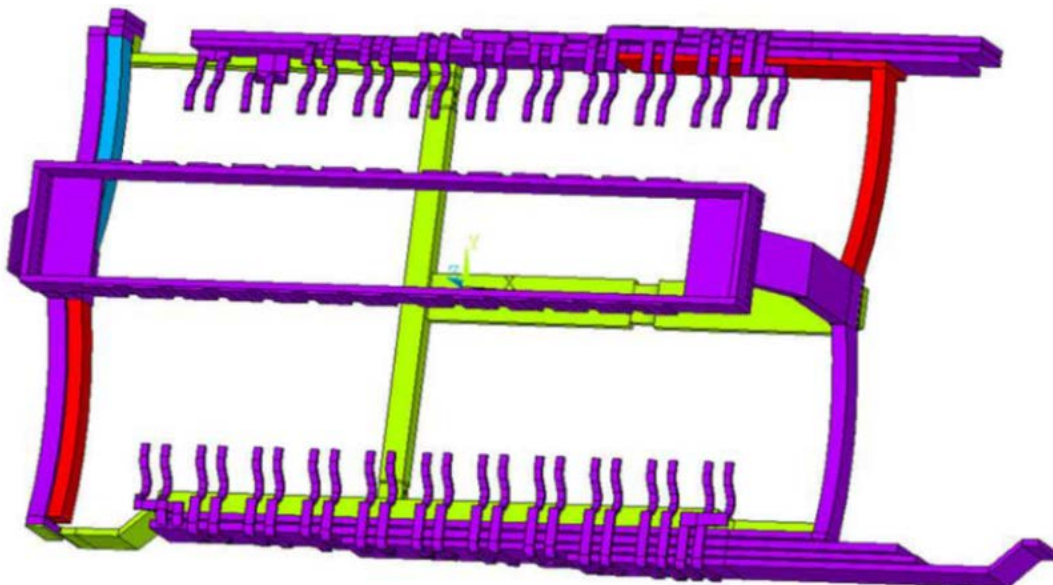


Abbildung 2.31: Modifiziertes Busbar-System mit den vorhandenen (violett), den neuen (grün), den angepassten (blau) und den getrennten (rot) Stromschienen [95]

Die Abbildung 2.31 illustriert, wie gezielte Optimierungen der stromführenden Gestelle unter der Kathode einen wesentlichen Beitrag zur Erzielung eines stabilen Prozessverhaltens im modulierten Betrieb leisten können.

Anpassung der Prozesskontrolle

Es ist davon auszugehen, dass der aktive Eingriff in den Wärme- und Stoffhaushalt der Zelle zu Veränderungen in ihrem Verhalten führen wird. Daher verlangt eine Aluminiumhütte bei konsequenter Umsetzung einer leistungsmodulierten Produktion, neben den beschriebenen, technischen Anpassungen der Öfen, eine geeignete Regelung des Elektrolyseprozesses. Zu den Prozessgrößen, welche üblicherweise die Regelung des Ofens bestimmen, gehören die in regelmäßigen Abständen gemessene Bad- bzw. Liquidustemperatur in Verbindung mit der Ofenspannung. Letztgenannte korreliert mit dem Aluminiumoxidgehalt des Bads (vgl. Abbildung 2.7). Die Abbildung 2.32 zeigt den Zusammenhang der Badtemperatur und der Liquidustemperatur mit der Leistungsänderung einer leistungsmodulierten Elektrolysezelle über einen Zeitraum von einem Monat [96].

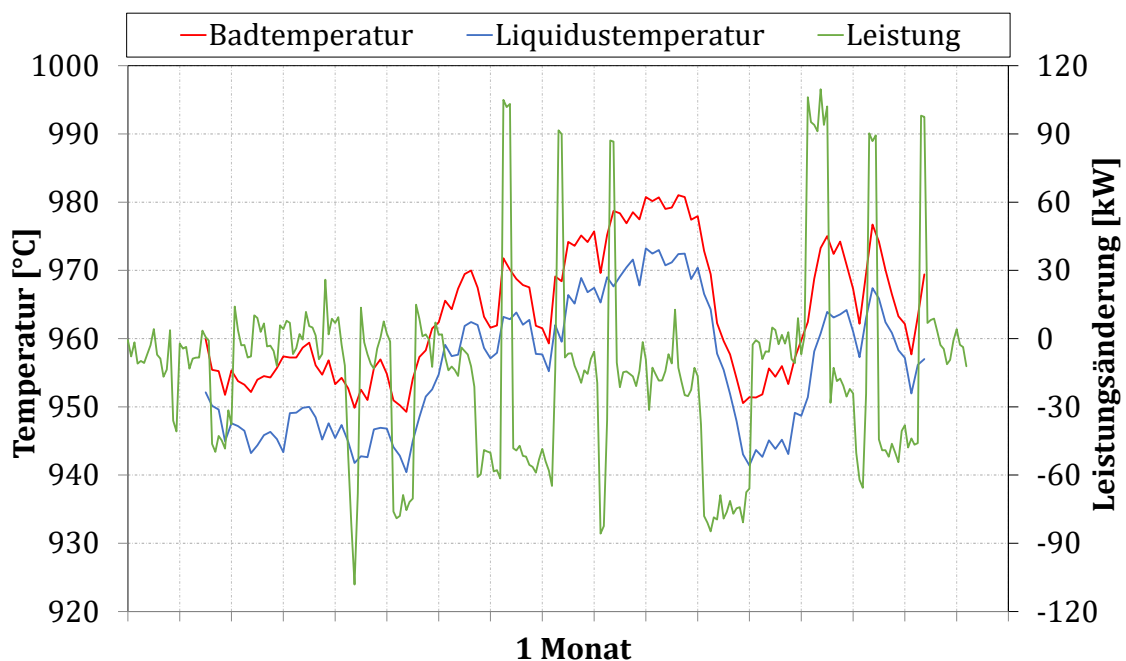


Abbildung 2.32: Verlauf von Bad- und Liquidustemperatur sowie der Leistung in einer leistungsmodulierten Elektrolysezelle [96]

Es wird deutlich, dass die Bad- und die Liquidustemperatur, trotz aller technischen Maßnahmen an der Ofenzelle zur Erhaltung des thermischen Gleichgewichts, deutlichen Schwankungen unterworfen ist und verzögerte Reaktionen des Ofens auf eine Veränderung der Leistung in gewissen Grenzen unvermeidbar sind. Somit lässt sich eine signifikante Schwankung des Superheat im Verlauf des realen Betriebs nicht vollkommen ausschließen [84].

Während bei einer klassischerweise als nahezu konstant angenommenen Stromstärke die Eingangsleistung durch Variation der Spannung angepasst werden kann, reicht diese Maßnahme bei stärkeren Ausschlägen der Stromstärke nicht mehr aus, da sie unter Umständen falsche Signale an die Systeme zur Nachführung der Anoden oder die Zuführung der Zusatzstoffe sendet. Bei der Firma Trimet Aluminium SE wurde dies durch die Implementierung einer energiebasierten Regelung der Ofenleistung umgesetzt [5]. Die Regelalgorithmen der dort eingesetzten, sogenannten „9-Box“-Regelung zur Steuerung des Stoff- und Wärmehaushalts der Zellen basieren auf der kontinuierlichen Messung des Superheat [97]. Dieses System wurde um einen sogenannten "Energy-Counter" erweitert, mit dessen Hilfe die Eingangsleistung überwacht sowie der Status des Ofens und seine Wärmebilanz abgebildet werden können.

Kapitel 3

Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit waren verschiedene experimentelle Untersuchungen an kommerziell eingesetzten Kathodenmaterialien erforderlich, um das in Kapitel 2 beschriebene Alterungsverhalten dieser Werkstoffklasse unter verschiedenen thermischen Bedingungen als Folge einer leistungsmodulierten Elektrolyse (vgl. Kapitel 2.3.1) bewerten zu können. Im folgenden Kapitel werden die eingesetzten Werkstoffe sowie die angewandten Untersuchungsmethoden und -techniken vorgestellt und ihr jeweiliger Einsatzzweck im Rahmen der Arbeit erläutert. In diesem Zusammenhang wurden die Proben

- vor der Elektrolyse,
- nach einer Alterung im industriellen Elektrolyseofen sowie
- nach verschiedenen Belastungen in einer Laborelektrolysezelle

charakterisiert.

Die Umsetzung der Laborelektrolysezelle zur Alterung dieser Werkstoffe sowie ihr zuverlässiger Betrieb stellten dabei zentrale Punkte der experimentellen Arbeit dar.

3.1 Bereitstellung des Kathodenmaterials

Unter Berücksichtigung der gängigen Einsatzpraxis sowie betriebswirtschaftlicher Aspekte bei der Nutzung kommerzieller Kathodenwerkstoffe in einer typischen Aluminiumhütte wurden fünf Kathodenwerkstoffe ausgewählt, die Gegenstand der Arbeit sind. Dabei handelt es sich um drei graphitische (G1 bis G3) und zwei anthrazitische Werkstoffe (A1 und A2). Eine Auflistung sowie eine kurze Charakterisierung der Kathodenproben kann der Tabelle 3.1 entnommen werden.

Die Datenblätter der einzelnen Kathodenmaterialien sind den Tabellen 7.2.1 bis 7.2.5 zu entnehmen [98, 99, 100]. Als Referenzwerte für die Laboruntersuchungen wurden einige Materialeigenschaften nochmals bestimmt (vgl. Kapitel 3.3). Es wurden ausschließlich Proben verwendet, welche quer zur Blocklängsachse ausgebohrt worden sind, wobei eine mögliche Verfestigung infolge der mechanischen Bearbeitung vernachlässigt wurde.

Diese Vorgehensweise gewährleistet die Vergleichbarkeit der Werkstofftypen hinsichtlich ihrer richtungsabhängigen Eigenschaften. Die entsprechende Probenlage wird in der Abbildung 3.1 verdeutlicht.

Tabelle 3.1: Eingesetzte Kathodenwerkstoffe im Ausgangszustand

	Eigenschaften		
Bezeichnung	G1 [98]	G2 [100]	A1 [100]
Typ	graphitisch	graphitisch	anthrazitisch
Graphitanteil Filler [%]	100	100	50
Herstellungsverfahren	vibro-moulding	vibro-moulding	vibro-moulding
Probenentnahme	quer zur Einbau- richtung der Kathode aus Block gebohrt	vom Hersteller quer zur Einbau- richtung aus Block gebohrt	vom Hersteller quer zur Einbau- richtung aus Block gebohrt
Mittl. Proben- ϕ [mm]	28,8	30,2	30,2
Ursprungslänge [mm]	400	400	400
Probenlänge [mm]	200	200	200
	Eigenschaften		
Bezeichnung	G3*) [99]	A2*) [100]	
Typ	graphitisch	anthrazitisch	
Graphitanteil Filler [%]	100	70	
Herstellungsverfahren	vibro-moulding	vibro-moulding	
Probenentnahme	quer zur Einbau- richtung der Kathode aus Block gebohrt	quer zur Einbau- richtung der Kathode aus Block gebohrt	
Mittl. Proben- ϕ [mm]	28,8	28,2	
Ursprungslänge [mm]	400	400	
Probenlänge [mm]	200	200	

*) Referenzwerkstoff für die Untersuchung der industriellen Zellen

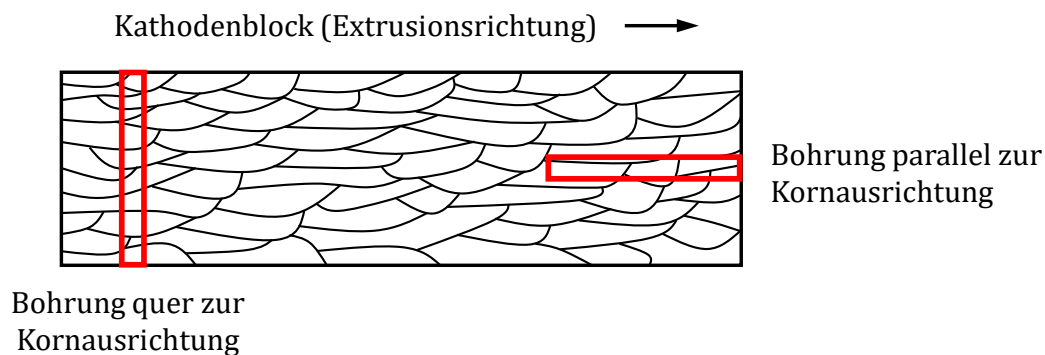


Abbildung 3.1: Richtungen zur Gewinnung der Probenzylinder aus dem Kathodenblock

Aufgrund des zu erwartenden experimentellen Aufwands und der Verfügbarkeit des Probenmaterials, wurden die Laborversuche nicht mit allen verfügbaren Werkstoffen durchgeführt. Die Werkstoffe G3 und A2 standen im Rahmen der Arbeit zwar im Ausgangszustand zur Verfügung, wurden jedoch ausschließlich zum Vergleich mit den industriell gealterten Bodenkathoden des gleichen Typs herangezogen.

3.2 Probennahme aus industriellen Elektrolysezellen

Um den Zustand einer Ofenzelle, insbesondere der Kathode, nach Ablauf der zu erwartenden Betriebsdauer oder nach einem vorzeitigen Versagen zu ermitteln, werden regelmäßig sogenannte Ofenautopsien in der Aluminiumindustrie durchgeführt. Sie dienen dem Zweck, Rückschlüsse auf die vermeintlichen Ursachen des Ausfalls ziehen zu können [27]. Aus Kostengründen werden Ofenautopsien nur in Ausnahmefällen nach einer zuvor festgelegten Betriebszeit durchgeführt. Einige Untersuchungstechniken solcher Autopsien wie etwa die Analyse der Messdaten eines Ofens oder die visuelle Inspektion der Ofenwanne sowie der elektrischen Zuführungen können herangezogen werden, um Aussagen über den allgemeinen Zustandsverlauf der Kathode während des Betriebs und nach Erreichen der Laufzeit einer Elektrolysezelle zu treffen. Dazu wird zunächst der erstarrte Fluss mechanisch entfernt, um die Kathodenoberfläche freizulegen. Falls eine weitere Untersuchung erforderlich ist, kann die Bodenkathode schrittweise ausgehoben werden, um im Schnitt mögliche Beschädigungen oder sonstige Veränderungen der Bodenkathode, der Stromschienen oder der Ofenauskleidung in Augenschein nehmen zu können. Die Abbildung 3.2 zeigt eine abgestellte Ofenwanne im Schnitt sowie einen zum Bohren vorbereiteten Ofen.

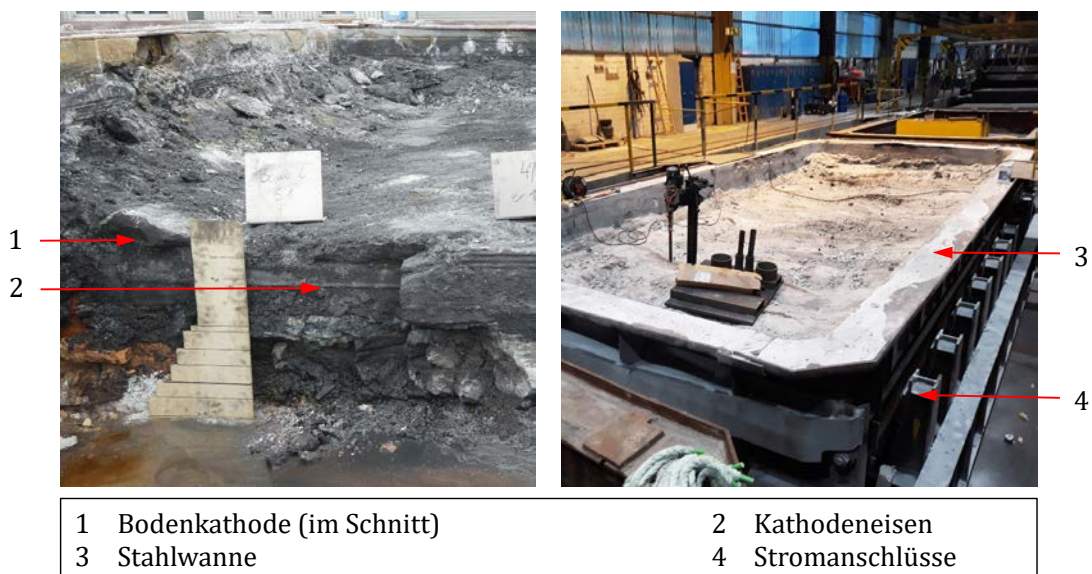


Abbildung 3.2: Stillgelegte Ofenwannen

Im Verlauf der Arbeit sollte untersucht werden, ob die Bestimmung unterschiedlicher Materialkennwerte Aufschluss über die einsatzbedingten Veränderungen der Bodenkathoden verschiedener Öfen einer Aluminiumhütte geben kann. Die Probenentnahme wurde im Werk Essen der Trimet Aluminium SE ausschließlich an Elektrolyseöfen durchgeführt, welche aufgrund eines technischen Ausfalls außer Betrieb genommen werden mussten. Die Ofenauswahl erfolgte mit Blick auf die vorwiegend an diesem Standort eingesetzten Kathodentypen. Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Öfen sind in der

Tabelle 7.2.7 zusammengefasst. Die jeweilige Ofennummer stellt die firmeninterne Kennung des Ofens dar. Bei den Typenbezeichnungen der Bodenkathoden wurden die in Kapitel 3.1 beschriebenen Kurzformen (G1 bis A2) verwendet. Von den insgesamt 20 untersuchten Öfen besaßen lediglich zwei Öfen eine anthrazitische Bodenkathode (Öfen Nr. 19 und 20), da dieser Kathodentyp nur noch vergleichsweise selten Verwendung findet. Darüber hinaus konnten zwei Öfen mit den verschiedenen Kathodentypen G1 und G2 genauer ausgewertet werden (Öfen 7 und 14), welche eine ähnliche Laufzeit hinter sich hatten. Die beiden letztgenannten Öfen konnten mit zwei weiteren Öfen verglichen werden (Öfen Nr. 2 und 5), welche bis zu ihrer Abschaltung in einem leistungsmoduliertem Testbetrieb eingesetzt waren. Während des gesamten Betriebszeitraums werden die Prozessdaten eines Elektrolyseofens kontinuierlich erfasst. Aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Kenndaten können einige in direkten Zusammenhang mit dem Zustand der eingebauten Kathode gebracht werden. Oftmals lässt die Interpretation kontinuierlich aufgenommener Ofenmessdaten, wie etwa der Kathodenspannung oder des Eisengehalts der Aluminiumschmelze, Rückschlüsse auf den Zustand der Kathode bzw. des Ofens zu. Die wichtigsten Parameter sind mit einer kurzen Erklärung in der Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Übersicht kathodenrelevanter Kenngrößen einer Elektrolysezelle

Bezeichnung	Bedeutung
CVD (Cathode Voltage Drop) [mV]	Kathodenspannungsabfall, der gemessen wird zwischen Aluminium (Oberseite Kathode) und Stromausgang (abzüglich 100 mV für externen Spannungsabfall). Wichtiger Kennwert zur Beurteilung der Höhe der Schlammsschicht und des Kathodenzustands (Kathodenline).
Brutto [V]	Die am Ofen gemessene (Brutto-)Spannung.
Unruhe (Noise) [μW]	Messung der Bruttospannung alle 60 ms \rightarrow 1000 Werte \rightarrow höchste und niedrigste Differenz wird in elektrischen Widerstand umgerechnet.
Temperatur [$^{\circ}$C]	Ofentemperatur \rightarrow Messung täglich.
Liquidustemperatur [$^{\circ}$C]	Messung jeden 2. Tag \rightarrow an den übrigen Tagen berechnet.
Anzahl AEs (Anode Effects)	Anzahl der Anodeneffekte \rightarrow AE: Spannungsanstieg auf über 7,5 V, welche durch Gasblasen unter der Anode verursacht werden (Erhöhung des elektrischen Widerstands) \rightarrow Zufuhr von Tonerde \rightarrow manuelle Erzeugung von Turbulenzen mittels 'Buchenbengel'.
Anzahl OAs (Over-feed)	Anzahl der Überfütterungen des Ofens mit Al_2O_3 für eine vorgegebene Zeit zur Verhinderung von Anodeneffekten durch Zugabe von 140 % des theoretischen Al_2O_3 -Verbrauchs (Ziel: max. 12 AE/Tag).

Die Abbildung 3.3 zeigt einen typischen Verlauf gegen Ende der Ofenlaufzeit [96]. Die Erhöhung der Kathodenspannung deutet in der Regel auf ein technisches Problem im Bereich der Kathode bzw. eine erhöhte Verschlammung der Kathode hin [29]. Der zunehmende Eisengehalt im Aluminiumbad führte schließlich zum Abstellen des Ofens.

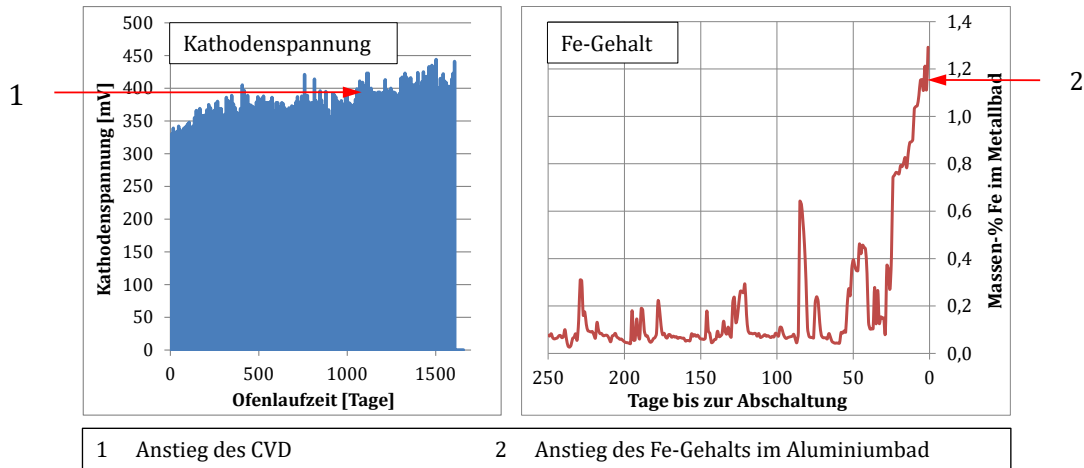


Abbildung 3.3: Verlauf der Kathodenspannung und des Fe-Gehalts des Metallbads bei Erreichen der Ausfallzeit einer Elektrolysezelle (Ofen Nr. 2) [96]

Kernbohrungen

Bevor etwaige Proben aus dem Kathodenbett entnommen werden konnten, musste zunächst der erstarrte Fluss mechanisch aus der Ofenwanne entfernt werden. Die Probenentnahme aus der Kathodenoberfläche wurde mit der mobilen Bohrvorrichtung aus der Abbildung 3.4 an verschiedenen Stellen der jeweiligen Ofenwanne ausgeführt.

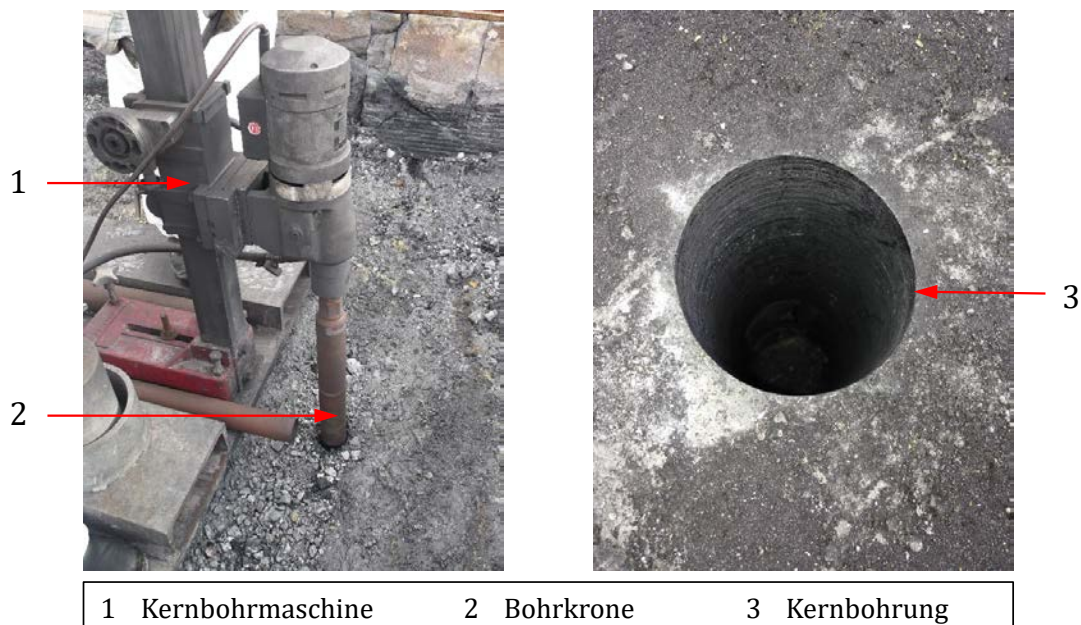


Abbildung 3.4: Entnahme eines Bohrkerns aus einem Kathodenblock

Die hierzu verwendeten Bohrkronen erzeugten zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 28,8 mm quer zur Längsachse der Kathodenblöcke. Es war darauf zu achten, die Bohrung stets zwischen den Stromschielen zu setzen, um Probenzylinder mit maximaler Länge zu gewinnen und eine Beschädigung der Bohrkronen zu verhindern.

Um eine aussagekräftige Probenauswahl bei kalkulierbarem Aufwand treffen zu können, wurde ein diagonales Schema gemäß der Abbildung 3.5 für die Bohrpositionen festgelegt, welches der eindeutigen Kennzeichnung der Proben diente.

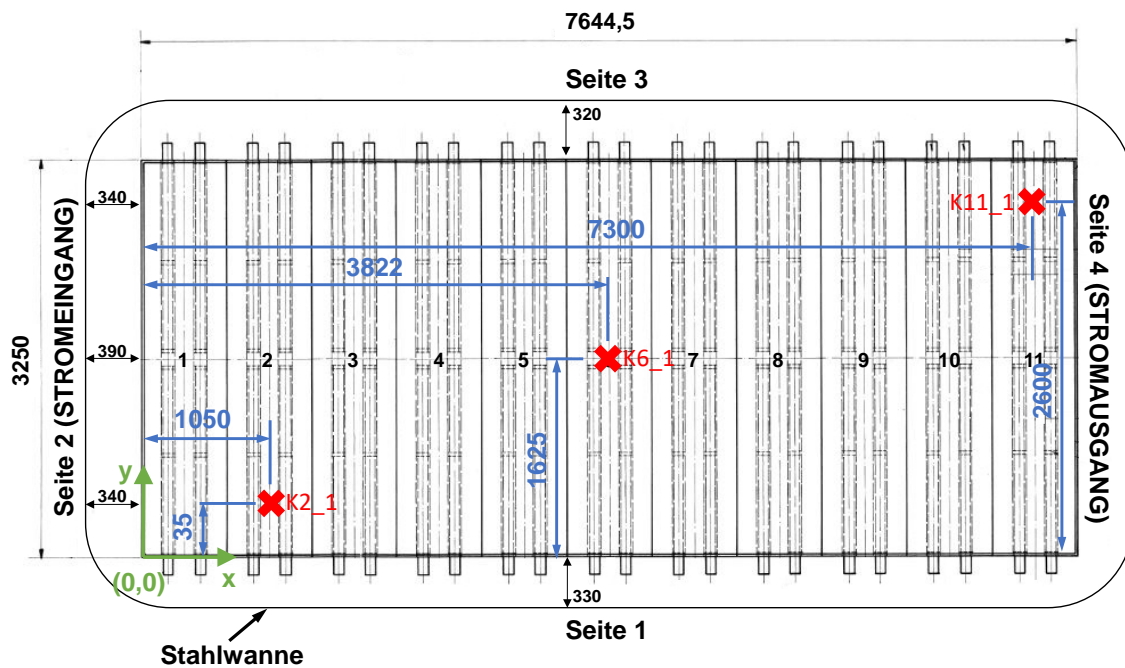


Abbildung 3.5: Ofenwanne mit der Probenkennzeichnung (Ofen Nr. 16)

Die erste Ziffer entsprach dabei der Nummer des Kathodenblocks, so dass die Bezeichnung „K6“ beispielsweise für eine Bohrung aus der Kathode 6 des Ofens stand, wobei stets mit der Nummerierung der Kathoden auf der Seite 2 des Ofens (Stromeingang) begonnen wurde. Die zweite Ziffer entspricht der Bohrungsnummer im entsprechenden Kathodenblock, falls weitere Zylinder aus einer unmittelbar benachbarten Stelle des gleichen Blocks entnommen wurden. Aufgrund der schlanken Probengeometrie konnte in einigen Fällen ein Bruch der Probenzylinder während des Bohrvorgangs nicht verhindert werden. Zylinder mit größerer Querschnittsfläche erwiesen sich im Hinblick auf die geplanten Versuche als schlecht handhabbar, weshalb dieser Nachteil in Kauf genommen wurde. Zudem wurde vereinzelt die Entnahme des Bohrkerns durch alterungsbedingte Materialdefekte erschwert. Insbesondere an den Stromeingangs- bzw. Stromausgangsseiten (Kathoden 1 und 11) war die Kathodenoberfläche aufgrund der Neigung nicht immer für das Bohrwerk zugänglich, so dass auf die Nachbarkathode ausgewichen werden musste. Ferner standen die Öfen aufgrund der produktionstechnischen Vorgaben für die Wiederverwendung des jeweiligen Gestells nicht beliebig lange zur Verfügung. Von jedem Entnahmeort wurden die x- und y-Koordinaten festgehalten, wobei die Ecke des

Kathodenblocks 1 mit den Ofenseiten 1 und 2 als Koordinatenursprung diente. Die z-Koordinate wurde immer auf die Oberkante der Ofenwanne bezogen. Die entnommenen Proben wurden vor Ort vakuumiert, um Veränderungen des Werkstoffs durch mögliche Reaktionen mit der Umgebung zu verhindern. Aus den entnommenen Kernen wurden zunächst möglichst lange Zylinder mit planen Stirnflächen hergestellt, um die Resistivität zu messen. Entsprechend der Abbildung 3.6 wurden anschließend die Bohrkern in der Weise zugeschnitten, dass aus ihnen zylindrische Proben für die später durchzuführenden Druckversuche gefertigt werden konnten.

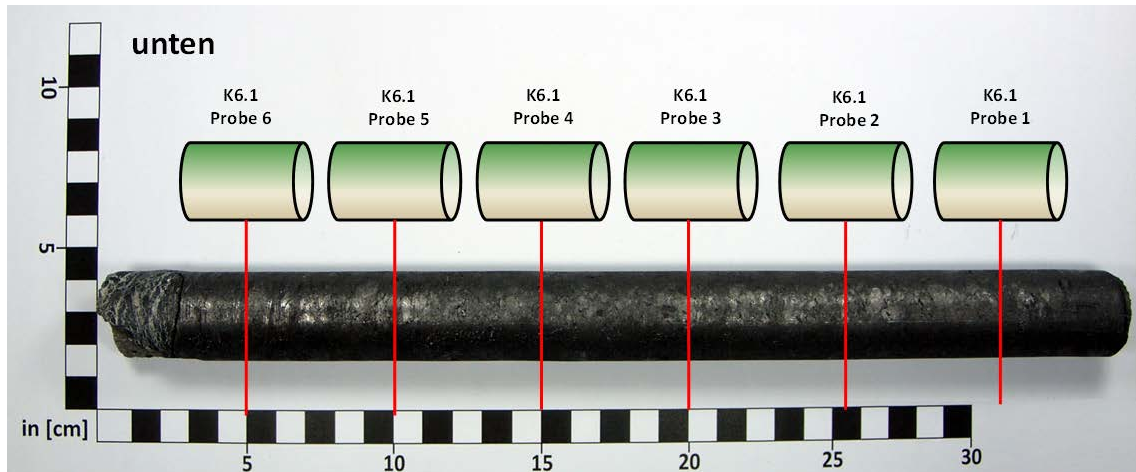


Abbildung 3.6: Aufteilung eines Bohrkerns für die Druckprüfung (K6_1, Ofen Nr. 16)

Für etwaige materialographische oder analytische Untersuchungen wurden an den entsprechenden Stellen zusätzlich Scheiben aus dem Kathodenwerkstoff hergestellt. Eine Übersicht aller ausgebohrten Proben befindet sich in der Tabelle 7.2.8.

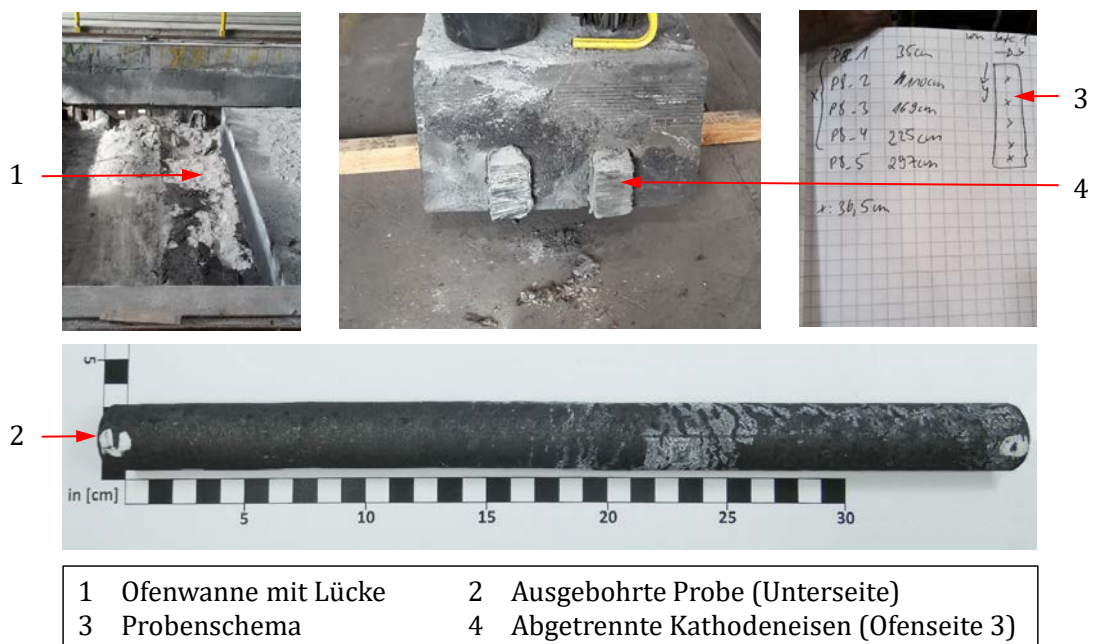


Abbildung 3.7: Entnahme der Kathode 8 aus der Wanne des Ofens Nr. 20 und Kern K8_1

Eine Besonderheit stellten die Proben des Ofens Nr. 20 dar, welcher nur 11 Tage im Einsatz war. Dabei stand lediglich die Kathode 8 zur Verfügung, aus der in bestimmten Abständen 5 Bohrungen entnommen werden konnten. Die Abbildung 3.7 zeigt den Ausbau der Kathode sowie eine entnommene Probe mit dem Bohrschema.

In einem weiteren Schritt sollte die Topographie der Bodenkathode des untersuchten Elektrolyseofens bestimmt werden. Diese kann als ihr makroskopisches Höhenprofil zu einem bestimmten Zeitpunkt beschrieben werden. Ihr Verlauf verrät sowohl etwas über den Zustand des Ofens bzw. der Kathode als auch über die Höhe und die Verteilung des Verschleißes innerhalb der Zelle. Die Abbildung 3.8 zeigt den Vorgang und die Einbau- position der Kathode.

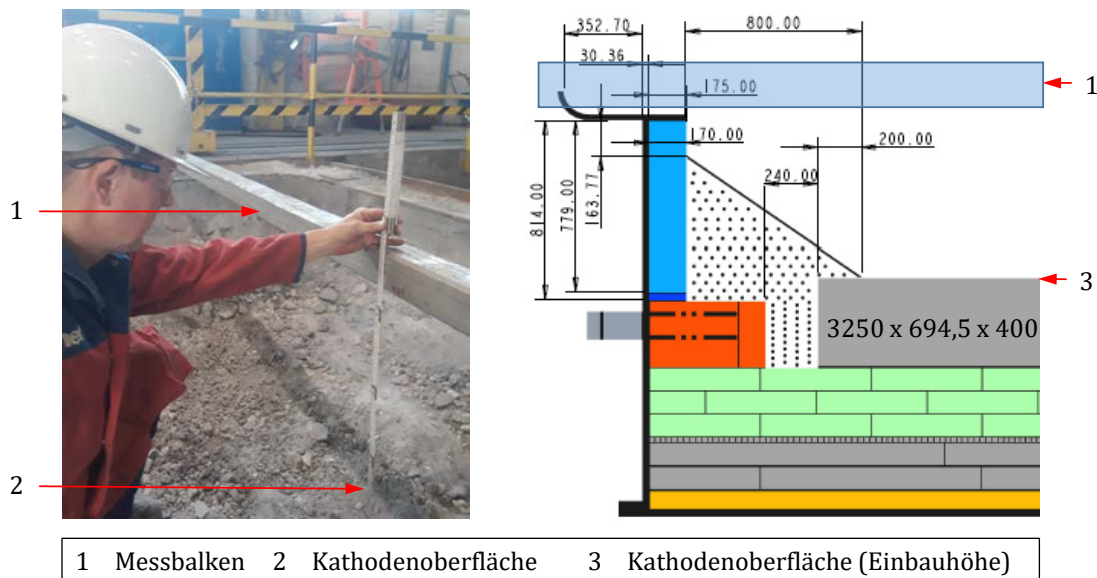


Abbildung 3.8: Messung des Kathodenabtrags in einer stillgelegten Wanne

Die Ermittlung der Topographie der gesamten Ofenwanne erfolgte manuell entlang der Mittellinie jeder einzelnen Kathode durch Messung der Entfernung zwischen dem oberen Rand der Ofenwanne und der Kathodenoberfläche. Die Messkoordinaten wurden in Schrittweiten von 300 mm zu beiden Seiten der Längsachse des Ofens abgetragen, so dass pro Ofenwanne 121 Messwerte bestimmt werden konnten. Die Bestimmung der effektiven Resthöhe der Kathode kann prinzipiell über die Verrechnung der Abstände zwischen der Oberkante der Ofenwanne und der Kathodenoberfläche vor dem Einbau und nach der Stilllegung des Ofens erfolgen. Etwaige Messungenauigkeiten infolge von Verformungen oder dem Anheben der Kathodenblöcke während der Laufzeit können dabei nicht erfasst werden, weshalb diese Methode nicht weiter verfolgt wurde [11, 101]. Eine Bestimmung des Abtrags durch die Anfertigung einer großen Anzahl Bohrungen durch den Kathodenrumpf mit anschließender Vermessung der Zylinder kam aufgrund des enormen zeitlichen und materiellen Aufwands nicht in Frage.

3.3 Untersuchungsmethoden

3.3.1 Materialographie

Die Materialographie hat das Ziel, den Aufbau der Werkstoffe bzw. ihre Struktur zu analysieren, um daraus Aussagen über die Art des Werkstoffs, dessen Vorgeschichte und Verhalten abzuleiten. Die Werkstoffstruktur wird mit geeigneten chemischen, elektrochemischen oder physikalischen Methoden sichtbar gemacht [102]. Je nach zu beurteilendem Werkstofftyp kann die Materialographie in mehrere Gruppen eingeteilt werden. Diese umfassen im Einzelnen die Metallographie, die Plastographie sowie die Keramographie, wobei die untersuchten Kathodenwerkstoffe der letztgenannten zugeordnet werden können [103].

Makroskopie

Im Bereich der materialographischen Untersuchungen werden oftmals makroskopische Begutachtungen bis zu einer etwa 50-fachen Vergrößerung vorgenommen, um sich einen Gesamteindruck vom Probenmaterial vor oder nach der Versuchsdurchführung zu verschaffen. Die visuelle Analyse poröser Kathodenwerkstoffe diente hierbei dem Zweck, einerseits vorgeschädigte Proben zu erkennen und auszusondern, andererseits die im Rahmen eines Versuchs entstandenen Veränderungen zu belegen, wie etwa oberflächliche Risse oder stoffliche Veränderungen an der Oberfläche der Probe. Zu diesem Zweck wurde ein Stativ mit einer handelsüblichen Digitalkamera (Panasonic Lumix DMC-TZ81) auf einem Prüftisch, wie in der Abbildung 3.9 dargestellt, installiert.

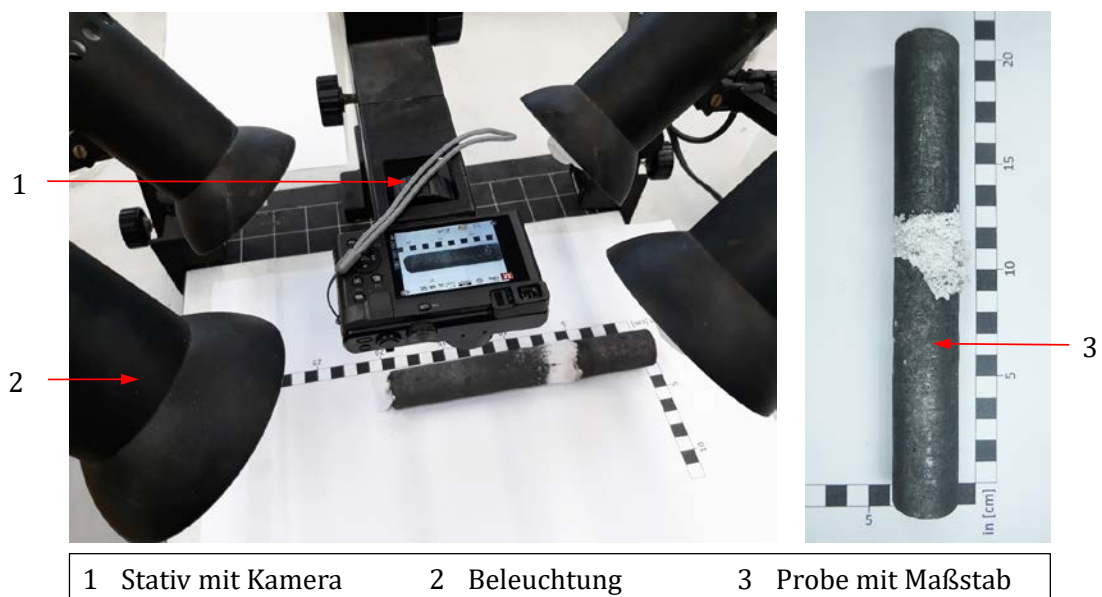


Abbildung 3.9: Sichtprüfung der Probenzylinder

Der Tisch wurde mit einer Messskala versehen, um die Größenverhältnisse zu verdeutlichen. Zur makroskopischen Dokumentation des Probenzustands wurden die zylindrischen Proben (vgl. Tabelle 3.1) vor und nach den Versuchen bzw. nach dem Säubern fotografiert. Zur Beurteilung der strukturellen Beschaffenheit der Proben nach der Elektrolyse erwiesen sich die makroskopischen Mittel als ausreichend, indem bei Bedarf an der zu untersuchenden Stelle eine Scheibe (Dicke: 10 mm) aus der Probe geschnitten und betrachtet wurde (vgl. Kapitel 4.3).

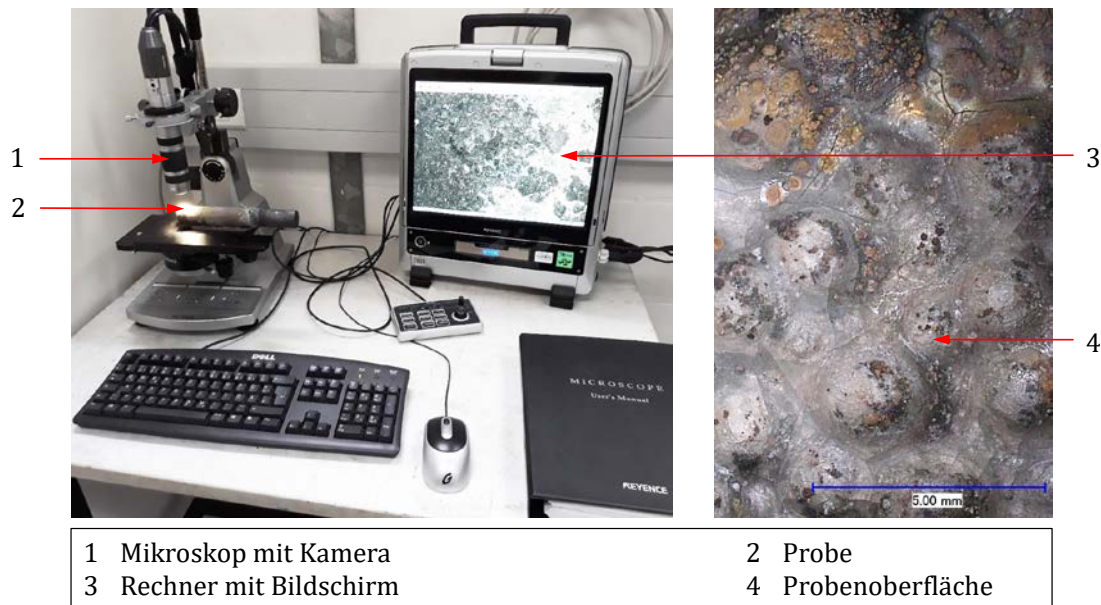


Abbildung 3.10: Digitalmikroskop mit Oberflächenaufnahme

Wann immer eine genauere Betrachtung des äußeren Erscheinungsbilds erforderlich war, wurde die Probenoberfläche mithilfe eines Digitalmikroskops VHX-900 der Firma Keyence analysiert, wie sie in der Abbildung 3.10 zu sehen ist. Um hierbei trotz des gekrümmten Beobachtungsausschnitts ein nahezu omnifokusales Bild zu erzeugen, können mehrere Aufnahmen mit unterschiedlichen Abständen zwischen Objektiv und Messobjekt zu einem Gesamtbild zusammengesetzt werden [104].

Probenpräparation und Lichtmikroskopie

Wird eine makroskopische Beschreibung der Probe als unzureichend beurteilt oder werden höhere Vergrößerungen erforderlich, so besteht die Möglichkeit einer lichtmikroskopischen Beurteilung des Präparats. Eine Voraussetzung zur Sichtbarmachung der Materialstruktur mittels Lichtmikroskopie besteht in der Herstellung entsprechender Präparate. Die prinzipiellen Verfahrensschritte zur Herstellung materialographischer Schliffe illustriert die Abbildung 7.1.2 [105]. Um zufriedenstellende Ergebnisse erzielen zu können, muss die präparierte Fläche in mikroskopischer Hinsicht über eine gute Ebenheit verfügen und frei von Verunreinigungen sein. Die fertiggestellte Probe muss im besten Fall die wahre Materialstruktur und ihren Aufbau wiedergeben, weshalb die Schlifffläche frei von

Kratzern, Verschmälerungen oder Rissen sein sollte. Abhängig von der Größe oder Form einer Probe, muss sie entsprechend zugeschnitten werden.

Für die im Rahmen der Arbeit notwendigen Anschliffe waren ebene Schnitte durch die Kathodenproben anzufertigen. Zu diesem Zweck wurden bei Bedarf 10 mm dicke Scheiben des zu betrachtenden Probenabschnitts aus den zylindrischen Proben (vgl. Tabelle 3.1 und Abbildung 3.66) hergestellt, welche anschließend in kleinere Segmente zerteilt wurden (Abbildung 3.11). Das nass abrasive Trennverfahren mittels Diamanttrennscheibe erwies sich hierfür am geeignetsten, da es dünne Schnitte erzeugt und den geringsten Schaden am Probenmaterial verursacht. Um etwaige Reaktionen der Probensubstanzen mit dem Kühlschmierstoff zu vermeiden, wurde Ethanol als Kühlmittel gewählt. Zur Sektionierung der Scheiben wurden die Proben trocken geschnitten, um die Gefahr eines Kontakts mit etwaigen Fremdstoffen weiter zu verringern. Anschließend wurden die Probensegmente eingefasst. Dies erleichtert die weitere Handhabung und dient als Schutz gegen äußere Einflüsse. Bei porösen Werkstoffen eignet sich das Vakuumeinbetten besonders gut, da alle mit der Oberfläche verbundenen Poren mit Harz gefüllt und somit verstärkt werden [105]. Die einzelnen Schritte der Probenpräparation sowie die eingesetzte Vakuumeinrichtung Epovac der Firma Struers zeigt die Abbildung 3.11.

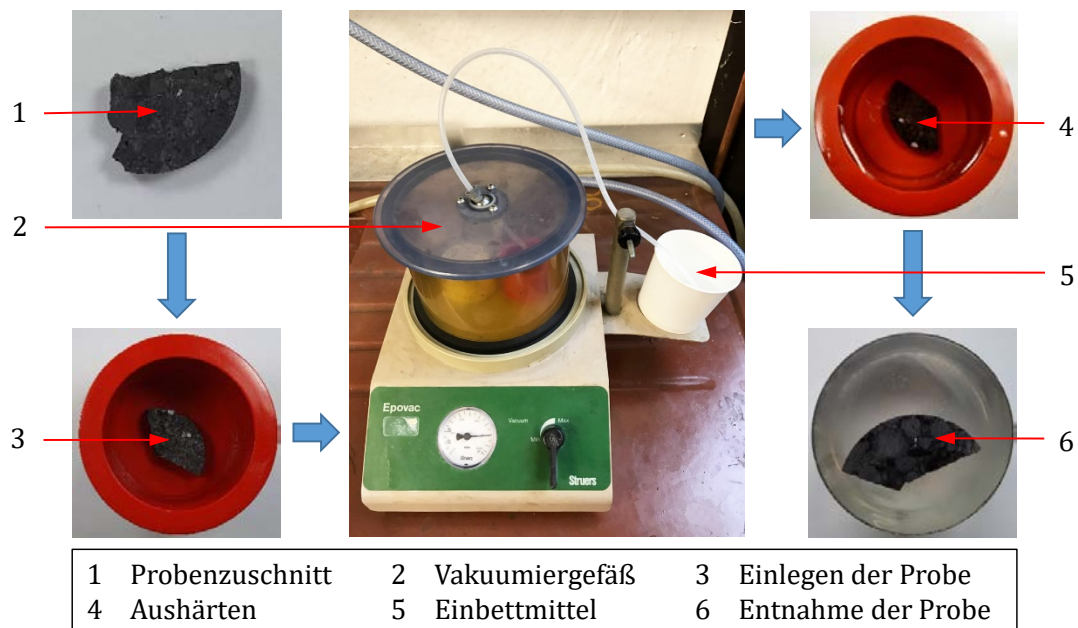


Abbildung 3.11: Arbeitsschritte beim Vakuumeinbetten

Bei der Vakuumimprägnierung wird die Probe zunächst mit ihrer Form in einen verschließbaren Druckbehälter (Autoklaven) gelegt. Anschließend wird das Vakuum im Autoklaven erzeugt, wodurch der Probe die Luft entzogen wird. Durch Belüften des Behälters wird das gießfähige Harz über einen Schlauch in die Probenform gedrückt. Nach der Aushärtung kann die Probe entnommen und der weiteren Bearbeitung zugeführt werden. Die entstandenen Oberflächen der ausgehärteten Schliffe sind noch sehr uneben und weisen vereinzelte Kratzer auf. Diese führen bei einer lichtmikroskopischen Betrachtung zu

starken Streuungs- und Beugungseffekten, was eine derartige Untersuchung erheblich erschwert. Aus diesem Grund muss die Oberfläche zunächst plangeschliffen und anschließend poliert werden. Zum Schleifen und Polieren der Proben wurden die Maschinen (Modell Rotopol-2 der Firma Struers und Mecateck 234 der Firma Presi), wie in der Abbildung 3.12 dargestellt, eingesetzt.



Abbildung 3.12: Schleif- und Poliermaschinen

Für den Schleifvorgang der Kathodenproben kamen sechs verschiedene Schleifstufen mit abnehmender Korngröße (80 bis 1200) zum Einsatz. Es war darauf zu achten, dass nach jeder abgeschlossenen Schleifstufe die Proben gründlich gereinigt wurden, um ein Verschleppen der Schleifkörner von einer in die nächste Stufe zu verhindern.

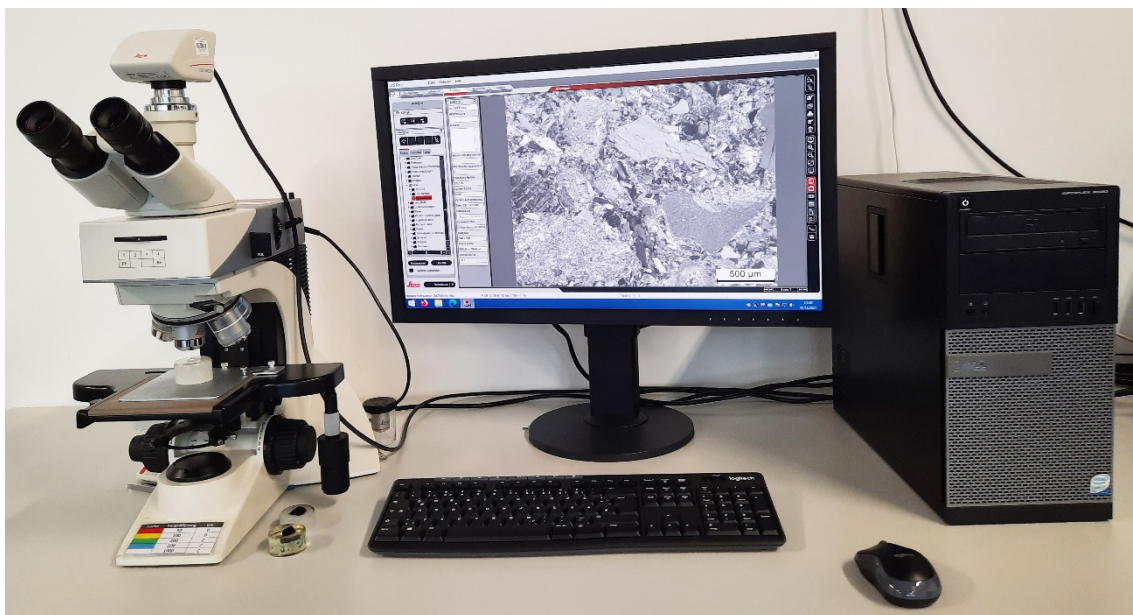


Abbildung 3.13: Auflichtmikroskop

Nach Erreichen des feinsten Schleifgrads konnten die Proben poliert werden. Dazu wurde ein Polierruch mit einem Poliermittel der Korngröße von $6\ \mu\text{m}$ benetzt. Die Bearbeitungszeiten wurden gegenüber dem Schleifen entsprechend verkürzt, da zu langes Polieren unter hohem Druck zur Bildung kleiner Löcher durch ausgewaschene Einschlüsse in der Probenoberfläche führen kann [106]. Abschließend wurden die Schlitze mit Ethanol gereinigt und getrocknet, bevor sie lichtmikroskopisch untersucht werden konnten.

Lichtmikroskope werden genutzt, um Präparate und Objekte genauer auf ihre Struktur und Beschaffenheit hin zu untersuchen. Ein Mikroskop erzeugt über unterschiedliche Linsensysteme ein stark vergrößertes Bild des zu untersuchenden Gegenstands [105]. Grundsätzlich werden Lichtmikroskope in Auf- und Durchlichtmikroskope unterschieden, wobei sich für den Einsatz an kohlenstoffhaltigen Proben lediglich das erstgenannte eignet. Dabei wird das Licht von oben auf das zu untersuchende Objekt geworfen, von diesem reflektiert und über verschiedene Linsensysteme zu einem vergrößerten Bild zusammengesetzt. Bei lichtmikroskopischen Untersuchungen ist es unerlässlich, die Probenoberfläche senkrecht zu dem einfallenden Licht auszurichten. Das eingesetzte Auflichtmikroskop (Modell DM2700 M der Firma Leica) ist in der Abbildung 3.13 dargestellt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Elektronenoptische Methoden zur Charakterisierung submikroskopischer Strukturen werden auf vielen Gebieten der technisch-naturwissenschaftlichen Forschung eingesetzt [102]. Wird ein Festkörper mit einem Elektronenstrahl hinreichend großer Energie (normalerweise zwischen 10 und 40 keV) beschossen, treten eine Reihe von Wechselwirkungsprozessen in Erscheinung, wie sie in der Abbildung 3.14 gezeigt sind [107].

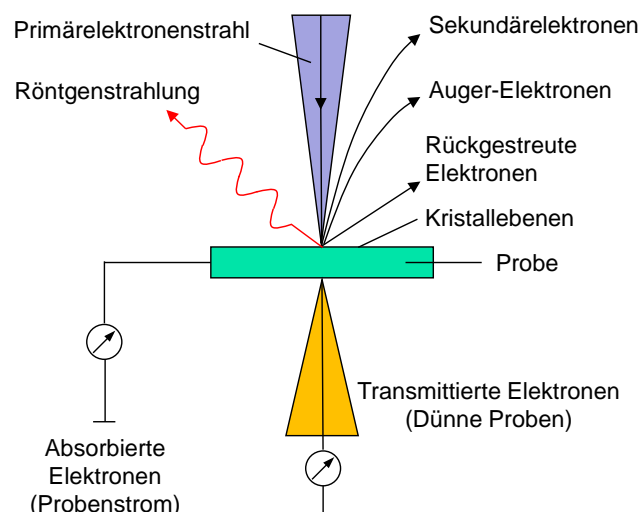


Abbildung 3.14: Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Materie beim REM [107]

Alle dargestellten Prozesse lassen sich analytisch verwerten, um Rückschlüsse auf die Natur des zu untersuchenden Materials zu ziehen. Von besonderem Interesse sind hier

lediglich die Emission der Sekundärelektronen (SE-Elektronen) sowie die Erzeugung der Röntgenquanten. Letztgenannte werden vor allem bei der Röntgenmikroanalyse genutzt (vgl. Kapitel 3.3.4).

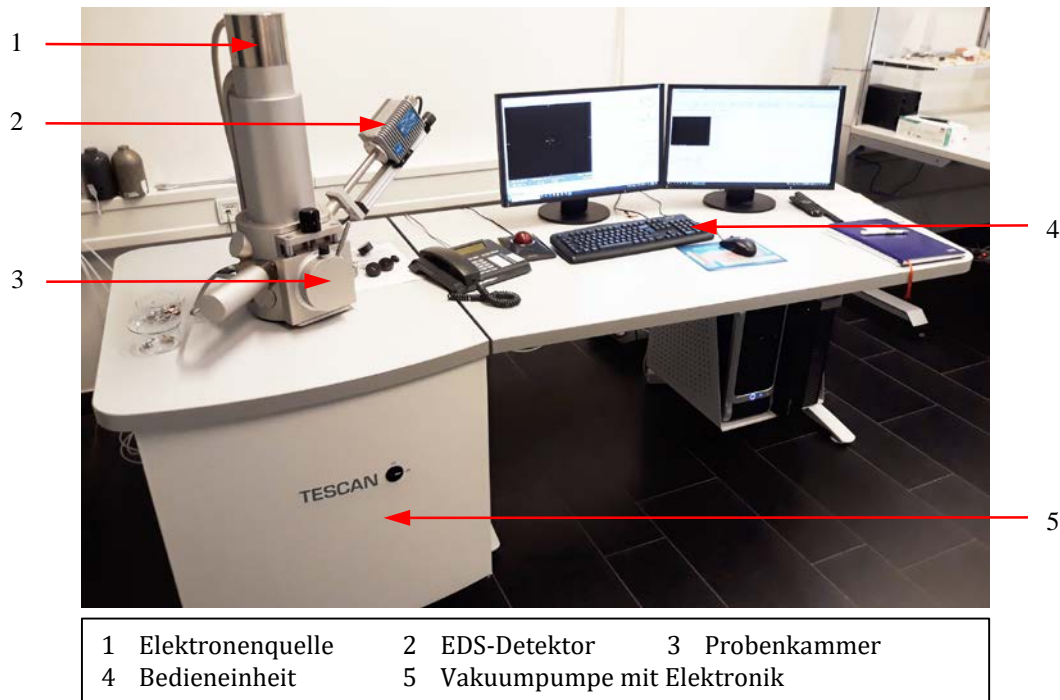


Abbildung 3.15: Rasterelektronenmikroskop mit Analyseeinrichtung

Der Bildaufbau erfolgt auf rein elektronischem Weg. Der fein gebündelte Elektronenstrahl wird punktwise in einem Raster über die Probe geführt und löst an jedem Punkt auf der Oberfläche verschiedene Signale (z. B. SE-Elektronen) aus, die mit geeigneten Detektoren empfangen und ausgewertet werden. Der Elektronenstrahl auf der Probe und der Schreibstrahl der Bildröhre werden synchron gesteuert und die Helligkeit des letzteren mit der Intensität des jeweiligen Messsignals moduliert. Die Gesamtheit der abgerasterten Punkte erzeugt eine Abbildung des so erfassten Feldes auf dem Bildschirm. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden an dem Rasterelektronenmikroskop mit integrierter Analyseeinrichtung aus der Abbildung 3.15 (Modell Vega 3 SBH der Firma Tescan) durchgeführt.

Röntgentomographie

Bei der Röntgentomographie (RT) handelt es sich um ein bildgebendes Prüfverfahren zur zerstörungsfreien Strukturanalyse von Materialien, Bauteilen oder elektronischen Schaltungen in allen drei Raumrichtungen [108]. Sie erlaubt es, ähnlich wie in der medizinischen Diagnostik, qualitativ hochwertige Aufnahmen des Bauteilinneren in sehr hoher Bildauflösung zu erzeugen. Hierbei wird der drehbar gelagerte Prüfkörper zunächst aus verschiedenen Rotationspositionen mit Röntgenstrahlung durchstrahlt, wobei sich der

dreidimensionale Körper zwischen der Strahlungsquelle und einem Röntgendetektor befindet. Daraus resultiert in jeder Position zunächst eine zweidimensionale Abbildung auf der Projektionsfläche. Um ein Objekt zu tomographieren, werden schrittweise viele dieser Bilder in verschiedenen Drehlagen aufgenommen. Die Abbildung 3.16 verdeutlicht die prinzipielle Funktion eines Röntgentomographen.

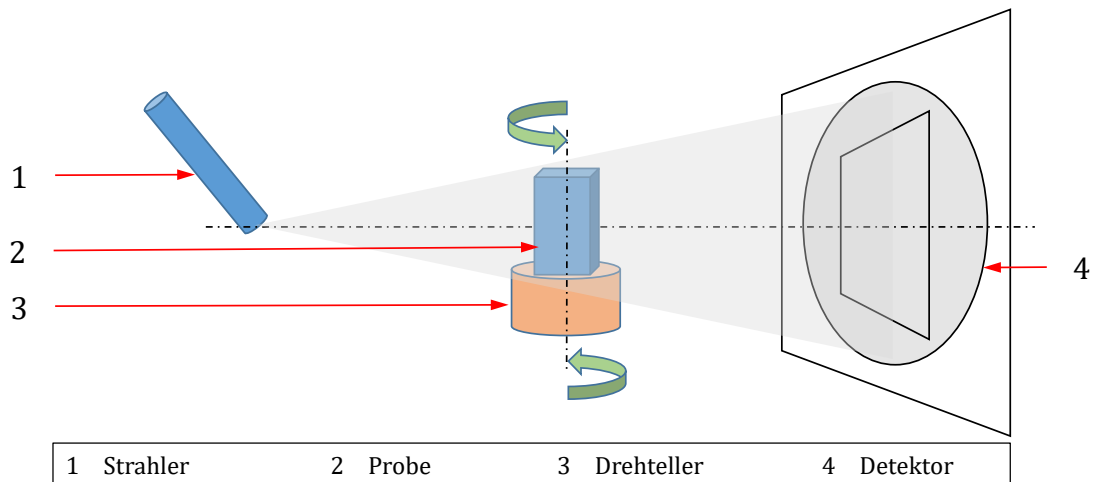


Abbildung 3.16: Prinzip der Röntgentomographie [109]

In der so erzeugten digitalen Bildfolge ist die dreidimensionale Information über das Messobjekt enthalten. Aus diesen Messwerten wird dann ein überlagerungsfreies, räumliches Bild im Computer generiert, indem ein Schnitt in endlich viele diskrete Volumenelemente (Voxel) bestimmter Dicke aufgeteilt wird, aus denen anschließend eine Schicht zusammengesetzt wird. Diese Methode wird auch Rückprojektion genannt [110]. Die Abbildung 3.17 veranschaulicht das Ergebnis am Beispiel eines 10 mm dicken Segments einer zylindrischen Kathodenprobe aus dem Werkstoff G2 [100].

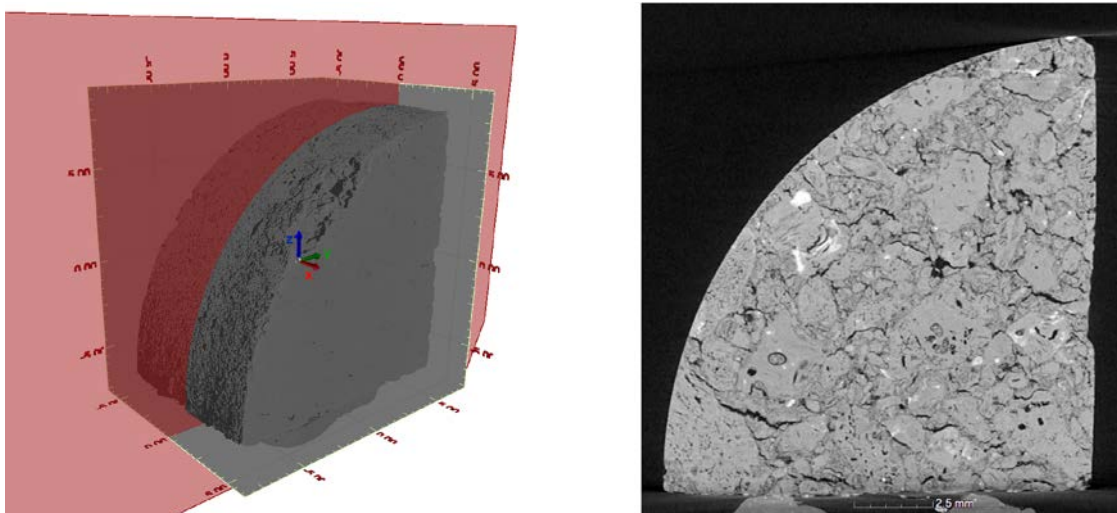


Abbildung 3.17: 3D-Modell eines Probenausschnitts und Schnittbild (Werkstoff: G2 [100])

Bei dem eingesetzten Röntgentomographen handelte es sich um ein gekapseltes Gerät, das über eine direkt am System angebrachte PC-Steuerung bedient wird. Die Abbildung 3.18 zeigt die am Institut für Sicherungssysteme der Bergischen Universität Wuppertal verwendete Anlage (Modell phoenix Vtomex s240 der Firma General Electric) sowie ein eingelegtes Kathodensegment. Alle RT-Messungen wurden ebenfalls dort durchgeführt.

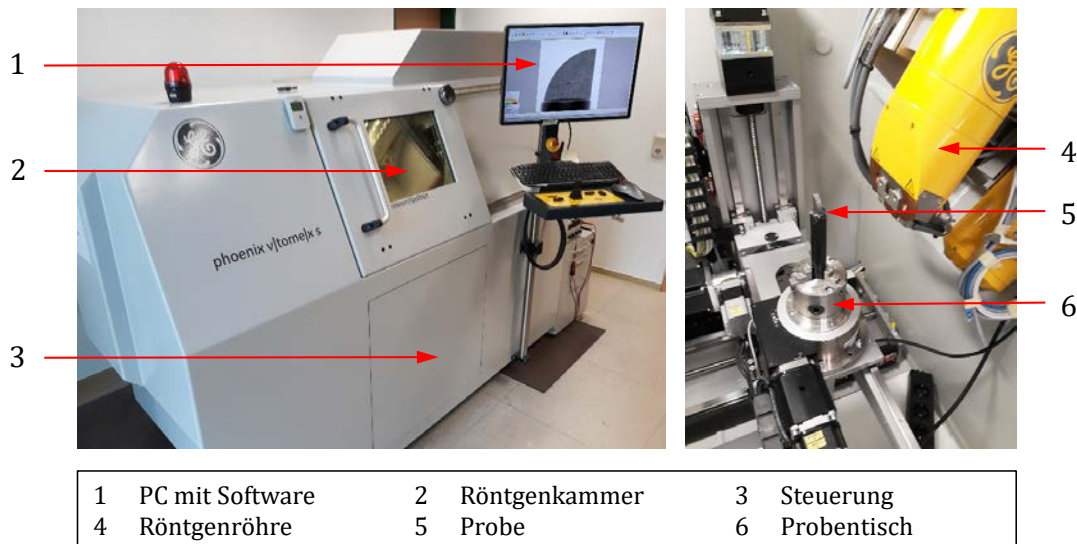


Abbildung 3.18: Röntgentomograph mit eingesetzter Kathodenprobe

Die Daten werden über eine Hochgeschwindigkeits-Netzwerkverbindung direkt an eine leistungsstarke Workstation übertragen, die innerhalb kurzer Zeit detaillierte 3D-Modelle (z. B. 2 Minuten für 1024^3 Voxel) von gescannten Objekten rekonstruieren kann. Die gespeicherten Voxeldaten können mittels der Software myVGL visualisiert und ausgewertet werden.

3.3.2 Porositätsuntersuchung mittels quantitativer Bildanalyse

Um quantitative Informationen über den Porenanteil einer Struktur sowie Informationen über die Porenanzahl und Porengeometrie zu erhalten, sind die in der Abbildung 3.19 dargestellten Verfahren geeignet, zu denen auch die Analyse elektronenmikroskopischer Aufnahmen der Werkstoffoberfläche zählt. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Beschränkung auf die jeweils betrachtete Oberfläche bzw. den gewählten Schnitt durch die Probe, wodurch zunächst keine repräsentative Aussage über das gesamte Bauteil getroffen werden kann, da die Ergebnisse über die Probenlänge stark voneinander abweichen können.

Im Gegensatz dazu erwies sich die Nutzung der CT-Modelle (im Vergleich zu den REM-Bildern) als vorteilhaft, da aufeinanderfolgende Schnittbilder in alle drei Raumrichtungen betrachtet werden können und somit die Porengrößenverteilung prinzipiell bestimmbar wurde. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt in der Möglichkeit, die Form der Poren zu analysieren. Eine Unterscheidung zwischen offener und geschlossener Porosität

konnte dabei nicht getroffen werden, da dies nur durch die Analyse kontinuierlicher Schnittbilder im Untersuchungsbereich möglich gewesen wäre. Im folgenden Schritt wurde das Gefüge mit einer Bildbearbeitungssoftware analysiert. Hierzu kam das Open-Source Bildverarbeitungsprogramm ImageJ zum Einsatz [111]. Die Software bietet verschiedene Bearbeitungsmöglichkeiten von 8-Bit, 16-Bit- und 32-Bit-Bildern und stellt eine räumliche Kalibrierung zur Verfügung, um reale Messungen in Einheiten wie Millimeter, Dichte- und Graustufen durchzuführen.

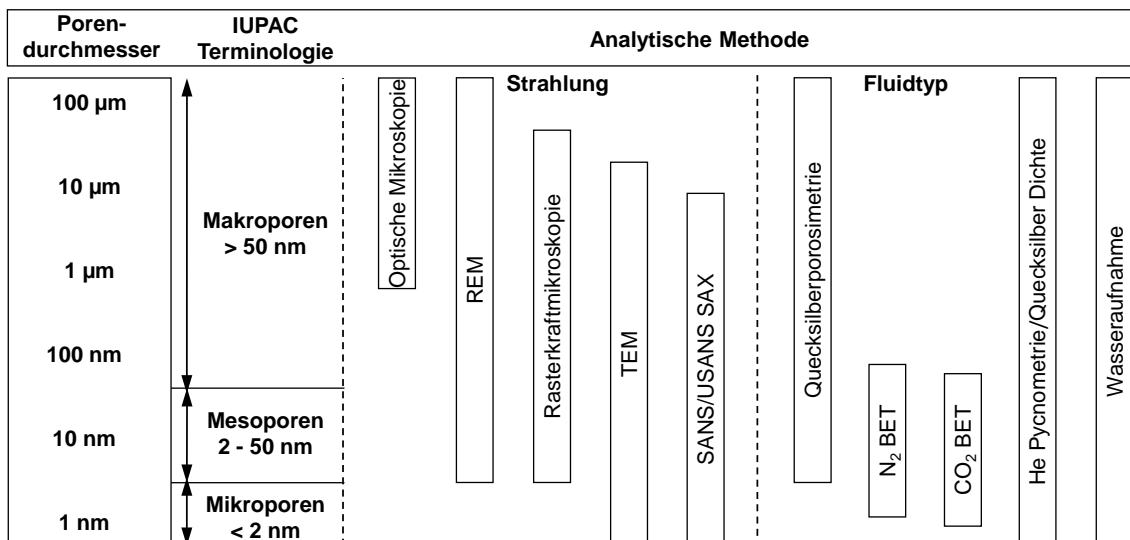


Abbildung 3.19: Methoden zur Bestimmung von Porosität und Porengrößenverteilung [112]

ImageJ kann Flächen- und Pixelwertstatistiken von benutzerdefinierten Selektionen und Intensitätsschwellenobjekten berechnen. Ebenso ist die Bestimmung von Distanzen und Winkeln möglich. Nach dem Öffnen einer Bilddatei muss zur Kalibrierung der Bildgröße zunächst der Bildmaßstab in ImageJ definiert werden.

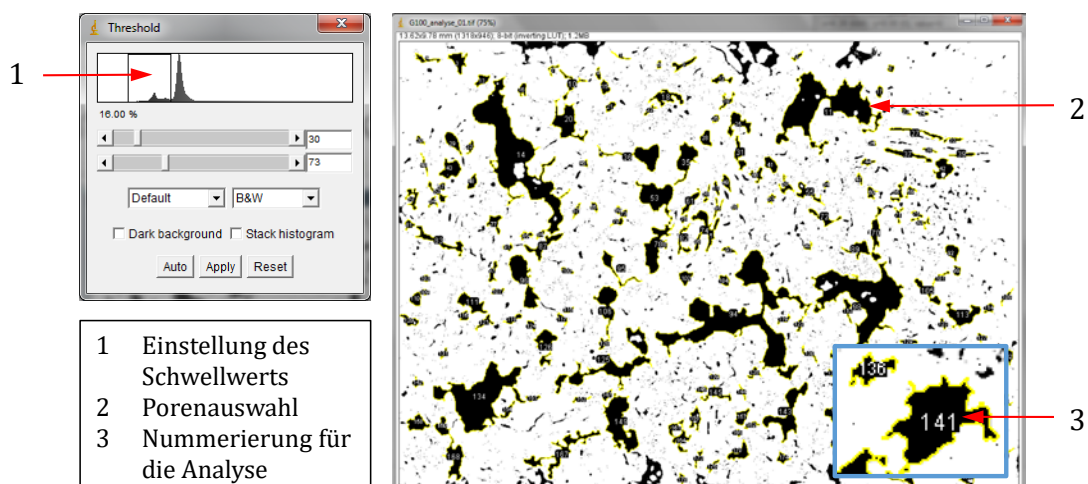






Abbildung 3.20: Markierung der Poren mittels ImageJ (Werkstoff: G1 [98])

Der wichtigste Schritt für eine präzise, digitale Vermessung der Porosität besteht in der Erstellung eines Binärbildes der ROI (Region of Interest), in welchem anschließend die Hohlräume vom Rest des Materials separiert werden können. Durch Wahl eines geeigneten Schwellwerts können die Farbwerte der Pixel des Bildes, wie in der Abbildung 3.20 gezeigt, in zwei Klassen aufgeteilt werden. Die Anwendung eines Bandpass-Filters kann erforderlich sein, um eine präzisere Porenabgrenzung zu erzielen. Die Größe und Form der Poren lassen sich zweidimensional mit zahlreichen objektspezifischen Parametern beschreiben, aus denen weitere Kenngrößen zur Formcharakterisierung berechnet werden können [48]. Die Tabelle 3.3 zeigt einige objektspezifische Porenparameter, welche für die Auswertung hinsichtlich Porengröße, Verteilung und Form verwendet wurden.

Tabelle 3.3: Auswahl objektspezifischer Porenparameter [113]

Parameter	Nomenklatur	Darstellung	Parameter	Nomenklatur	Darstellung
Porenfläche	A_p		Max. Feret	$Feret_{max}$	
Min. Feret	$Feret_{min}$		Porenumfang	U_p	

Die Porenfläche A_p bezeichnet die flächige Ausprägung einer im zweidimensionalen Schnitt sichtbaren Pore. Sie wird mithilfe der Pixelanzahl des Objektes bestimmt. Einer der am häufigsten verwendeten Größen- und Formparameter ist der Feret-Durchmesser. Dieser stellt genau genommen keinen Durchmesser, sondern den größten bzw. kleinsten Abstand zweier paralleler Tangenten eines Elements dar. Dies lässt sich wie das Messprinzip eines Messschiebers verstehen. Eine Vielzahl an Kenngrößen zur Form lassen sich aus den Feret-Durchmessern ableiten.

Bei der Auswertung werden nur Makroporen betrachtet, weil ab dieser Porengröße der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften in der Regel am höchsten ist [114]. Poren werden ab einer Größe von 50 nm als Makroporen charakterisiert. Flächeninhalte dienen bei ImageJ als Grenzwerte, ab welcher und bis zu welcher Größe Partikel bzw. Poren analysiert werden sollen. Sind diese Voreinstellungen getroffen, kann die in ImageJ integrierte automatische Partikelanalyse durchgeführt werden.

Als unterer Grenzwert wurde der Flächeninhalt einer Pore von $0,01 \text{ mm}^2$ übergeben. Hierbei handelt es sich um einen selbst bestimmten Wert. Als oberer Grenzwert wurde „Infinity“ gewählt. Es wurden nur Poren in die Analyse einbezogen, die vollständig auf dem Gefügebild zu sehen waren. Nach der Bestätigung analysiert ImageJ das Bild und gibt die Messergebnisse und das Bild mit markierten und nummerierten Partikeln bzw. Poren aus. Im Auswahlfeld für die Messungen können die Parameter festgelegt werden, die für die weitere Auswertung benötigt werden. Ein typisches Ausgabefenster der Ergebnisse einer Porenanalyse mit ImageJ ist in der Abbildung 3.21 zu sehen.

	Area	Perim.	Feret	FeretX	FeretY	FeretAngle	MinFeret
1	0.017	1.168	0.504	6.841	0.083	134.170	0.124
2	0.011	1.054	0.474	4.650	0.207	159.590	0.086
3	0.013	0.771	0.301	8.619	0.372	30.964	0.114
4	0.090	1.966	0.522	1.085	0.279	123.690	0.417
5	0.032	1.538	0.569	0.351	0.258	164.197	0.170
6	0.046	1.563	0.593	6.045	0.672	35.074	0.219
7	0.010	0.505	0.196	5.673	0.599	71.565	0.093
8	0.013	0.937	0.301	3.348	0.765	59.036	0.179
9	0.018	0.517	0.186	10.727	0.630	33.690	0.146
10	0.019	0.690	0.270	4.392	0.558	96.582	0.114
11	0.051	2.860	0.691	3.524	0.610	99.462	0.572
12	1.360	13.273	2.412	8.267	2.201	15.406	1.755
13	0.039	1.300	0.472	6.862	0.868	10.081	0.204
14	0.045	1.059	0.390	1.664	0.940	32.005	0.225
15	1.750	15.844	3.626	2.304	0.765	106.731	1.410
16	0.040	0.907	0.323	4.475	0.837	97.352	0.205
17	0.033	0.995	0.311	2.666	1.209	74.578	0.176
18	0.026	0.655	0.259	10.551	0.971	94.574	0.139
19	0.101	3.195	0.778	5.477	1.343	4.574	0.380
20	0.035	1.775	0.515	7.027	1.509	51.520	0.256
21	0.271	4.438	1.096	3.410	1.302	125.789	0.663

Abbildung 3.21: Ergebnis einer Auswertung mit ImageJ (Werkstoff: G1 [98])

Im Rahmen der Arbeit wurden die Porengrößenverteilung sowie der Faktor f als Maß für die Abweichung der Porenform von der Kreisform errechnet. Der dimensionslose Formfaktor wird oftmals zur Beurteilung der inneren Kerbwirkung einer Struktur herangezogen und beschreibt das Verhältnis von Fläche A_p und dem Quadrat des Umfangs des Objektes U_p [115]:

$$f = \frac{4 \cdot \pi \cdot A_p}{U_p^2}. \quad (3.1)$$

Das Ergebnis liegt zwischen 0 und 1. Je kleiner der Wert ist, desto mehr entfernt sich das Objekt von der idealen Kreisform.

3.3.3 Ermittlung technisch-physikalischer Materialkennwerte

Bestimmung der scheinbaren Dichte

Bei der Charakterisierung poröser Feststoffe ist die sogenannte scheinbare Dichte von besonderem Interesse. Unter der scheinbaren Dichte ρ_s eines Körpers wird allgemein die Rohdichte eines Materials einschließlich der Hohlräume verstanden, d. h. das Verhältnis der getrockneten Masse m_{tr} und dem Gesamtvolumen V_{Gesamt} des Werkstoffs:

$$\rho_s = \frac{m_{tr}}{V_{Gesamt}}. \quad (3.2)$$

Die scheinbare Dichte wurde gemäß der Norm ISO 12985-1:2018 für die verwendeten Werkstoffe bei Raumtemperatur bestimmt [116]. Um den Einfluss der im Werkstoff vorhandenen Feuchtigkeit möglichst gering zu halten, wurden die zu untersuchenden Proben

zunächst in einem Trocknungsofen bei 110 °C gelagert, bis keine Massenabnahme mehr zu verzeichnen war. Die entfeuchteten Zylinder wurden mit einer Mikrometerschraube und einem Messschieber vermessen und ihre Masse mithilfe einer Analysewaage bestimmt. Aus der Probenmasse und dem aus den Probenmaßen ermittelten Volumen kann die scheinbare Dichte gemäß Gleichung 3.2 berechnet werden. Unmittelbar nach jeder Messung wurde die jeweilige Probe zur Aufbewahrung vakuumiert, um sie vor einer erneuten Reaktion mit der Umgebung zu schützen.

Druckversuch

Für das Kathodenmaterial ist es bedeutsam, einen bestimmten Minimalwert der Druckfestigkeit nicht zu unterschreiten, um die mechanische Stabilität der Kathode zu gewährleisten [11]. Eine hohe Festigkeit der Kathode stellt jedoch nicht zwangsläufig einen Vorteil dar, da mit erhöhter Festigkeit die Sprödigkeit im Allgemeinen zunimmt. Die Stabilität industrieller Bodenkathoden wird darüber hinaus maßgeblich durch die Wechselwirkung zwischen der Kathode und der verbindenden Stampfmasse bestimmt, welche im ausgehärteten Zustand ebenfalls eine Mindestfestigkeit erreichen sollte. Hochfeste Stampfmassen sind hingegen aufgrund der ungünstigen Wechselwirkungen zwischen den eingebauten Kathodenblöcken und ihrer geringen Beständigkeit gegen das Eindringen von Natrium zu vermeiden [11].

In vielen technischen Bereichen wird die Zugfestigkeit als wichtige Kenngröße zur Bestimmung der Festigkeit und des Verformungsverhaltens von Werkstoffen herangezogen [117, 118, 119]. Bei der Untersuchung poröser, kohlenstoffbasierter Werkstoffe stellte sich diese Vorgehensweise als ungünstig heraus, da Zerspanungsversuche im Rahmen der Probenfertigung mit den in der Fakultät zur Verfügung stehenden Bearbeitungsmaschinen nicht umzusetzen waren. Die auftretende Staubbelastung bei der mechanischen Bearbeitung der Proben stellte sich als weiterer, ungünstiger Faktor dar. Darüber hinaus konnte keine gleichbleibende, schlupffreie Einspannung der Proben in der Zugprüfmaschine gewährleistet werden. Biegeversuche erwiesen sich ebenfalls als ungeeignet, da die ausgebohrten Zylinder aus den industriellen Öfen nicht immer die für die Versuche erforderliche Mindestlänge aufwiesen. Die zulässige Zugspannung kohlenstoffbasierter Kathodenwerkstoffe wird in der Regel aus Biegeversuchen gewonnen [11, 120]. Des Weiteren stellt jede zufällige Schwächung des Materials entlang des Biegestabs eine Sollbruchstelle dar und führt somit zwangsläufig zu einer fehlerhaften Interpretation des Ergebnisses. Ein Vorteil von Druckversuchen besteht hingegen in der deutlich größeren Probenausbeute in Bezug auf das zur Verfügung stehende Ausgangsmaterial. Aus den dargelegten Gründen wurde die Druckfestigkeit der Materialien als mechanisches Untersuchungskriterium gewählt [121].

Der Druckversuch dient dem Zweck, das Verhalten eines Werkstoffs unter einachsiger, über den gesamten Querschnitt gleichmäßig verteilter Druckbeanspruchung zu ermitteln [118]. Er stellt somit prinzipiell die Umkehrung der Zugbeanspruchung dar. Beim ein-

achsigen Druckversuch wirken die Druckkräfte entgegengesetzt zueinander und das Prüfstück wird zusammengepresst, wodurch eine gleichmäßig über den Querschnitt S_0 verteilte Druckspannung im Material erzeugt wird [122]. Die Spannungsverhältnisse beim einachsigen Druckversuch sind in der Abbildung 3.22 dargestellt [123]. Man erkennt, dass in Querrichtung keine Spannung auftritt, wohingegen die größte Schubspannung τ_{\max} unter einem Winkel von 45° wirkt.

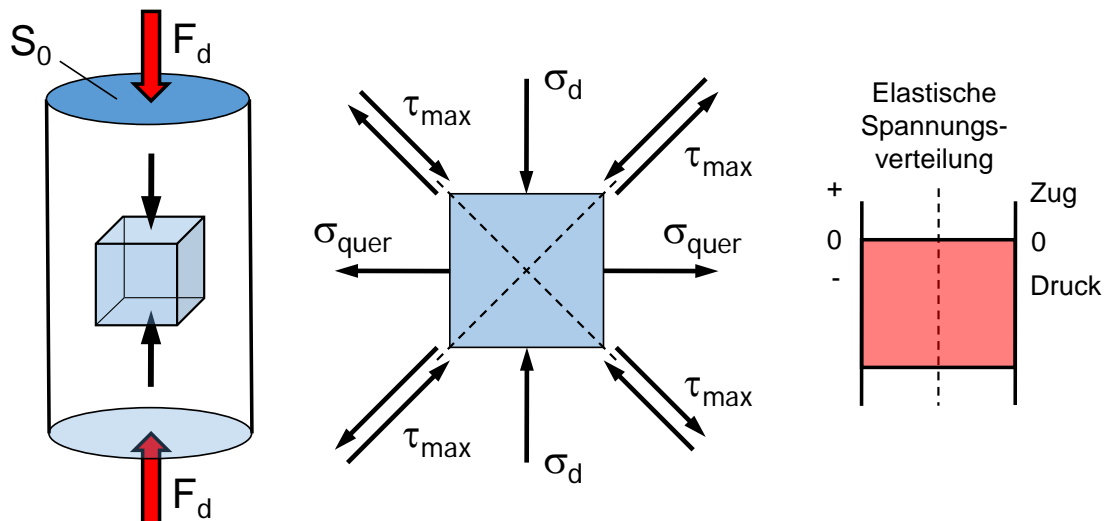


Abbildung 3.22: Spannungsverhältnisse beim Druckversuch [123]

Die Druckspannung σ_d wird zu jedem Zeitpunkt des Versuchs aus dem Quotienten von Druckkraft F_d und Anfangsquerschnitt S_0 gebildet [117]:

$$\sigma_d = \frac{F_d}{S_0}. \quad (3.3)$$

Die Stauchung ε_d ergibt sich aus dem Quotienten der Längenänderung ΔL_d (Differenz zwischen Anfangsmesslänge L_0 und tatsächlicher Messlänge L in jedem Moment des Versuchs) und der Anfangsmesslänge L_0 [117]:

$$\varepsilon_d = \frac{\Delta L_d}{L_0} = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (3.4)$$

Während des Versuchs können die Spannung und die Stauchung in einem σ - ε -Diagramm dargestellt werden. Beim Druckversuch ist das Auftreten einer Unstetigkeit beim Übergang von elastischer zu plastischer Stauchung möglich. Die daraus abgeleitete Quetsch- oder Stauchungsgrenze σ_{dF} entspricht der Streckgrenze beim Zugversuch. Die Druckfestigkeit σ_{dB} wird an dem Punkt bestimmt, ab dem die ersten Anrisse auftreten oder die größte aufzuwendende Druckspannung herrscht, bevor das Material versagt und der Bruch eintritt. Sie wird aus dem Quotienten der Druckkraft F_{dB} und dem Anfangsquerschnitt S_0 berechnet [124]:

$$\sigma_{dB} = \frac{F_{dB}}{S_0} \quad (3.5)$$

Die Bruchstauchung ε_{dB} der Probe entspricht dem Verhältnis von bleibender Längenänderung ΔL_{dB} zur Anfangsmesslänge L_0 beim ersten Anriss [117]:

$$\varepsilon_{dB} = \frac{\Delta L_{dB}}{L_0} \quad (3.6)$$

In Bezug auf das Verformungsverhalten eines Werkstoffs unter Druckbeanspruchung muss zwischen duktilen und spröden Werkstoffen unterschieden werden. Die Formänderungen des Materials bis zum Bruch verringern sich mit zunehmender Sprödigkeit [117]. Spröde Werkstoffe besitzen im Allgemeinen eine hohe Druckfestigkeit und keine ausgeprägte Stauchgrenze. Aufgrund der geringeren plastischen Verformung bis zum Bruch erfährt der Werkstoff eine geringere Vergrößerung der Querschnittsfläche. In Einzelfällen entstehen an der Mantelfläche der Probe Längsrisse, das Material kann jedoch auch schlagartig versagen und der Bruch eintreten [124]. Duktile Werkstoffe zeigen bis zum Erreichen der Stauchgrenze ein elastisches Formverhalten. Bei weiterer Verformung zeigt das Werkstück ein plastisches Formverhalten, welches mit einer Verfestigung und der Vergrößerung der Querschnittsfläche einhergeht. Die Proben werden gestaucht und bauchen sich dabei tonnenförmig aus. Die Ausbauchung der Probe entsteht durch die Behinderung der Querdehnung infolge der Reibung an den Pressflächen. Nach Wegnahme der äußeren Belastung verbleibt der plastische Stauchungsanteil in der Probe. Ein Bruch tritt in den technisch relevanten Spannungsbereichen nicht auf, jedoch können sich Anrisse im Material bilden. Bei zylindrischen Proben beginnt der Bruch normalerweise an der Kontaktzone zwischen den Druckplatten der Maschine und der Probe [124]. Dies führt entweder zu einem konisch fragmentierten Bruchverlauf oder zum Ausbruch senkrechter Probenstücke. Die Trennung der Bruchstücke verläuft oftmals unter dem für die größte Schubspannung typischen Winkel von 45 Grad. Die Abbildung 3.23 verdeutlicht die prinzipiellen Bruchformen.

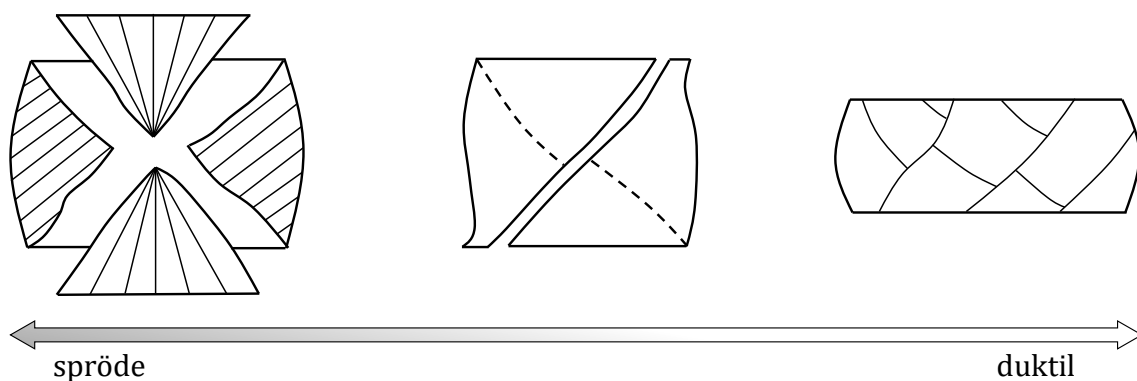


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung der Bruchverläufe beim Druckversuch spröder und duktiler Materialien [124]

Als Verfahrensgrundlage zur Durchführung des Druckversuchs wurde zunächst die Norm ISO 18515:2014(E) [125] zur Bestimmung der Druckfestigkeit kohlenstoffbasierter Werkstoffe zum Einsatz bei der Aluminiumproduktion herangezogen [125]. Darin wird für zylindrische Proben ein Verhältnis von Probenlänge zu Durchmesser von 1 (isometrischer Zylinder) empfohlen. Im Gegensatz dazu bevorzugt die ASTM-Vorschrift C695 [126] zur Prüfung der Druckfestigkeit von Kohlenstoff und Graphit ein Längen-/Durchmesserverhältnis (L/D) zwischen 1,9 und 2,1 [126]. Die genannten Methoden führen im Allgemeinen zu unterschiedlichen Ergebnissen, da die Druckfestigkeit in besonderem Maße durch die laterale Verformungsbehinderung im Kontaktbereich von Probe und Druckstempel beeinflusst wird [127]. Der erhöhte Einfluss der Reibung an den Probenenden ergibt bei kleineren Verhältnissen von Probenlänge zu Probendurchmesser höhere Werte der Druckfestigkeit [128]. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von Vorversuchen an jeweils 3 Proben mit L/D-Verhältnissen von 1,0, 1,5 und 2,0 bestätigten diese Annahme. Die Abbildung 3.24 zeigt die unterschiedlichen Festigkeiten für verschiedene L/D-Verhältnisse am Beispiel des graphitischen Werkstoffs G2 [100] und des amorphen Kathodenmaterials A1 [100].

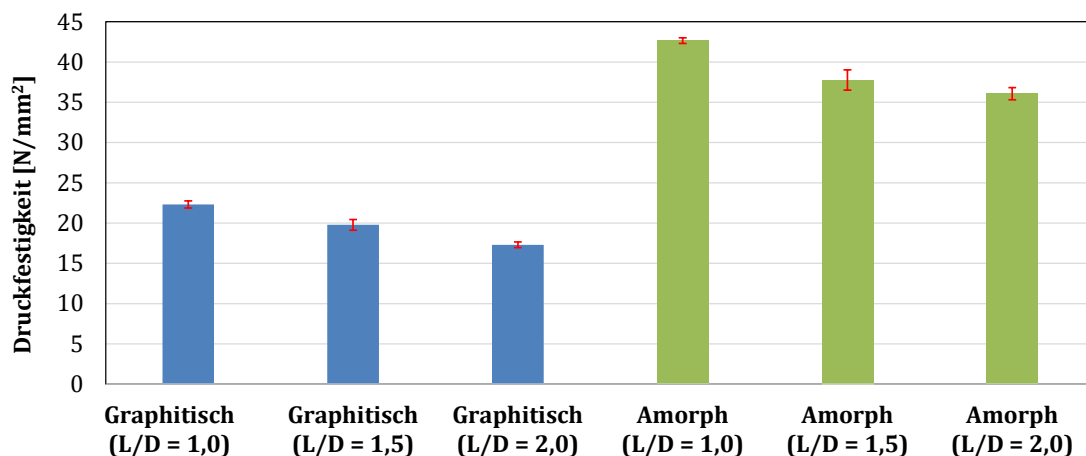


Abbildung 3.24: Einfluss des Verhältnisses von Probenlänge zu Durchmesser (L/D) auf die Druckfestigkeit an einem graphitischen und einem anthrazitischen Material

Um beiden vorgeschlagenen Methoden Rechnung zu tragen, wurde ausschließlich mit einem Verhältnis L/D von 1,5 gearbeitet. Alle Versuche wurden an einer servo-hydraulischen Universalprüfmaschine der Firma MTS in einem 100 kN Lastrahmen durchgeführt (Abbildung 3.25). Die Probenzylinder wurden zwischen den Platten einer einseitig gelenkigen Druckvorrichtung aus einem vergüteten Stahl 42CrMo4 belastet. Während des Versuchs wird die Wegänderung der Platten gegenüber der Kraft aufgetragen, wobei die Verformung der Maschinenteile zu berücksichtigen war. Anschließend wurden aus den geometrieabhängigen Kraft-Stauchungsdiagrammen werkstoffspezifische und geometrieunabhängige Druckspannungs-Stauchungsdiagramme erstellt, wie es in der Abbildung 3.26 für die Werkstoffe G1 [98], G2 [100] und A1 [100] im Ausgangszustand zu sehen ist. Des Weiteren sind exemplarisch 3 Kurvenverläufe für die gleichen Materialien aus verschiedenen Industriezellen (vgl. Kapitel 3.2) dargestellt. Alle Druckversuche wurden bei

Raumtemperatur mit einer Vorlast von 150 N und einer Verformungsgeschwindigkeit von 5 mm/min [125] durchgeführt. Der Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit auf die Höhe der Festigkeit und das Verformungsverhalten von Werkstoffen ist in [118, 122, 129] beschrieben, wurde jedoch im Rahmen der Arbeit für die verwendeten Kathodenwerkstoffe nicht untersucht.



Abbildung 3.25: Prüfmaschine und Vorrichtung zur Durchführung des Druckversuchs

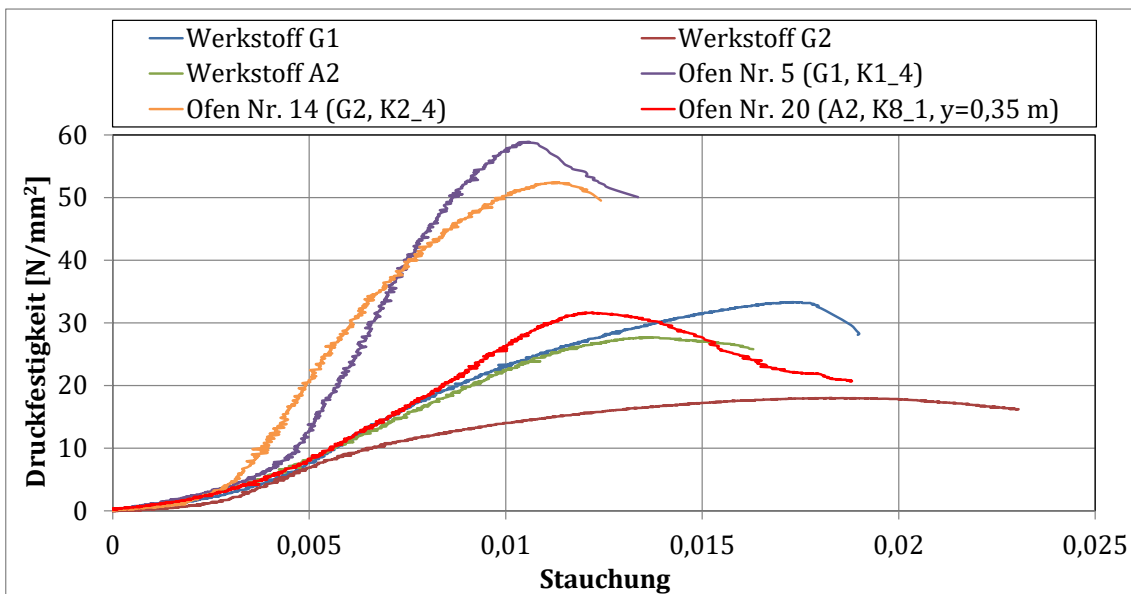


Abbildung 3.26: Spannungs-Stauchungsdiagramme für die Versuchswerkstoffe G1, G2 und A2 (Ausgangszustand und aus Industriezelle)

Messung der Resistivität

Ein weiterer Werkstoffparameter des Kathodenwerkstoffs ist sein elektrischer Widerstand R . Dieser stellt ein Maß für die Spannung U dar, mit der in dem leitenden Material

eine bestimmte Stromstärke I fließen kann. Diese Eigenschaft ist für die Aluminiumelektrolyse sehr wichtig, da sich die erzeugte Aluminiummenge bekanntlich proportional zur Stromstärke entwickelt. Ist der elektrische Widerstand unabhängig von anderen physikalischen Größen, so gilt an ihm das ohmsche Gesetz [130]:

$$U = R \cdot I. \quad (3.7)$$

Der ohmsche Widerstand R eines Bauteils lässt sich aus seinen geometrischen Abmessungen (Länge L und Querschnittsfläche A) sowie dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ bzw. seiner spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ darstellen [130]:

$$R = \frac{L}{A} \cdot \rho \text{ oder } R = \frac{L}{A} \cdot \frac{1}{\kappa} \quad (3.8)$$

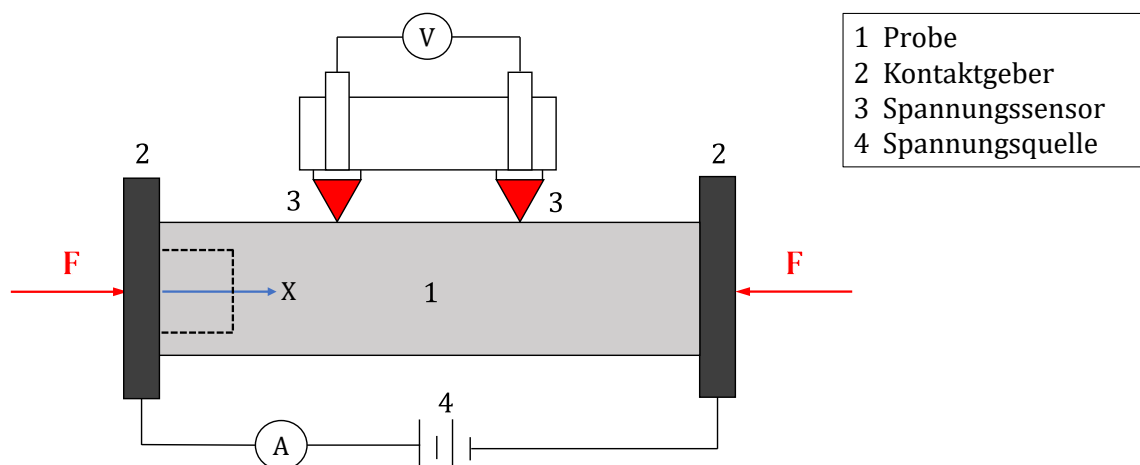


Abbildung 3.27: Messprinzip zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands

Zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands bzw. der Resistivität poröser Kohlenstoffe ist die Norm ISO 11713 [131] für die Werkstoffklasse heranzuziehen. Mit Hilfe der in der Abbildung 3.27 dargestellten Geräteanordnung lässt sich bei konstanter Stromstärke an den zylindrischen Proben durch Sticheln die Spannung messen und nach folgender Formel die Resistivität errechnen [131]:

$$\rho = \frac{U \cdot A}{I \cdot L} \cdot 10^4. \quad (3.9)$$

Zur Messung des Spannungsabfalls wurde eine Prüfvorrichtung konstruiert, wie sie in der Abbildung 3.28 zu sehen ist. Die hierfür verwendeten Proben (vgl. Tabelle 3.1) mit einer Länge von 200 mm bzw. der sich aus den Kernbohrungen (vgl. Kapitel 3.2) ergebenden Länge wurden mit einer Stromstärke von 5 A beaufschlagt. Bei jedem Messdurchgang wurden die Spannungen in Abständen von 1 cm über die gesamte Probenlänge gemessen und daraus der spezifische elektrische Widerstand errechnet. Es wurden an einer Probe

stets 3 Messreihen, jeweils um einen Winkel von 120° versetzt, durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem Spannungsmessgerät (Modell 2701/E der Firma Keithley).

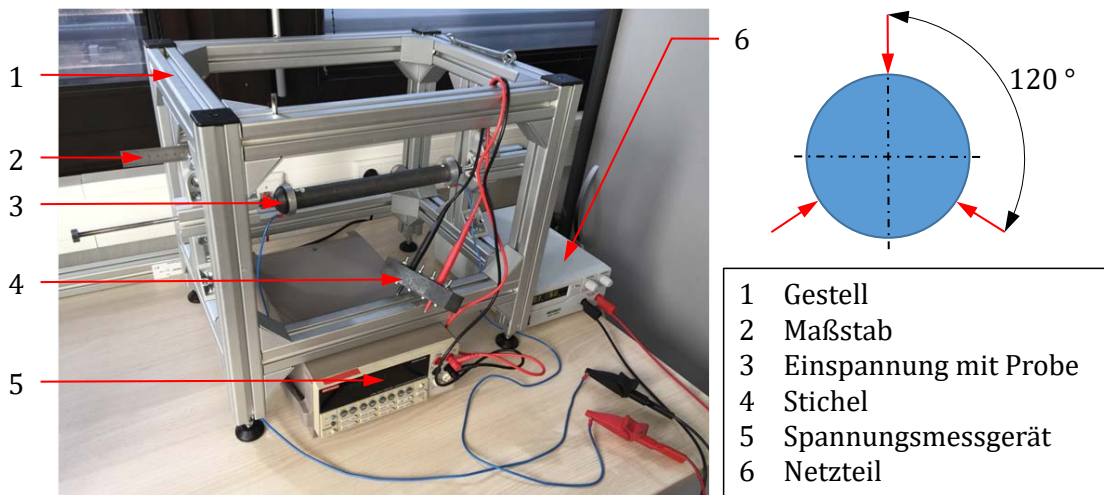


Abbildung 3.28: Vorrichtung zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

3.3.4 Analytik

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS), auch Röntgenmikroanalyse genannt, wird überwiegend in Verbindung mit Rasterelektronenmikroskopen eingesetzt und dient in erster Linie der schnellen, qualitativen Analyse der Elemente von Präparaten. Im Gegensatz zu vielen anderen physikalischen oder chemischen Analysemethoden, welche die Probe meist als Ganzes betrachten, können mithilfe der Mikrobereichsanalyse lokale Unterschiede auf der Probe erfasst und interpretiert werden [132].

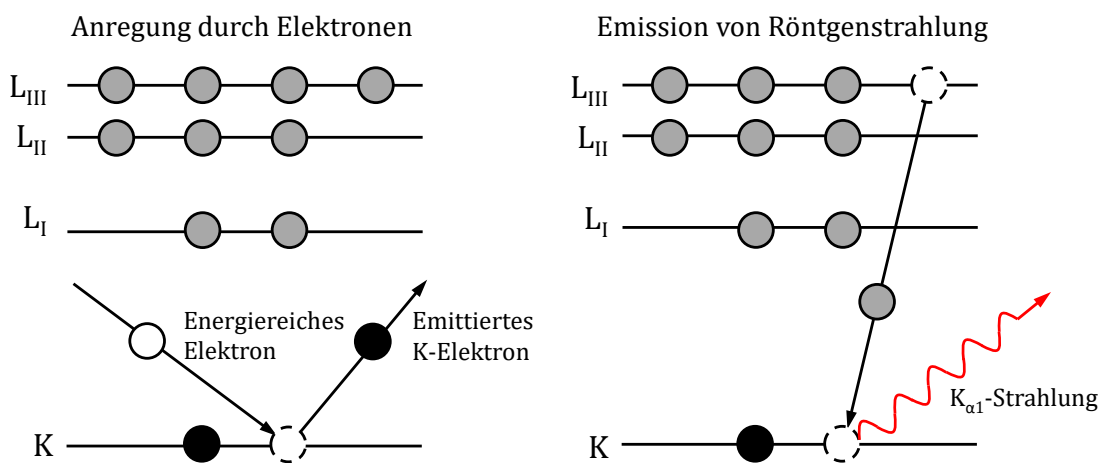


Abbildung 3.29: Elektronenübergänge bei der Emission von Röntgenquanten [102]

Während der Elektronenstrahl, mit dem die Probe beschossen wird, beim Rasterelektronenmikroskop zur Bildgebung verwendet wird (vgl. Kapitel 3.3.1), kann die bei diesem Verfahren freiwerdende Röntgenstrahlung zur Bestimmung der auf der Probe vorhandenen Elemente genutzt werden. Die prinzipielle Entstehung der Röntgenquanten verdeutlicht die Abbildung 3.29. Die auf diese Weise emittierte Röntgenstrahlung setzt sich prinzipiell aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen, dem sogenannten Bremskontinuum und der charakteristischen Röntgenstrahlung. Das Bremsspektrum entsteht in Form von Strahlung als Verlust der kinetischen Energie aufgrund der kontinuierlichen Abbremsung der Primärelektronen durch die Probe. Die Röntgen-Bremsstrahlung liefert nur wenige Informationen über das zu untersuchende Material. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht als Linienspektrum, indem einfallende Elektronen mit ausreichender Energie Elektronen aus den inneren Schalen des Stoffes herausschlagen. Die so entstandenen Lücken werden durch Elektronen aus höheren Energieniveaus besetzt, wobei Röntgenstrahlung emittiert wird, deren Energie der Differenz zwischen den beiden Energieniveaus entspricht und charakteristisch für das jeweilige Element mit der Ordnungszahl Z ist.

Das Grundprinzip der Röntgenmikroanalyse beruht auf der Trennung der Röntgenlinien mittels eines Spektrometers, welches entweder wellenlängendispersiv oder energiedispersiv arbeitet [132]. Bei der hier angewandten energiedispersiven Methode fällt die gesamte Strahlung auf einen Halbleiterdetektor, meistens auf der Basis Lithium dotierter Siliziumkristalle, die häufig nach dem Drift-Prinzip arbeiten [133]. Die absorbierten Röntgenquanten ionisieren den Detektor, d. h., sie erzeugen ein Elektronen-Lochpaar, für dessen Bildung eine bekannte Energie, für Silizium beispielsweise 3,8 eV, aufgebracht werden muss. Sammelt man die Elektronen durch ein elektrisches Feld, so kann man die Anzahl der Ionisierungen als Spannungsimpulse aufzeichnen, deren Amplituden sich streng proportional zur Energie des Röntgenquants verhalten. Die Auswertung verschieden hoher, aufeinanderfolgender Impulse lässt Rückschlüsse auf die Ordnungszahl und damit die Elementennummer zu. Die Transformation der Impulsintensitäten in eine quantitative Auswertung erfolgt über ein komplexes mathematisches Verfahren, der sogenannten P/U-ZAF-Matrixkorrektur [108]. Bei dieser standardfreien Methode wird das Röntgenspektrum mithilfe physikalischer Fundamentalparameter und entsprechender Datenbanken interpretiert. Die selbstkalibrierende Methode kann vollautomatisch oder interaktiv durchgeführt werden und entnimmt alle erforderlichen Informationen dem aufgenommenen Röntgenspektrum.

Ein grundlegendes Problem in der Röntgenmikroanalytik ist die Messung und Quantifizierung leichter Elemente [134]. Ein EDS-Detektor erfasst wegen des Beryllium-Fensters vor dem Detektor standardmäßig nur die Elemente ab der Ordnungszahl 11 (Natrium). Viele Detektoren besitzen jedoch die Möglichkeit, dieses Fenster im Hochvakuum wegzuschalten, wodurch auch Elemente ab der Ordnungszahl 5 (Bor) erfasst werden können [132]. Leichte Elemente emittieren vergleichsweise wenig Röntgenenergie, welche zu einem großen Anteil von den schwereren Elementen absorbiert wird. Daher ist die Messung der leichten in Verbindung mit schwereren Elementen stets behindert [134]. Außerdem

ist bei der Wahl der Anregungsspannung zu beachten, dass leichte Elemente relativ niedrige Anregungsspannungen von wenigen Kilovolt benötigen, während schwere erst bei höheren Spannungen (10 - 40 kV) angeregt werden. Dann sind die leichten Elemente aber schon stark überangeregt, so dass die resultierenden Fehler stark zunehmen.

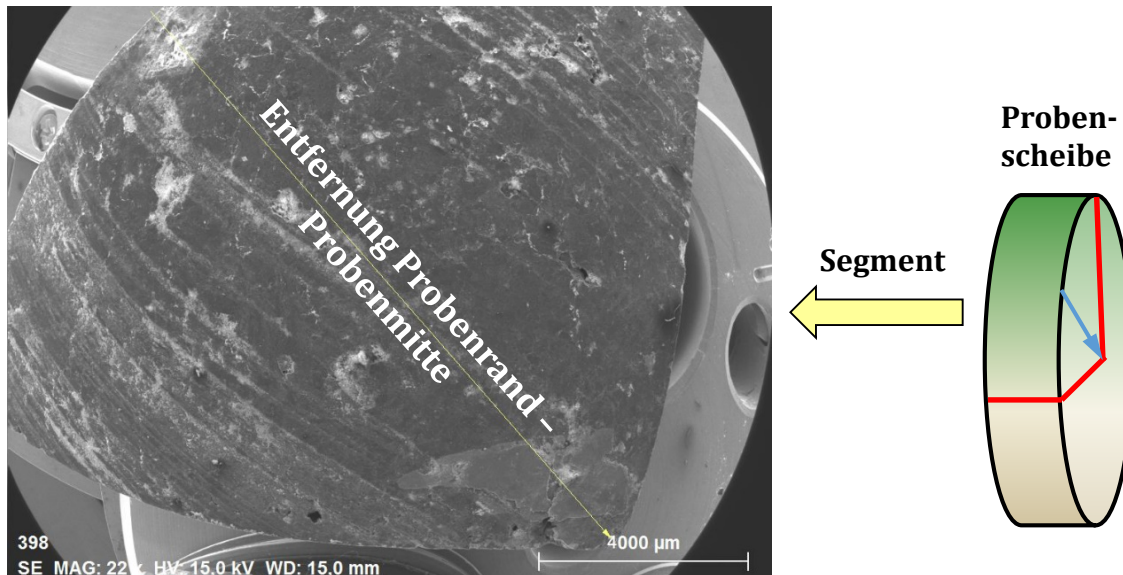


Abbildung 3.30: Probensegmentierung für EDS-Linescans zur Untersuchung der Elementverteilung im Probenquerschnitt

Um an ausgewählten Proben die Verteilung des Elektrolyten im Kathodenwerkstoff zu analysieren, wurden dem jeweiligen Probenzylinder (vgl. Tabelle 3.1) Scheibensegmente mit einer Dicke von 5 mm entnommen, präpariert und mittels EDS analysiert. Die Proben für die Mikroanalytik wurden in der Regel trocken geschnitten, um die Probe nicht unnötig zu kontaminieren. Um den zeitlichen Aufwand der Messungen zu begrenzen, wurden an einem Probensegment jeweils 3 Linescans mit je 100 Messpunkten durchgeführt, beginnend vom Rand bis zum Mittelpunkt der ursprünglichen Probe. Für eine detailliertere Analyse wurde die Messung auf 300 Punkte pro Linescan verfeinert. Die Abbildung 3.30 verdeutlicht die Vorgehensweise bei der Analyse der Probenfläche. Die Software Esprit erlaubt die quantitative Elementanalyse mittels des ZAF-Verfahrens [108, 135]. Der ASCII-Export der Messdaten wird ebenfalls unterstützt.

Simultane thermische Analyse

Bei der simultanen thermischen Analyse (STA) handelt es sich um ein thermoanalytisches Messverfahren als Kombination von Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) bzw. Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) [136]. Beim STA-Messverfahren besteht die Messzelle aus einem Ofen und einem integrierten Sensor mit entsprechenden Stellflächen für Probe- und Referenztiegel (Abbildung 3.31).

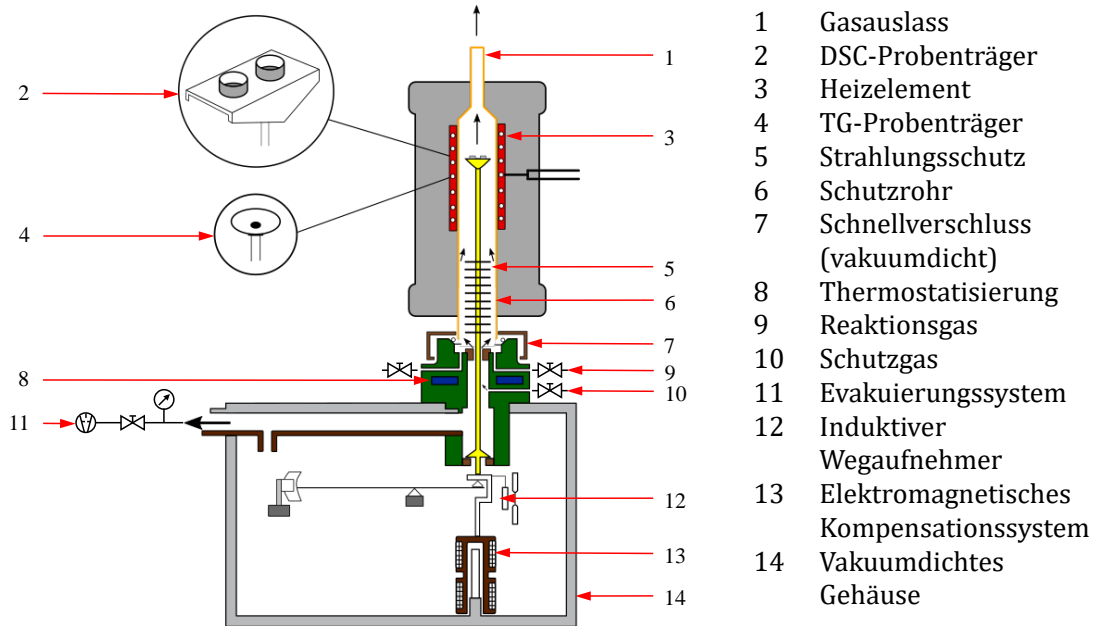


Abbildung 3.31: Messaufbau einer STA [137]

Bei diesem Messverfahren werden zwei identische Tiegel (Proben- und Referenztiegel) in einer elektrisch beheizbaren Ofenkammer unter gleichen Bedingungen mit einer festgelegten Aufheizgeschwindigkeit erwärmt. Für Hochtemperaturmessungen bestehen die Tiegel meistens aus Aluminiumoxid, wobei der Referenztiegel üblicherweise leer bleibt. Die Tiegel werden auf Sensorflächen positioniert, welche mit Thermoelementen verbunden sind bzw. selbst Bestandteil der Thermoelemente sind. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, sowohl die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzseite (DSC-Signal) als auch die Absolut-Temperatur der Proben- bzw. Referenzseite beim Aufheizen des Ofens zu erfassen [138]. Der Wärmestrom fließt über einen Messfühler (Wärmewiderstand) vom Ofen zur Proben- bzw. Referenzseite. Beim Erwärmen des Ofens steigen die Temperaturen der Tiegel im gleichen Maße wie die Ofentemperatur.

Sobald sich jedoch die Proben-temperatur durch einen thermischen Effekt ändert, ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Referenzsubstrat. Aus dieser Differenz lässt sich die Änderung des Wärmestroms ermitteln. Ein sich ändernder Wärmestrom vom Ofen zur Probe ist direkt proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz [136]. Das DSC-Messprinzip wird in der Abbildung 3.32 veranschaulicht. Hierin beginnt zum Zeitpunkt t_1 der Schmelzvorgang einer Probensubstanz. Während des Schmelzvorgangs ändert sich die Temperatur in der Probe nicht. Die Temperatur der Referenzseite bleibt davon jedoch unbeeinflusst und steigt weiterhin linear an. Nachdem die Probe vollständig aufgeschmolzen ist, nimmt auch die Proben-temperatur wieder zu und weist ab dem Zeitpunkt t_2 erneut eine lineare Steigung auf. Die Temperaturdifferenz (ΔT) der beiden Temperaturkurven ist in der unteren Abbildungshälfte dargestellt. Im mittleren blauen Bereich der beiden Kurven entsteht durch die Bildung der Differenz ein Hochpunkt (Peak), der den endothermen Schmelzvorgang repräsentiert. Je nachdem, ob bei der Differenzbildung die Referenztemperatur von der Proben-temperatur subtrahiert wurde oder umgekehrt, ergibt sich durch den Peak in der Grafik ein Tief- bzw. Hochpunkt.

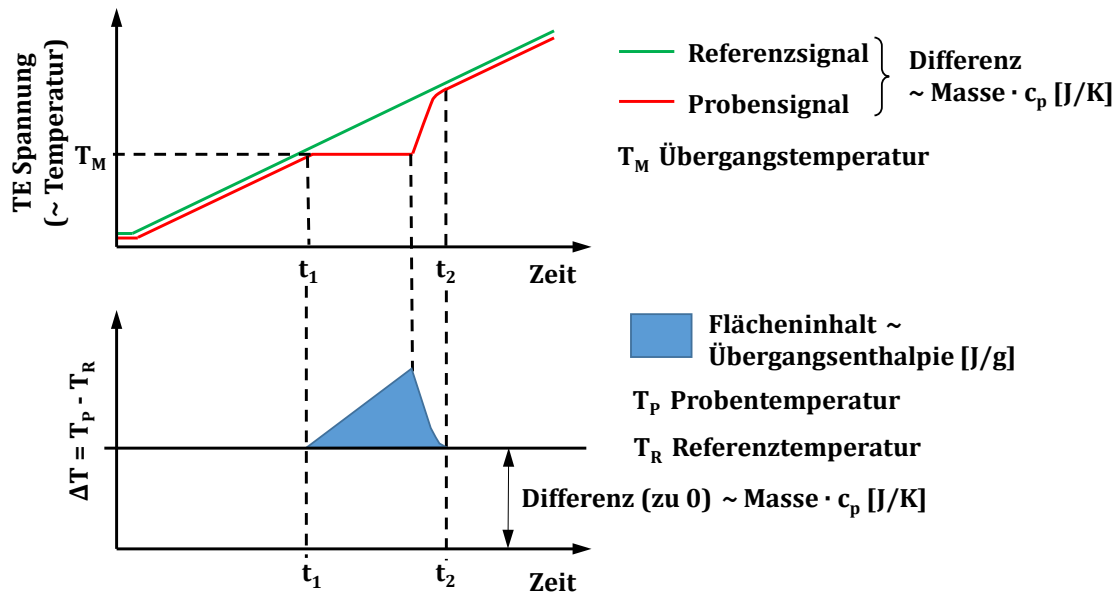
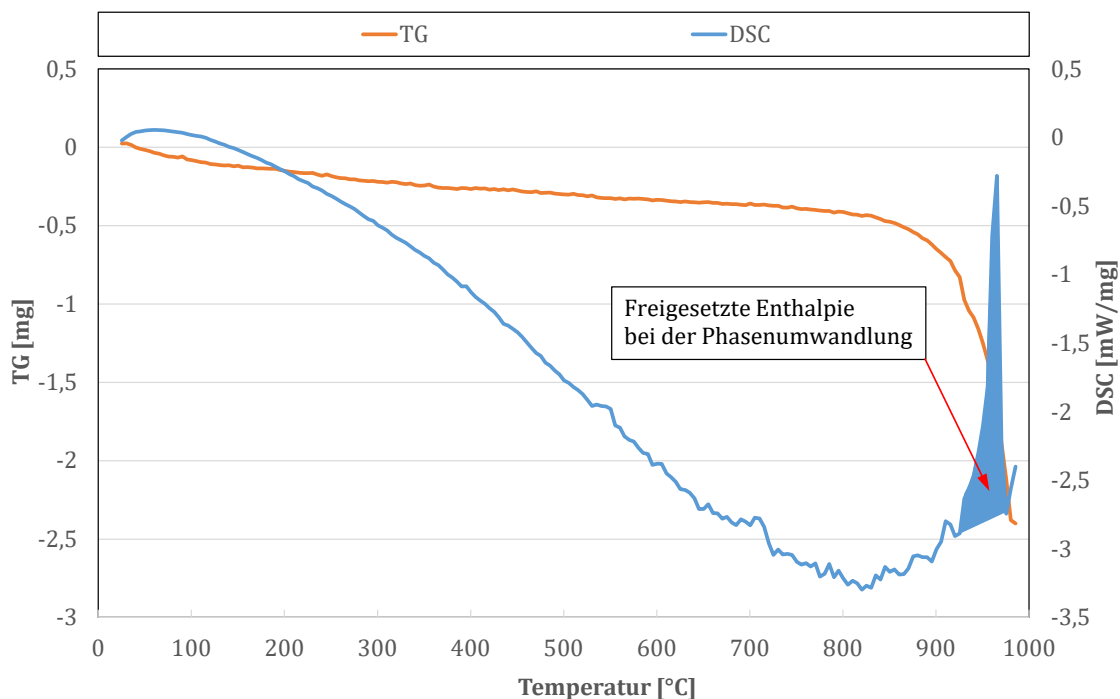


Abbildung 3.32: Erzeugung des Messsignals einer DSC [139]

Die entstandene Fläche des Peaks steht mit dem Wärmehalt der Umwandlung in Zusammenhang [139]. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt in der Regel graphisch, wobei die Temperaturlage der jeweiligen Enthalpieänderung abgelesen werden kann. Charakteristische Materialeigenschaften wie Solidus-, Liquidus- oder Zersetzungstemperaturen können anhand der gemessenen Wärmemengen ermittelt werden. Durch die Berechnung der Größe der Peakfläche kann die Enthalpie bestimmt werden, die bei einer Phasenänderung freigesetzt wird (Abbildung 3.33).

Abbildung 3.33: DSC- und TG-Verläufe für Al_2O_3 -gesättigten Kryolith

Bei einer STA wird parallel zur DSC mithilfe der TG die Masseänderung des Probenmaterials in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur bestimmt. Zu diesem Zweck ist der Probenhalter an eine Mikrowaage gekoppelt. Die Verläufe von TG und DSC für zuvor aufgeschmolzenen Kryolith mit 10-Massen-% Al_2O_3 zeigt die Abbildung 3.33. Die eutektische Temperatur des Systems Kryolith- Al_2O_3 betrug $965\text{ }^\circ\text{C}$ und lag somit geringfügig über der theoretisch zu erwartenden (vgl. Abbildung 2.1). Eine Phasenumwandlung bei einer niedrigeren Temperatur war nicht erkennbar. Etwaige Ungenauigkeiten können unter anderem auf die zufällige Probennahme sowie die begrenzte Reinheit der Ausgangsmaterialien zurückgeführt werden (vgl. Tabelle 7.2.9).

Zur Durchführung der thermischen Analysen wurde das in der Abbildung 3.34 dargestellte STA-Analysegerät (Modell STA 409 der Firma Netzsch) eingesetzt. Die Messwerte können mithilfe der integrierten Analyse-Software ausgewertet bzw. zur weiteren Verarbeitung als Rohdaten exportiert werden.

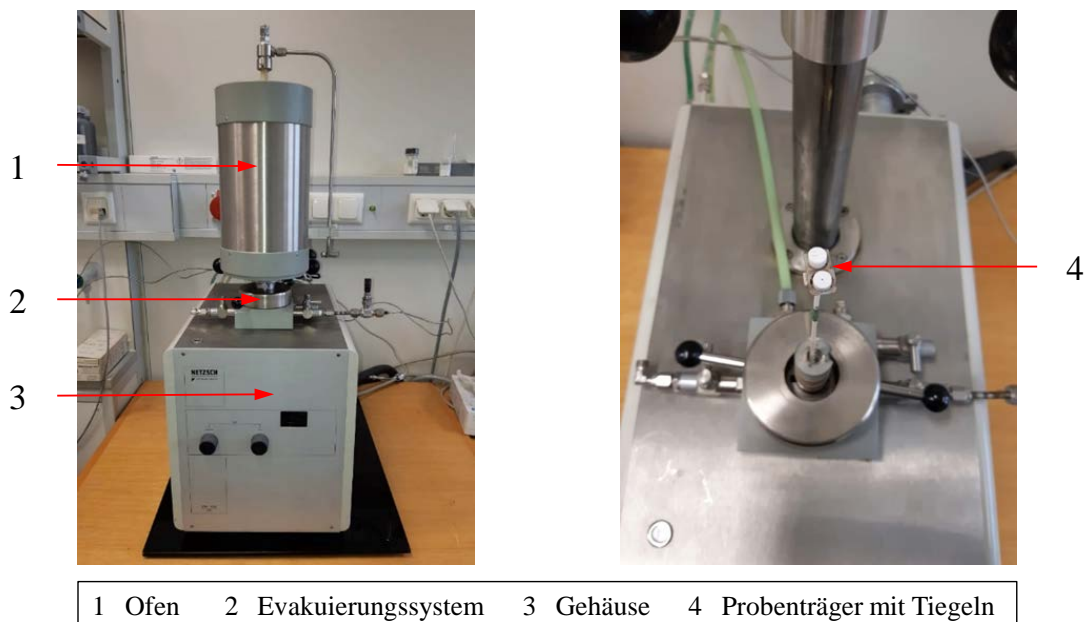


Abbildung 3.34: DSC-Analysegerät mit Proben- und Referenztiegel

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) oder auch Röntgenbeugung gehört zu den Disziplinen der Materialforschung, bei der Informationen über die strukturelle Beschaffenheit eines Stoffes in Bezug auf seine Zusammensetzung, die Kristallstruktur sowie Orientierungen oder Spannungen im Material gewonnen werden können [140]. Die Röntgenbeugungsanalyse kann an einer Vielzahl von Stoffen durchgeführt werden, unter anderem an verschiedenen organischen und anorganischen Polymeren, Metallen oder auch Verbundmaterialien [108]. Das Grundprinzip beruht auf der Tatsache, dass in kristallinen (u. U. auch in teilkristallinen) Stoffen die Atome in eindeutig definierten Abständen zueinander angeordnet sind (Fernordnung). Durch die sich periodisch wiederholenden Gitterabstände in der Größenordnung von 0,2 bis 25 nm können die Kristallgitterebenen als ganzzahlige

Vielfache der Gitterabstände bestimmt werden. An den Kristallebenen wird Röntgenstrahlung gebeugt und erzeugt Beugungsreflexe, welche in Zusammenhang mit dem Winkel der auftreffenden Strahlung stehen. Ein Beugungsmaximum entsteht, wenn die gebeugten Röntgenstrahlen phasengleich sind,

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (3.10)$$

worin n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d der Abstand der Kristallgitterebenen und θ den Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und der Kristallgitterebene darstellen [140]. Die meisten Pulver-Diffraktometer arbeiten nach dem Bragg-Brentano Prinzip. Dabei wird der Röntgen-Detektor kreisförmig um die Probe geführt, so dass er sich immer in einem Winkel von 2θ um die Probenoberfläche befindet. Dabei werden charakteristische Beugungsmuster aufgrund der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit dem zu untersuchenden Material erzeugt. Das Verfahrensprinzip eines Bragg-Brentano Diffraktometers illustriert die Abbildung 3.35.

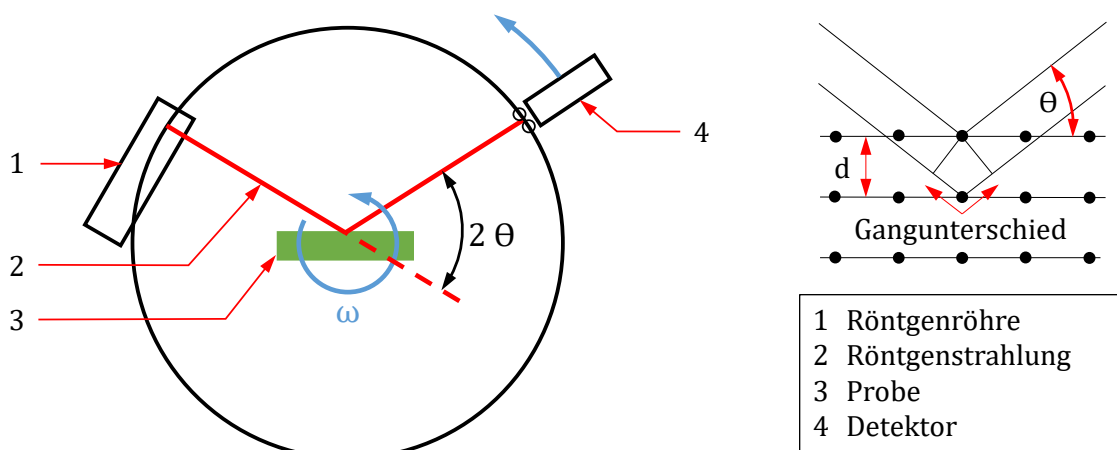


Abbildung 3.35: Funktionsprinzip eines XRD nach Bragg-Brentano [140]



Abbildung 3.36: Probenreservoir und automatisiertes Röntgendiffraktometer

Zur Untersuchung wird das Material zunächst zerkleinert und zu einem möglichst feinen Pulver aufbereitet, wobei das Verfahren in bestimmten Fällen auch an geeigneten Oberflächen durchgeführt werden kann. Das Pulver wird zu Tabletten gepresst, welche anschließend über ein Förderband dem Analysegerät zugeführt werden können. Die im Rahmen der Arbeit benutzten Analysen wurden an einer automatisierten Probenaufbereitungsanlage (HP-MP der Firma Herzog) mit integriertem Röntgendiffraktometer (Modell D4 Endeavor der Firma Bruker) durchgeführt. Die Abbildung 3.36 zeigt die Probenaufbewahrung und das Röntgendiffraktometer mit dem Zuführsystem.

Die Bestimmung der Phasen im erstarrten Elektrolysebad erfolgte mittels einer XRD-Analyse an einer beliebigen Stelle eines Tiegels. Ein Diffraktogramm des Flusses aus der Laborzelle im Vergleich zu einem industriellen Elektrolyten zeigt die Abbildung 3.37. Letztgenannter besitzt im Allgemeinen eine andere Zusammensetzung [18], es konnten jedoch übereinstimmende Phasen identifiziert werden.

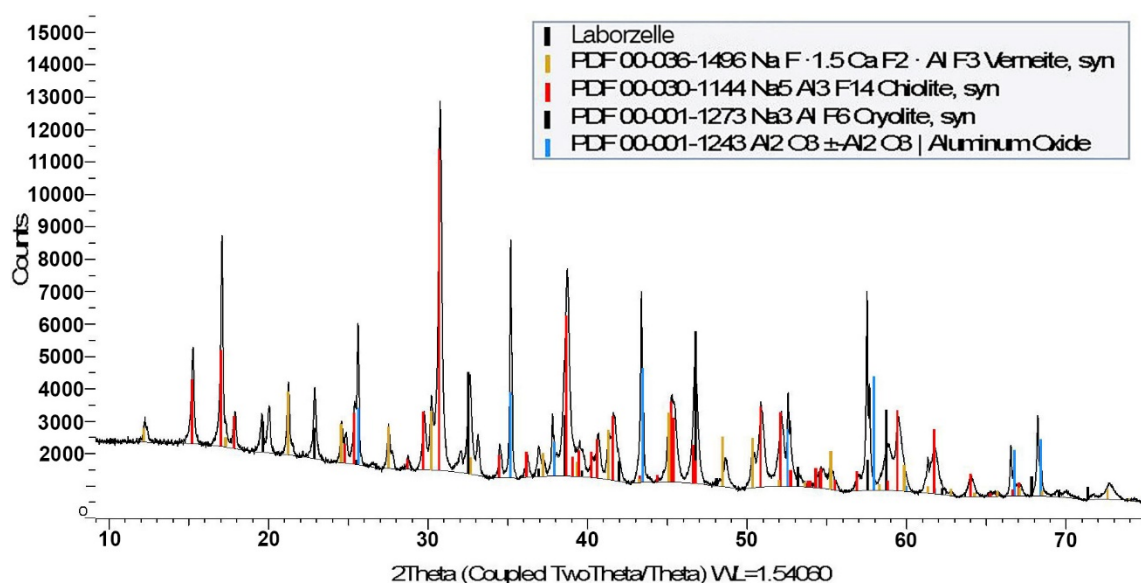


Abbildung 3.37: Röntgen-Diffraktogramm des Flusses in der Laborzelle

Trägergasheißextraktion

Bei der Trägergasheißextraktion (TGHE) handelt es sich um ein analytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Anteils der nichtmetallischen Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Wasserstoff in anorganischen Materialien [141]. Im vorliegenden Fall wurde die Methode angewandt, um den Aluminiumoxidgehalt des erstarrten Elektrolysebads zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wird das zu untersuchende Material zu einem feinen Pulver zermahlen und in einen graphitischen Einwegtiegel gefüllt. Ein Impulsfen erhitzt die Probe anschließend unter Schutzgasatmosphäre auf eine Temperatur von etwa 3000 °C, wobei das Probenmaterial aufschmilzt und in die Gasphase überführt wird. Der Sauerstoff reagiert dabei mit dem Kohlenstoff des Tiegels zu CO oder CO₂, deren Anteil anschließend per Infrarotabsorption bestimmt werden kann. Diese Analyse lässt sich zuverlässig unter der

3 Experimentelles

Annahme durchführen, dass der nachgewiesene Sauerstoffgehalt ausschließlich dem enthaltenen Aluminiumoxid zugeordnet werden kann. Ein typisches Beispiel für die Bestimmung des Aluminiumoxidgehalts im Elektrolyten anhand des Sauerstoffgehalts zeigt die Abbildung 3.38.

Gewicht	Methode	Datum der Analyse
0.034070	TAE Al ₂ O ₃	11/26/2019 2:33:24 PM

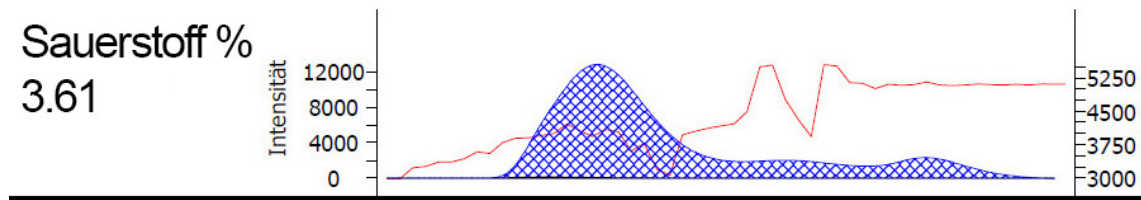


Abbildung 3.38: Analysebeispiel zur Berechnung des Al₂O₃-Gehalts

Aus dem Sauerstoffgehalt der Probe kann mithilfe folgender Formel der Al₂O₃-Gehalt errechnet werden:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gehalt} = \text{O}_2 - \text{Gehalt} \cdot \left(\frac{2 \cdot 26,9851 \text{ u}}{3 \cdot 15,999 \text{ u}} + 1 \right) \quad (3.11)$$

Hierin werden die in Al₂O₃ gebundenen Atommassen von Aluminium und Sauerstoff zu dem in ihm befindlichen Sauerstoffanteil ins Verhältnis gesetzt. In der Abbildung 3.39 ist das verwendete Analysegerät (Modell TC 600 der Firma LECO) zu sehen.

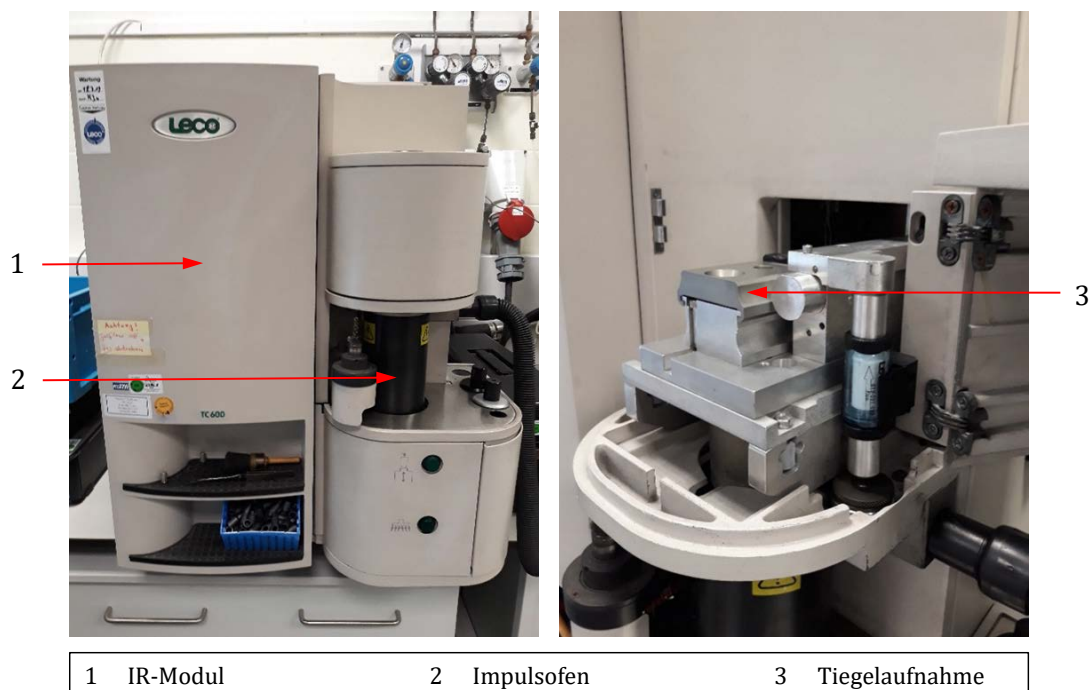


Abbildung 3.39: LECO Messsystem

3.4 Versuchsdurchführung in einer Labor-Elektrolysezelle

3.4.1 Aufbau und Funktionsweise der Zelle

Die Untersuchung der elektrochemischen sowie der thermomechanischen Alterung des Kathodenmaterials wurden in diesem Schritt vorbereitet. Dazu wurde eine Elektrolysezelle im Labormaßstab mit einem Fassungsvermögen von etwa 1,3 Litern konstruiert. In dieser Zelle befand sich das zu untersuchende Kathodenmaterial, welches nach Belieben ausgetauscht werden konnte. In der Zelle lag der reale Elektrolyt in flüssiger Form vor. Die zum definierten Beheizen der Zelle notwendige Energie wurde von außen über eine Widerstandsheizung eingebracht. Die Anlage ermöglichte wahlweise einen unpolarisierten (ohne Anlegen einer elektrischen Spannung) oder polarisierten Betrieb. Die Versuche sollten sowohl bei konstanter wie auch bei wechselnder Temperatur durchführbar sein. Die erste Teilaufgabe bestand in der Entwicklung einer geeigneten Modellzelle. Bei der Erstellung eines entsprechenden Anforderungsprofils gab es folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Versuche in Schutzgasatmosphäre
- Muffeldruckkontrolle
- geringe Abweichung von der Soll-Temperatur (± 5 °C)
- Vorgabe von Temperaturzyklen möglich (z. B. 920 - 1000 °C)
- einfache Handhabung des zu untersuchenden Kathodenmaterials
- leichte Auswechselbarkeit der Proben
- gute Reproduzierbarkeit der Versuche
- Auslegung des Versuchsstands für Experimente mit Stromführung zur Durchführung einer realen Elektrolyse
- freie Programmierung der regelungstechnischen Schnittstellen zur optimalen Prozesssteuerung, -überwachung und -dokumentation.

In einem konventionellen Elektrolyseofen befinden sich die Anodenblöcke im oberen Bereich und eine flache Kathode am Boden der Anlage. Diese Anordnung schien für die Realisierung einer modellhaften Elektrolyseeinrichtung nicht geeignet, da eine am Boden liegende Kathode schwierig herzustellen, auszutauschen und zu analysieren gewesen wäre. Daher wurde eine umgekehrte Elektrodenanordnung gewählt, wobei eine zylindrische Kathode in einen mit Elektrolyt gefüllten, elektrisch leitfähigen Tiegel eingetaucht werden konnte. Das Tiegelmateriale musste darüber hinaus eine ausreichende chemische Widerstandsfähigkeit gegen den hochkorrosiven Elektrolyten besitzen. Invers arbeitende Elektrolysezellen für den Laboreinsatz sind in der Vergangenheit in den verschiedensten Bauformen eingesetzt worden [44, 101, 142, 143]. Alternativ standen verschiedene Heizkonzepte und Bauformen zur Verfügung, wie etwa die Bauweise als Kammer- bzw. Muffelofen oder Röhrenofen. Nach Abwägung der verschiedenen Eigenschaften wurde die

Umsetzung als Muffelofen mit oberliegender Beschickungsöffnung geplant, in den eine zylindrische Muffel eingelassen wurde, welche vorzugsweise aus einem hochtemperaturbeständigen Stahl X15CrNiSi25-20 (Werkstoff-Nr.: 1.4841) zu fertigen war. Die Beheizung erfolgt über eine außerhalb der Muffel (Seitenwände und Boden) angeordnete Heizwendel, welche an vakuumgeformten, asbestfreien Isoliermodulen angeordnet ist. Der Ofen wurde mit drei seitlich angebrachten Thermoelementen ausgelegt, über welche die Heizleistung gesteuert werden kann. Um den Wärmeverlust des Ofens möglichst gering zu halten, war beim Entwurf der Ofenzelle auf die optimale Isolierung gegen die Umgebung zu achten. Dies gewährleistete ein entsprechend tiefer Deckel, welcher über einen schwenkbaren Galgen nach oben zu öffnen und zudem mit möglichst wenigen Öffnungen versehen war. Er diente zur Aufnahme der Durchführungen der Elektrodenzuleitungen und des Regelthermoelements. Der Ofen sollte in Schutzgasatmosphäre (z. B. Argon, Stickstoff) betrieben werden, um die Reaktion der kohlenstoffbasierten Materialien mit dem Sauerstoff der Luft zu verhindern, weshalb eine entsprechende Gaszuleitung bzw. -abführung durch den Deckel geplant wurde. Ein Schnitt durch den in der vorliegenden Arbeit entwickelten Elektrolyseofen ist in der Abbildung 3.40 dargestellt. In der Abbildung 7.3.1 ist eine Übersichtszeichnung beigefügt.

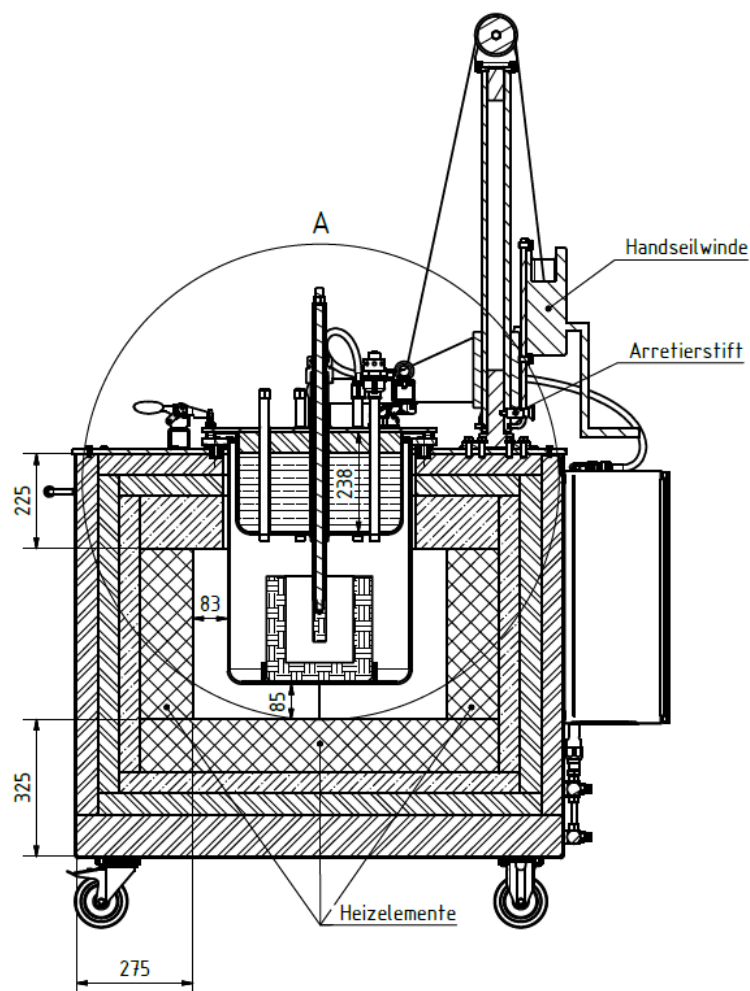


Abbildung 3.40: Ofen zur experimentellen Untersuchung der Kathodenalterung [144]

Ein besonderes Augenmerk bei der Anordnung der eigentlichen Zelle im Muffelinneren galt der Auslegung der Übergänge von der Kathode zur Spannungsquelle sowie des Tiegels zur Stahlmuffel. Die Abbildung 3.41 zeigt den geöffneten Ofen mit Blick auf einen Tiegel in der Muffel.

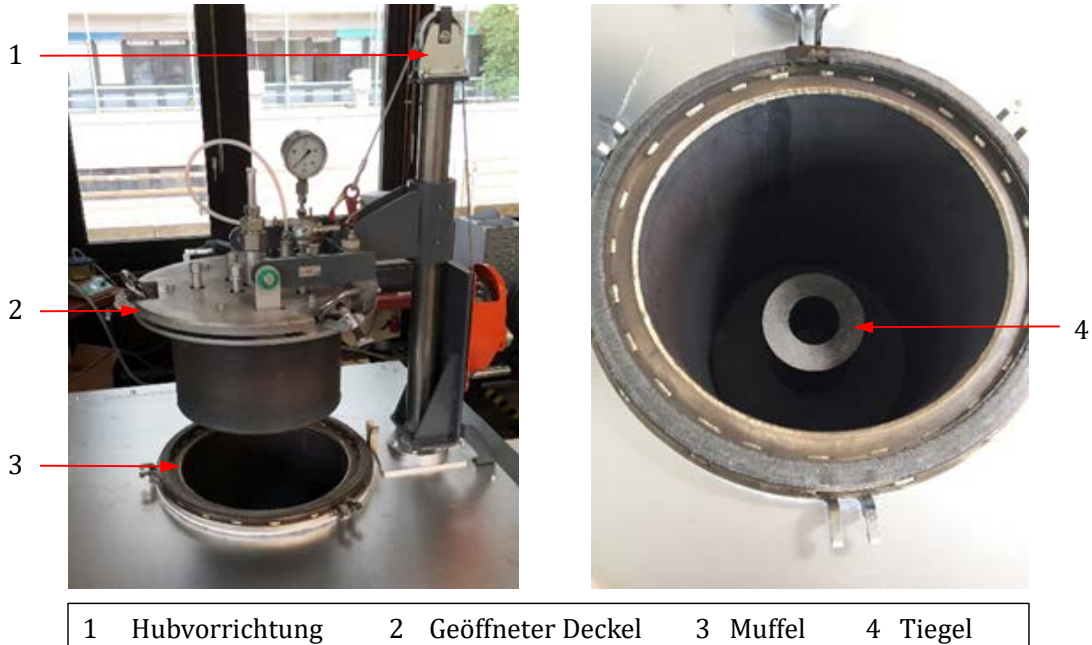


Abbildung 3.41: Geöffneter Laborelektrolyseofen und Ofenmuffel mit Tiegel

Darüber hinaus waren die Stromwege derartig vorzusehen, dass die Proben während der Durchführung von Elektrolyseexperimenten möglichst gleichmäßig mit Strom durchflossen werden. Eine technische Zeichnung der Versuchskathode zeigt die Abbildung 7.3.2. Die verfügbaren Kathodenmaterialien sind im Kapitel 3.1 beschrieben. Für die Verbindung von Kathode und Spannungsquelle wurde die Probenlänge so gewählt, dass eine Schraubverbindung oberhalb des Elektrolytpegels möglich war. Zu diesem Zweck wurde die Kathode oben mit einem Rundstab aus dem oben genannten Stahl X15CrNiSi25-20 verschraubt, um den Strom nach außen zu leiten. Die technische Zeichnung der Kathodenstange zeigt Abbildung 7.3.3. Die stromführende Stahlverlängerung wurde mit einem Keramikrohr ummantelt, um sie elektrisch gegen den Ofendeckel zu isolieren. Für die Einbringung des Elektrolysestroms in das System wurden verschiedene Möglichkeiten diskutiert, welche in der Abbildung 3.42 zu sehen sind.

In einer Variante 1 muss der Tiegel elektrisch mit der Muffel verbunden sein. Der Tiegel kann über eine Fase am Boden verfügen, welche in eine Kontaktmanschette oder einen Kontakttring eingesetzt wird. An allen Kontaktstellen sind die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Materialien unter den gegebenen Bedingungen zu berücksichtigen. Eine andere Möglichkeit, den Tiegel mit der Ofenmuffel zu verbinden, besteht in der Positionierung des Tiegels in einer Schüttung aus Graphitpulver, welches ggf. auftretende Unebenheiten an der Tiegelseite ausgleichen kann. Eine zweite Variante der Stromzuführung besteht in der direkten Stromeinleitung in die

Tiegelwand, wobei der Tiegel elektrisch gegen die ihn umgebende metallische Muffel zu isolieren ist.

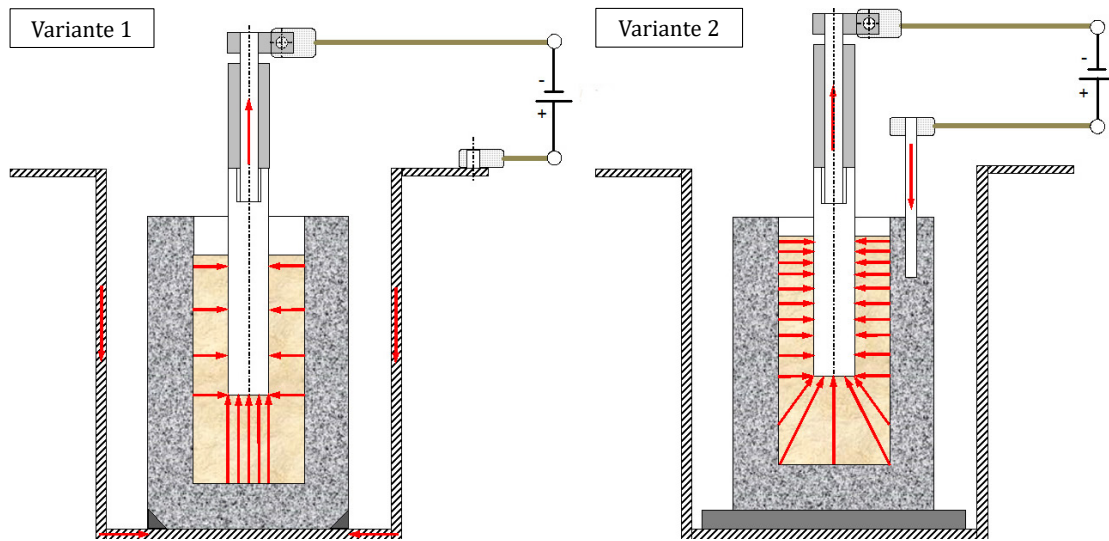


Abbildung 3.42: Mögliche Stromwege in der Elektrolysezelle (schematisch)

Aufgrund der einfacheren Handhabung wurde die letztgenannte Methode ausgewählt. Eine technische Zeichnung der Anodenstange aus dem hitzebeständigen Stahl X15CrNiSi25-20 befindet sich in der Abbildung 7.3.5. Um den Einfluss des Stromflusses durch den Tiegelboden möglichst gering zu halten, wurde der Einbau einer isolierenden Platte am Boden des Tiegels erwogen. Auf die Bodenisolierung konnte jedoch verzichtet werden, weil aufgrund des hohen Bauraums im Ofen ein vergleichsweise hoher Tiegel in der Muffel eingesetzt werden konnte, wie die technische Zeichnung des Tiegels in der Abbildung 7.3.4 verdeutlicht. Ein Datenblatt des Tiegelmaterials befindet sich in der Tabelle 7.2.6.

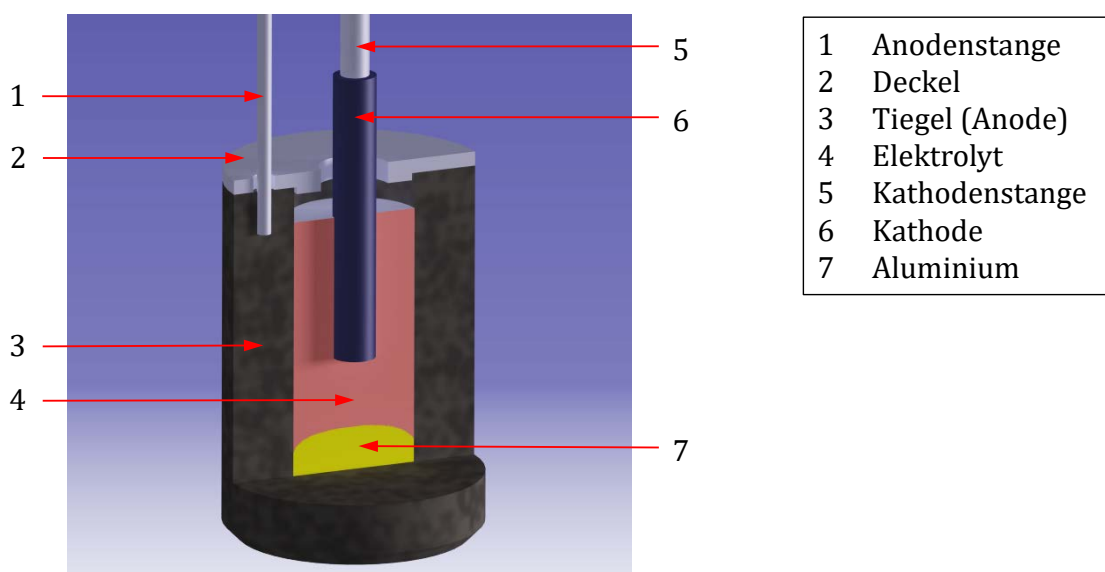


Abbildung 3.43: Schnitt durch die inverse Elektrolysezelle

Der Abstand zwischen Kathode und Tiegelboden konnte somit mehr als doppelt so groß wie der seitliche Abstand zwischen Kathode und Tiegelwand (abhängig vom Kathodendurchmesser) gewählt werden. Eine Akkumulation von Aluminium am Tiegelboden hatte ebenfalls einen geringen Einfluss auf die Verteilung der Stromdichte an der Kathode. Die gesamte Installation innerhalb der Muffel ist in der Abbildung 3.43 dargestellt. Ein Aluminiumoxiddeckel, entsprechend der technischen Zeichnung in der Abbildung 7.3.6, sorgte für eine Reduzierung des Wärmeverlustes im Tiegel. Die externe Stromzuführung erfolgte über Kupferkabel mit entsprechend großem Querschnitt, welche mit den aus dem Ofendeckel herausragenden Elektrodenstangen verbunden sind. Die für polarisierte Versuche erforderliche elektrische Leistung stellte ein Labornetzgerät bereit (Modell DP20-2HD 30 V 200 A der Firma DSC Electronics). Die Tabelle 7.2.10 zeigt die technischen Daten des Netzteils im Überblick.

Die elektrische Spannung zwischen den Elektroden wurde kontinuierlich mit einem hochpräzisen Spannungsmessgerät aufgenommen (Modell 2701/E der Firma Keithley). Die dazugehörige Software KickStart erlaubt die Einrichtung des Messgeräts sowie die Kontrolle der Datenspeicherung bzw. -ausgabe [145]. Die Steuerung und die Temperaturerfassung des Ofens sollten rechnergestützt erfolgen. Zur Kommunikation boten sich verschiedene Bussysteme an, welche über eine Ethernet-Schnittstelle kommunizieren können, von denen sich das Modbus TCP-Protokoll als das geeignetste erwies. Die Abbildung 3.44 zeigt schematisch den gesamten Versuchsaufbau zur Umsetzung der Elektrolysezelle.

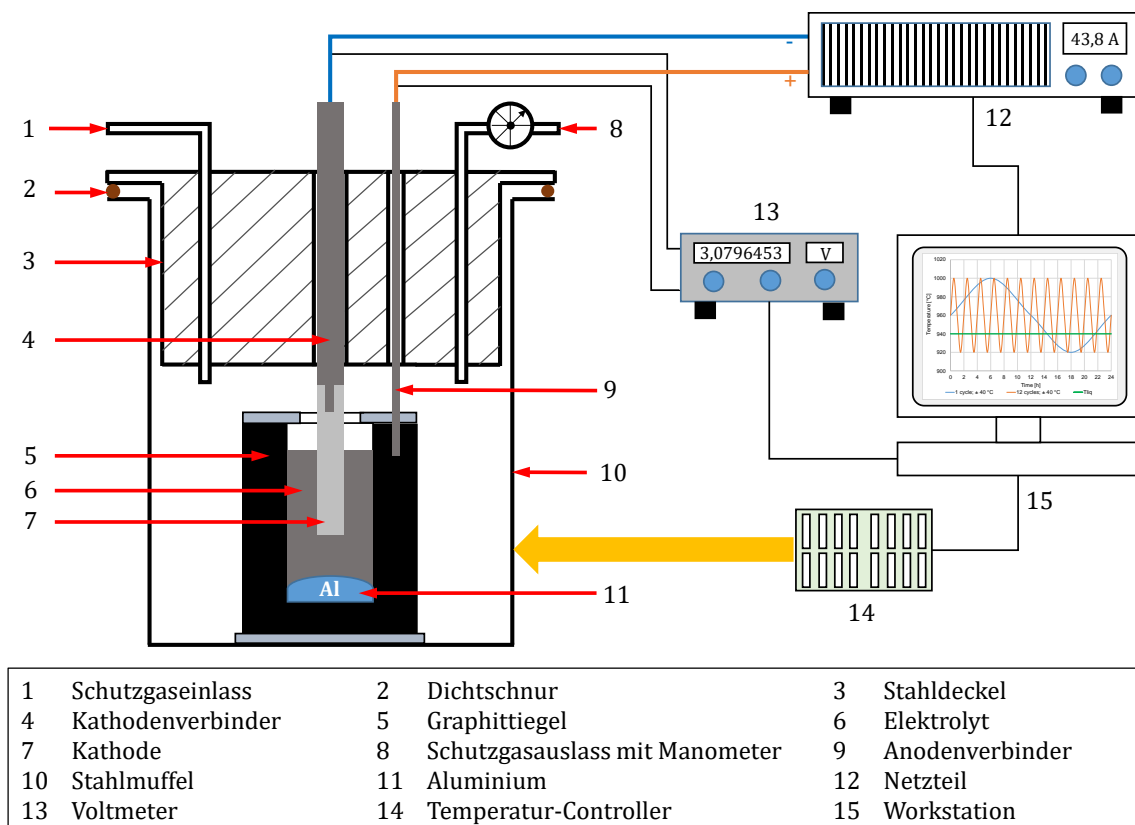


Abbildung 3.44: Schematischer Versuchsaufbau

In den Voruntersuchungen erwies sich der Einsatz eines digitalen Temperatur-Controllers (Mini8 der Firma Eurotherm) als geeignetste Lösung, da auf diese Weise der gesamte Versuchsprozess in Echtzeit mit einem Netzwerk verbunden werden konnte. Hierbei ist nicht nur die Kommunikation mit der Steuereinheit möglich, sondern ebenso die Änderung der Parameter im laufenden Prozess. Die gesamte Konfiguration und Steuerung des Ofens sowie die Visualisierung der Controllerdaten konnte durch die Software iTools der Firma Eurotherm erfolgen [146].

3.4.2 Vorbereitung des Elektrolysebetriebs

Als Vorbereitung auf die geplanten Versuchsreihen mussten zunächst die Funktionstüchtigkeit der Zelle sowie verschiedene Prozessparameter validiert werden. Dazu zählen die Auswahl des Elektrolyten, die Einstellungen von Badtemperatur und Liquidustemperatur des Bads sowie die Berechnung der kathodischen Stromdichte. Der Einfluss des Elektrodenabstands wurde ebenfalls untersucht.

Elektrolytzusammensetzung

Als Elektrolyt kam ausschließlich eine selbst hergestellte Mischung zum Einsatz, entsprechend der in der Tabelle 3.4 dargestellten Zusammensetzung mit einem Al_2O_3 -Gehalt oberhalb der Sättigungsgrenze bei der entsprechenden Temperatur. Die Bestimmung des Al_2O_3 -Gehalts erfolgte mittels TGHE (vgl. Kapitel 3.3.4) gemäß des Standards ASTM E1019 [147] im Analyzelabor der Firma Trimet Aluminium SE in Essen. Dort wurden ebenfalls die Gehalte der übrigen Komponenten mittels Röntgendiffraktometer ermittelt (vgl. Kapitel 3.3.4). Die Messungen verdeutlichten, dass es trotz eines sorgsamem Mischvorgangs zu lokalen Abweichungen in der Zusammensetzung kam. Aufgrund des Volumenschwunds beim Aufschmelzen des Elektrolytpulvers musste der Tiegel immer in zwei Arbeitsschritten, mit einem zwischengelagerten Aufschmelzvorgang, befüllt werden, bevor der erforderliche Flusspegel erreicht wurde.

Tabelle 3.4: Verwendete Badzusammensetzung

Komponente	Einwaage [Massen-%]	Typische Ergebnisse der Messungen nach dem Mischen [Massen-%]	
Al_2O_3	10	10,2*)	11*)
AlF_3 -Überschuss	10	11,2	10,9
Na_3AlF_6 (Kryolith)	75	73,2	73,4
CaF_2	5	5,4	4,7
Summe	100	100	100

*) gemäß ASTM E 1019

Die Liquidustemperatur des Elektrolyten kann rechnerisch oder experimentell bestimmt werden. Die Berechnung ist mittels folgender empirischer Gleichung möglich [27]:

$$T_{\text{liq}} \text{ (in } ^\circ\text{C)} = 1011 + 0,14 \cdot (x\text{AlF}_3) - 0,072 \cdot (x\text{AlF}_3)^{2,5} + 0,0051 \cdot (x\text{AlF}_3)^3 - 3,19 \cdot (x\text{CaF}_2) + 0,03 \cdot (x\text{CaF}_2)^2 + 0,27 \cdot ((x\text{AlF}_3) \cdot (x\text{CaF}_2))^{0,7} - 12,2 \cdot (x\text{Al}_2\text{O}_3)^{2,5} + 4,75 \cdot (x\text{Al}_2\text{O}_3)^{1,2}. \quad (3.12)$$

Durch Einsetzen der Werte aus der Tabelle 3.4 in die Formel (3.12) wurde eine Liquidustemperatur von 944,31 °C errechnet. Das Ergebnis konnte mithilfe einer thermischen Analyse bestätigt werden. Eine STA-Messung der Liquidustemperatur am ITMC Aachen ergab für das aufzuschmelzende Elektrolytpulver einen Wert von 946,8 °C (Abbildung 3.45). Ein zuvor aufgeschmolzener und anschließend fein gemörserter Elektrolyt, welcher aus der Mitte des Tiegels entnommen wurde, wies, wie in der Abbildung 7.1.3 zu sehen ist, eine Liquidustemperatur von 937,4 °C auf.

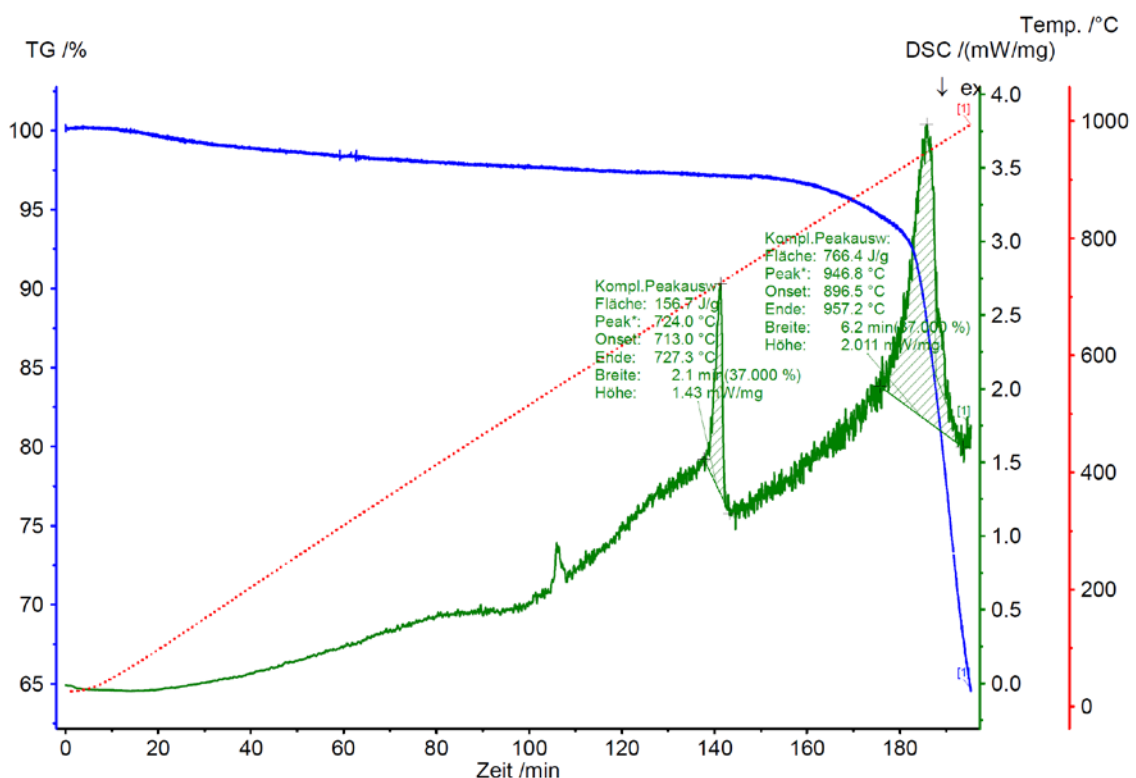


Abbildung 3.45: Auswertung der STA am pulverförmigen Elektrolyten

Aufschmelzen und Erstarren des Elektrolyten

Eine Temperatur von 960 °C wurde als Standardprozessstemperatur definiert, um den Elektrolyten während der Versuche sicher schmelzflüssig zu halten, was einem Aufschlag von knapp 15 °C auf die Liquidustemperatur entsprach. Das Aufschmelzen des Elektrolyten in der Laborzelle erfolgte mit einer Aufheizrate von 10 °C/min. Aufgrund des Volumenverlustes des Pulvers beim Aufschmelzen, musste vor jedem Versuch zunächst ein bestimmtes Elektrolytkontingent aufgeschmolzen werden, um anschließend das gewünschte Füllniveau des Tiegels erzielen zu können. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurde die Kathode in den Ofen eingeführt und unmittelbar oberhalb der Schmelze

positioniert, um sie mindestens für 1 Stunde vorzuheizen. Das Eintauchen in den schmelzflüssigen Elektrolyten erfolgte möglichst langsam und gleichmäßig. Nach Ablauf einer 15-minütigen Haltezeit startete der jeweilige Versuch. Die Proben wurden nach Versuchsende vollständig aus dem Elektrolyten gezogen und die Ofenheizung abgeschaltet, um sowohl die Proben als auch den Tiegelinhalt vollständig abkühlen zu lassen. Trotz der Verwendung eines Deckels sorgten die verbleibenden Wärmeverluste im Tiegel grundsätzlich für die Bildung einer Kruste aus erstarrtem Bad an den Proben im Bereich des Elektrolytpegels. Aufgrund der erheblichen Kosten für die Tiegel sollten diese möglichst oft wiederverwendet werden. Zu diesem Zweck wurden die Tiegel nach jedem Gebrauch sorgfältig mechanisch vom erstarrten Fluss befreit. Auf diese Weise konnte der erstarrte Fluss schichtweise abgetragen und für etwaige Untersuchungen konserviert werden, wie es in der Abbildung 3.46 dargestellt ist.



Abbildung 3.46: Aus dem Tiegel entnommener Elektrolyt nach einem Versuch mit 0,4 A/cm²

Die dunkle Färbung des Flusses im oberen Bereich des Tiegels deutet auf einen höheren Aluminiumoxidgehalt hin. Eine weitere Ursache könnte in der systemtypischen Anreicherung der Schmelze bzw. der Badkruste mit Kohlestaub liegen. Ein Einfluss auf die Strompfade im Tiegel konnte jedoch durch diesen Effekt nicht festgestellt werden. Überdies war es möglich, die Masse der auf dem Tiegelboden vorhandenen, tropfenförmigen Ablagerung nach dem Versuch gravimetrisch zu bestimmen. Die Mengen des überwiegend aus Aluminium bestehenden Bodensatzes variierten und ließen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Stromstärke und dem Abtrag erkennen. Die Abbildung 7.1.4 zeigt einen aufgebrochenen Tiegel nach einem Versuch.

Einstellen der kathodischen Stromdichte

Die Proben sollten mit konstanter Stromstärke beaufschlagt werden. Dies entspricht idealerweise einer konstanten Stromdichte im System. Die für den jeweiligen Versuch ein-

zustellende Stromdichte bezog sich immer auf die Kontaktfläche zwischen dem Probenzylinder und dem Elektrolyten. Die am Netzteil einzustellende Eingangsstromstärke I kann daher mithilfe des Probendurchmessers D und der Eintauchhöhe H für eine gewählte Stromdichte J wie folgt bestimmt werden:

$$I = \left(\frac{\pi \cdot D^2}{4} + \pi \cdot D \cdot H \right) \cdot J \quad (3.13)$$

Durch Anwendung der Gleichung (3.13) ergibt sich beispielsweise für einen Probendurchmesser von 30 mm und eine Eintauchhöhe von 100 mm für eine Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ eine Stromstärke von:

$$I = \left(\frac{\pi \cdot (3 \text{ cm})^2}{4} + \pi \cdot 3 \text{ cm} \cdot 10 \text{ cm} \right) \cdot 0,4 \text{ A/cm}^2 = 40,53 \text{ A.} \quad (3.14)$$

Hierbei wird deutlich, dass eine Veränderung des Probendurchmessers während der Laufzeit des Versuchs unweigerlich zu einer Veränderung der Stromdichte führt. Dieser systematische Fehler wurde toleriert. Versuche mit besonders großer Querschnittsänderung sollten jedoch bei den Versuchen vermieden werden, um eine überproportionale Änderung der Stromdichte infolge der Abnahme des Probendurchmessers zu verhindern.

Anodeneffekte

Während des Elektrolysebetriebs wird bekanntlich Aluminiumoxid verbraucht, was die Gefahr eines Anodeneffekts in der Laborzelle erhöht hätte, da während der Elektrolyse kein weiteres Aluminiumoxid zugegeben werden konnte. Um dies zu verhindern, wurden dem Elektrolyten 150 g reines Aluminium zugegeben, so dass über seine Rückreaktion gemäß Gleichung (2.11) von Versuchsbeginn an eine ausreichende Versorgung der Schmelze mit AlF_4^- -Ionen gewährleistet werden konnte. Falls der dazu nötige Sauerstoff in der Zelle nicht vorhanden ist, kann die anodische Oxidation des gelösten Aluminiums in Form von AlF_2^- entsprechend folgender Reaktionen zur Bildung von AlF_4^- -Ionen beitragen [17]:



Während der Versuche mit dem Standardelektrolyten (vgl. Tabelle 3.4) traten in der Laborzelle keine Anodeneffekte auf, konnten aber bewusst herbeigeführt werden, indem ein Elektrolyt mit sehr geringem Al_2O_3 -Gehalt (< 1 Massen-%) und ohne zusätzliches Aluminium verwendet wurde. Die Abbildung 3.47 zeigt den Spannungsverlauf während ei-

nes Anodeneffekts nach einer Versuchsdauer von 1,2 Stunden. Der Anodeneffekt ist anhand des Spannungsausschlags deutlich zu erkennen. Der Elektrolyt konnte nach seiner Erstarrung mühelos als Vollkörper aus dem Tiegel entfernt werden.

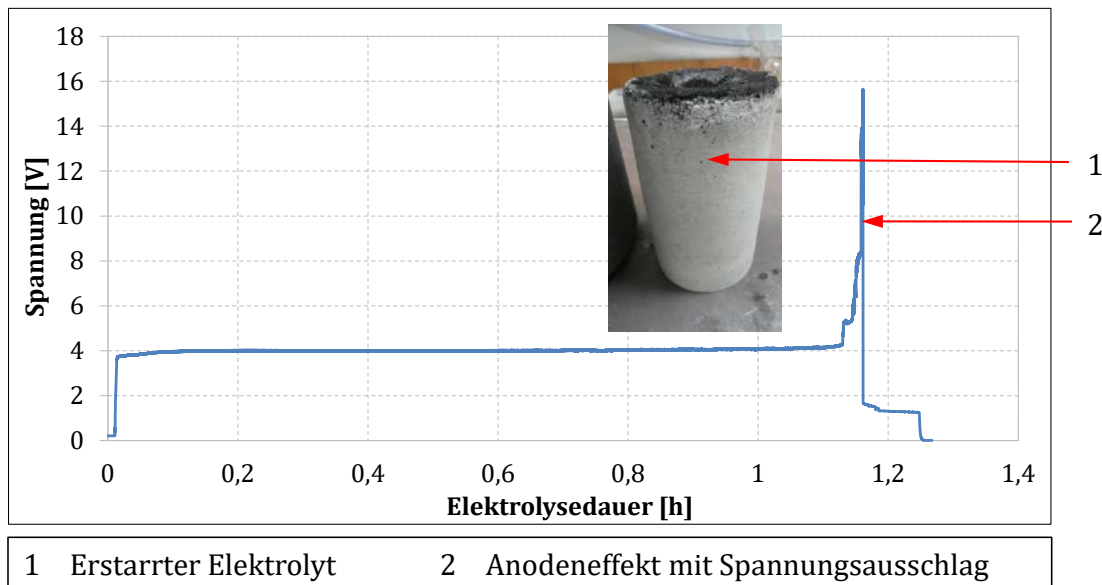


Abbildung 3.47: Provozierter Anodeneffekt in der Versuchszelle

Einstellung des Elektrodenabstands

Der Tiegel wurde mit einem Innendurchmesser von 90 mm ausgelegt, wodurch sich bei einer Füllhöhe von 205 mm ein maximales Füllvolumen von 1,304 Litern ergab. Zur Bestimmung einer geeigneten Eintauchlänge der Kathode in den Elektrolyten wurden Elektrolyseversuche mit Eintauchlängen von 60 bzw. 100 mm durchgeführt, ohne die übrigen Versuchsparameter zu verändern. Eine Eintauchlänge von 100 mm ergab einen nahezu gleichförmigen Abtrag entlang der Probenachse, wohingegen die Proben mit einer verkürzten Eintauchlänge ein ausgeprägtes konisches Verschleißprofil aufwiesen (Abbildung 3.48). Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es wurde jedoch vermutet, dass eine gleichmäßigere Verteilung des elektrischen Stromflusses zwischen Tiegelwand und Kathodenoberfläche dafür verantwortlich war.

Bei einer Eintauchtiefe der Kathode von 100 mm und einem anzustrebenden Abstand von 70 mm zwischen Kathode und Tiegelboden ergab sich beispielsweise eine maximale Füllhöhe von 170 mm. Für die unpolarisierten Versuche (vgl. Kapitel 3.4.6) wurde die Eintauchlänge auf 120 mm erhöht, um eine ausreichende Länge zur Herstellung geeigneter Druckzylinder und Scheiben unter Berücksichtigung der Schnittverluste zu gewährleisten (vgl. Abbildung 3.66). In beiden Fällen galt es zu berücksichtigen, dass der Elektrolytpegel beim Eintauchen der Kathode ansteigt. Der verbleibende Abstand von 35 mm zur Tiegeloberkante erwies sich als ausreichend, um ein Überlaufen des Elektrolyten zu verhindern. Mehrere Testläufe waren notwendig, um die korrekte Füllhöhe vor und nach

dem Aufschmelzen einzustellen. Vor Beginn eines Versuchs wurde der gewünschte Pegelstand des schmelzflüssigen Elektrolyten mithilfe eines hitzebeständigen Drahts kontrolliert.

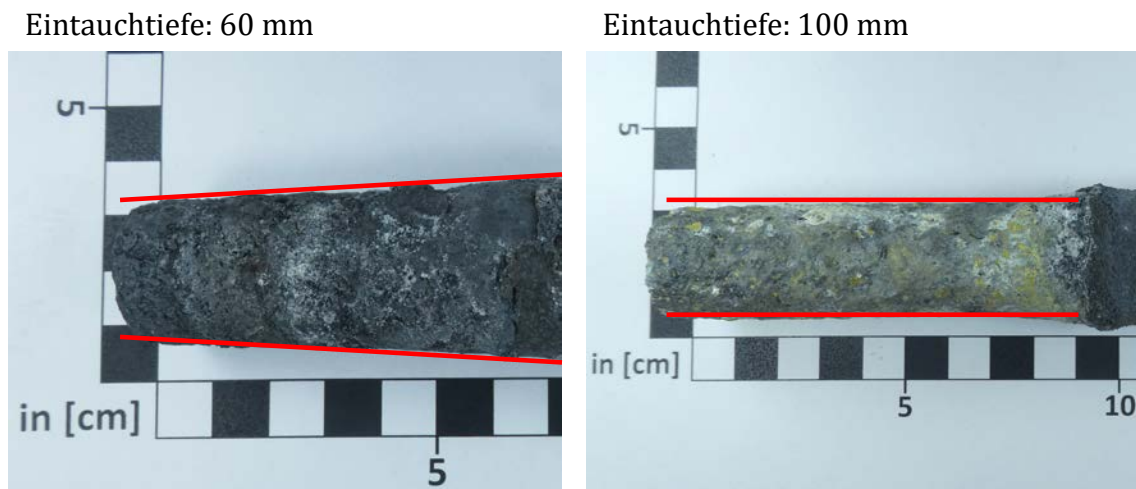


Abbildung 3.48: Abtragsprofile bei verschiedenen Eintauchlängen

3.4.3 Kontrolle der Ofentemperatur

Funktion des Temperaturreglers

Der in der Laborzelle zum Einsatz kommende digitale Regler stellt die Kontroll- und Datenerfassungseinheit des Ofens dar. Er ermöglicht die Temperaturregelung und bietet weitere Funktionen, wie z. B. komplexe Strategien mit Sollwertprogrammen und Multiregelkreisen. Die Temperaturüberwachung über die an den logischen Regelausgängen angeschlossenen Heizelemente ermöglicht eine Heizelement-Fehlererkennung. Durch seine umfangreichen Anschlussmöglichkeiten bietet der Regler eine gute Alternative zur Einrichtung analoger Messaufbauten. Der Ofen kann wahlweise über das Bedienfeld am Ofen („Local“) oder mittels der Software iTools („Remote“) bedient werden. [144] Das Programm stellt nicht nur ein Konfigurations-, sondern auch ein Überwachungsinstrument dar. Auf die Prozessdaten kann lokal oder über ein Netzwerk zugegriffen werden. Ein graphisches Bedienterminal vereinfacht die Ansteuerung des Ofens, die Darstellung der Daten und den Zugriff auf die Ventilsteuerung zur Regulierung der zugeführten Schutzgasmenge. Der Benutzer hat zudem die Möglichkeit, den Ofenstatus im laufenden Prozess abzufragen und bei Auftreten eines definierbaren Ereignisses einen Alarm auszulösen. Das Zusatzmodul OPC Scope ermöglicht das Auslesen, Speichern und die graphische Darstellung der Messwerte aus dem laufenden Prozess heraus.

Um die Temperaturwechselversuche automatisiert ablaufen zu lassen, bietet der Ofenregler über eine Programmierschnittstelle die Möglichkeit, beliebige Temperaturprofile zu verarbeiten. Zu diesem Zweck kann mithilfe des Programmiereditors in iTools das ge-

wünschte Sollwert-Programm erstellt und anschließend zum Ablauf in den Regler geladen werden. Es ist möglich, komplexe Funktionsblöcke selbst zu erstellen oder bereits vorkonfigurierte Blöcke zu bearbeiten, um diese als Basis für eigene Programme zu verwenden. Die Abbildung 3.49 zeigt das Rezept für ein typisches Temperaturprofil.

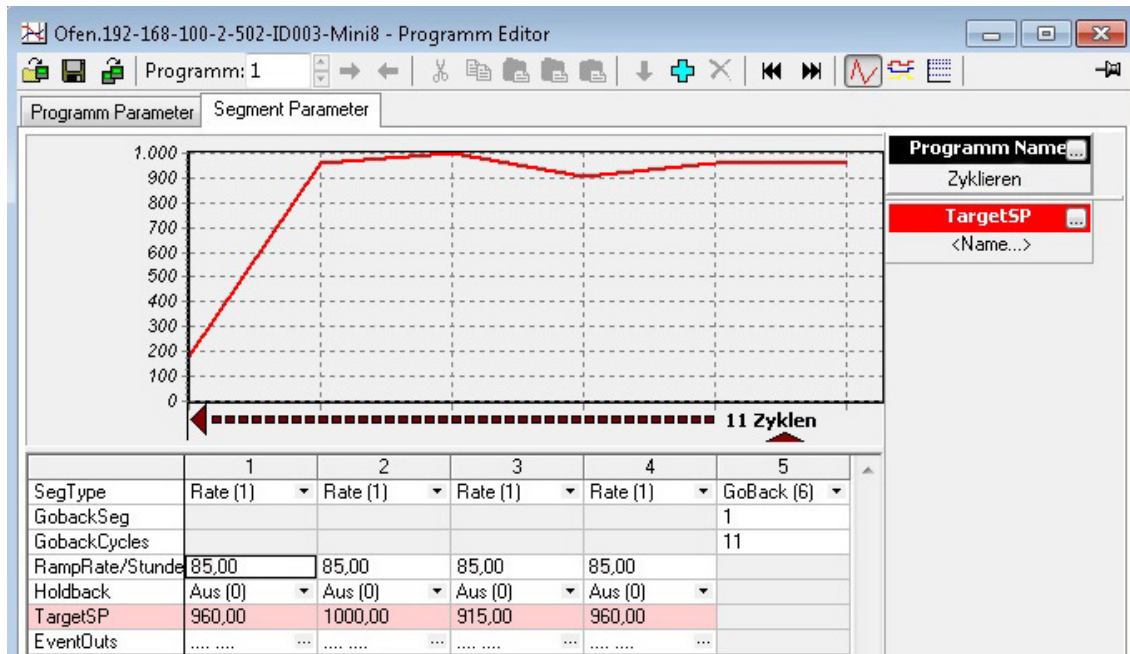


Abbildung 3.49: Graphische Benutzeroberfläche mit einem Rezept zum automatischen Ablauf eines Temperatur-Sollwertprofils

Bestimmung der Elektrolyttemperatur

Da eine externe Widerstandsheizung zum Aufschmelzen des Elektrolyten eingesetzt wurde, sollte in Vorversuchen die Abweichung zwischen der Elektrolyttemperatur und der Soll-Temperatur in der Ofenmuffel ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Tiegel mit dem Standardelektrolyten sowie Aluminium gefüllt und auf eine Temperatur von 960 °C aufgeheizt. Die Prozessstemperatur im Inneren der Stahlretorte wurde mithilfe eines Thermoelements (TE Retorte) überwacht, welches das Regelement des gesamten Versuchsaufbaus darstellte. Zur Bestimmung der Elektrolyttemperatur wurden zwei Thermoelemente des Typs K NiCr-Ni [138] mit einem Durchmesser von 4 mm in den gefüllten Tiegel eingetaucht, wobei sich ein Thermoelement in der Mitte des Tiegels (TE Mitte) und das zweite in der Nähe der Tiegelwand (TE Rand) befanden. Alle Temperaturmessungen erfolgten mithilfe eines Temperatur-Datenloggers für Thermoelemente (Modell Pico USB TC-08 der Firma PicoLog). Der Eintauchweg wurde auf 130 mm beschränkt, um eine Berührung der Thermoelemente mit dem flüssigen Aluminium auszuschließen. Zur Messung musste der Deckel des Tiegels entfernt werden. Die Messung wurde nach einer Haltezeit von 1 Stunde wiederholt, um die zeitliche Veränderung der Elektrolyttemperatur festzustellen. Die Abbildung 3.50 stellt den Messvorgang schematisch sowie die gemessenen Temperaturverläufe dar. Beide Thermoelemente zeigten eine

höhere Badtemperatur an als die für die Retorte eingestellte Solltemperatur. Die maximale Abweichung von etwa 5,5 °C in Tiegelbodennähe kann als Beleg für eine hinreichende Genauigkeit der Temperatursteuerung gewertet werden. TE Rand zeigte hierbei aufgrund der Nähe zu den Heizelementen eine höhere Temperatur. Nach einer Haltezeit von 1 Stunde konnte ein leichter Rückgang der Badtemperatur gemessen werden. Außerdem verringerte sich die Temperaturdifferenz zwischen dem mittleren und dem wandnahen Thermoelement.

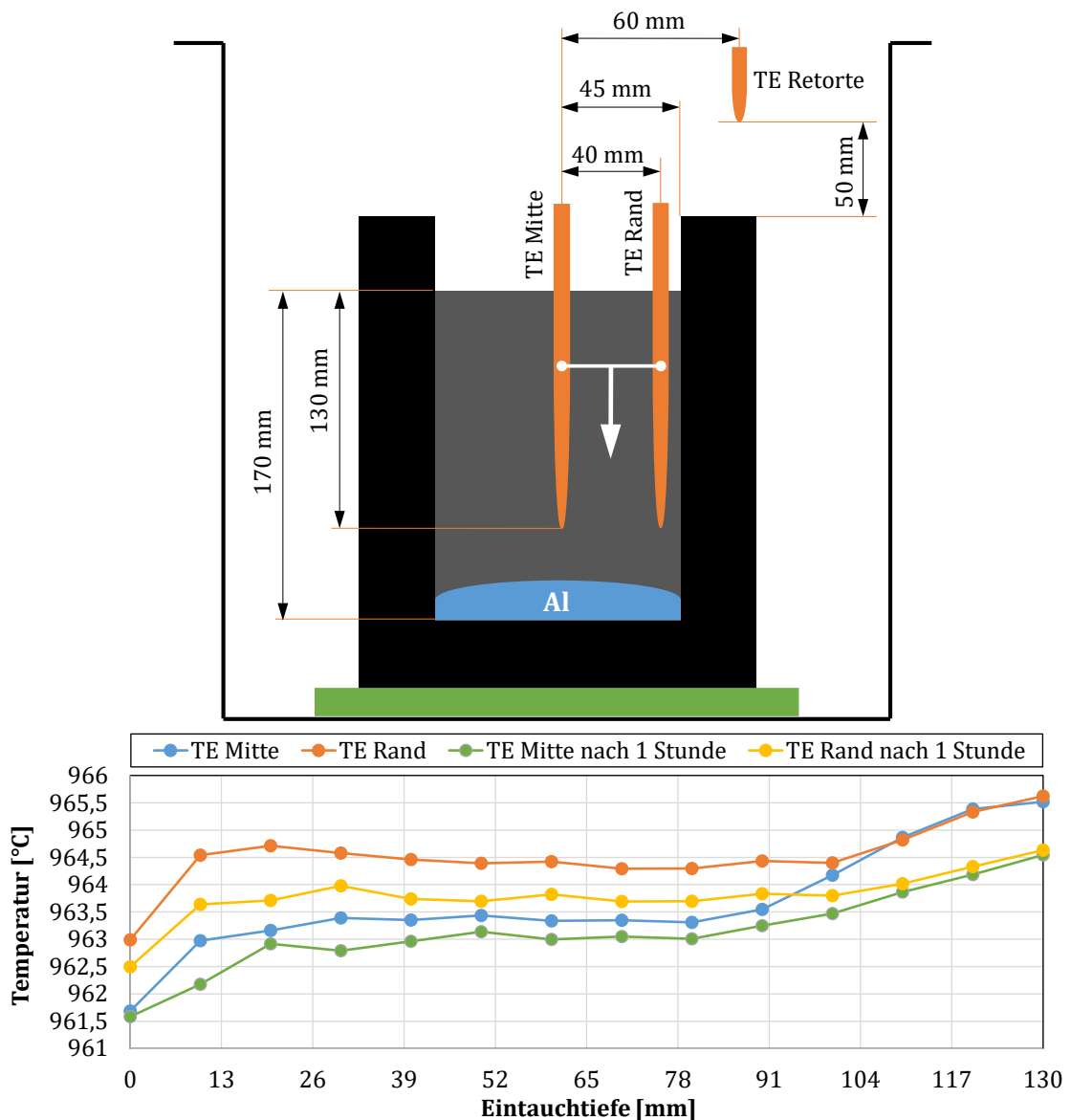


Abbildung 3.50: Messung der Elektrolyttemperatur im Tiegel

Temperaturmessung in den Zellkomponenten

Vor dem Hintergrund sich permanent ändernder Temperaturverhältnisse während der beabsichtigten, thermischen Wechselsversuche in der Ofenzelle erschien es notwendig, die Temperaturen in den beteiligten Systemkomponenten Kathode und Tiegel zu bestimmen.

Die Messdaten lieferten einerseits Informationen über die Temperaturverteilung in der Modellzelle, dienten jedoch vornehmlich dazu, geeignete Aufheiz- bzw. Abkühlraten zu ermitteln, um die Solltemperatur in der zylindrischen Kathode auch an den Temperaturumkehrpunkten in guter Näherung zu erreichen. Daraus ergab sich, neben dem Temperaturgradienten innerhalb der Probe, die maximale Anzahl der Temperaturwechsel, die innerhalb von 24 Stunden bei einer bestimmten Temperaturamplitude möglich waren. Die Abbildung 3.51 illustriert die Anordnung der Thermoelemente bei einer 100 mm eingetauchten Kathode sowie die Tiefenbohrung in einer aufgebrochenen Messkathode. Die technischen Zeichnungen für die Messkathode, die modifizierte Kathodenstange sowie den Messtiegel können den Abbildungen 7.3.7 bis 7.3.9 entnommen werden.

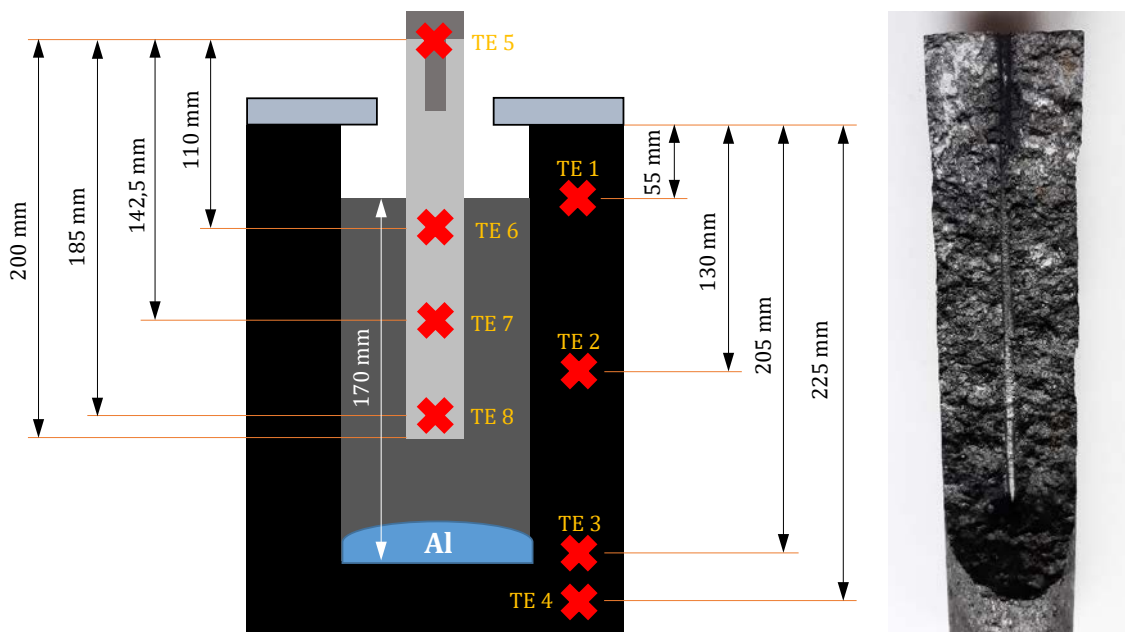


Abbildung 3.51: Positionierung der Thermoelemente innerhalb der Elektroden für die Temperaturmessung bei einer Eintauchtiefe der Kathode von 100 mm und einer aufgebrochene Messkathode mit der Bohrung für die Thermoelemente

In die Bohrungen des Messtiegels und der Messkathode wurden jeweils 4 Thermoelemente des Typs K NiCr-Ni [138] (TE 1 bis TE 8) mit einem Durchmesser von 0,5 mm eingeführt und das System anschließend aufgeheizt. Aufgrund des unvermeidlichen Kontakts der Thermoelemente mit dem penetrierenden Elektrolyten, mussten sowohl die Kathode als auch die darin angebrachten Thermoelemente in gewissen Zeitabständen verschleißbedingt ersetzt werden. Die Temperaturmessungen wurden stromlos mithilfe des oben beschriebenen Temperatur-Datenloggers durchgeführt. Die Eintauchlänge der Kathode wurde zunächst auf die beabsichtigte Eintauchlänge von 100 mm für polarisierte Versuche (vgl. Kapitel 3.4.6) festgelegt. Die Tabelle 3.5 zeigt die gemittelten Temperaturen über einen Zeitraum von 1 Minute (Abtastrate: 1 Hz) für den Fall einer konstanten Temperaturführung nach einer Haltezeit von 1 Stunde bei 960 °C. Bei einer gleichblei-

benden Prozesstemperatur (Retortentemperatur) stellten sich die größten Temperaturabweichungen im unteren Tiegelbereich und oberhalb des Elektrolyten ein, wobei die Kathodentemperatur stets näher an der Prozesstemperatur lag als die des Tiegels.

Tabelle 3.5: Messtemperaturen für eine konstante Sollwert-Temperatur von 960 °C bei einer Eintauchlänge von 100 mm

Position	TE 1	TE 2	TE 3	TE 4	TE 5	TE 6	TE 7	TE 8
Gemittelte Temperatur [°C]	961,36	963,11	963,91	963,59	951,98	959,36	961,15	961,94
Sollwert-Abweichung [°C]	1,36	3,11	3,91	3,59	-8,02	-0,64	1,15	1,94

Die Auswertung der Temperaturverläufe ergab unter konstanten Bedingungen einen maximalen Temperaturgradienten innerhalb der Kathode (Temperaturdifferenz zwischen TE 6 und TE 8) von etwa 2,5 °C, wobei mit fortschreitender Regeldauer von einer weiteren Angleichung der beiden Temperaturen auszugehen ist, solange der Prozess keine zusätzlichen Störungen erfährt. Die Abbildung 3.52 zeigt die Sollwertverläufe in der Retorte für 1 und 12 Temperaturzyklen zwischen 920 bzw. 915 und 1000 °C, welche in mehrfachen Durchläufen ermittelt wurden. Dabei wurden die Ziel-Sollwerttemperaturen sowie die Aufheiz- und Abkühlraten solange angepasst, bis die Kathodentemperatur in den Umkehrpunkten der gewünschten Temperatur mit hinreichender Genauigkeit entsprach.

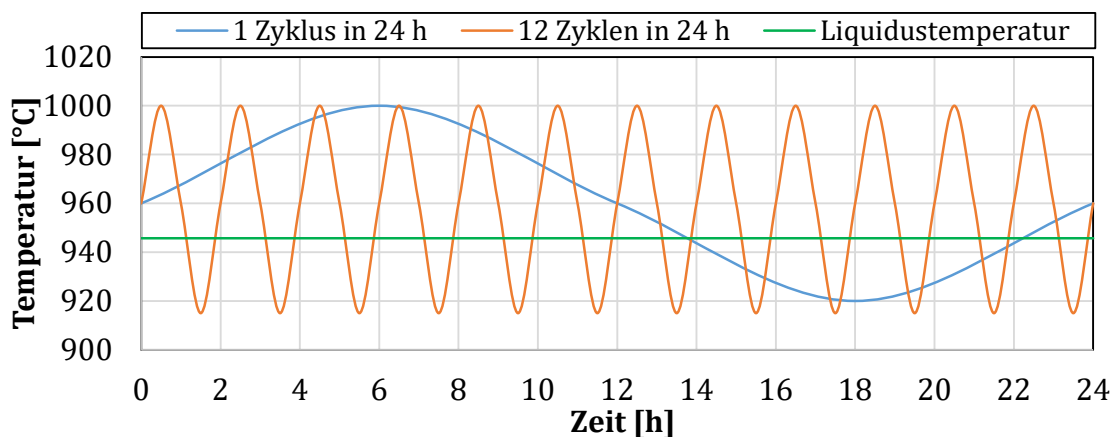


Abbildung 3.52: Verlauf der Sollwerttemperatur für 1 und 12 Temperaturzyklen zwischen 920 bzw. 915 und 1000 °C

Die Abbildung 3.53 zeigt die Umkehrpunkte der Messungen für die in der Abbildung 3.52 dargestellten Temperaturprofile. Während der Aufheizvorgang des Ofens relativ gut steuerbar war, musste die Abkühlung primär durch die natürliche Wärmeabfuhr des Ofens erfolgen. Die Abkühlrate war nur in begrenztem Umfang durch eine Erhöhung des Schutzgas-Volumenstroms steuerbar. Der Temperaturgradient innerhalb der Kathode vergrößerte sich während der Temperaturrampen aufgrund der unterschiedlich verzögerten Temperaturantworten innerhalb der Kathode.

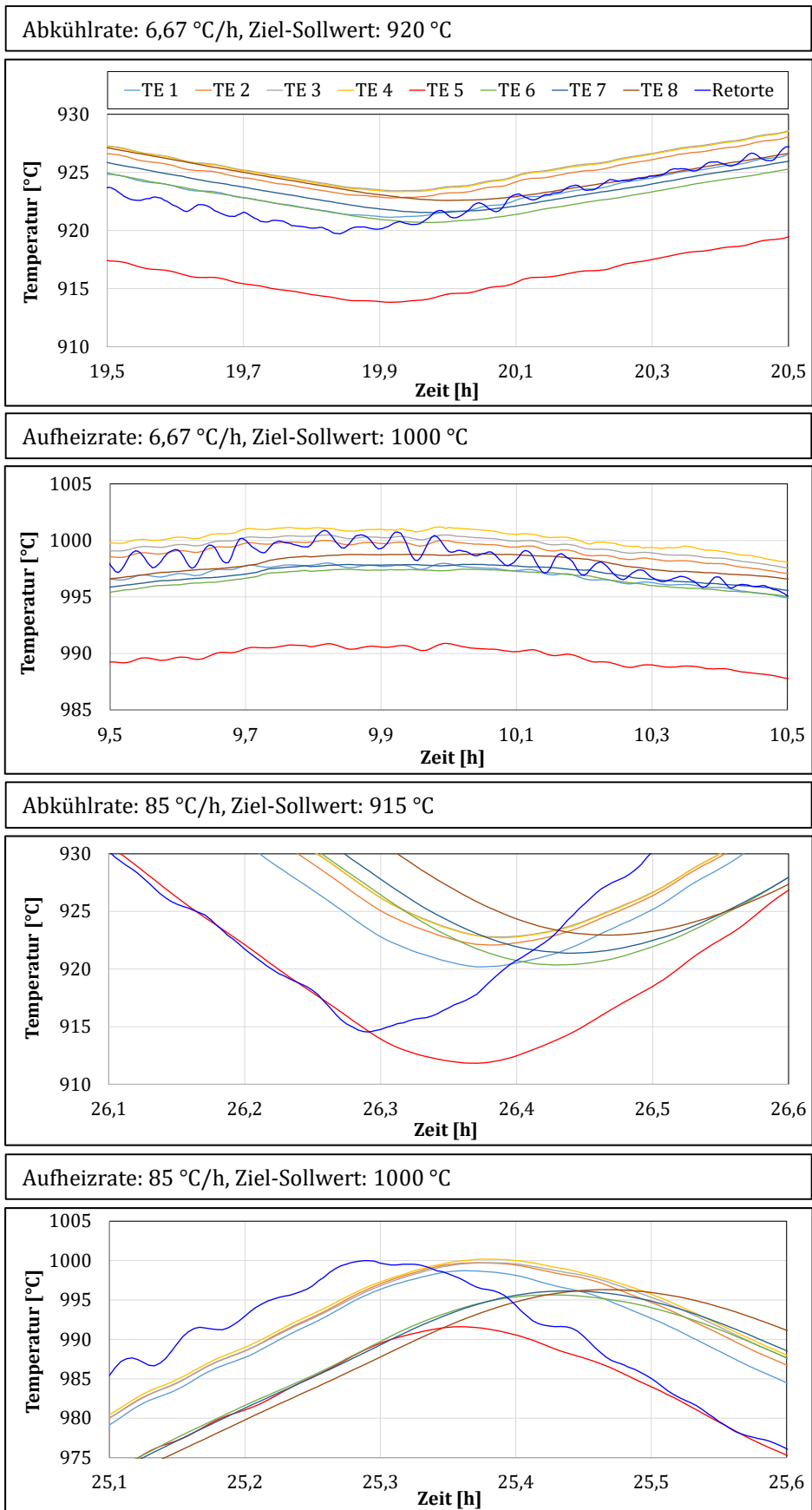


Abbildung 3.53: Temperaturverläufe an den Umkehrpunkten für 1 Zyklus und 12 Zyklen bei 960 ± 40 °C

Für einen Temperaturzyklus von 960 ± 40 °C innerhalb von 24 Stunden ergab sich eine Temperaturrate von $6,67$ °C/h, welche sowohl im oberen wie auch im unteren Umkehrpunkt zu einem zufriedenstellenden Verlauf der Temperatur in der Probe führte. Im Gegensatz dazu konnten beispielsweise die gewünschten Kathodentemperaturen für die gleiche Amplitude mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 85 °C/h mit Ziel Sollwerten von 915 °C an der unteren und 1000 °C an der oberen Grenze erreicht werden. Diese Kombination ergab eine maximale Anzahl von 12 Zyklen unter Berücksichtigung eines vertretbaren Temperaturnachlaufs in den Systemkomponenten.

Tabelle 3.6: Ermittelte Zyklenzahlen für die verschiedenen Kombinationen aus den Ziel-Sollwerttemperaturen und Temperaturraten bei den elektrochemischen Versuchen

960±40 °C				960-40 °C			
Segment	Zeit [h]	Segment	Zeit [h]	Segment	Zeit [h]	Segment	Zeit [h]
960 bis 1000 °C	6,00	960 bis 1000 °C	0,47	960 bis 920 °C	12,01	960 bis 915 °C	0,50
1000 bis 960 °C	6,00	1000 bis 960 °C	0,47	920 bis 960 °C	12,01	915 bis 960 °C	0,50
960 bis 920 °C	6,00	960 bis 915 °C	0,53	-	-	-	-
920 bis 960 °C	6,00	915 bis 960 °C	0,53	-	-	-	-
Gesamt	24,00	Gesamt	2,00	Gesamt	24,02	Gesamt	1,00
Rate [°C/h]	6,67	Rate [°C/h]	85,00	Rate [°C/h]	3,33	Rate [°C/h]	90,00
Zyklen in 24 h	1	Zyklen in 24 h	12	Zyklen in 24 h	1	Zyklen in 24 h	24

Die Tabelle 3.6 gibt eine Zusammenstellung aller wichtigen Parameter der im Rahmen der Arbeit durchgeführten polarisierten zyklischen Experimente (vgl. Kapitel 3.4.6). Anschließend wurden mithilfe des Messaufbaus aus der Abbildung 3.51 die Systemtemperaturen für eine Eintauchtiefe der Kathode von 120 mm und einer Sollwerttemperatur von 960 °C nach der oben beschriebenen Methode gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Messtemperaturen für eine konstante Sollwert-Temperatur von 960 °C bei einer Eintauchlänge von 120 mm

Position	TE 1	TE 2	TE 3	TE 4	TE 5	TE 6	TE 7	TE 8
Gemittelte Temperatur [°C]	961,01	963,45	964,32	963,81	952,06	960,02	961,48	962,94
Sollwert-Abweichung [°C]	1,01	3,45	4,32	3,81	-7,94	0,02	1,48	2,94

Der auffälligste Unterschied zu der Messung mit geringerer Eintauchlänge bestand in einem größeren Temperaturgradienten innerhalb der Kathode von annähernd 3 °C. Mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von $93,33$ °C/h sowie den unteren und oberen Ziel-Sollwerttemperaturen von 865 und 1005 °C konnten maximal 8 Zyklen innerhalb von 24 Stunden durchlaufen werden. Das Ergebnis für mehrere Temperaturzyklen zwischen 880 und 1000 °C kann der Abbildung 3.54 entnommen werden.

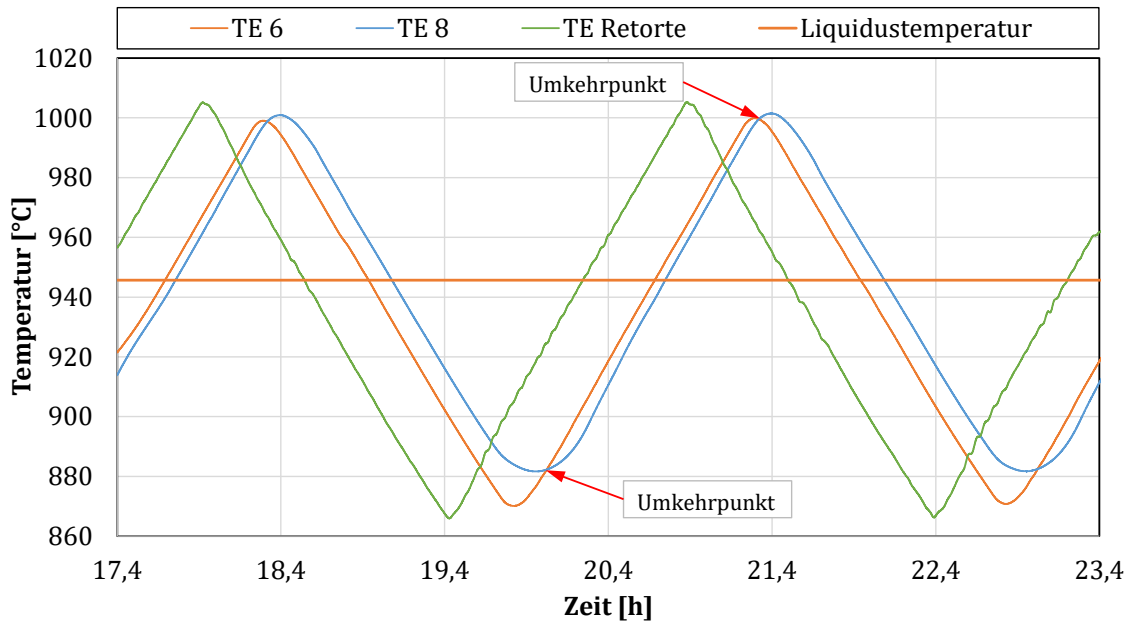


Abbildung 3.54: Temperaturverlauf in der Probe während eines Temperaturzyklus zwischen 880 und 1000 °C bei einer Eintauchtiefe der Kathode von 120 mm

Hierbei wurde der Temperaturgradient innerhalb der Kathode während der Temperaturwechsel gezielt ausgenutzt, um die Erstarrungsisotherme in der Laborzelle zyklisch durch die Kathode wandern zu lassen. Die Abbildung 3.55 verdeutlicht schematisch, wie während des Aufheizvorgangs das Aufschmelzen schrittweise von oben nach unten durch die Kathode erfolgt, wohingegen sich der Gradient beim Abkühlen umkehrt, wodurch die Erstarrung von unten nach oben fortschreitet. Derartige Phasenumwandlungen eines Materials gehen in der Regel mit seiner Volumenänderung einher [148]. Überträgt man dieses Verhalten auf einen in den Poren der Kathode eingeschlossenen Elektrolyten, so ist die Entstehung mechanischer Spannungen zu erwarten [149]. Demgemäß sorgen Temperaturschwankungen in der Elektrolysezelle für zyklische Phasenumwandlungen, in deren Folge das Kathodenmaterial schwellend belastet wird.

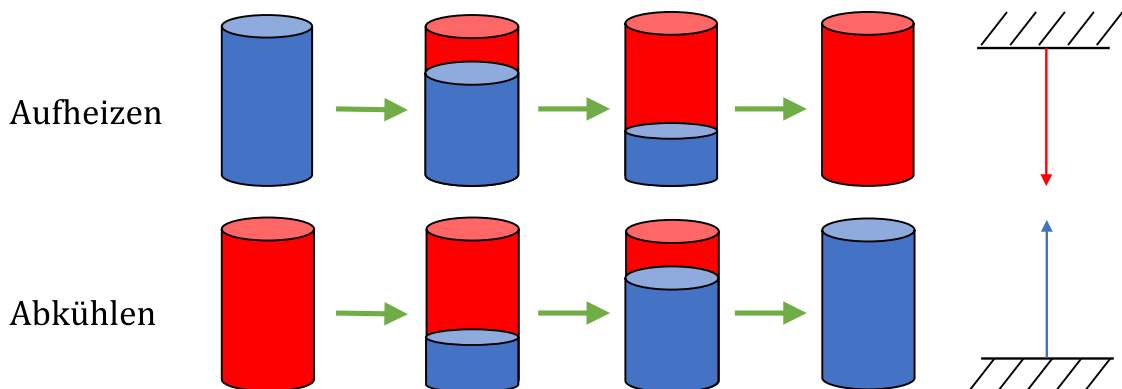


Abbildung 3.55: Versuchsprinzip bei schrittweisem Aufschmelzen bzw. Erstarren in einer zylindrischen Kathode

3.4.4 Messung der Zellspannungen

Elektrolyse bei konstanten Temperaturen

Bei gleichbleibender Stromstärke steht die Zellspannung in Abhängigkeit zum Zellwiderstand während der elektrochemischen Experimente. Die Abtastrate für die Spannungsmessung betrug bei allen Versuchen 0,1 Hz. Die Abbildung 3.56 stellt den typischen Verlauf der elektrischen Spannungen zwischen Anode und Kathode während eines 24-stündigen Versuchs bei verschiedenen Temperaturen und für Stromdichten von 0,4 und 0,8 A/cm² dar (Werkstoff A1 [100]).

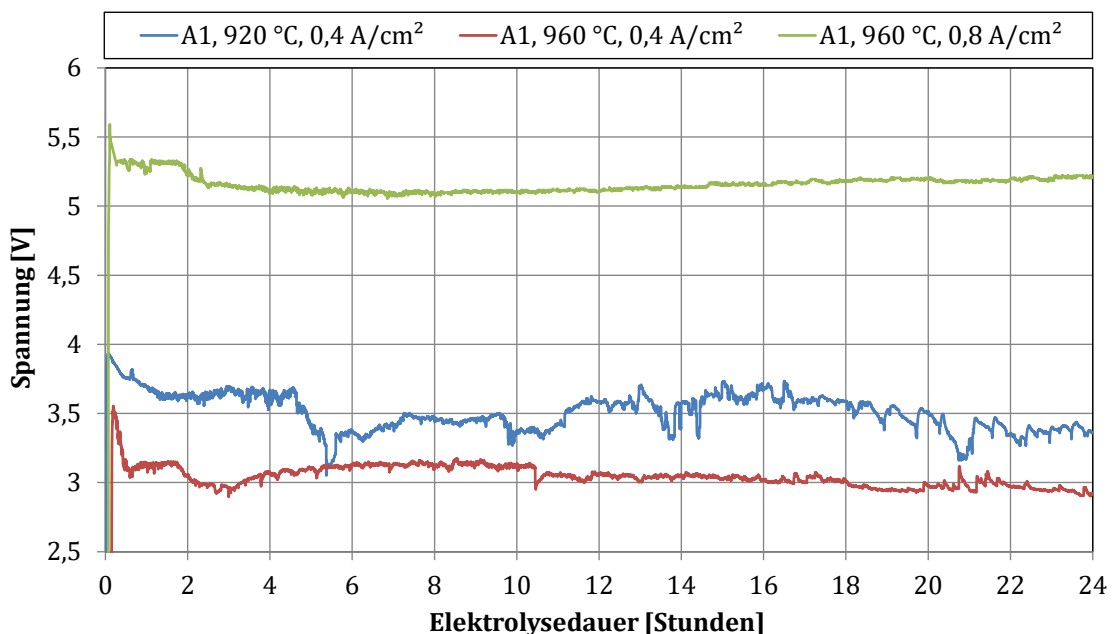


Abbildung 3.56: Spannungsverläufe einer Probe A1 bei 960 °C und 0,4 bzw. 0,8 A/cm² sowie bei 920 °C und 0,4 A/cm² während einer 24-stündigen Elektrolyse

Grundsätzlich führte bei allen Materialien eine Anhebung der Stromdichte zu einer Spannungszunahme. Die Unruhe des Bads, gekennzeichnet durch einen unstetigeren Spannungsverlauf, nahm mit Verringerung der Badtemperatur zu. Dies lässt sich auf die Erhöhung der Elektrolytresistivität durch das deutliche Unterschreiten seiner Liquidustemperatur erklären (vgl. Kapitel 2.1.3). Die Spannungs-Zeit Kurven waren in der Regel von einer Spannungsüberhöhung zu Beginn der Versuche gekennzeichnet. Als wahrscheinlichste Ursache hierfür kann die unmittelbar nach Versuchsbeginn einsetzende Reduktionsreaktion (2.4) angesehen werden. Diese dominiert nur kurzzeitig die Vorgänge in der Übergangszone zwischen Elektrolyt und Kathode. Anschließend sinkt die Spannung ab, bis sich die Rückreaktion des sich am Boden der Zelle befindlichen Aluminiums zu AlF_4^- -Ionen im Gleichgewicht mit der Aluminiumreduktion befindet [44].

Somit wird kein weiteres Al_2O_3 zur Aufrechterhaltung des Prozesses benötigt, was sich in einem nahezu horizontalen Spannungsverlauf äußert.

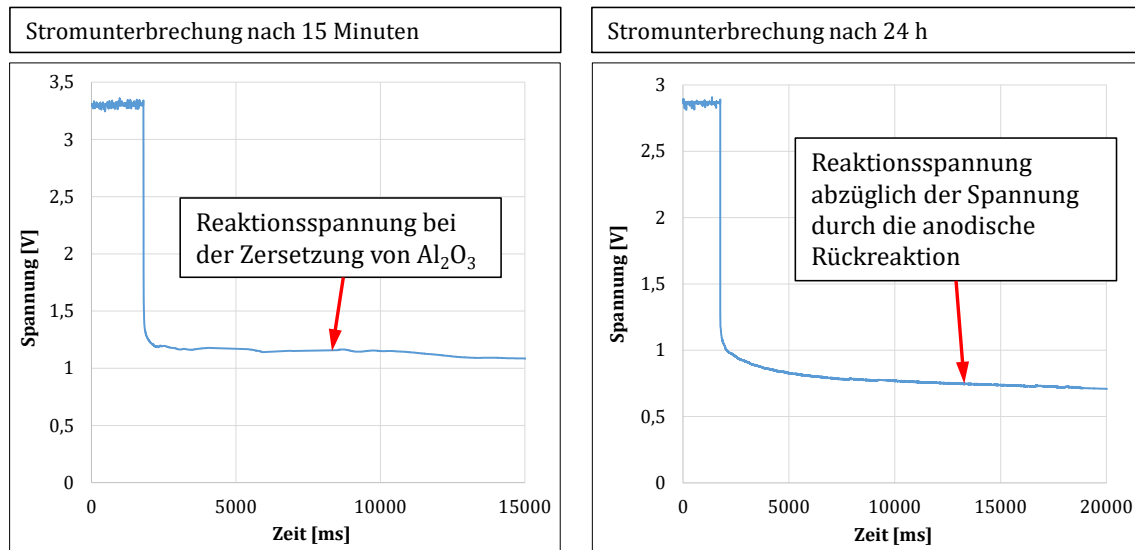


Abbildung 3.57: Spannungs-Zeit Kurven nach dem Abschalten des elektrischen Stroms zu unterschiedlichen Zeiten bei einer Badtemperatur von 960 °C für den Werkstoff G2 (Stromdichte: 0,4 A/cm²)

Als Beleg für die angestellten Vermutungen können die in der Abbildung 3.57 dargestellten Spannungs-Zeit Verläufe herangezogen werden. Hierbei wurde der Elektrolysestrom jeweils nach einer Versuchsdauer von 15 Minuten und nach 24 Stunden abrupt unterbrochen und die Spannung mit einer Abtastrate von 250 Hz aufgezeichnet. Die nach Abschaltung gemessenen Spannungen stellen die überlagerten Spannungen aller im jeweiligen Moment in der Zelle ablaufenden Reaktionen dar. Die zu Versuchsbeginn ermittelte Abschaltspannung von 1,2 Volt stimmte in guter Näherung mit der theoretischen Zersetzungsspannung von Al_2O_3 überein (vgl. Kapitel 2.1.3). Die an der Gesamtreaktion beteiligte Rückreaktion reduziert die Reaktionsspannung auf etwa 0,7 Volt, welche zu Versuchsende im System gemessen wurde.

Elektrolyse bei Temperaturmodulation

Wie bereits während der Versuche bei konstanter Temperatur, war auch bei wechselnder Badtemperatur eine Korrelation zwischen der Ofenspannung und Elektrolyttemperatur zu erkennen. Die Abbildung 3.58 veranschaulicht diesen Sachverhalt für einen Versuchsablauf mit dem Werkstoff G2 bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² und einem Temperaturzyklus von 960±40 °C.

Markante Unstetigkeiten im Spannungsverlauf während des Unter- oder Überschreitens der Liquidustemperatur traten ebenso zu Beginn der Versuche mit höheren Zyklenzahlen auf. In der Abbildung 3.59 ist der Spannungsverlauf während eines Versuchs mit dem Kathodenmaterial G2 und einer Stromdichte von 0,4 A/cm² dargestellt, wobei 24 Zyklen

mit einer negativen Amplitude von -40°C durchlaufen wurden. Als Ursache für die Abnahme des überhöhten Spannungsniveaus zu Beginn des Versuchs wurde ebenfalls ein mit fortschreitender Elektrolysedauer zunehmender Einfluss der Rückreaktion auf die Gesamtreaktion vermutet.

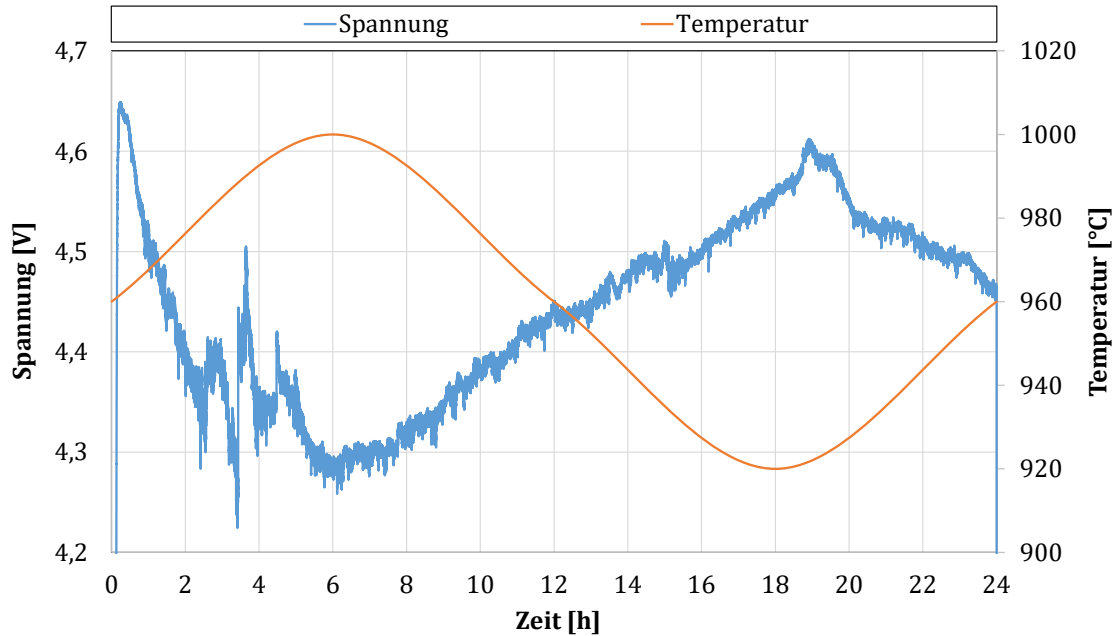


Abbildung 3.58: Spannungs-Temperatur-Zeit-Diagramm eines Temperaturwechselversuchs mit dem Werkstoff G2 während eines Zyklus mit einer Temperaturamplitude von $\pm 40^{\circ}\text{C}$ und einer Stromdichte von $0,8\text{ A/cm}^2$

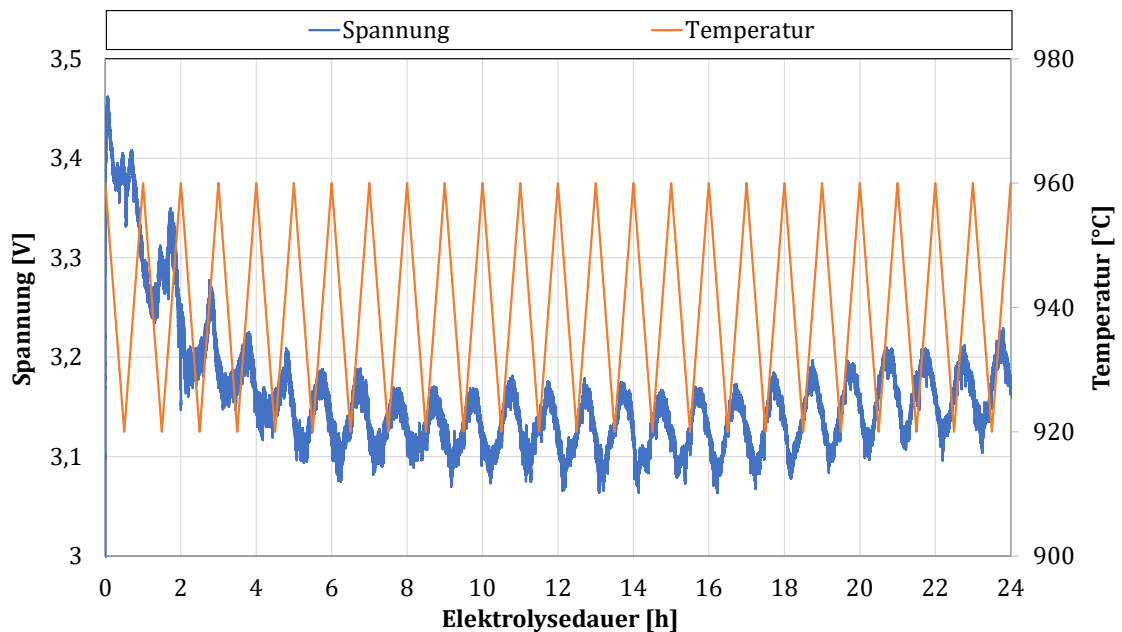


Abbildung 3.59: Spannungs-Temperatur-Zeit-Diagramm eines Temperaturwechselversuchs mit dem Werkstoff G2 während 24 Zyklen mit einer Temperaturamplitude von -40°C und einer Stromdichte von $0,4\text{ A/cm}^2$

3.4.5 Verfahren zur Bestimmung des Kathodenabtrags

Nach jedem Versuch wurden die zylindrischen Proben sorgfältig von erstarrtem Fluss gereinigt, welcher sich naturgemäß insbesondere im Bereich des Elektrolytpegels anlagerte. Eine leichte mechanische Entfernung der spröden Flussreste reichte im Allgemeinen aus, um die Probe für die Messung des Verschleißes vorzubereiten. Die Veränderung des Kathodendurchmessers wurde jeweils für den Messbereich der Probe ausgewertet und der Kathodenabtrag gemäß folgender Formel errechnet:

$$\text{Abtrag} = \frac{D_{\text{vorher}} - D_{\text{nachher}}}{2} \quad (3.16)$$

Die Verschleißrate ergibt sich im Allgemeinen als die auf ein Zeitintervall bezogene Abtragsrate nach folgender Formel [44]:

$$\text{Verschleißrate} = \frac{\text{Abtrag}}{\text{Zeit}} \quad (3.17)$$

Zur präzisen Messung des Kathodendurchmessers wurde ein Hochgeschwindigkeits-Mikrometer (Firma Keyence Modell LS- 7070) verwendet. Das Laser-Mikrometer wird, abhängig vom technischen Prinzip, auch als Laser Scan Mikrometer oder Lichtband-Mikrometer bezeichnet. Mithilfe dieses Verfahrens werden die Konturen eines Messobjekts, das zwischen einer Lichtquelle und einem Empfänger platziert wird, schnell und berührungslos über das Schattenbild erfasst. Die Lichtquelle in Form eines Lasers fungiert dabei als Sender. Die sich gegenüberstehenden Sender und Empfänger sind mit festem oder variablem Abstand auf einem gemeinsamen Grundrahmen installiert. Der Laserstrahl wird über ein Polygonspiegelrad sowie eine Optik parallel geführt und auf den gegenüberliegenden Empfänger projiziert. Der Empfänger ist entweder mit einer Paraboloptik und einem punktförmigen Photoempfänger oder mit einer CCD-Zeile ausgestattet. Mit dem empfangenen Signal wird von der Auswerteelektronik die Position der Objektkanten und damit die Geometrie des Messobjekts errechnet [150]. Das zu vermessende Objekt wird mit parallel geführten Laserstrahlen oder einem parallelen Lichtband abgetastet. Die örtliche Abtastrate kann frei definiert werden. Die Messgenauigkeiten von Laser-Mikrometern reichen bis in den Submikrometerbereich [151].

Für die Kathodenproben wurde eine wegbezogene Abtastrate von 1 Messung/mm gewählt, um, bei überschaubarer Datenmenge, eine Kontur der Probe möglichst exakt aufzunehmen. Die Abbildung 3.60 zeigt die Umsetzung des Versuchsaufbaus zur Messung der Kathodendurchmesser. Der zentrisch zur Probe ausgerichtete Laser wurde auf einem einachsigen Schlitten montiert, welcher über einen Schrittmotorantrieb verfügte. Die Vermessung der in einem Teilapparat mit Drehfutter eingespannten Kathode erfolgte in Winkelschritten von 15°. Aus Symmetriegründen mussten lediglich 12 Längsprofile je Probe aufgenommen werden.

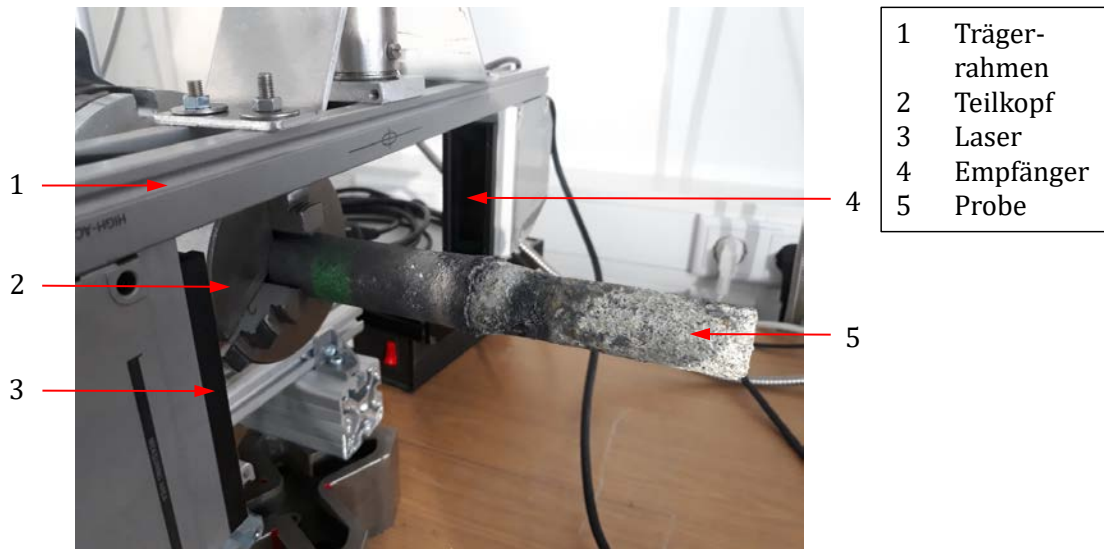


Abbildung 3.60: Laser-Mikrometer beim Scan an einer eingespannten Probe

Die Lasersteuerung sowie das Schreiben der Messdateien wurden mithilfe eines in der Programmiersprache Delphi am Lehrstuhl für Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik der Bergischen Universität Wuppertal entwickelten Programmcodes umgesetzt, der für die Messaufgabe anzupassen war [152]. Die Abbildung 3.61 zeigt den 3D-Plot einer vermessenen Kathodenprobe nach der Elektrolyse. Der Übergang zwischen den Bereichen mit dem ursprünglichen und dem abgetragenen Durchmesser ist deutlich zu erkennen.

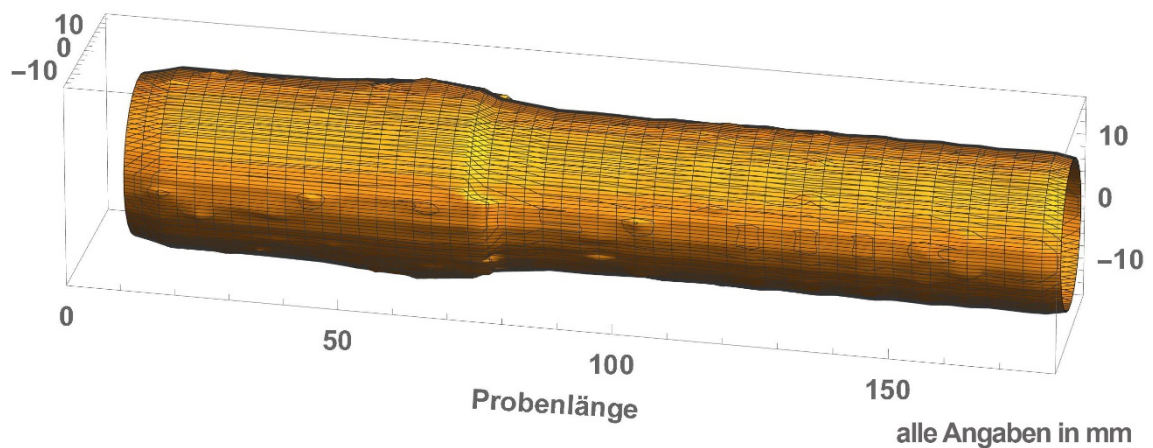


Abbildung 3.61: 3D-Modell einer verschlissenen Probe

Die Abbildung 3.62 illustriert die Vorgehensweise bei der Messung der Durchmesseränderung sowie ein typisches Abtragsprofil. Zur Auswertung wurde ein Messbereich von 80 mm in der Mitte der Eintauchlänge definiert, um die am oberen Probenabschnitt entstandenen Krusten und etwaige Kanteneffekte am unteren Rand der Probe nicht in die Messung einfließen zu lassen. Aus den Mittelwerten der Längsmessungen wurde jeweils ein mittlerer Abtrag nach Gleichung (3.16) errechnet. Der Mittelwert der Messungen aller 12 Abtragsreihen wurde als gesamter Abtrag der Probe interpretiert.

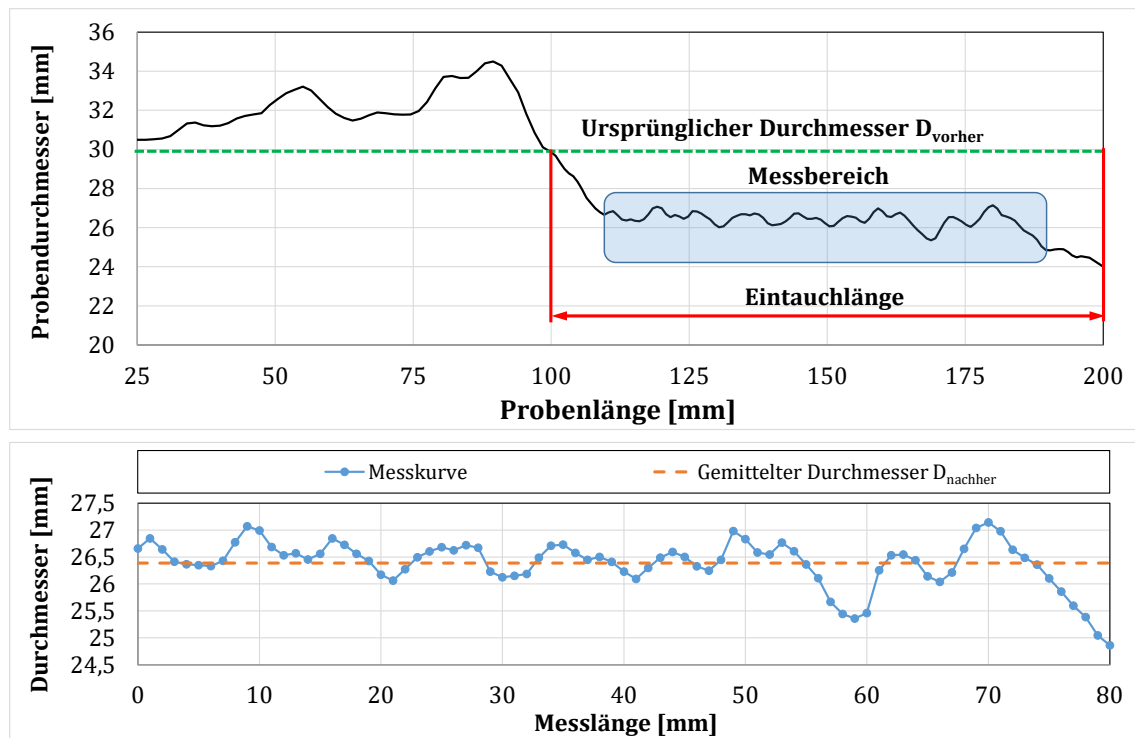


Abbildung 3.62: Typisches Messprofil zur Bestimmung des Kathodenabtrags

3.4.6 Versuchsplan

Die zuvor entwickelte Elektrolysezelle diente im weiteren Verlauf der Arbeit als Werkzeug, um die Alterung ausgewählter Kathodenwerkstoffe unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Der Versuchsplan soll eine strukturierte Beschreibung der beabsichtigten Versuchsreihen darlegen. Dabei wird zwischen den polarisierten und den unpolarisierten Versuchen unterschieden. Erstgenannte hatten einerseits das Ziel geeignete Versuchsparameter zu ermitteln und andererseits einen elektrochemischen Verschleiß durch die Bildung von Aluminiumkarbid zu erzeugen sowie den Einfluss verschiedener thermischer Bedingungen auf diese Form der Alterung zu untersuchen. Die unpolarisierten Versuche dienten vornehmlich dem Zweck zu bestimmen, inwieweit unterschiedliche bzw. wechselnde Elektrolyttemperaturen die Struktur und die technisch-physikalischen Eigenschaften der Kathodenwerkstoffe beeinflussen können.

Elektrochemische Versuche

Zu Beginn der Experimente musste die Funktionstüchtigkeit der Zelle, d. h. die Erzeugung eines elektrochemischen Abtrags auf der Kathodenprobe, nachgewiesen werden. Unter welchen Bedingungen ein reproduzierbarer Verschleiß erzeugt werden sollte, zeigen die in der Abbildung 3.63 dargestellten Versuchsreihen. Hierin wurde anhand des graphitischen Werkstoffs G1 [98] der Einfluss der Elektrolysedauer auf den Abtrag bei einer Badtemperatur von 960 °C und einer konstanten Stromdichte von 0,4 A/cm² ermittelt. Zudem wurde der Verschleiß der verfügbaren Kathodenwerkstoffe G1, G2 und A1

bei einer konstanten Badtemperatur von 960 °C und verschiedenen Stromdichten von 0,4 und 0,8 A/cm² ermittelt. Alle Versuche wurden einmal wiederholt.

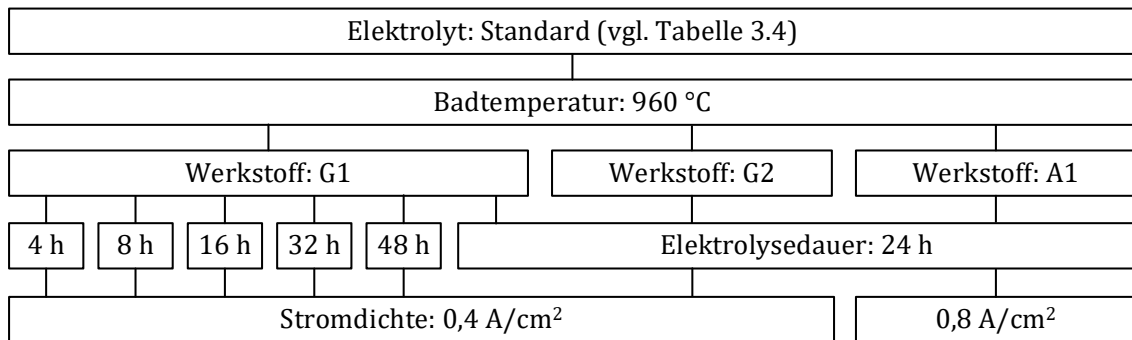


Abbildung 3.63: Versuchsschema zur Untersuchung der Betriebsparameter Versuchsdauer und Stromdichte

In Anlehnung an die aus der Industrie bekannten Temperaturzyklen (vgl. Abbildung 2.32) sollten die Proben, unter Beibehaltung einer Starttemperatur von 960°C, mit Temperaturamplituden von ± 40 °C und -40 °C belastet werden. Daraus ergaben sich die Grenztemperaturen von 1000 °C und 920 °C, welche zunächst als Temperaturen für weitere isotherme Versuche gewählt wurden. In Ergänzung wurden isotherme Versuche bei einer Temperatur von 940 °C durchgeführt, welche aufgrund ihrer Mittellage im negativen Modulationszyklus sowie ihrer Nähe zur Liquidustemperatur (vgl. Kapitel 3.4.2) von besonderem Interesse war. Für alle elektrochemischen Versuche wurde eine Gesamtdauer von 24 Stunden gewählt, da sich hierbei ein gutes Verhältnis zwischen einem aussagekräftigen Abtrag und dem experimentellen Aufwand einstellte.

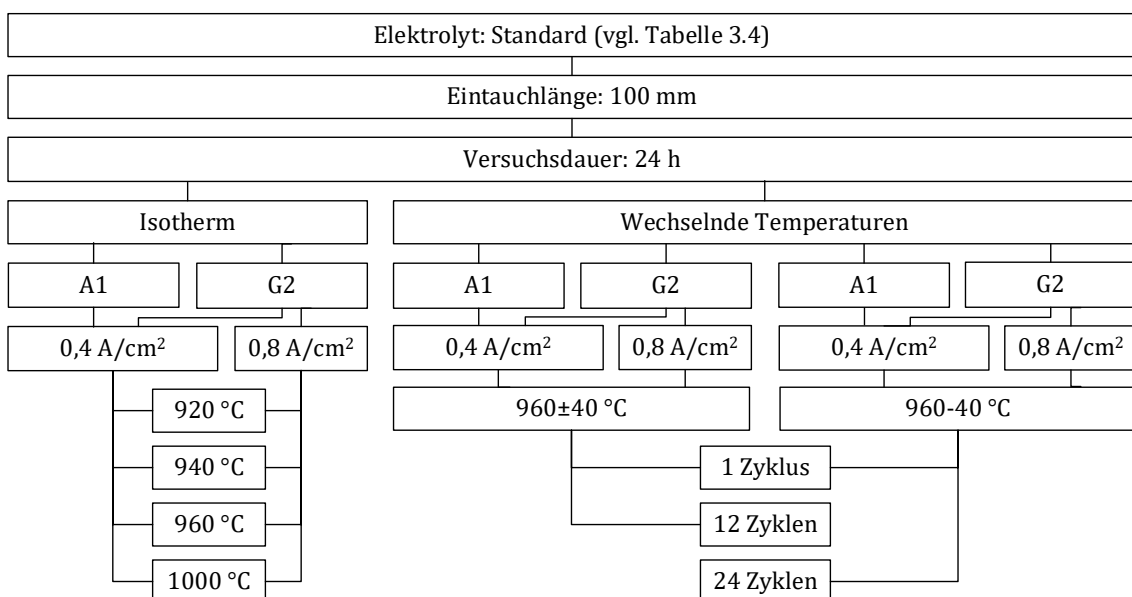


Abbildung 3.64: Versuchsschema zur Beurteilung des Temperatureinflusses auf zwei verschiedene Werkstofftypen

Aus den Messungen zur Bestimmung der Temperaturen in der Zelle (vgl. Kapitel 3.4.3) war eine maximale Zyklenzahl von 12 für die wechselnde und 24 für die negativ schwelende Temperatur hervorgegangen. Als Vergleichsexperimente wurden Versuche mit einem Temperaturzyklus durchgeführt. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Probenmenge und einer Abschätzung der Anzahl durchführbarer Versuche wurden die weiteren Experimente nur mit dem graphitischen Werkstoff G2 [100] und dem anthrazitischen Material A1 [100] fortgesetzt. Zudem wurde der Einfluss der Stromdichte ausschließlich an dem graphitischen Material G2 untersucht, da es sich um das heutzutage industriell deutlich häufiger eingesetzte Kathodenmaterial handelt [58]. Der gesamte Versuchsplan für die elektrochemischen Versuche unter verschiedenen thermischen Bedingungen kann der Abbildung 3.64 entnommen werden.

Unpolarisiertes Auslagern

Das Ziel der stromlosen (unpolarisierten) Versuchsreihen bestand zum einen in der Analyse des Eindringverhaltens des Elektrolyten in den Kathodenwerkstoff, zum anderen in der Bewertung seiner thermischen Alterung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Temperaturverläufe. Die Auslagerungsversuche konnten in der bereits für die elektrochemischen Versuche eingesetzten Elektrolysezelle durchgeführt werden (vgl. Kapitel 3.4.1). Im Gegensatz zu den polarisierten Experimenten wurden hierbei die bereits beschriebenen, zylindrischen Proben (vgl. Abbildung 7.3.2) für einen Zeitraum von 24 Stunden auf einer Länge von 120 mm ohne Elektrolysestrom in den Standard-Elektrolyten (vgl. Tabelle 3.4) eingetaucht. Die in der Abbildung 3.65 zusammengefassten Experimente lassen sich in einen Versuchsteil mit unbehandelten Proben und einen zweiten mit vorbehandelten Proben unterteilen.

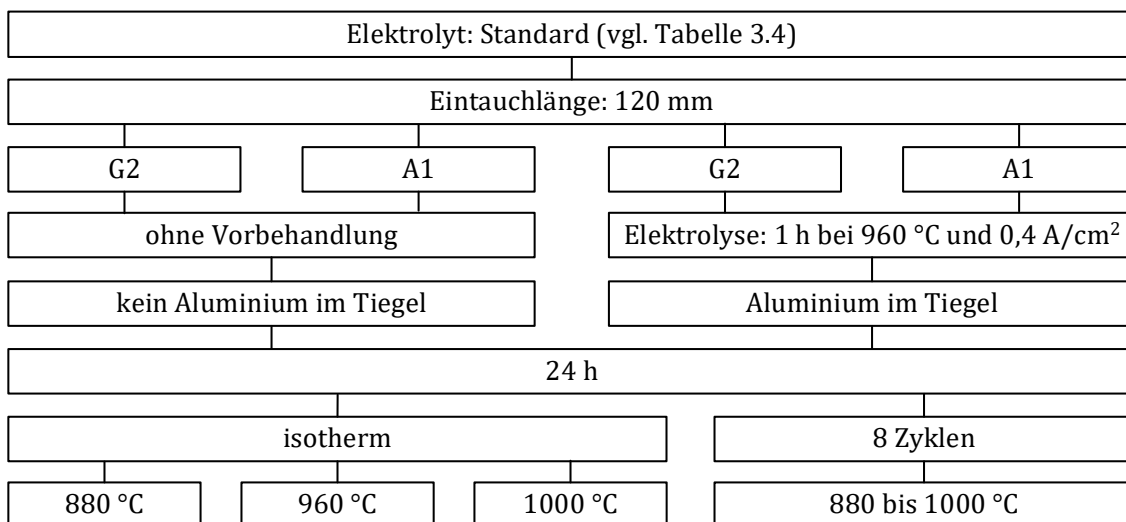


Abbildung 3.65: Versuchsschema für die unpolarisierten Versuche

Die erstgenannte Versuchsreihe sollte klären, ob veränderte Temperaturverhältnisse, insbesondere eine sich ändernde Temperatur, Einfluss auf die gemeinhin schlechte Benetzbarkeit der Kathodenwerkstoffe für den Elektrolyten besitzt. Dabei wurde dem Bad zunächst kein Aluminium zugegeben, da hierdurch die Benetzbarkeit der Kathode beeinflusst wird [17]. Für eine weitere Versuchsreihe sollte zunächst durch eine 1-stündige Elektrolyse mit einer Badtemperatur von 960 °C bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² eine möglichst große Menge an Elektrolyt in die Probe diffundieren, ohne einen signifikanten Abtrag zu erzeugen. Die Proben wurden dem Tiegel nicht entnommen, sondern unmittelbar nach dem Abschalten des Elektrolysestroms ausgelagert.

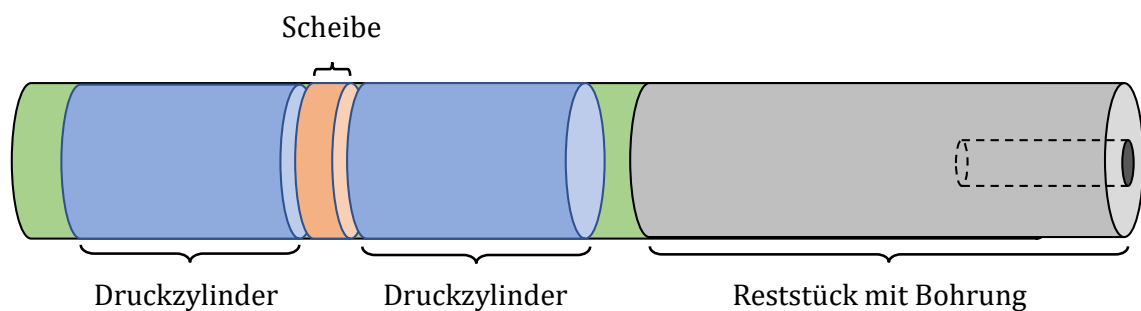


Abbildung 3.66: Probenkonzept für die Untersuchung der unpolarisierten Proben

Die durch die Vorbehandlung erzielte Badpenetration in die Kathode war eine Voraussetzung für die Entstehung mechanischer Spannungen im Werkstoff bei einer wechselnden Temperaturbelastung (vgl. Kapitel 3.4.3). Die Proben wurden nach jedem Versuch oberflächlich gesäubert und gewogen. Die Resistivität wurde gemessen. Aus dem eingetauchten Volumen wurden zwei Zylinder für eine Druckprüfung geschnitten und erneut gewogen, um die scheinbare Dichte zu bestimmen. Neben den Zylindern konnten aus den Proben zusätzlich Scheiben zur weiteren materialographischen Analyse gewonnen werden (Abbildung 3.66). Aufgrund des zeitlichen Aufwands bei der Vorbereitung und Durchführung der Versuche wurden alle unpolarisierten Experimente nur einmal durchgeführt.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vergleich der Versuchsmaterialien im Ausgangszustand

4.1.1 Bewertung der Materialeigenschaften

Scheinbare Dichte

Die scheinbaren Dichten der Versuchsmaterialien im Ausgangszustand wurden jeweils an drei für die Druckversuche sowie drei für die Resistivitätsmessungen vorbereiteten Zylindern bestimmt. Die Prüfzylinder wurden zufällig aus dem zur Verfügung stehenden Probensortiment entnommen (vgl. Tabelle 3.1) und entsprechend der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Methode vorbereitet. Die Tabelle 7.2.11 fasst die Ergebnisse der Messungen der scheinbaren Dichten zusammen. Die Abbildung 4.1 zeigt die Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen (SD) über sechs Proben im Vergleich zu den Herstellerangaben (Streuungsbereich nicht bekannt).

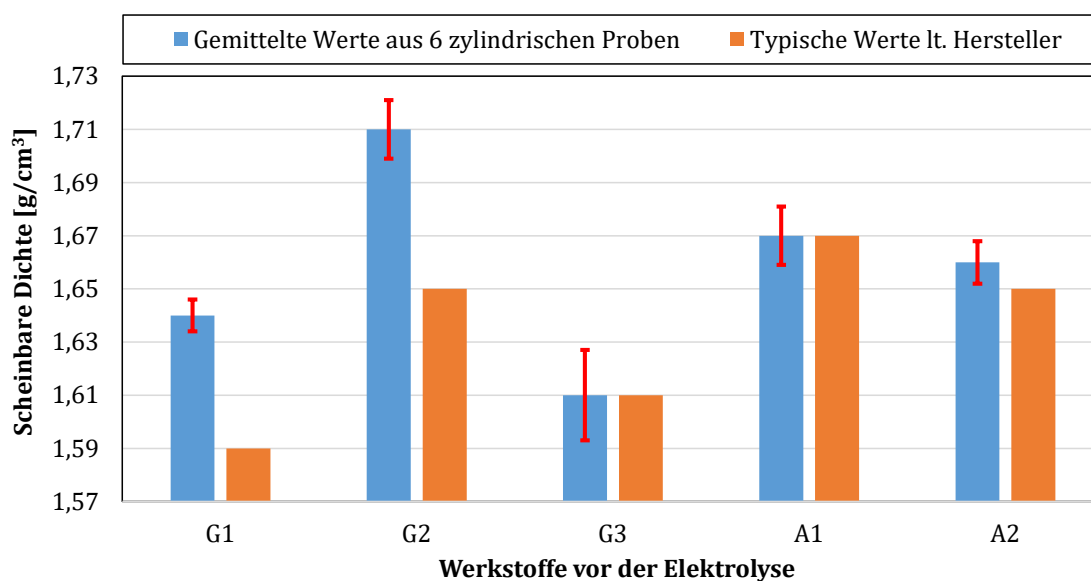


Abbildung 4.1: Scheinbare Dichten der Materialien im Ausgangszustand mit SD

Für den Werkstoff G1 wurde eine scheinbare Dichte von $1,64 \text{ g/cm}^3$ gemessen, welche $3,14 \%$ über dem Wert des Herstellers [98] von $1,59 \text{ g/cm}^3$ lag. Die Standardabweichung war mit $\pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ die geringste innerhalb des Diagramms. In gleicher Weise übertraf der Kathodenwerkstoff G2 mit einer scheinbaren Dichte von $1,70 \text{ g/cm}^3$ die Herstellerangaben [100] von $1,65 \text{ g/cm}^3$ um $3,03 \%$. Die scheinbare Dichte des Probenmaterials G3 stimmte mit $1,61 \text{ g/cm}^3$ mit der gerundeten Angabe des Herstellers [99] überein. Gleichzeitig lag bei diesem Werkstoff die größte Streubreite der Messwerte mit $\pm 0,017 \text{ g/cm}^3$ vor. Ein besonderer Grund für diesen Umstand konnte nicht gefunden werden.

Die Messung der anthrazitischen Materialdichten ergab für den Werkstoff A1 mit $1,67 \text{ g/cm}^3$ ebenfalls den gleichen Wert des Herstellers [100]. Für das Material A2 ergab sich eine scheinbare Dichte von $1,66 \text{ g/cm}^3$ gegenüber $1,65 \text{ g/cm}^3$ nach Angaben des Herstellers [100], was lediglich einem um etwa $0,61 \%$ erhöhten Wert entspricht. Die herstellerseitige Angabe lag geringfügig unterhalb des Streubereichs der Messungen von $\pm 0,008 \text{ g/cm}^3$.

Die scheinbaren Dichten der graphitischen Materialien G1, G2 und G3 lagen somit trotz der Abweichungen noch im Bereich sogenannter semi-graphitischer Kathodenmaterialien (vgl. Kapitel 2.2.1), die eine scheinbare Dichte zwischen $1,6$ und $1,7 \text{ g/cm}^3$ aufweisen können [11]. Da bereits eine Abweichung zwischen den Messwerten der vorhandenen Charge und dem typischen Wert des Herstellers für den Werkstoff G2 bestand (vgl. Tabelle 7.2.2), wurde dieser Unterschied den Fertigungstoleranzen zugeschrieben. Die Einzelheiten der verschiedenen Fertigungsabläufe der einzelnen Werkstoffe waren den Datenblättern der Hersteller nicht zu entnehmen. Die Dichten der anthrazitischen Materialien lagen somit im Bereich der Streubreite um die Mittelwerte der Messungen (A1) bzw. geringfügig darunter (A2).

Druckfestigkeit und Verformungsverhalten

Die Druckversuche wurden an jeweils fünf Zylindern der in Tabelle 3.1 aufgeführten Materialien mit einem L/D-Verhältnis von $1,5$ gemäß der in Kapitel 3.3.3 dargestellten Methode durchgeführt und die jeweiligen Messwerte entsprechend ermittelt. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 7.2.11 zusammengetragen und die Mittelwerte in der Abbildung 4.2 mit den Standardabweichungen (SD) über die Probenanzahl gegen die Herstellerangaben dargestellt.

Die zuvor festgestellte Erhöhung der scheinbaren Dichte ging mit einer deutlich höheren Druckfestigkeit des graphitischen Materials G1 einher. An letztgenanntem wurde eine um $36,62 \%$ größere, gemittelte Druckfestigkeit von $28,69 \text{ N/mm}^2$ im Vergleich zu $21,00 \text{ N/mm}^2$ (Herstellerangabe [98]) gemessen. Der letztgenannte Wert lag deutlich unterhalb der durch die Standardabweichung bestimmten Streubreite der Messwerte um ihren Mittelwert. Die scheinbare Dichte eines Materials kann als Maß für die Porosität angesehen werden [131]. Der Werkstoff G2 zeigte jedoch ein widersprüchliches Ergebnis, da die höhere scheinbare Dichte gegenüber den Herstellerangaben nicht mit einer Erhöhung der Druckfestigkeit verbunden war. Diese ergab im Mittel einen Wert von $21,61 \text{ N/mm}^2$ im

Vergleich zur Angabe des Herstellers [100] von $23,00 \text{ N/mm}^2$, was einem Abfall von $6,04 \%$ entspricht. Die Herstellerangabe lag hierbei oberhalb des durch die Standardabweichung gegebenen Streubereichs von $\pm 0,42 \text{ N/mm}^2$. Für das graphitische Material G3 lagen keine Angaben des Herstellers [99] zur Druckfestigkeit vor.

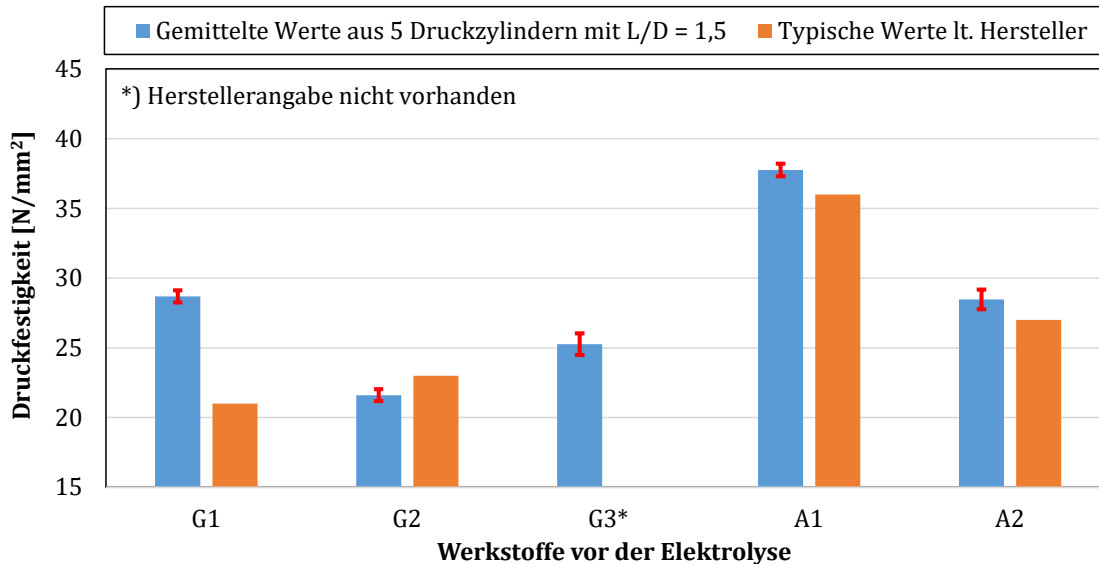


Abbildung 4.2: Druckfestigkeiten der Materialien im Ausgangszustand mit SD

Erwartungsgemäß waren die Festigkeiten der anthrazitischen Materialien gegenüber denen der graphitischen Typen im unbehandelten Zustand erhöht [11, 153]. Der gemessene Wert für den Werkstoff A1 lag mit $37,76 \text{ N/mm}^2$ um $4,89 \%$ über dem Herstellerwert [100] von $36,00 \text{ N/mm}^2$. Der Werkstoff A2 wies mit einer Druckfestigkeit von $28,47 \text{ N/mm}^2$ eine um etwa $5,45 \%$ höhere Druckfestigkeit auf als die vom Hersteller ausgewiesene Festigkeit [100] von $27,00 \text{ N/mm}^2$. Die Herstellerangaben liegen knapp unterhalb der Fehlerbalken für die Werkstoffe A1 ($\pm 0,45 \text{ N/mm}^2$) und A2 ($\pm 0,71 \text{ N/mm}^2$).

Durch eine Bestimmung der Bruchstauchungen gemäß der Gleichung (3.6) lassen sich Aussagen über die Sprödigkeit von Werkstoffen treffen [124]. Bei spröden Materialien kann der Anriss der Probe im Druckversuch mit dem Bruch gleichgesetzt werden [117]. Dies wurde für alle getesteten Kathodenwerkstoffe angenommen. Die Mittelwerte der Messergebnisse mit den Standardabweichungen (SD) aus fünf Proben sind in der Tabelle 7.2.11 zusammengefasst und in der Abbildung 4.3 graphisch illustriert.

Die höchsten Bruchstauchungen wiesen die Materialien G1 und G2 mit Werten von $0,018$ und $0,019$ auf, wobei die größte Fehlerbreite von $\pm 0,0018$ auf den erstgenannten Werkstoff entfiel. Der Wert für die Bruchstauchung des ebenfalls als graphitisch ausgewiesenen Kathodenmaterials G3 lag mit $0,014$ deutlich unter denen der erstgenannten Kathodentypen. Mögliche Ursachen dafür könnten in einem erhöhten anthrazitischen Anteil der Struktur oder Besonderheiten des in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Herstellungsprozesses liegen. Die Informationen des Herstellers [99] ließen diesbezüglich keine weiteren Schlüsse zu. Bei den anthrazitischen Materialien wurde eine gemittelte Bruchstauchung

von 0,010 für den Werkstoff A1 und 0,012 für das Material A2 gemessen. Die Streubreite für das anthrazitische Material A2 war mit $\pm 0,0008$ die geringste im Vergleich aller Kandidaten.

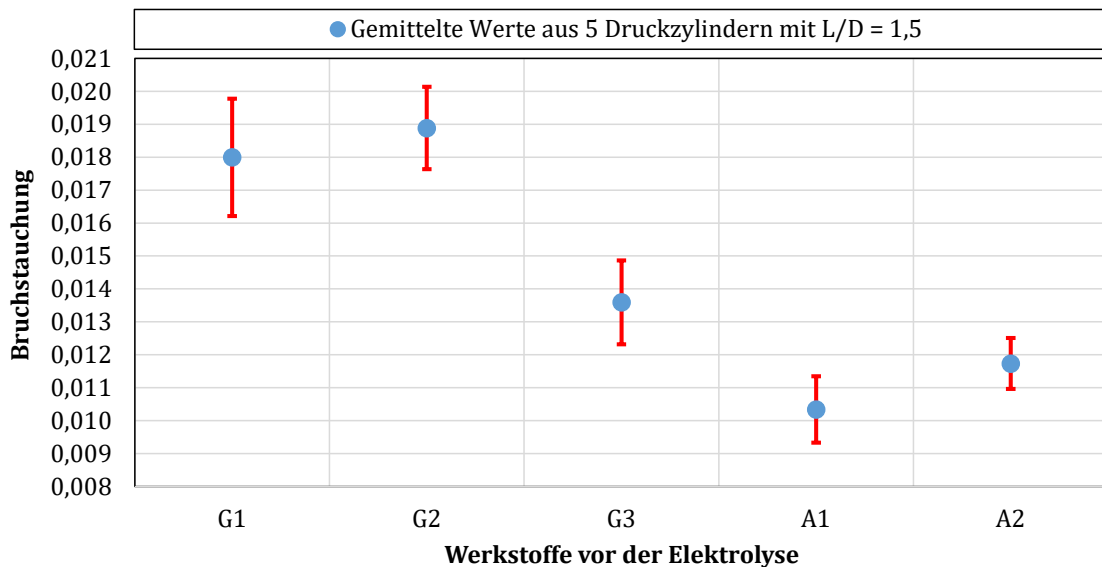


Abbildung 4.3: Bruchstauchungen der Materialien im Ausgangszustand mit SD

Die Wahl der Versuchsparameter bei der Ermittlung der mechanischen Eigenschaften beeinflusst die Ergebnisse in besonderem Maße (vgl. Kapitel 3.3.3), so dass eine unmittelbare Gegenüberstellung mit den in [11, 127, 129] dargestellten Messwerten nicht möglich war. Eine vergleichende Bewertung der Festigkeits- bzw. Verformungskennwerte innerhalb der eigenen Messreihen sollte jedoch möglich sein. Zudem bleibt anzumerken, dass die Methoden der Hersteller ebenfalls variierten [98, 100]. Wann immer bei den herstellereitigen Daten die Richtung innerhalb der Kathode angegeben war, wurde auch der Kennwert quer zur Kornrichtung gewählt (vgl. Abbildung 3.1). Grundsätzlich zeigten alle Versuchswerkstoffe eine sehr geringe Duktilität mit sehr geringen Bruchstauchungen. Die anthrazitischen wiesen gegenüber den graphitischen Sorten ein ausgeprägteres Spröbruchverhalten auf. Da für diesen Kennwert keine Angaben der Hersteller vorlagen und auch in der einschlägigen Literatur keine Referenzwerte für die gewählten Versuchsparameter zu finden sind, konnte eine exakte Einordnung an dieser Stelle nicht erfolgen konnte. Vergleiche mit den Druckspannungs-Stauchungsdiagrammen in [11, 154] zeigen jedoch, dass die hier gemessenen Stauchungen (bei Erreichen von σ_{dB} [124]) höher ausfallen, was primär auf die abweichenden Versuchsparameter (vgl. Kapitel 3.3.3) zurückgeführt wurde. Zudem wurden trotz der Vorlast bei der experimentellen Durchführung der Druckversuche Setzeffekte (flacherer Anstieg des Druckspannungs-Stauchungsdiagramms zu Beginn des Versuchs) festgestellt, die bei den graphitischen Materialien besonders ausgeprägt waren (vgl. Abbildung 3.26). Trotz fehlender Vergleichswerte konnte die Interpretation der Messwerte einen Unterschied zwischen den graphitischen und den anthrazitischen Werkstoffen veranschaulichen.

In gleicher Weise lassen sich die in der Abbildung 4.4 dargestellten Bruchverläufe interpretieren, welche beispielhaft das unterschiedliche Verhalten des graphitischen Kathodenwerkstoffs G1 und des anthrazitischen Werkstoffs A1 zeigen. Während sich bei den graphitischen Proben mehrheitlich erste lokale Risse zu einem Bruch unter einem Winkel von 45° auswuchsen, wurden die Brüche bei den Proben aus dem Material A1 üblicherweise durch Längsrisse an der Oberfläche eingeleitet, die ihren Ursprung zum Teil an verschiedenen Stellen hatten (vgl. Kapitel 3.3.3).

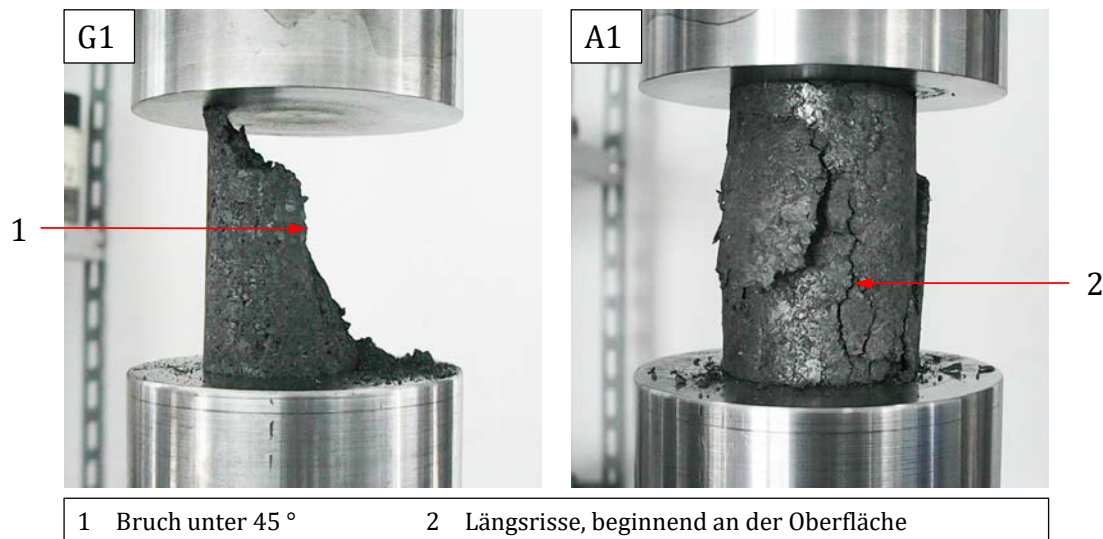


Abbildung 4.4: Bruchformen im Druckversuch an den Werkstoffen G1 und A1 im Ausgangszustand

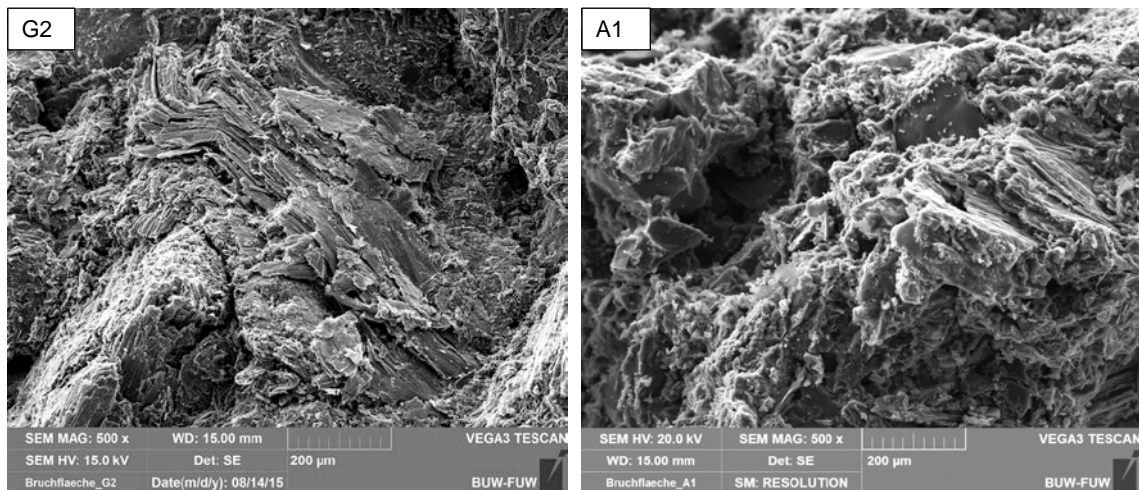


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach Druckversuchen an den Werkstoffen G2 und A1

In der Abbildung 4.5 werden die REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Werkstoffe G2 und A1 miteinander verglichen. Diese zeigen einen höheren strukturellen Ordnungsgrad für den graphitischen Werkstoff G2. Brüche sind sowohl an den Graphitschichten als auch in der Bindermatrix zu erkennen. Eine exakte Unterscheidung der Bereiche ist dabei nicht möglich. Der Werkstoff A1 zeigt hingegen eine geringere strukturelle Ordnung. Um

diesem Effekt entgegenzuwirken, werden den anthrazitischen Kathodenwerkstoffen heutzutage graphitische Anteile beigemischt [11]. Materialtrennungen sind sowohl in der Binderphase als auch entlang der Körner zu erkennen.

Resistivität

Die spezifischen elektrischen Widerstände wurden an drei zylindrischen Stäben des jeweiligen Werkstoffs (vgl. Tabelle 3.1) auf einer Länge von 200 mm ermittelt. Die Messungen erfolgten nach der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Methodik. Die ermittelten Werte sowie die Angabe der Hersteller sind in Tabelle 7.2.11 zusammengefasst. Die Abbildung 4.6 zeigt die gemessenen Resistivitäten der verschiedenen Materialien mit den Standardabweichungen (SD) in Relation zu den handelsüblichen Angaben.

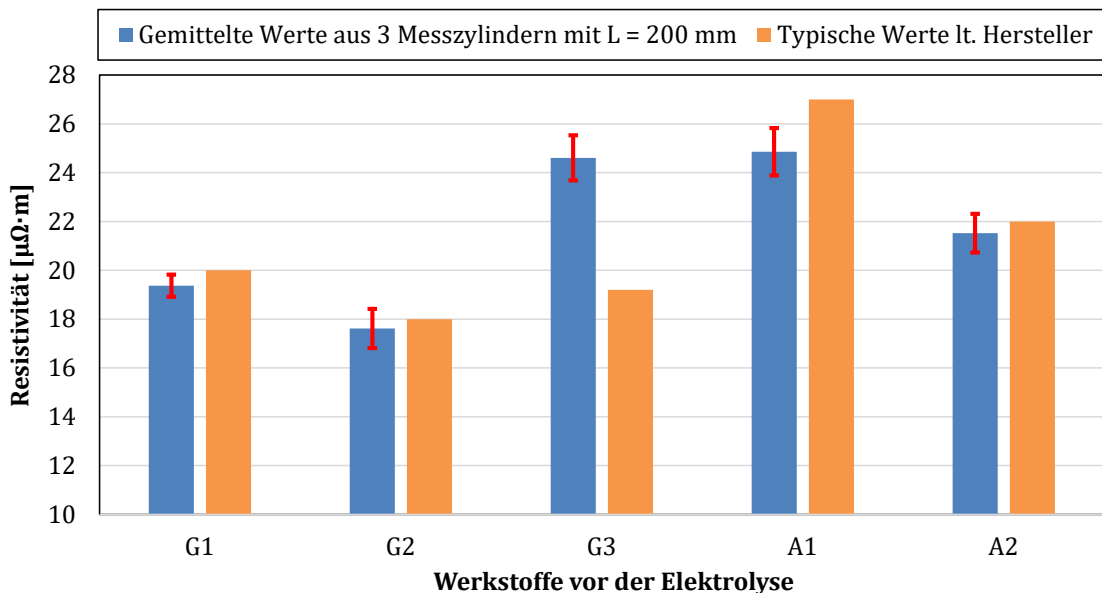


Abbildung 4.6: Resistivitäten der Materialien im Ausgangszustand mit SD

Der Mittelwert der Messungen von $19,37 \mu\Omega \cdot m$ für den spezifischen elektrischen Widerstand des Probenmaterials G1 lag um 3,15 % unterhalb der Herstellerangabe von $20,00 \mu\Omega \cdot m$ [98]. Innerhalb der Streubreite ($\pm 0,80 \mu\Omega \cdot m$) der gemittelten Resistivität von $17,62 \mu\Omega \cdot m$ für den Werkstoff G2 befand sich die gegenüber der Angabe des Herstellers um 2,11 % verminderte Resistivität von $18,00 \mu\Omega \cdot m$ [100]. Der durchschnittliche Messwert des Werkstoffs G3 lag mit $24,61 \mu\Omega \cdot m$ um 28,19 % über dem Standardwert des Herstellers von $19,20 \mu\Omega \cdot m$ [99] und somit auch deutlich außerhalb des Streubereichs der Messungen ($\pm 0,92 \mu\Omega \cdot m$). Dies könnte in einem höheren anthrazitischen Strukturanteil begründet sein [96]. Der höhere spezifische elektrische Widerstand der anthrazitischen Materialien war ebenfalls unverkennbar. Für die amorphen Proben A1 wurde ein spezifischer elektrischer Widerstand von $24,86 \mu\Omega \cdot m$ ermittelt, der 7,93 % unter den Herstellerangaben von $27,00 \mu\Omega \cdot m$ [100] und ebenfalls außerhalb der Fehlerbreite der Messungen von $\pm 0,97 \mu\Omega \cdot m$ lag. Die Resistivität des Kathodenmaterials A2

wurde zu $21,52 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bestimmt und damit um 2,18 % niedriger als der Wert des Herstellers von $22,00 \mu\Omega\cdot\text{m}$ [100], welche jedoch innerhalb der Fehlerbreite der Messungen ($\pm 0,79 \mu\Omega\cdot\text{m}$) lag.

Abschließend muss auf die zum Teil deutlichen Unterschiede zwischen den mit den in Kapitel 3 beschriebenen Methoden ermittelten Kennwerten und den Herstellerangaben hingewiesen werden. Eine Ursachenanalyse konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht durchgeführt werden, da die spezifischen Herstellungsverfahren nicht bekannt waren. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die hier vorgestellten Messergebnisse als Bezugswerte verwendet.

4.1.2 Zusammenhang von Porenmorphologie und Festigkeit

Bei Betrachtung der gemessenen Festigkeitswerte fiel insbesondere die Diskrepanz zwischen den Messwerten für die Kathodenwerkstoffe G1 [98] und G2 [100] auf, welche beide als graphitische Klassen vom Hersteller ausgewiesen waren. Im folgenden Abschnitt wird ausgewertet, inwiefern die beiden Werkstoffe Unterschiede in ihrer Porenmorphologie aufweisen und der Frage nachgegangen, ob ein Zusammenhang zwischen Porengröße sowie -form und des ermittelten mechanischen Verhaltens besteht [155, 156]. Die Bedeutung der Porosität für die Eigenschaften der Kathodenwerkstoffe wurde bereits in Kapitel 3.3.2 ausführlich erörtert. Der Einfluss der Porosität auf den elektrochemischen Abtrag wurde unter anderem in [52] beschrieben. Weitere Untersuchungen von Patel [44] ergaben, dass sich durch eine geringere Porosität die mechanischen Eigenschaften erhöhen, sowohl für graphitische als auch für graphitisierte Kathodenmaterialien. Exemplarisch wurde anhand von jeweils 5 willkürlich ausgewählten tomographischen Aufnahmen die Porenfläche im Verhältnis zur erfassten Gesamtfläche ermittelt. Die Aufnahmen sind in den Abbildungen 7.1.5 und 7.1.6 dargestellt. Betrachtet man zunächst, wie in der Abbildung 4.7 zu erkennen, die Verteilung und Menge der Poren, fällt die deutlich größere Porenanzahl beim Werkstoff G1 [98] im Vergleich zum Material G2 [100] auf.

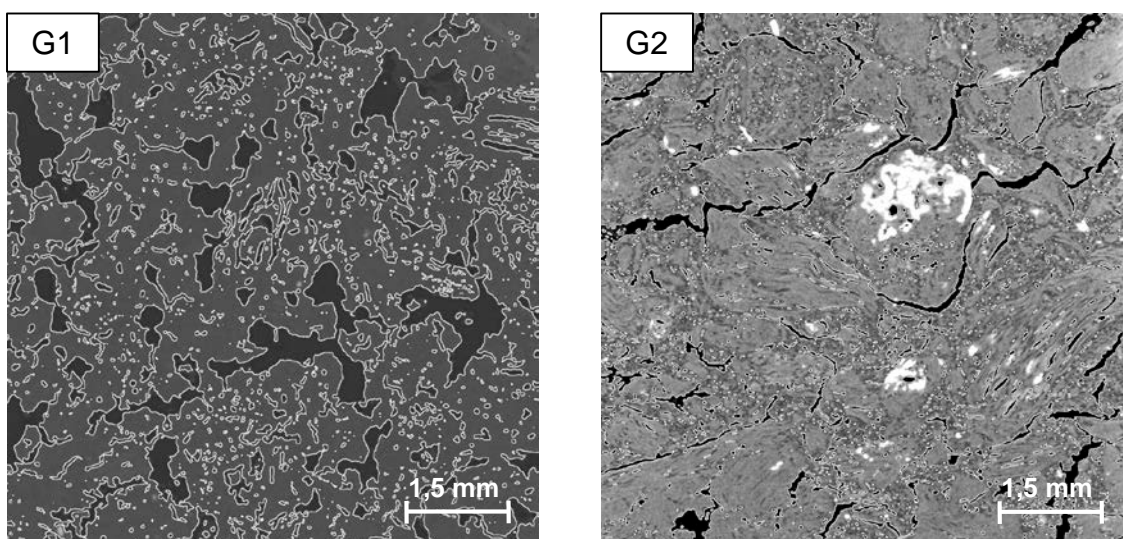


Abbildung 4.7: Porenstruktur der Kathodenwerkstoffe G1 und G2

Die Summe der im Bild sichtbaren Porenflächen erschien bei dem Material G1 größer und die Verteilung der einzelnen Poren war über die gesamte Aufnahme homogener, d. h., viele Poren besaßen eine ähnliche Größe. Hingegen zeigte sich bei dem Kathodenmaterial G2 eine unregelmäßige Verteilung der Poren. Des Weiteren unterschieden sich die Poren hinsichtlich ihrer Form. Das Material G1 verfügte über kompakte, teilweise sehr zerklüftete Poren, wohingegen der Werkstoff G2 primär schmale, gestreckte Poren aufwies. Die Quantifizierung der Beobachtungen stellen die Histogramme der Porengrößenverteilung (vgl. Kapitel 3.3.2) in der Abbildung 4.8 dar. Die dabei gewählten Teilungen wurden als zweckmäßig erachtet, können jedoch bei Bedarf angepasst werden (vgl. Kapitel 3.3.2).

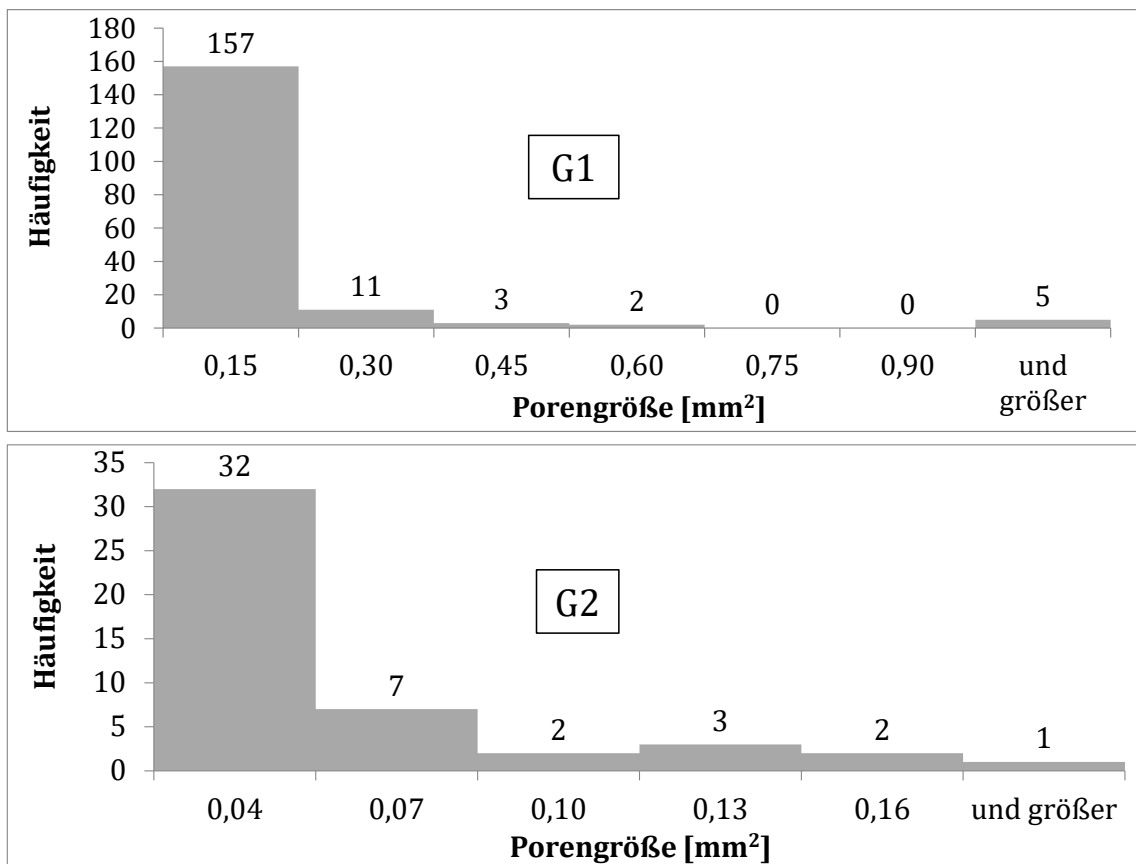


Abbildung 4.8: Porengrößenverteilung für die Werkstoffe G1 und G2

Bei dem Material G1 konnten 178 Poren größer als $0,01 \text{ mm}^2$ auf einer untersuchten Fläche von $133,2 \text{ mm}^2$ ermittelt werden. Das entsprach einer Flächensumme von $7,9 \text{ mm}^2$, was in etwa 6 % der untersuchten Fläche darstellte. Der Werkstoff G2 zeigte auf einer untersuchten Fläche von $57,06 \text{ mm}^2$ 47 Poren in der genannten Größenordnung mit einer summierten Fläche von $2,02 \text{ mm}^2$, welche circa 3,5 % der betrachteten Fläche entsprach. Die Porosität einer Kathode aus dem Material G1 war folglich höher als die einer Kathode aus dem Material G2. Laut Datenblatt [98] besaß der Kathodenwerkstoff G1 vor dem Einsatz eine scheinbare Porosität (auch: offene Porosität [157]) von circa 20,5 %, wohin-

gegen der Werkstoff G2 [100] einen Wert für die offene Porosität von circa 16,4 % erreichte (vgl. Tabellen 7.2.1 und 7.2.2). Bei dem Material G1 lagen laut eigener Messung 91,3 % der Poren in einer Größenordnung von 0,01 mm² bis 0,15 mm² (kleinste Klasse im Histogramm), bei dem Material G2 71,1 % im Bereich 0,01 mm² bis 0,04 mm² (kleinste Klasse im Histogramm). Somit waren die Poren im Werkstoff G1 im Vergleich größer und ihre Anzahl höher als im Werkstoff G2. Bei der Analyse der Porenform ließen sich bereits bei visueller Prüfung der Bilder in Abbildung 4.7 Formunterschiede feststellen. Durch die Berechnung des Formfaktors f gemäß Gleichung (3.1) konnten diese optischen Eindrücke bewertet werden (vgl. Kapitel 3.3.2). Die Abbildung 4.9 zeigt die Ergebnisse der Porenformanalyse für die Werkstoffe G1 und G2.

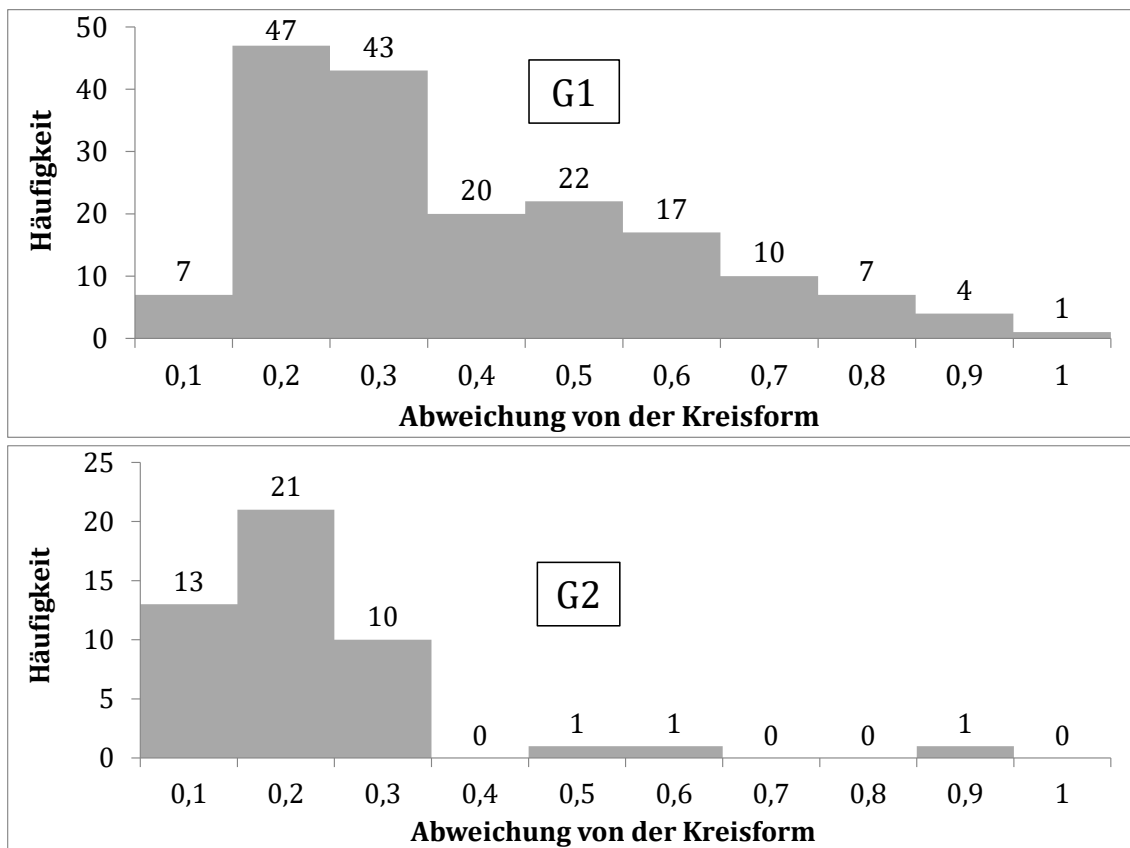


Abbildung 4.9: Ergebnis der Porenformanalyse für die Materialien G1 und G2

Vergleicht man die Abweichungen von der Kreisform, so ergaben sich bei dem Kathodenwerkstoff G2 nahezu ausschließlich f -Werte zwischen 0 und 0,3, wobei ein kleinerer Wert gleichbedeutend mit einer größeren Abweichung von der Kreisform ist [48]. Dementsprechend waren die Poren des Kathodenmaterials G2 deutlich weiter von der Kreisform entfernt. Betrachtet man den Werkstoff G1 im Hinblick auf die Abweichung von der Kreisform, so befanden sich ebenfalls große Teile seiner Poren in diesem Formbereich, jedoch lagen auch etwa ein Drittel der f -Werte zwischen 0,5 und 1,0. Daraus ließ sich ableiten, dass im Falle des Kathodenmaterials G1 sowohl kreisformferne als auch kreisformnahe Poren vorhanden waren. Somit konnte von einer größeren Kerbwirkung der Poren im Werkstoff G2 gegenüber dem Werkstoff G1 ausgegangen werden, was als

primäre Erklärung für die Festigkeitsunterschiede im Einbauzustand anzusehen ist. Der zusätzliche Einfluss unterschiedlicher Vorgehensweisen bei der Herstellung konnte aufgrund der zur Verfügung stehenden Informationen [98, 100] nicht beurteilt werden und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mithilfe der digitalen Bildbearbeitung ImageJ die Porengrößenverteilung an porösen Kathodenwerkstoffen ermittelt werden konnte. So war es möglich, anhand weniger CT-Aufnahmen die unterschiedliche Porenmorphologie zwischen den Werkstoffen G1 und G2 zu quantifizieren. Zur Bestimmung des gesamten Porenvolumens müsste eine deutlich höhere Folge von Schnittbildern analysiert werden. Hierauf wurde jedoch verzichtet, da mit Hilfe des Programms primär die Gestalt der Poren charakterisiert werden sollte. Auf diese Weise konnten mit vertretbarem Aufwand aussagekräftige Ergebnisse zur strukturellen Beschaffenheit des Kathodenmaterials erzielt werden, die auf einen Zusammenhang zwischen Porenform und Festigkeit hindeuten.

4.2 Beurteilung der Alterung industrieller Bodenkathoden

4.2.1 Topographie und Abtrag

Neben der optischen Bewertung der jeweiligen Ofenwanne war die Topographie der verbliebenen Kathode zu vermessen [158, 159]. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Höhe des Abtrags und der Position im Ofen festgestellt werden. Die Messwerte sind in der Abbildung 4.10 beispielhaft für den Ofen Nr. 7 in Form eines 3-dimensionalen Plots dargestellt. Die Topographie aller Öfen zeigte in Querrichtung eine ausgeprägte „W-Form“ (vgl. Kapitel 2.3) [58, 160]. Der geringste Materialverlust stellte sich in der Mitte und an den Rändern der Zelle ein [11, 101].

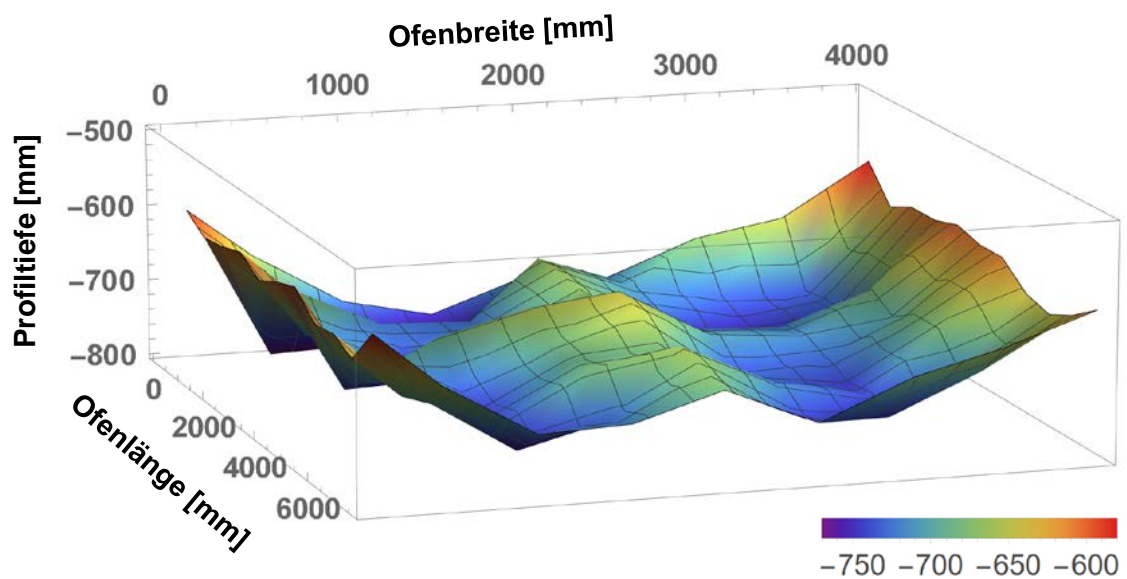


Abbildung 4.10: 3D-Plot der Kathodenoberfläche des Ofens 7 mit typischer „W-Form“

Die gemittelten Profiltiefen des jeweiligen Ofens für die Kathodentypen G1 und G2 zeigt die Abbildung 4.11. Die Daten für alle Öfen sind in Tabelle 7.2.12 zusammengefasst. Dabei handelt es sich jeweils um das gemittelte Höhenprofil der gesamten Ofenwanne (121 Messwerte, vgl. Kapitel 3.2) sowie die größte Profiltiefe mit der Angabe der Kathode, bei welcher letztgenannte auftrat.

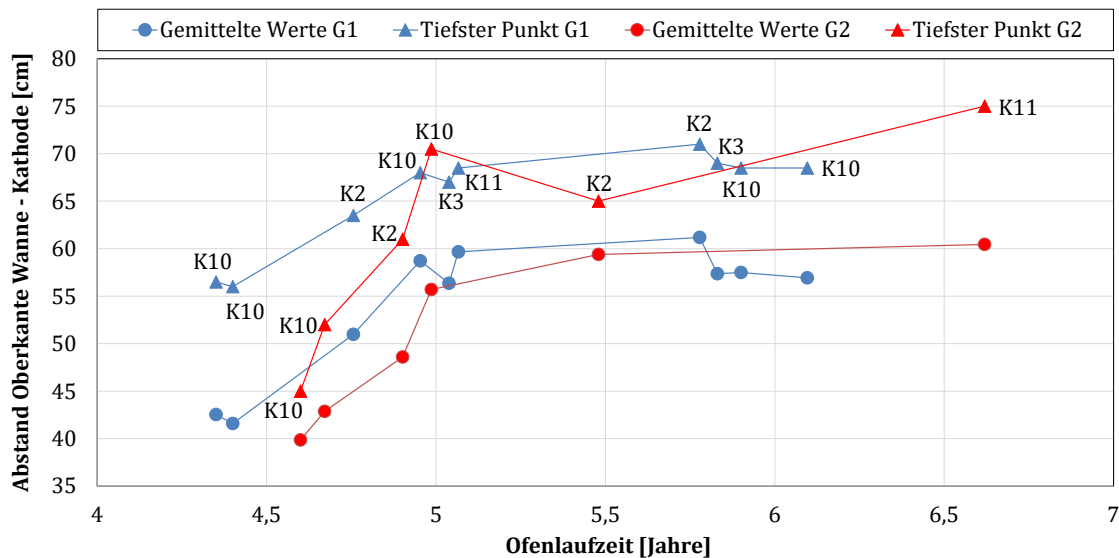


Abbildung 4.11: Entwicklung der Kathodentopographie mit der Laufzeit für verschiedene Öfen nach dem Abschalten (Mittelwerte und tiefste Punkte mit Angabe der Kathode)

Die Zunahme der Profiltiefen mit der Zeit ist bei den dargestellten Kathodentypen deutlich zu erkennen, wobei der Werkstoff G1 mit einer gemittelten Tiefe von 49,59 cm nach 4,4 Jahren sein Minimum erreichte und die durchschnittliche Tiefe von 69,19 cm nach einer Laufzeit von 5,8 Jahren das Maximum ergab. Im Gegensatz dazu verzeichnete das Kathodenmaterial G2 seine geringste durchschnittliche Profiltiefe von 39,86 cm nach einer Ofenlaufzeit von 4,6 Jahren, wohingegen sich die maximale Durchschnittstiefe der betrachteten Öfen von 60,44 cm nach 6,6 Jahren einstellte. Die gemittelten Profiltiefen lagen somit für die Qualität G1 allgemein über denen mit der Bodenkathode G2. Dies gilt unter der Annahme gleichartiger Einbaubedingungen für die beiden Kathodentypen. Die Abtragsrate verlangsamte sich in beiden Fällen ab dem Erreichen einer Ofenlaufzeit von etwa 5 Jahren. In den ersten 3,5 Jahren wird von einem linearen Verlauf ausgegangen [159]. Tabereaux et al. [161] kamen zu dem Schluss, dass die Erosionsraten in den ersten 1600 (4,4 Jahre) bis 1800 Tagen (4,9 Jahre) linear verlaufen, jedoch nicht-linear über die gesamte Laufzeit der Zellen. Heutzutage werden die Profilverläufe oftmals mit Hilfe von Laserscannern untersucht [162]. Der größte Abtrag aller untersuchten Zellen (10 Öfen mit G1 und 6 Öfen mit G2) wurde nahezu ausschließlich an den Kathoden 2 und 10 im Bereich einer der Senken der „W-Form“ gemessen. Der tiefste Punkt für die Bodenkathoden aus dem Material G1 ergab sich nach einer Laufzeit von 5,8 Jahren an der Kathode 2 mit einer Tiefe von 71,00 cm. Für die Bodenkathode G2 ergab sich der tiefste Punkt zu 75,00 cm nach 6,6 Jahren an der Kathode 11. Diese Bereiche entsprechen den Zonen des

größten Verschleißes aufgrund der höchsten Badgeschwindigkeit sowie des typischen Metallsaugbereichs im Ofen [28]. Da lediglich zwei Öfen mit der Bodenkathode G3 zur Verfügung standen, konnte eine zuverlässige Fortschreibung zu längeren Ofenlaufzeiten nicht vorgenommen werden, weshalb von einer Interpretation der diesbezüglichen Profile abgesehen wurde. Die zeitliche Veränderung der anthrazitischen Typen konnte nicht ausgewertet werden, da nur je eine Bodenkathode aus den Werkstoffen A1 und A2 zur Verfügung standen. Die aus dem Ofen Nr. 20 ausgebohrten Zylinder zeigten aufgrund ihrer geringen Betriebsdauer von 11 Tagen keinen messbaren Abtrag.

4.2.2 Veränderungen der Materialkennwerte

Die aus den Zellen einer industriellen Aluminiumhütte gewonnenen Probenzylinder wurden entsprechend aufbereitet und ausgewertet (vgl. Kapitel 3.2). Zur Auswertung der Gesamtheit der Materialkennwerte wurden die gewichteten (nach Anzahl der aus einem Bohrkern gewonnenen Druckzylinder) Mittelwerte der Kenndaten aller verfügbaren Proben eines Ofens errechnet. Die jeweilige Anzahl der erzeugten Proben sowie deren Verteilung innerhalb des Ofens lassen sich aus der Tabelle 7.2.8 ablesen. Eine Zusammenfassung der gemittelten Kennwerte aller stillgelegten Öfen mit ihren Standardabweichungen (SD) befindet sich in der Tabelle 7.2.13.

Scheinbare Dichte

Die nach der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Methode bestimmten gewichteten Mittelwerte der scheinbaren Dichten eines jeden Ofens sind, geordnet nach Werkstoffen und Laufzeiten, in der Abbildung 4.12 zusammengefasst.

Es konnte prinzipiell eine Zunahme der scheinbaren Dichten aller Bodenkathoden während des Betriebs infolge Auswirkungen der Badpenetration in die Poren gemessen werden [11, 163, 164]. Der Durchschnitt der scheinbaren Dichten für die Öfen mit der Bodenkathode G1 (Öfen Nr. 1 bis 10 in Tabelle 7.2.13) ergab einen Wert von $2,16 \text{ g/cm}^3$, was einer Zunahme von 31,78 % gegenüber dem gemessenen Ausgangswert (vgl. Tabelle 7.2.11) entspricht. Den größten Fehlerindikator von $\pm 0,092 \text{ g/cm}^3$ zeigte der Ofen Nr. 3 nach einer Einsatzdauer von 4,8 Jahren, wohingegen die geringste Streuung der Messwerte beim Ofen Nr. 1 mit $\pm 0,030 \text{ g/cm}^3$ nach 4,4 Jahren Ofenbetrieb auftrat. Für den Kathodenwerkstoff G2 wurde ein Mittelwert der scheinbaren Dichten (Öfen Nr. 11 bis 16 in Tabelle 7.2.13) von $2,15 \text{ g/cm}^3$ errechnet, was einem Anstieg um 27,42 % des Messwerts vor der Elektrolyse bedeutet (vgl. Tabelle 7.2.11). Die größte Streuung der Messwerte von $\pm 0,070 \text{ g/cm}^3$ wurde bei dem Ofen Nr. 15 nach einer Einsatzdauer von 5,5 Jahren gemessen. Der kleinste Fehlerindikator trat beim Ofen Nr. 13 mit $\pm 0,040 \text{ g/cm}^3$ nach 4,9 Jahren im Einsatz auf. Bei der Bodenkathode G3 (Öfen Nr. 17 und 18 in Tabelle 7.2.13) stieg die scheinbare Dichte um 34,38 % gegenüber dem zuvor gemessenen Zustand (vgl. Tabelle 7.2.11) auf einen Durchschnittswert von $2,15 \text{ g/cm}^3$ an.

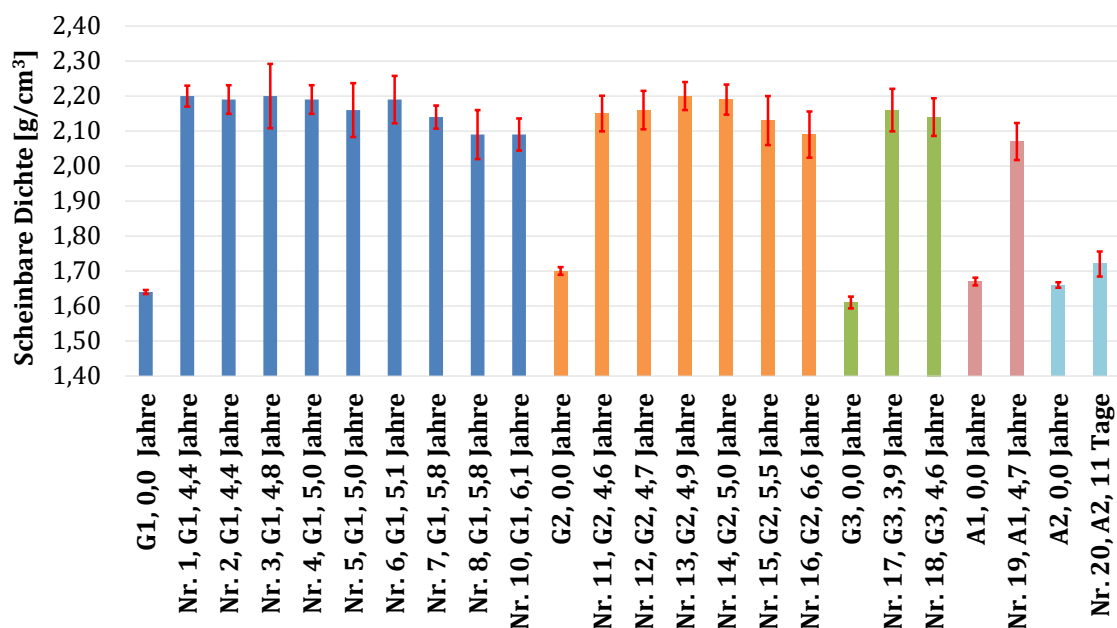


Abbildung 4.12: Gemittelte scheinbare Dichten aller Öfen über die Laufzeit mit SD

Die anthrazitischen Bodenkathoden A1 und A2 zeigten ebenfalls Zuwächse der scheinbaren Dichten, wobei jeweils nur ein Ofen zur Verfügung stand. Für den Werkstoff A1 (Ofen Nr. 19) ergab sich somit eine Zunahme gegenüber dem ursprünglich gemessenen Wert (vgl. Tabelle 7.2.11) in 4,7 Jahren um 24,72 % auf $2,07 \text{ g/cm}^3$. Beim Material A2 (Ofen Nr. 20) wurde in Bezug auf die ursprünglich festgestellte scheinbare Dichte (vgl. Tabelle 7.2.11) ein Zuwachs innerhalb von 11 Tagen um 4,11 % auf $1,72 \text{ g/cm}^3$ gemessen. Tendenziell war bei den graphitischen Qualitäten G1 und G2 eine Abnahme der mittleren scheinbaren Dichte nach Überschreiten einer bestimmten Laufzeit zu erkennen, wobei aufgrund der Lage der Fehlerindikatoren diese Interpretation der Messwerte nicht eindeutig vorgenommen werden kann. Ob es einen struktur- oder prozessbedingten Grund für dieses Verhalten gibt, konnte aufgrund der zu geringen Ofen- bzw. Probenzahl nicht abschließend geklärt werden. Nach welcher Laufzeit eine maximale Füllung der Porenstruktur erreicht wurde, ist nicht eindeutig bestimmbar, da keine Öfen mit einer Betriebsdauer von weniger als 3,5 Jahren zur Verfügung standen. Der Vergleich der beiden Kathodentypen G1 und G2 mit der anthrazitischen Bodenkathode A1 (4,7 Jahre) gibt einen Hinweis darauf, dass letztgenannter Materialtyp trotz der größeren Anfälligkeit für eine Natriumpenetration [27, 143] aufgrund seiner geringeren offenen Porosität (vgl. Tabelle 7.2.4) keine größere Massezunahme entwickelt. Das Verhalten des Ofens mit dem Kathodentyp A2 (11 Tage) belegt zudem, dass die Badpenetration und damit die Zunahme der scheinbaren Dichte eine gewisse Zeit beanspruchen. Tschöpe et al. [163] beschreiben Natrium als ‐Türöffner‐, welcher den Weg für die Infiltration des schmelzflüssigen Bads/Elektrolyten durch die Kohlenstoffkathode bereitet. Natrium, gefolgt von den Badkomponenten, sickert während des Betriebs durch den gesamten Kathodenblock. Die Penetration beginnt mit der Inbetriebnahme der Zelle und erreicht ihre maximale Infiltration

während der ersten Monate. Auf dieses Verhalten wird in dem folgenden Kapitel 4.2.3 näher eingegangen.

Druckfestigkeit und Verformungsverhalten

Die Druckfestigkeiten und die Bruchstauchungen wurden nach den in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Methoden ermittelt. Die Ergebnisse der Druckversuche sind in der Abbildung 4.13 graphisch illustriert, um die gewichteten Mittelwerte der Festigkeiten (eines Ofens) bei Raumtemperatur in Relation zur Laufzeit betrachten zu können.

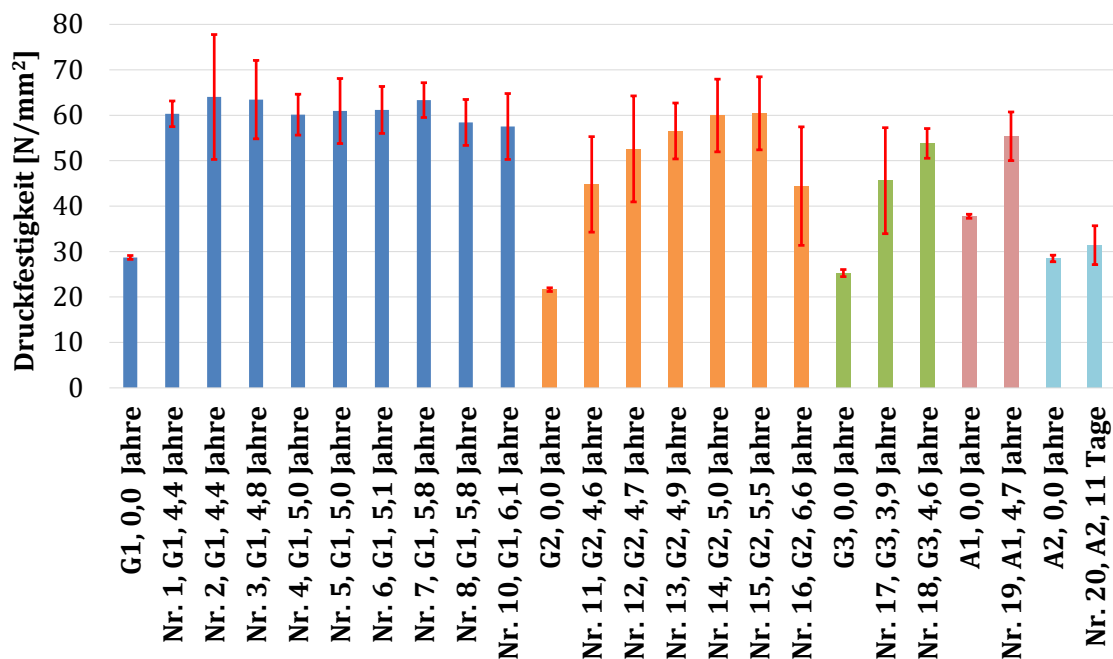


Abbildung 4.13: Gemittelte Druckfestigkeiten aller Öfen über die Laufzeit mit SD

Die durchschnittliche Druckfestigkeit für die Bodenkathode G1 (Öfen Nr. 1 bis 10 in Tabelle 7.2.13) ergab einen Wert von $61,04 \text{ N/mm}^2$, was einer Zunahme von $112,76 \%$ gegenüber dem gemessenen Ausgangswert (vgl. Tabelle 7.2.11) entspricht. Während der Ofen Nr. 2 mit $\pm 13,76 \text{ N/mm}^2$ die größte Spanne in Bezug auf die Messabweichungen nach einer Einsatzdauer von 4,4 Jahren zeigte, trat beim Ofen Nr. 1 die geringste Streubreite mit $\pm 2,83 \text{ N/mm}^2$ nach ebenfalls 4,4 Jahren im Einsatz auf. Für den Kathodenwerkstoff G2 wurde eine gemittelte Druckfestigkeit (Öfen Nr. 11 bis 16 in Tabelle 7.2.13) von $53,12 \text{ N/mm}^2$ gemessen, was einem Zuwachs von $168,83 \%$ im Gegensatz zu den Ursprungswerten (vgl. Tabelle 7.2.11) gleichkommt. Das größte Streuungsband wies der Ofen Nr. 16 mit $\pm 13,05 \text{ N/mm}^2$ nach 6,6 Jahren in Betrieb auf. Der Ofen Nr. 13 verfügte nach 4,9 Jahren Laufzeit mit einem Wert von $\pm 6,16 \text{ N/mm}^2$ über die kleinste Verteilungsspanne der Messwerte aller Öfen mit der Bodenkathode G2. Die Bodenkathode aus dem Material G3 besaß eine durchschnittliche Druckfestigkeit (Öfen Nr. 17 und 18 in Tabelle 7.2.13) von $49,72 \text{ N/mm}^2$. Dies entspricht einer Zunahme von $96,76 \%$ gegenüber dem Zustand vor dem Einsatz (vgl. Tabelle 7.2.11).

Das anthrazitische Material A1 (Ofen Nr. 19) verzeichnete einen Zuwachs der Druckfestigkeit um 46,64 % gegenüber dem ursprünglichen Wert (vgl. Tabelle 7.2.11) auf 55,37 N/mm² nach 4,7 Jahren im Einsatz. Der Kathodenwerkstoff A2 (Ofen Nr. 20) wies nach einer Betriebsdauer von 11 Tagen eine Druckfestigkeit von 31,41 N/mm² auf und somit eine Zunahme um 10,75 % gegenüber dem ursprünglichen Wert (vgl. Tabelle 7.2.11). Die Abbildung 4.13 verdeutlicht, dass die gemittelten Druckfestigkeiten der ausgebohrten Proben, analog zum Verhalten der scheinbaren Dichten, bei Raumtemperatur merklich höhere Werte aufwiesen als im Ursprungszustand. Dies gilt gleichwohl für den flachporigen Werkstofftyp G2 (vgl. Kapitel 4.1.2), welcher nach dem Betrieb im Ofen bei Raumtemperatur eine ähnlich hohe Druckfestigkeit zeigte, wie für die graphitische Güte G1. Ein entsprechendes Verhalten wird in [11, 165] beschrieben. Es muss jedoch festgehalten werden, dass sich die mechanischen Eigenschaften des Kathodenmaterials ändern können, sobald der eingedrungene Elektrolyt den schmelzflüssigen Zustand erreicht. Arkhipov et al. [165] haben herausgefunden, dass den mechanischen Untersuchungen unter Einsatztemperaturen eine größere Bedeutung zugestanden werden muss, da hierbei die Druckfestigkeit um bis zu 50 % ihres Wertes abfallen kann. Die im Rahmen der vorliegenden Messungen ermittelte Erhöhung der Festigkeit im Laufe der Betriebszeit ist somit primär auf die Stützwirkung der Porenstruktur durch den in den offenen Poren erstarrten Fluss zurückzuführen [11]. Ob die in Abbildung 4.13 zu erkennende schrittweise Zunahme der Festigkeit des Kathodenmaterials G2 über die Laufzeit einem Verhaltensmuster entspricht, kann aufgrund der Messwertverteilungen innerhalb der einzelnen Öfen nicht eindeutig geklärt werden. Dies entspricht der Annahme, dass sich bei einigen Kathodenmaterialien Mikrorisse während des Betriebs bilden können, die für den Verlust der Festigkeit verantwortlich sind, wohingegen andere Werkstoffe eine Zunahme der mechanischen Kennwerte aufweisen. Hop et al. [166] weisen darauf hin, dass Materialtrennungen in der Kathode durch nachfließenden Elektrolyten wieder stabilisiert werden können. Beide Effekte sind in industriellen Öfen geringer ausgeprägt als im Labormaßstab. Die Durchführung von Druck- bzw. Kriechversuchen an industriellen Proben bei höheren Temperaturen von bis zu 1000 °C war innerhalb des zur Verfügung stehenden Bearbeitungsrahmens dieser Arbeit nicht möglich.

Die gewichteten Mittelwerte der Bruchstauchungen wurden ebenfalls für jeden Ofen bestimmt. Sie sind in der Abbildung 7.1.7 dargestellt. Der Werkstoff G1 zeigte eine gemittelte Bruchstauchung von 0,013 (Öfen Nr. 1 bis 10 in Tabelle 7.2.13), was einer Abnahme um 27,78 % gegenüber dem gemessenen Ausgangswert (vgl. Tabelle 7.2.11) entspricht. Der Ofen Nr. 4 wies mit $\pm 0,0021$ die weiteste Spanne in Bezug auf die Messwertabweichungen nach einer Einsatzdauer von 5,0 Jahren auf, wogegen die Öfen Nr. 2 und 5 die geringste Streubreite mit jeweils $\pm 0,0012$ nach 4,4 bzw. 5,0 Jahren im Einsatz besaßen. Die Bodenkathoden G2 wiesen ebenso im Mittel (Öfen Nr. 11 bis 16 in Tabelle 7.2.13) ebenfalls eine Bruchstauchung von 0,013 auf und wurden somit um 31,58 % weniger gestaucht als das Ausgangsmaterial (vgl. Tabelle 7.2.11). Die größte Messspanne zeigte der Ofen Nr. 16 mit einem Wert von $\pm 0,0020$ und einer Laufzeit von 6,6 Jahren. Die geringste Streuung der Messwerte wurde bei dem Ofen Nr. 14 mit $\pm 0,0012$ nach 5,0

Jahren bis zum Abschalten gemessen. Die mittlere Bruchstauchung der Bodenkathoden G3 (Öfen Nr. 17 und 18 in Tabelle 7.2.13) betrug 0,012, was einer Abnahme um 14,29 % gegenüber dem ursprünglichen Wert (vgl. Tabelle 7.2.11) gleichkam. Die geringste Spanne der Messwertverteilung zeigte mit $\pm 0,0014$ der Ofen Nr. 17 (3,9 Jahre), den kleinsten Fehlerindikator der Ofen Nr. 18 mit $\pm 0,0019$ (4,6 Jahre).

Für die anthrazitische Bodenkathode A1 (Ofen Nr. 19) wurde eine Zunahme der Bruchstauchung um 10,00 % auf 0,009 gegenüber dem ursprünglichen Zustand (vgl. Tabelle 7.2.11) gemessen. Die Streuungsverteilung der Messwerte für den Ofen Nr. 19 betrug $\pm 0,0010$. Die Messung der durchschnittlichen Bruchstauchung des Ofens Nr. 20 ergab einen Wert von 0,012 und somit keine Veränderung gegenüber dem im ursprünglichen Zustand gemessenen Wert (vgl. Tabelle 7.2.11). Die Streuungsbreite betrug $\pm 0,0023$.

Die Messergebnisse implizieren eine erhöhte Sprödigkeit der mit Fluss gefüllten Proben [167] gegenüber dem Ausgangszustand (vgl. Tabelle 7.2.11). Die Abbildung 4.14 zeigt die mittels REM erstellten Aufnahmen der Bruchflächen des Werkstoffs G3 [99] vor der Elektrolyse im Vergleich zu einer dem Ofen Nr. 17 nach 3,9 Jahren entnommenen Probe. Die Bruchfläche des letztgenannten stellte sich deutlich ebener und weniger zerklüftet dar. Die Aufnahmen lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Ursachen für den glatteren Bruchverlaufs zu.

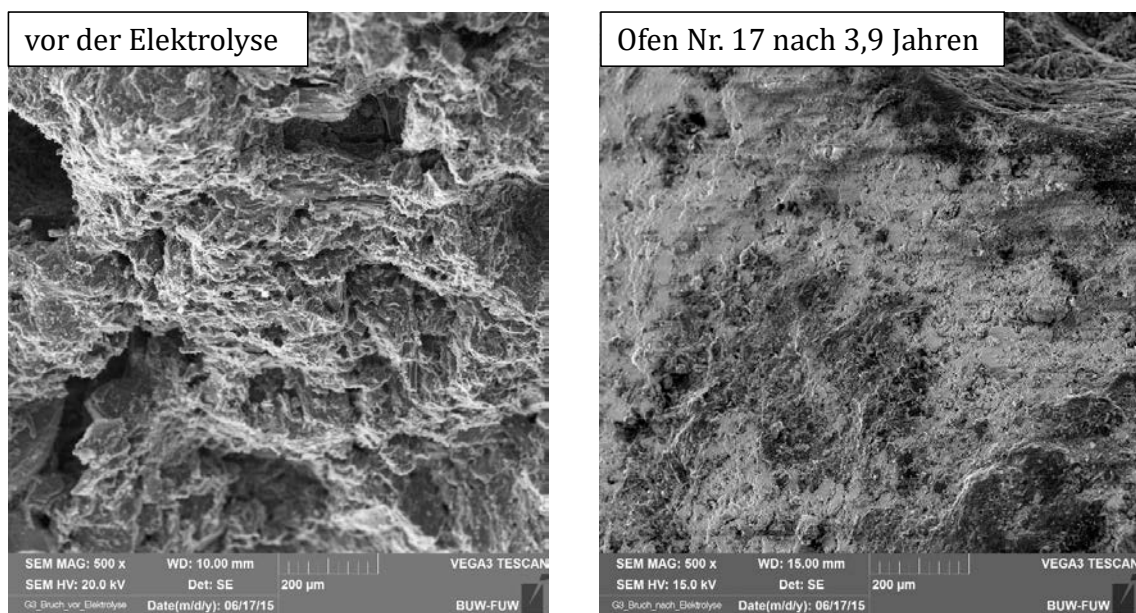


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen der Bruchfläche nach Druckversuchen am Werkstoff G3 [99] im Ausgangszustand und nach 3,9 Jahren im Ofen Nr. 17

Resistivität

Die Methode zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands ist im Kapitel 3.3.3 ausführlich vorgestellt worden. Den Verlauf der Mittelwerte der Resistivitäten (eines Ofens) bei Raumtemperatur über die Laufzeit illustriert die Abbildung 4.15.

Die mittlere Resistivität für die Bodenkathode G1 (Öfen Nr. 1 bis 10 in Tabelle 7.2.13) ergab einen Wert von $16,74 \mu\Omega \cdot m$, was einer Abnahme von $14,97 \%$ gegenüber dem gemessenen Ausgangswert (vgl. Tabelle 7.2.11) entspricht. Während am Ofen Nr. 3 mit die größte Streuung in Bezug auf die Messabweichungen von $\pm 1,87 \mu\Omega \cdot m$ nach einer Einsatzdauer von 4,8 Jahren auftrat, zeigte der Ofen Nr. 7 mit $\pm 0,40 \mu\Omega \cdot m$ die geringste Streuungsbreite nach einer Betriebsdauer von 5,8 Jahren. Die Bodenkathoden des Materials G2 wiesen im Mittel (Öfen Nr. 11 bis 16 in Tabelle 7.2.13) einen spezifischen elektrischen Widerstand von $15,90 \mu\Omega \cdot m$ auf, wodurch er sich um $9,76 \%$ gegenüber dem Ausgangsmaterial (vgl. Tabelle 7.2.11) verringerte. Die größte Messspanne zeigte der Ofen Nr. 14 mit einem Wert von $\pm 1,41 \mu\Omega \cdot m$ nach 5,0 Jahren. Die geringste Streuung der Messwerte wurde bei dem Ofen Nr. 13 mit $\pm 0,44 \mu\Omega \cdot m$ nach 4,9 Jahren festgestellt. Bei der Bodenkathode G3 wurde eine durchschnittliche Resistivität von $17,71 \mu\Omega \cdot m$ (Öfen Nr. 17 und 18 in Tabelle 7.2.13) bestimmt, welche somit um $28,04 \%$ unter dem Wert des unbehandelten Zustands blieb (vgl. Tabelle 7.2.11). Das Streuungsintervall um die Messwerte stellte sich mit $\pm 0,64 \mu\Omega \cdot m$ beim Ofen Nr. 18 (3,9 Jahre) am größten und beim Ofen Nr. 17 (4,6 Jahre) mit $\pm 0,57 \mu\Omega \cdot m$ am geringsten dar.

Für den anthrazitischen Kathodenwerkstoff A1 (Ofen Nr. 19) belief sich der spezifische elektrische Widerstand auf $18,45 \mu\Omega \cdot m$ und damit um $25,78 \%$ unter dem im Ausgangszustand gemessenen Wert (vgl. Tabelle 7.2.11). Die Verteilungsspanne der Messwerte betrug $\pm 0,47 \mu\Omega \cdot m$. Die Bodenkathode A2 verfügte über eine gemittelte Resistivität von $28,18 \mu\Omega \cdot m$, was einer Zunahme von $30,95 \%$ nach 11 Tagen, gemessen am ursprünglichen Zustand des Materials, entspricht.

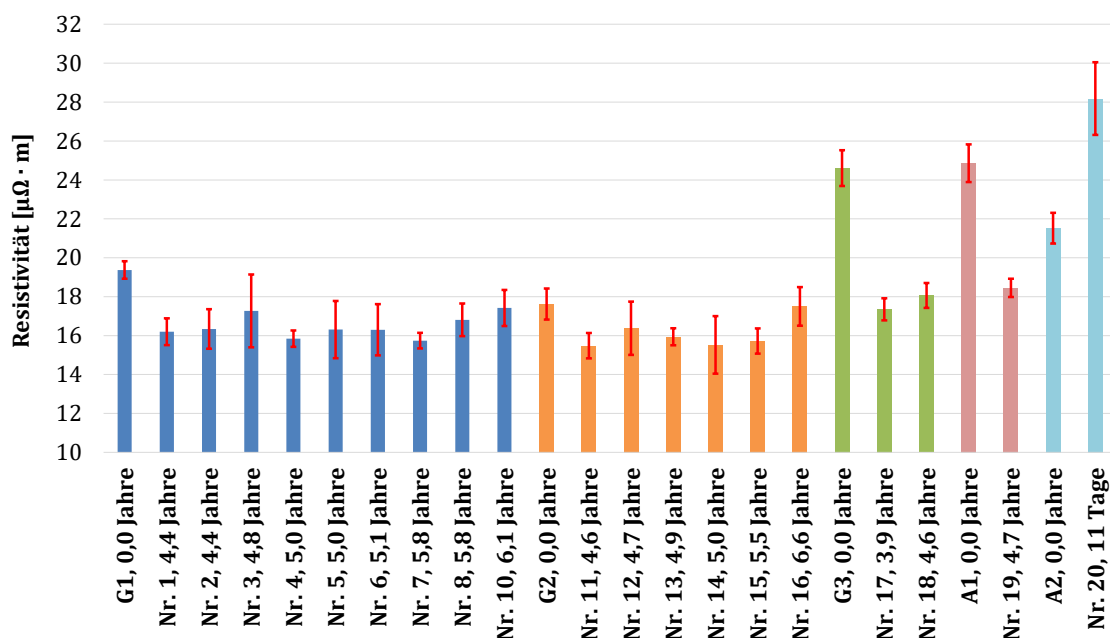


Abbildung 4.15: Gemittelte Resistivitäten aller Öfen über die Laufzeit mit SD

Da im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sich die Kathodenwerkstoffe während ihrer Zeit im Ofen strukturell verändern können, d. h., derartige Veränderungen insbesondere bei anthrazitischen Bodenkathoden ab einer Temperatur von etwa 800 °C im Elektrolyseofen beobachtet werden, wurde für die gebrauchten Proben eine Verringerung der Resistivität erwartet [166]. Øye et al. [11] beschreiben solche Graphitisierungseffekte während der Einsatzdauer amorpher Kathodenblöcke. Dies hat einen bedeutenden Effekt auf die Resistivität des Materials. Alte, amorphe Kathoden können dabei die Werte von graphitischen Materialien im Ausgangszustand erreichen. Entsprechend veranschaulicht die Abbildung 4.15 eine unterschiedlich stark ausgeprägte Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstands bei allen Öfen (ohne Ofen Nr. 20) über die Zeit, wobei für die graphitischen Qualitäten G1 und G2 im Mittel eine geringere Abnahme der Resistivität zu verzeichnen war, die jedoch bei höheren Laufzeiten wieder zunahm. Ein ähnliches Verhalten konnte in [165] beobachtet werden, wobei auch hier eine erhöhte Temperatur zu geringeren Messwerten führte. Besonders auffällig verlief dieser Trend bei dem Werkstoff G3, was als ein Indiz für einen höheren Anteil der amorphen Phase im Werkstoff angesehen werden kann [96]. Die Resistivität des anthrazitischen Materials A1 verringerte sich erwartungsgemäß deutlicher als die der graphitischen Typen [46, 166]. Demgegenüber erhöhte sich der spezifische elektrische Widerstand des amorphen Kathodentyps A2 (Ofen Nr. 20). Hierbei überwiegt offensichtlich innerhalb der ersten Betriebstage der Einfluss der Badinfiltration gegenüber etwaigen temperaturbedingten Graphitisierungseffekten.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass die in den Wannen eingebauten Kathodenblöcke im Laufe der Betriebszeit in Bezug auf ihre Dichte und Festigkeit erhebliche Steigerungen gegenüber den Ausgangswerten erfahren haben. Als Hauptursache hierfür gilt das flächenhafte Eindringen des Elektrolyten in die poröse Kathodenstruktur sowie die Kompression des Materials infolge der Raumforderung durch die Natriumpenetration [164]. Der hydrostatische Druck der Schmelze kann hierbei als primäre Triebkraft für die Penetration des Elektrolyten angesehen werden [11]. Die ermittelten Kennwerte, insbesondere die Druckfestigkeiten, unterliegen zum Teil einer hohen Streuung, was auf den Einfluss lokal auftretender Reaktionen des Kohlenstoffs mit eingedrungenem Elektrolyten, wie etwa der Bildung von Aluminiumkarbid, zurückzuführen ist. Derartige Materialstörungen fielen hierbei aufgrund der begrenzten Probenanzahl pro Ofenwanne besonders ins Gewicht.

4.2.3 Einfluss der Probenlage

Im folgenden Abschnitt soll analysiert werden, welcher Zusammenhang zwischen den zuvor ermittelten Kennwerten und der Position der Probe innerhalb des Ofens besteht. Zu diesem Zweck wird anhand ausgewählter Öfen dargelegt, welche Schlussfolgerungen sich aus den Werkstoffeigenschaften und deren Beeinflussung in Bezug auf die Position im Ofen ergeben. Dabei werden der Ofen Nr. 20 mit einer Laufzeit von 11 Tagen, die Öfen Nr. 7 und 14 mit den Bodenkathoden G1 und G2 nach 5,8 bzw. 5,0 Jahren sowie

die Öfen Nr. 2 und 5 mit dem Kathodenwerkstoff G1 nach 4,4 bzw. 5,0 Jahren unter leistungsmodulierten Einsatzbedingungen (vgl. Kapitel 2.3) berücksichtigt.

Ofen Nr. 20 (Bodenkathode A2, anthrazitisch)

Die detaillierte Untersuchung des Ofens Nr. 20 (vgl. Tabelle 7.2.8) mit dem anthrazitischen Kathodentyp A2 beschreibt die Penetration des Bads von der Oberfläche her unmittelbar nach der Inbetriebnahme der Zelle, wobei die Oberseite der Kathode als Bezugsebene diente. Die Abbildung 4.16 fasst die ermittelten Kennwerte entlang der Probenachse für 5 Bohrungen aus der Kathode 8 (vgl. Abb. 3.7) zusammen. Die Messwerte sind in den Tabellen 7.2.14 und 7.2.15 zusammengetragen. Es fällt auf, dass sich bereits nach kurzer Betriebsdauer (11 Tage) ein Unterschied zwischen der Ober- und Unterseite der Kathode eingestellt hat. Die gemessenen Werte lagen über denen des Ausgangszustands (vgl. Tabelle 7.2.11). Grundsätzlich konnte eine positive Korrelation der scheinbaren Dichte mit der Festigkeit festgestellt werden. Eine Ausnahme stellte die mittlere Probe (Probe K8_3, $y = 1,69$ m) dar, bei der die Festigkeit trotz einer abnehmenden scheinbaren Dichte zunahm.

Die höchsten Festigkeiten gingen durchweg mit einer geringeren Bruchstauchung einher. Dies fällt in besonderem Maße bei dem mittleren Zylinder (Probe K8_1, $y = 1,69$ m) auf, der im oberen Bereich bei abnehmender Festigkeit ein duktileres Verhalten aufwies (Abbildung 4.16). Die Resistivität verringerte sich entlang aller fünf entnommenen Zylinder der Kathode 8 mit abnehmender scheinbarer Dichte, d. h. geringerem Flussanteil in der Struktur (Abbildung 4.16). Es konnte weiterhin beobachtet werden, dass eine größere Menge des Elektrolyten nahe der Seitenwände 1 und 3 des Ofens (vgl. Abbildung 3.5) eingedrungen war, was dort zu einer höheren Festigkeit als im mittleren Bereich der Kathode führte (Abbildung 4.16). Dieser Umstand lässt sich auf den kürzesten Weg beim Stromverlauf in der Zelle (vgl. Abbildung 2.18) zurückführen [17, 18]. Nach Wang et al. [64] ist zudem davon auszugehen, dass die Geschwindigkeit der Natriumeindringung durch die Stromdichte erhöht wird. Strukturelle Aufweitungen im Kathodenmaterial begünstigen hierbei den Einlagerungsprozess von Graphit und Natrium (vgl. Kapitel 2.2.3). In der Abbildung 4.17 sind die untersuchten Probensegmente der äußeren Probe (Probe K8_1, $y = 0,35$ m) mit den zugehörigen Mikroanalysen der Hauptbestandteile des Flusses Na, F und Al dargestellt. Die Messungen wurden entsprechend der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Untersuchungstechniken durchgeführt. Die Ergebnisse der Röntgen-Mikroanalysen aus dem oberen und unteren Teil der Kathode belegen, dass im oberen Bereich des Kathodenblocks bereits auf breiter Front überwiegend Natrium eingedrungen ist, wohingegen im unteren Bereich der Kathode das Zusammenfallen der Peaks von Fluor, Natrium und Aluminium auf eine örtlich begrenzte Anwesenheit des Elektrolyten in den Makroporen hindeutet. Bei den Analysen der übrigen Zylinder ergaben sich qualitativ gleiche Ergebnisse.

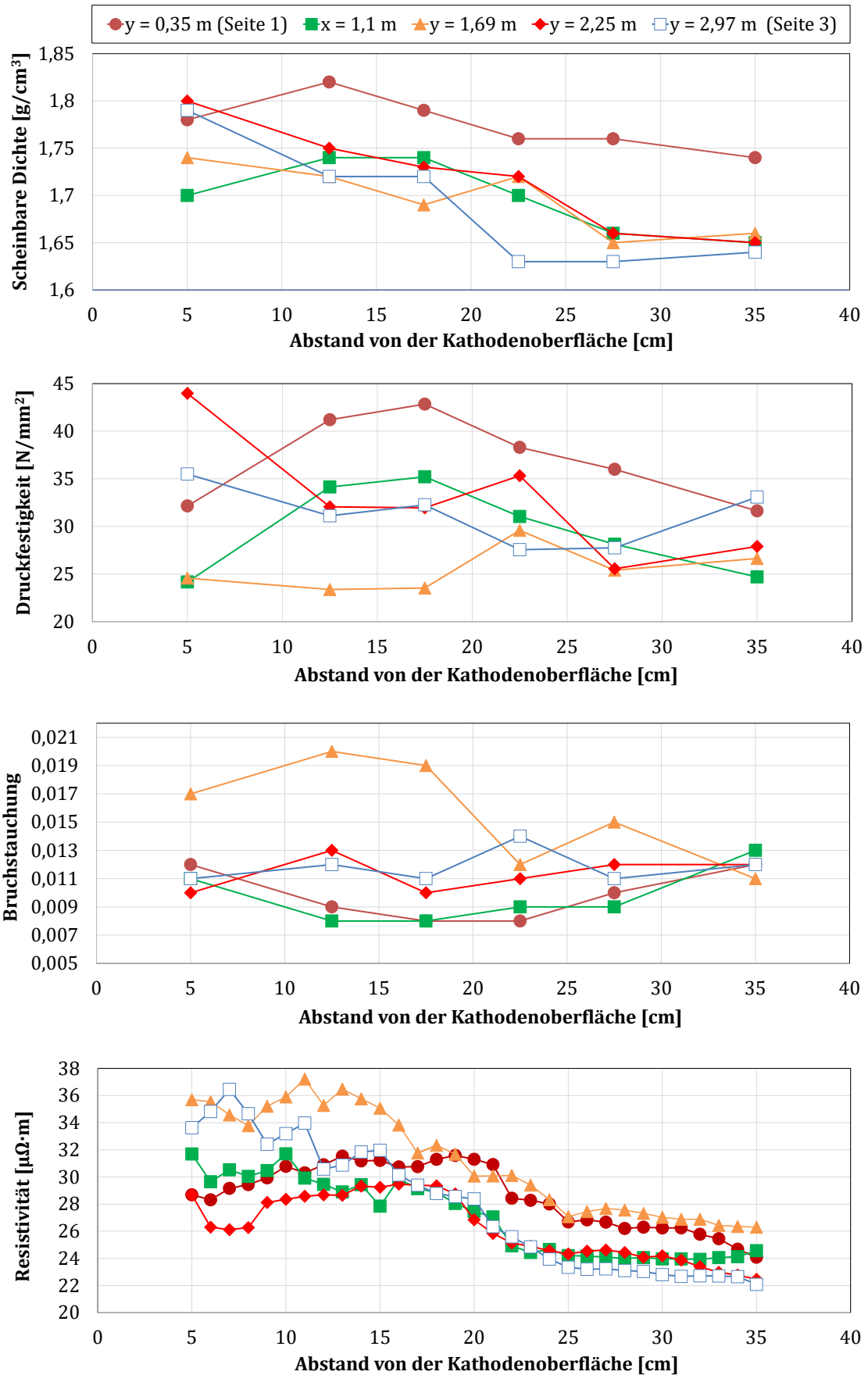


Abbildung 4.16: Verlauf der Kennwerte in Kathode 8 des Ofens 20 (Laufzeit: 11 Tage, Bodenkatode: A2)

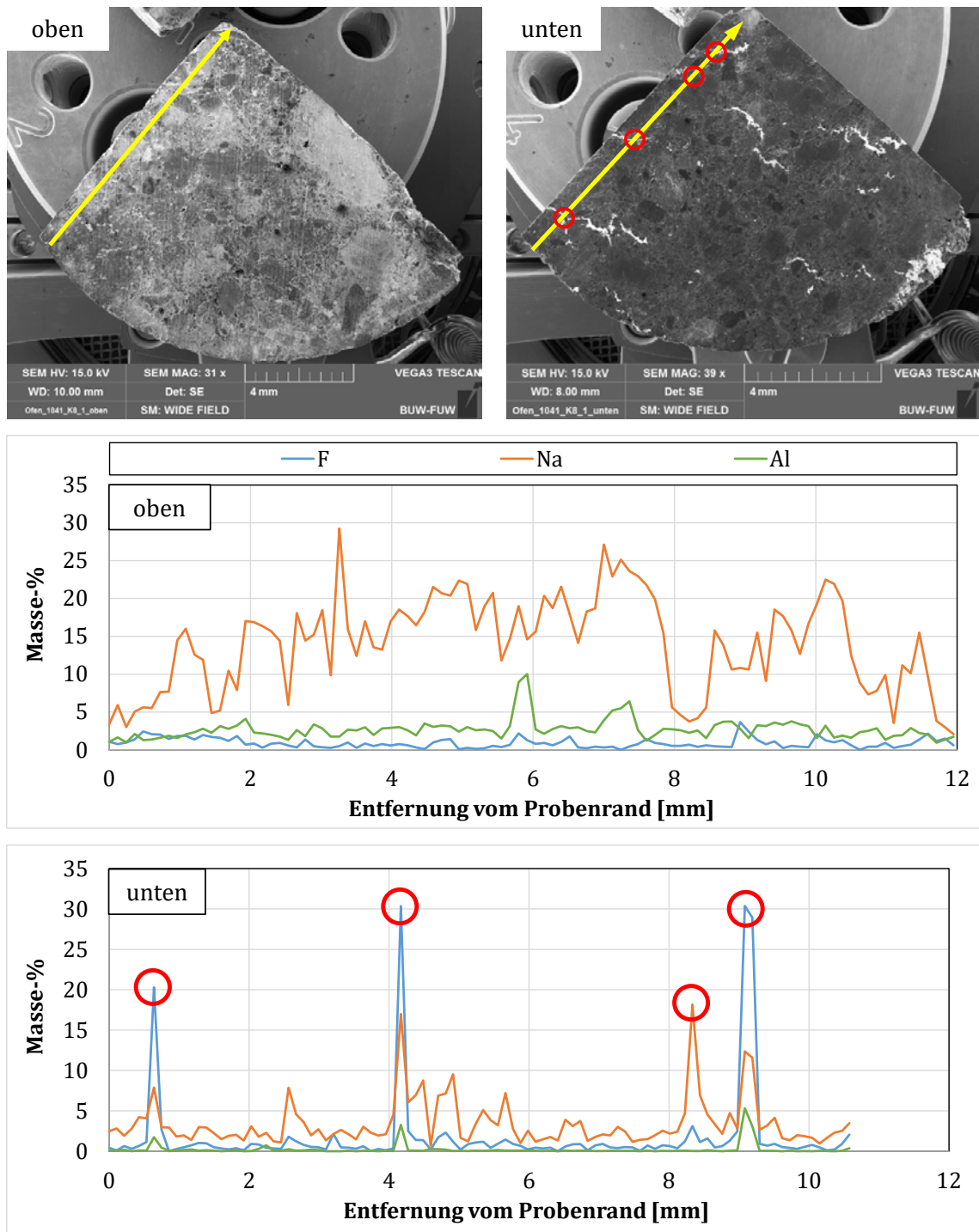


Abbildung 4.17: EDS-Analysen im oberen und unteren Bereich der Probe K8_1 des Ofens 20 (Laufzeit: 11 Tage, Bodenkathode: A2)

Öfen 7 (Bodenkathode G1) und 14 (Bodenkathode G2)

Inwieweit sich die graphitischen Bodenkathoden mit fortwährender Einsatzzeit strukturell verändern, zeigt die Abbildung 4.18, in der ein EDS-Scan des Ofens Nr. 7 mit Blick auf die wichtigsten Badkomponenten dargestellt ist. In den Tabellen 7.2.16 und 7.2.17 sind die Messwerte zusammengestellt.

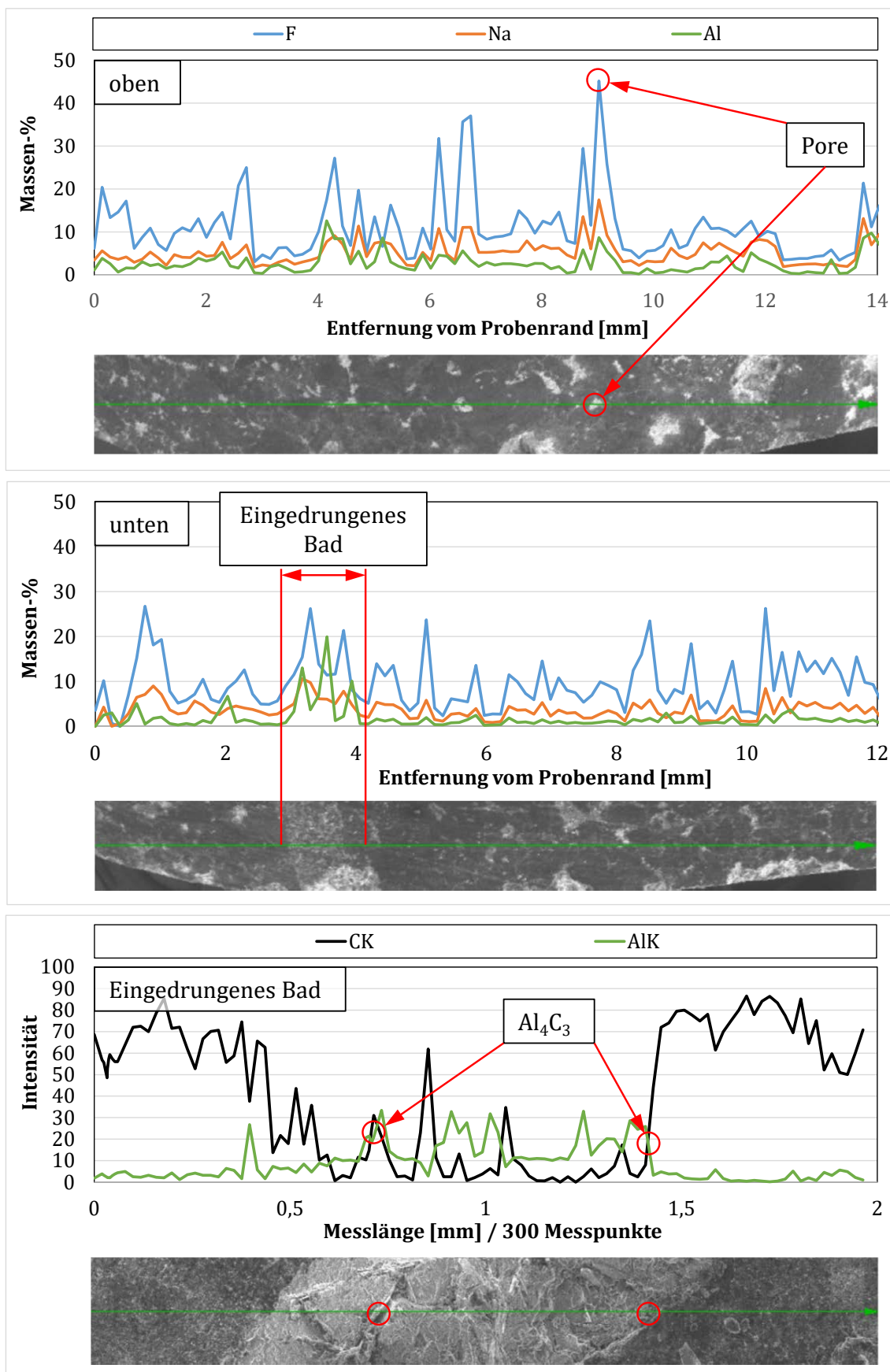


Abbildung 4.18: EDS-Analysen an der Probe K6_1 des Ofens 7 (Bodenkathode: G1, Laufzeit: 5,8 Jahre)

Trotz der relativ langen Laufzeit war im Vergleich zu dem zuvor untersuchten Ofen Nr. 20 (vgl. Abbildung 4.17) ein deutlich geringerer Natriumanteil im Werkstoff festzustellen, was mit der verminderten Eindringneigung von Natrium in graphitische Strukturen (vgl. Kapitel 2.2.1) in Verbindung gebracht werden kann [11, 168]. Lediglich an den mit Elektrolyt gefüllten Poren oder gestörten Bereichen (z. B. Bindemittelphasen) konnten erhöhte Badkonzentrationen ausgemacht werden. Vergleicht man die Analysen hinsichtlich der Menge des penetrierten Flusses, so zeigte sich im oberen Bereich der Kathode, wie in Abbildung 4.18 deutlich sichtbar, ein höherer Gehalt an Badkomponenten. Die detaillierte EDS-Analyse des hell erscheinenden Werkstoffbereichs im unteren Bereich der Probe ist in der Abbildung 4.18 ebenfalls dargestellt. Die überlappenden Peaks für Kohlenstoff und Aluminium deuten auf die Bildung von Aluminiumkarbid Al_4C_3 in den Spalten sowie am Übergang zur umgebenden Matrix hin. Eine weitere Auffälligkeit beider Öfen wurde durch ein qualitatives EDS-Mapping im oberen, aluminiumnahen Probenbereich sichtbar.

Die Abbildung 4.19 illustriert die Segregation von Aluminium und Natrium innerhalb der Pore sowohl am Ofen Nr. 7 mit der Bodenkathode G1, als auch am Ofen Nr. 14 mit der Bodenkathode G2. Im Gegensatz zur Anlagerung von Natrium im inneren Bereich der Pore konnte Aluminium vorwiegend am Porenrand festgestellt werden. Ähnliche Beobachtungen wurden von Patel et al. [169] bereits in früheren Forschungsarbeiten an graphitisierten Kathoden gemacht, welche auf die Ausbildung lokaler Abscheidungsmechanismen innerhalb der Poren hindeuteten. Die dort ermittelte Intensität des Aluminiumgehalts an den Porenrändern führt zu der Annahme, dass die Vorgänge in den Poren einer Elektrolyse gleichen, bei der sich Aluminium aus dem penetrierten Bad bildet. Als Folge tritt die Bildung von Aluminiumkarbid in den Poren auf. Der Einfluss der Stromdichte wird in diesem Zusammenhang ebenfalls beschrieben. Li et al. [170] haben ein weiterführendes Modell entwickelt, welches von der Möglichkeit ausgeht, dass die Bildung und Auflösung von Aluminiumkarbid an der Wand der mit Elektrolyt gefüllten Poren am Boden des Ofens zu einer lokal erhöhten Abtragsrate der Kathode führen kann. Solheim et al. [171] interpretieren den Mechanismus der elektrochemischen Bildung und Auflösung von Aluminiumkarbid als sogenannte „Carbon Pump“ (dt.: Kohlenstoffpumpe), bei der es zur Ausbildung einer Aluminiumkarbidschicht um die mit Bad gefüllten Poren kommt. In der Abbildung 4.20 sind die Werkstoffkennwerte der Öfen Nr. 7 und Nr. 14 mit verschiedenen Bodenkathoden gegenübergestellt. Für beide Werkstoffe ergaben sich tendenziell höhere scheinbare Dichten und Druckfestigkeiten im oberen Kathodenabschnitt, jedoch war kein eindeutiger Bezug zur Entnahmeposition innerhalb des Ofens zu erkennen. Diese Einschätzung änderte sich auch unter Einbeziehung weiterer Öfen nicht. Grundsätzlich erhöhte sich der spezifische elektrische Widerstand mit der Zunahme von scheinbarer Dichte und Festigkeit im oberen Bereich der Kathode, wobei seine lokale Zunahme in der Regel mit einem Festigkeitsverlust einherging, was auf eine Inhomogenität oder Fehlstellen an dieser Stelle des Materials schließen lässt, welche äußerlich nicht erkennbar waren.

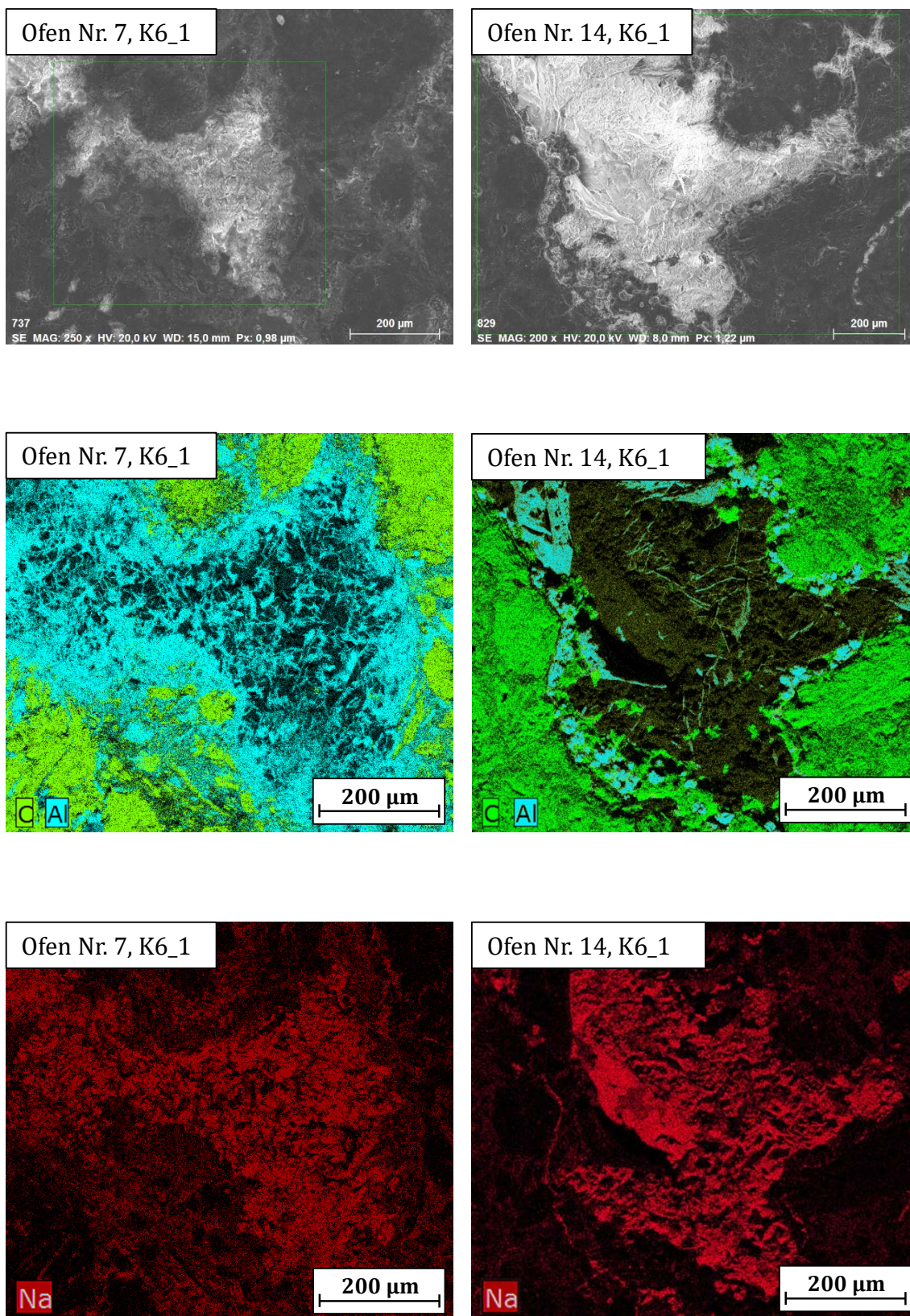


Abbildung 4.19: Qualitatives EDS-Mapping einer Pore aus dem oberen Bereich der Kathode 6 des Ofens Nr. 7 (Laufzeit: 5,8 Jahre, Werkstoff: G1) und der Kathode 6 des Ofens Nr. 14 (Laufzeit: 5,0 Jahre, Werkstoff: G2)

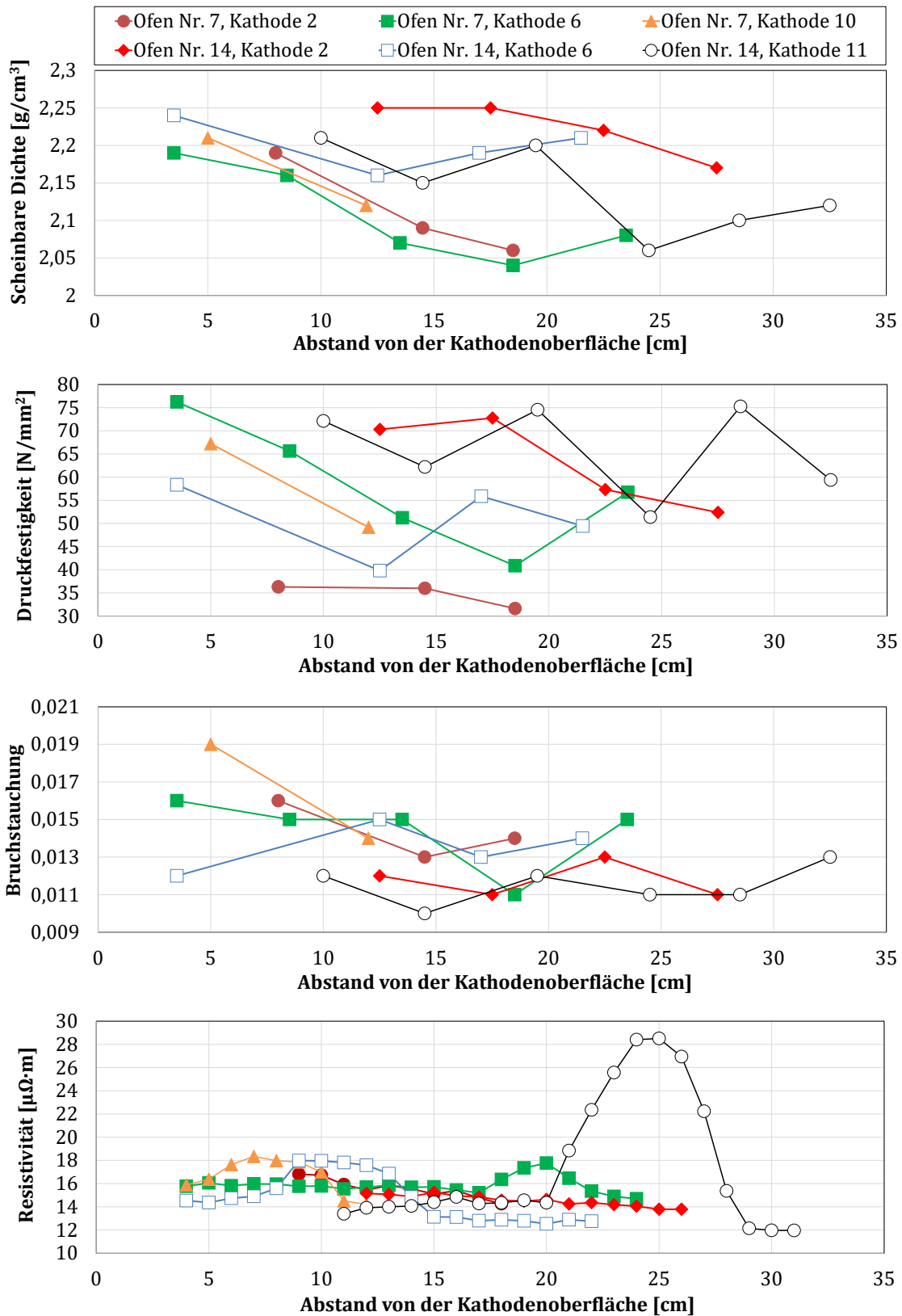


Abbildung 4.20: Kennwerte der Öfen Nr. 7 und Nr. 14 nach Kathodenposition und -tiefe

Öfen 2 und 5 (Bodenkathode G1 im modulierten Betrieb)

Um herauszufinden, inwiefern sich die Kennwerte der Kathoden der verfügbaren leistungsmodulierten Öfen von den zuvor betrachteten unterschieden, wurden die Proben der Öfen Nr. 2 und Nr. 5 ebenfalls analysiert. In beiden Öfen wurde bis zu ihrer Stilllegung Aluminium in einem modulierten Testbetrieb produziert. Als Bodenkathode kam jeweils der Typ G1 zum Einsatz. Die Abbildung 4.21 illustriert die Verteilung der Badkomponenten im oberen und unteren Bereich des Ofens Nr. 2. Im Vergleich mit den zuvor betrachteten Öfen Nr. 7 und Nr. 14 ergab sich ein ähnliches Bild hinsichtlich der Verteilung der Elektrolytbestandteile. Es konnten höhere Anteile von Fluor, Natrium und Aluminium in der Nähe der Kathodenoberfläche gegenüber dem unteren Bereich der Kathode festgestellt werden. Signifikante Konzentrations-Peaks der Badkomponenten konnten auch hier im Bereich hoher Porosität nachgewiesen werden. Die Abbildung 4.22 fasst die Eigenschaften der beiden äußeren sowie der mittleren Kathode für die genannten Öfen zusammen. Die Werte können den Tabellen 7.2.18 und 7.2.19 entnommen werden.

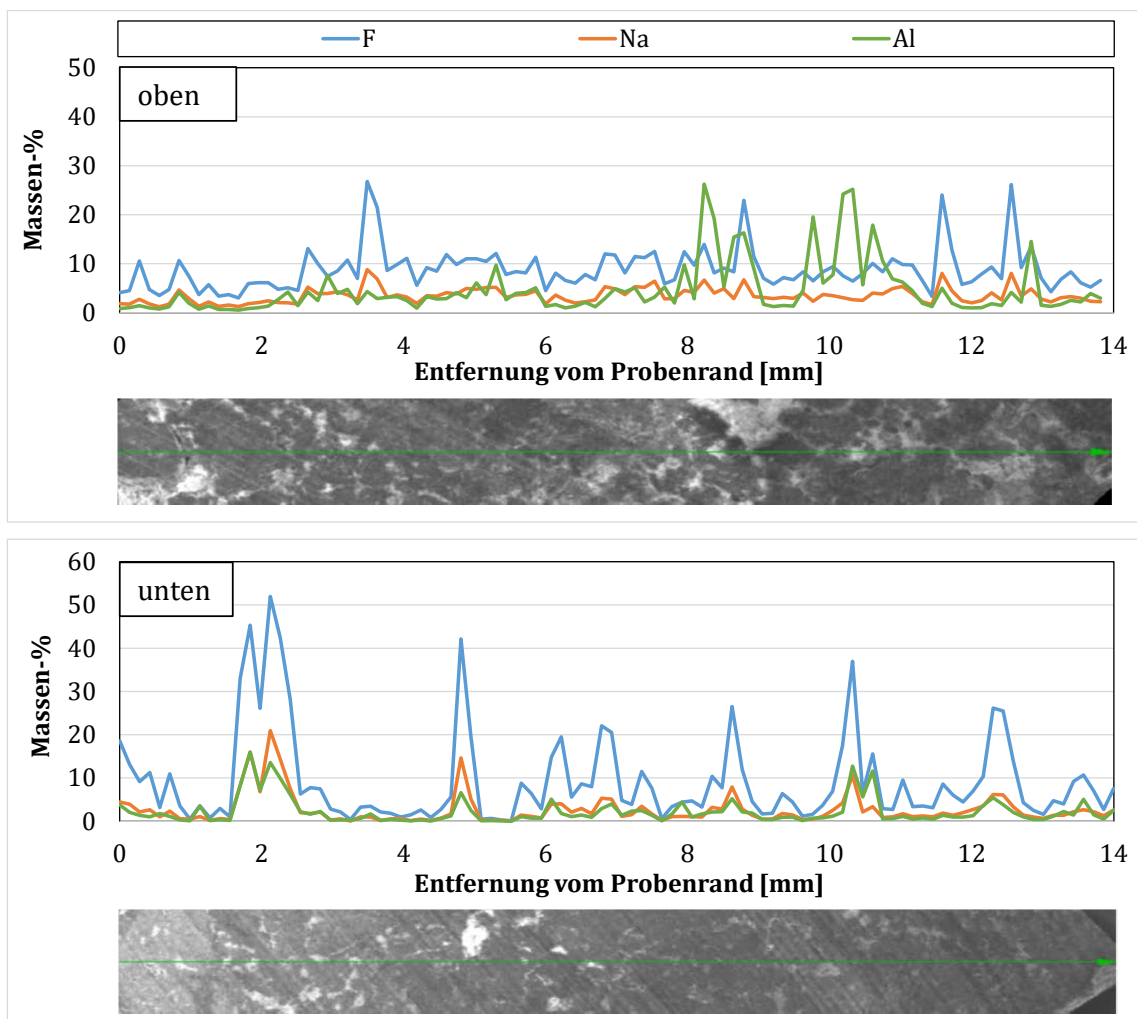


Abbildung 4.21: EDS-Analysen des oberen und unteren Bereichs der Probe K6_1 des Ofens Nr. 2 (Laufzeit: 4,4 Jahre, Bodenkathode: G1, modulierter Betrieb)

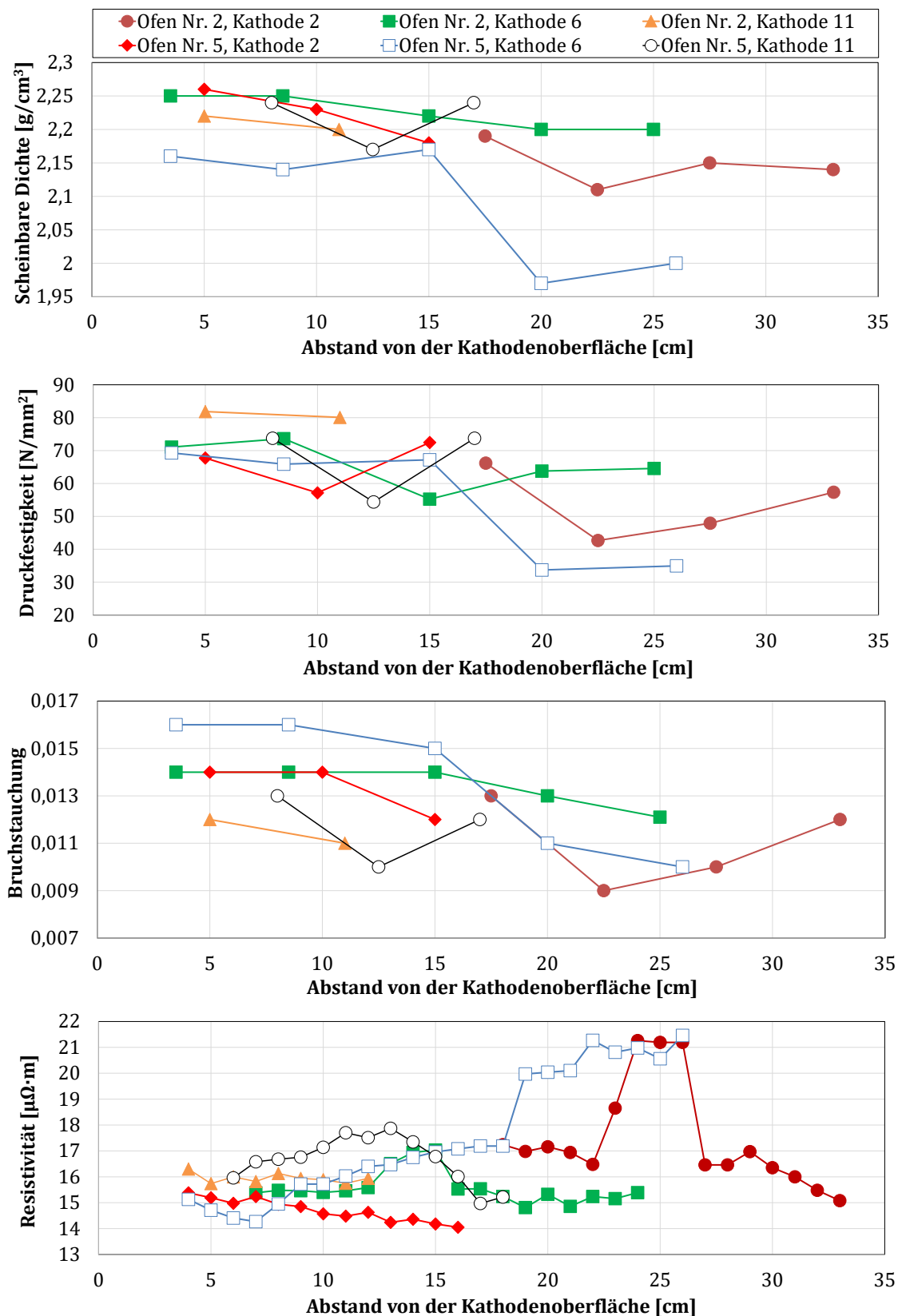


Abbildung 4.22: Kennwerte der Öfen Nr. 2 und Nr. 5 nach Kathodenposition und -tiefe

Wie bereits bei den zuvor untersuchten Öfen, konnten auch hier mehrheitlich höhere Werte für die scheinbare Dichte und die Festigkeit im oberen Kathodenabschnitt (vgl.

Tabelle 7.2.18) gemessen werden. Besonders steile Abfälle der Festigkeit traten vor allem im unteren Bereich der Öfen auf, immer in Verbindung mit einem sprunghaften Anstieg der Resistivität. Ein belastbarer Trend hinsichtlich möglicher Unterschiede zwischen den Kennwerten der äußeren und den zentralen Proben ergab sich nicht.

Abschließend kann festgehalten werden, dass bei den ausgewählten Öfen mit verschiedenen Laufzeiten und Bodenkathoden eine erhöhte Penetration der Badkomponenten im oberflächennahen Bereich der Kathode nachgewiesen werden konnte. Da aufgrund des hydrostatischen Drucks des Ofeninhalts und der veränderten Benetzungseigenschaften im Laufe der Zeit der Grad der Porenfüllung und somit die scheinbaren Dichten der Proben deutlich zunahm, kann ein Zusammenhang mit den daraus resultierenden Festigkeiten abgeleitet werden [11]. Dies galt nicht für strukturell gestörte Bereiche in der Kathode, die nicht durch einen Dichteverlust, jedoch durch eine signifikante Abnahme der Festigkeit gekennzeichnet waren. Derartige Bereiche waren meist an einem lokalen Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstands zu erkennen. Bezüglich der Position im Ofen ergab sich trotz der unterschiedlichen Stromdichteverteilung innerhalb der Wanne kein klares Bild im Hinblick auf die Werkstoffeigenschaften. Ein auffälliges Verhalten der modulierten Öfen bezüglich ihrer Kathodenkennwerte, welches mit ihrer Betriebsweise in Zusammenhang gebracht werden könnte, konnte nicht festgestellt werden. Dies wäre von Vorteil, da somit kostenintensive Modifikation der bewährten Kathodentechnik entfallen würde. Erste industrielle Einsätze haben die Erwartungen in dieser Hinsicht erfüllt [5, 12].

4.3 Bewertung der Einflussgrößen auf den elektrochemischen Abtrag

4.3.1 Versuchsdauer

Um zu analysieren, ob mithilfe der im Rahmen der Arbeit konstruierten Laborzelle (vgl. Kapitel 3.4.1) ein signifikanter Verschleiß in einem handhabbaren Zeitintervall produziert werden konnte, wurden zunächst Elektrolyseversuche mit dem graphitischen Werkstoff G1 bei konstanter Temperatur und Stromdichte durchgeführt und ausgewertet. Die Laborzelle wurde dabei gemäß der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Methode in Betrieb genommen. Es wurde der in Tabelle 3.4 beschriebene Elektrolyt eingesetzt. Die Ergebnisse der Verschleißmessungen sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Abträge wurden nach der in Kapitel 3.4.5 beschriebenen Methode erfasst und ausgewertet. Die Proben wurden vor und nach dem Versuch gewogen und die Masseänderungen errechnet. Zusätzlich wurde der in 24 Stunden erzielte Verschleiß auf ein Jahr (365 Tage) hochgerechnet. Zur Berechnung des Verschleißfaktors gegen die Industriezelle wurde der gemittelte Abtrag pro Jahr auf den durchschnittlichen Abtrag pro Jahr für den jeweiligen Werkstofftyp aus Tabelle 2.3 bezogen [44, 62]. Diese betragen 1,5 cm/Jahr für die anthrazitischen und 2,5 cm/Jahr für die graphitischen Qualitäten. Der Faktor soll verdeutlichen, in

welchem Verhältnis der Abtrag für ein bestimmtes Material in der Laborzelle zu einem durchschnittlichen, industriell gemessenen Wert steht.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Verschleißmessungen nach verschiedenen Elektrolysezeiten

Werkstoff	Temperatur [°C]	Stromdichte [A/cm ²]	Elektrolysedauer [h]	Abtrag [mm]		Mittlerer Abtrag [mm]	Mittlerer Abtrag [cm/Jahr]	Verschleißfaktor gegen Industriezelle		
				Probe 1	Probe 2					
G1	960	0,4	4	0,09	0,13	0,11	24,09	9,64		
			8	0,32	0,39	0,36	39,42	15,77		
			16	0,55	0,61	0,58	31,76	12,70		
			24	0,73	0,78	0,76	27,74	11,10		
			32	0,90	0,97	0,94	25,73	10,29		
			48	1,52	1,40	1,46	26,65	10,66		
						Masseänderung [%]		Mittlere Masseänderung [%]		
			Elektrolysedauer [h]	Probe 1	Probe 2					
			4	3,47	2,69	3,08				
			8	3,61	1,71	2,66				
			16	0,20	1,32	0,76				
			24	-3,99	-2,95	-3,47				
			32	-4,99	-4,32	-4,66				
			48	-8,11	-7,08	-7,60				

Die Abbildung 4.23 zeigt zwei verschlissene Proben nach einer Versuchsdauer von 4 bzw. 48 Stunden. Der fortgeschrittene Materialverlust am eingetauchten Probenbereich ist deutlich zu erkennen.

G1, 960 °C, 4 h, 0,4 A/cm²



G1, 960 °C, 48 h, 0,4 A/cm²



Abbildung 4.23: Verschlossene Proben aus dem Kathodenmaterial G1 nach 4 und 48 Stunden bei 960 °C und einer Stromdichte von 0,4 A/cm²

Die Abbildung 4.24 gibt den Verlauf des Abtrags über die Zeit graphisch wieder. Es zeigte sich gemäß des Faraday'schen Gesetzes in der vorhandenen Versuchszelle eine nahezu lineare Zunahme des Abtrags innerhalb der ersten 48 Stunden [17]. Demgegenüber wurde die Veränderung der Probenmasse im Vergleich zum Ausgangszustand der jeweiligen Probe im Diagramm dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Proben zunächst eine Massenzunahme erfahren, welche auf das Eindringen des Elektrolyten in die Probe zu Beginn der Elektrolyse zurückzuführen ist. Dieser Vorgang wirkte dem mit Einschalten des Elektrolysestroms einsetzenden Abtrag des Kathodenmaterials entgegen. Ab einer gewissen Elektrolysedauer überwiegt der elektrochemische Materialverlust. Patel [44] beschreibt ein ähnliches Verhalten der Proben in einer Laborzelle. Etwaige Spuren von Aluminiumkarbid konnten auf der Oberfläche nur in geringem Umfang ausgemacht werden, was auf eine kontinuierliche Auflösung des Karbids mit der Zeit im Elektrolyten hindeutet [63, 72].

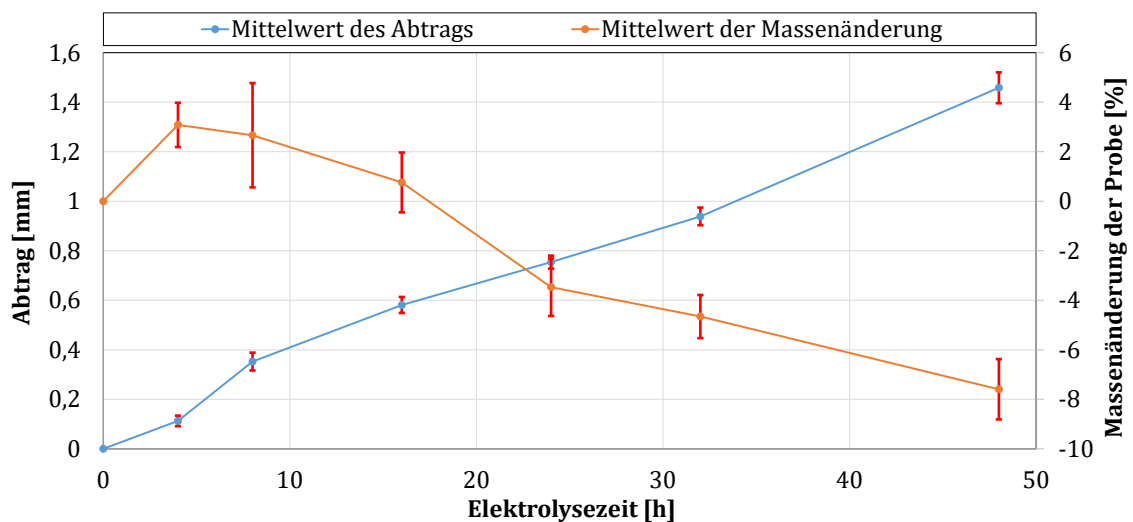


Abbildung 4.24: Abträge und Masseänderungen der verschlissenen Proben aus dem Werkstoff G1 nach verschiedenen Elektrolysezeiten bei 960 °C und einer Stromdichte von 0,4 A/cm² mit SD

Zusammenfassend kann die Wirkungsweise der Laborzelle bestätigt werden. Die Elektrolyse bei einer zu Versuchsbeginn eingestellten Stromdichte von 0,4 A/cm² erzeugte mit fortschreitender Zeit einen linear ansteigenden Abtrag. Anhand der Messungen wurde eine Versuchsdauer von 24 Stunden für alle weiteren Versuche als sinnvoll erachtet, da hierbei von dem ausgewogensten Verhältnis des zeitlichen und experimentellen Aufwands zum messbaren Abtrag auszugehen war.

4.3.2 Kathodenwerkstoffe und Stromdichte

Auf der Basis der im experimentellen Teil der Arbeit festgelegten Betriebsparameter für die Modellzelle wurden zunächst die Elektrolyseversuche an den Werkstoffen G1, G2 und A1 bei einer Temperatur von 960 °C mit verschiedenen Stromdichten durchgeführt

und entsprechend des in Kapitel 3.4.5 vorgestellten Messverfahrens ausgewertet. Die ermittelten Abträge sind in der Tabelle 4.2 zusammengestellt. Auch hierfür wurde der Verschleiß auf 365 Tage hochgerechnet und ein entsprechender Vergleichsfaktor im Verhältnis zum industriellen Abtrag eingeführt (vgl. Kapitel 4.3.1).

Tabelle 4.2: Abtragswerte der Versuchsmaterialien für verschiedene Stromdichten

Versuchsdauer [h]	Temperatur [°C]	Stromdichte [A/cm ²]	Werkstoff	Abtrag [mm]		Mittlerer Abtrag [mm]	Mittlerer Abtrag [cm/Jahr]	Verschleißfaktor gegen Industriezelle
				Versuch 1	Versuch 2			
24 h	960	0,4	G1	0,73	0,78	0,76	27,74	11,10
			G2	0,66	0,74	0,70	25,55	10,22
			A1	0,86	0,93	0,90	32,85	13,14
		0,8	G1	1,69	1,54	1,62	59,13	23,65
			G2	1,49	1,61	1,55	56,58	22,63
			A1	2,00	1,81	1,91	69,72	27,89

Stellt man die Werkstoffe nach zunehmenden Abträgen in Beziehung, ergibt sich die Reihenfolge wie folgt:

$$G2 < G1 < A1.$$

Der graphitische Werkstoff G2 verfügte mit einem mittleren Abtrag von 0,70 mm bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² und 1,55 mm bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² in beiden Fällen über die niedrigsten Abträge. Das ebenfalls graphitische Kathodenmaterial G1 wies mit 0,70 mm einen um 8,57 % höheren Abtrag bei 0,4 A/cm² und mit 1,62 mm einen um 4,52 % höheren Abtrag bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² auf. Den höchsten Durchmesserverlust aller Kandidaten zeigte der anthrazitische Werkstoff A1 mit 0,90 mm bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² (28,57 % höher als bei dem Material G2) und 1,91 mm bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² (23,23 % größer als bei dem Werkstoff G2). Der nachweisliche Einfluss der Stromdichte auf den elektrochemischen Abtrag bestätigte die im Rahmen verschiedener Untersuchungen postulierte Abhängigkeit [44, 168, 172]. Die Verdoppelung der Stromdichte verursachte bei allen Materialien leicht über dem Doppelten liegende Zuwächse des Abtrags um 113,16 % (G1), 121,43 % (G2) und 112,22 % (A1). Dies könnte auf die systembedingte Erhöhung der Stromdichte infolge der Verringerung des Probendurchmessers im laufenden Versuch zurückzuführen sein. Wilkening et al. [101] beobachteten eine Zunahme des Kathodenabtrags aufgrund eines erhöhten AlF₃-Gehalt im Elektrolyten. Ob eine signifikante Veränderung der AlF₃-Konzentration im hier verwendeten Elektrolyten während der isothermen Versuche auftrat, konnte jedoch für die im Rahmen der Arbeit benutzte Laborzelle nicht festgestellt werden. Die Verschleißentwicklung für Stromdichten > 0,8 A/cm² wurde im Rahmen der Arbeit nicht untersucht. Frühere Untersuchungen mit invers aufgebauten Laborzellen haben jedoch gezeigt, dass unter bestimmten Versuchsbedingungen die Stromdichte einem Grenzwert zustrebt, ab welchem der Abtrag nicht mehr in gleichem Maße zunimmt [62, 142, 163].

Ohne die Wirkung eines elektrischen Stroms trat hierbei kein messbarer Kathodenabtrag auf. Wang et al. [58] beschreiben in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit des Kathodenabtrags als Funktion der Lösungsfähigkeit von Aluminiumkarbid im Bad sowie der Geschwindigkeit des Massetransports. Experimente mit einer rotierenden Kathode [58, 173] belegen die Zunahme des Abtrags aufgrund der erhöhten Badbewegung.

Der graphitische Werkstoff G2 zeigte den geringsten Abtrag bei beiden Stromdichten, wobei der Abtrag des Typs G1 lediglich geringfügig höher ausfiel, was auf seine größere offene Porosität zurückzuführen sein könnte [44]. Den höchsten Abtrag wies das anthrazitische Material A1 auf. Dies widerspricht den Erfahrungen aus industriellen Zellen, in denen die anthrazitischen Qualitäten einen geringeren Verschleiß aufweisen (vgl. Tabelle 2.3). Die Entwicklung einer umfassenden Theorie für dieses Phänomen ist bis heute Gegenstand umfangreicher Diskussionen [58, 64, 168, 170, 174].

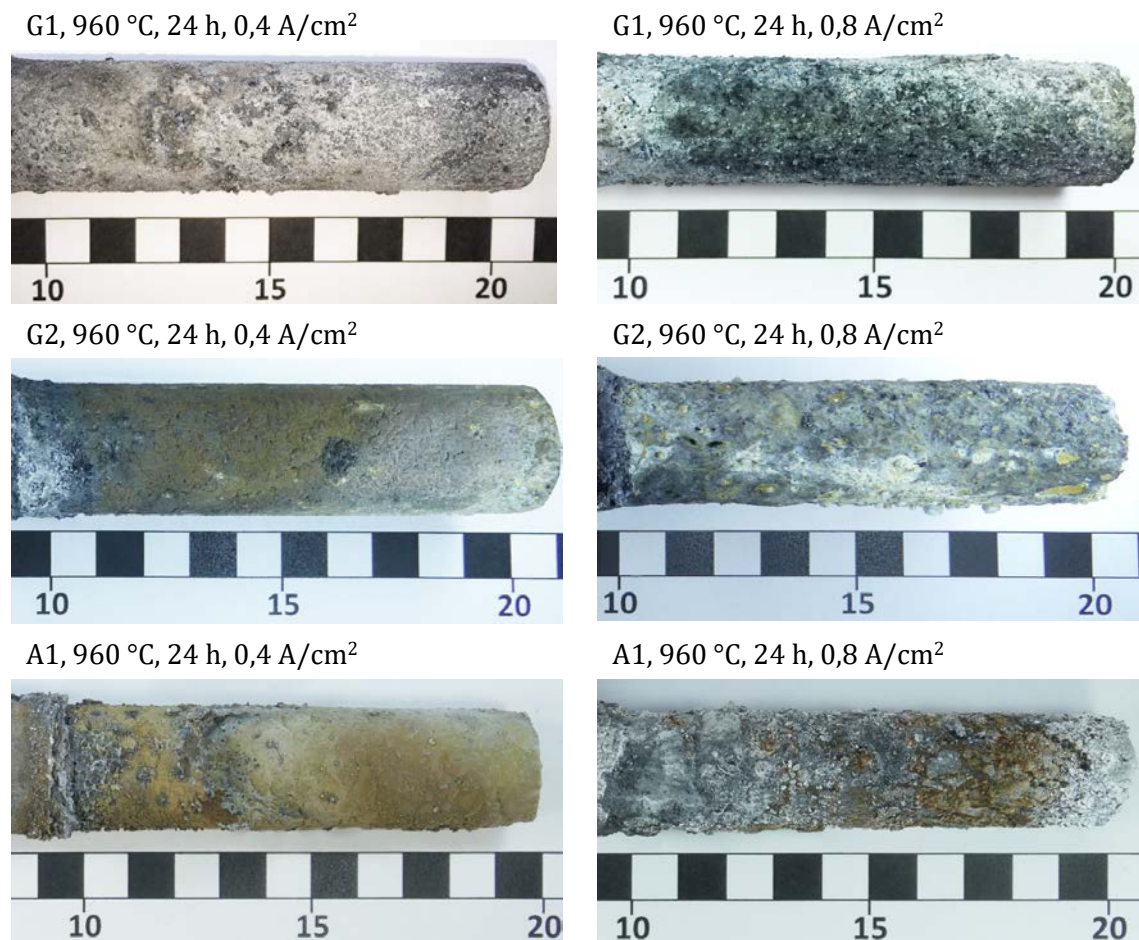


Abbildung 4.25: Kathodenproben der Werkstoffe G1, G2 und A1 nach der Elektrolyse bei unterschiedlichen Stromdichten

Die auf den jährlichen Abtrag hochgerechneten Verschleißraten lagen bei allen Materialien um ein Vielfaches über den Werten, die aus den Erfahrungen mit industriellen Elektrolysezellen zu erwarten gewesen wären. Einschlägige Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass Verschleißraten im Bereich von 47 cm pro Jahr bei unmittelbarem Kontakt des Elektrolyten mit der Kathode zu erwarten sind, was etwa dem 10-fachen Wert des

Abtrags in einer Industriezelle (vgl. Tabelle 2.3) entspricht [44, 63, 168]. Als Hauptursache hierfür ist der direkte Kontakt von Elektrolysebad und Kathode zu nennen, welcher in einer industriellen Zelle aufgrund der Aluminiumlage in dieser Form nicht auftritt (vgl. Kapitel 2.1.3). In der Abbildung 4.25 sind jeweils zwei Proben der graphitischen Werkstoffe G1 und G2 sowie des anthrazitischen Materials A1 nach der Elektrolyse bei verschiedenen Stromdichten dargestellt.

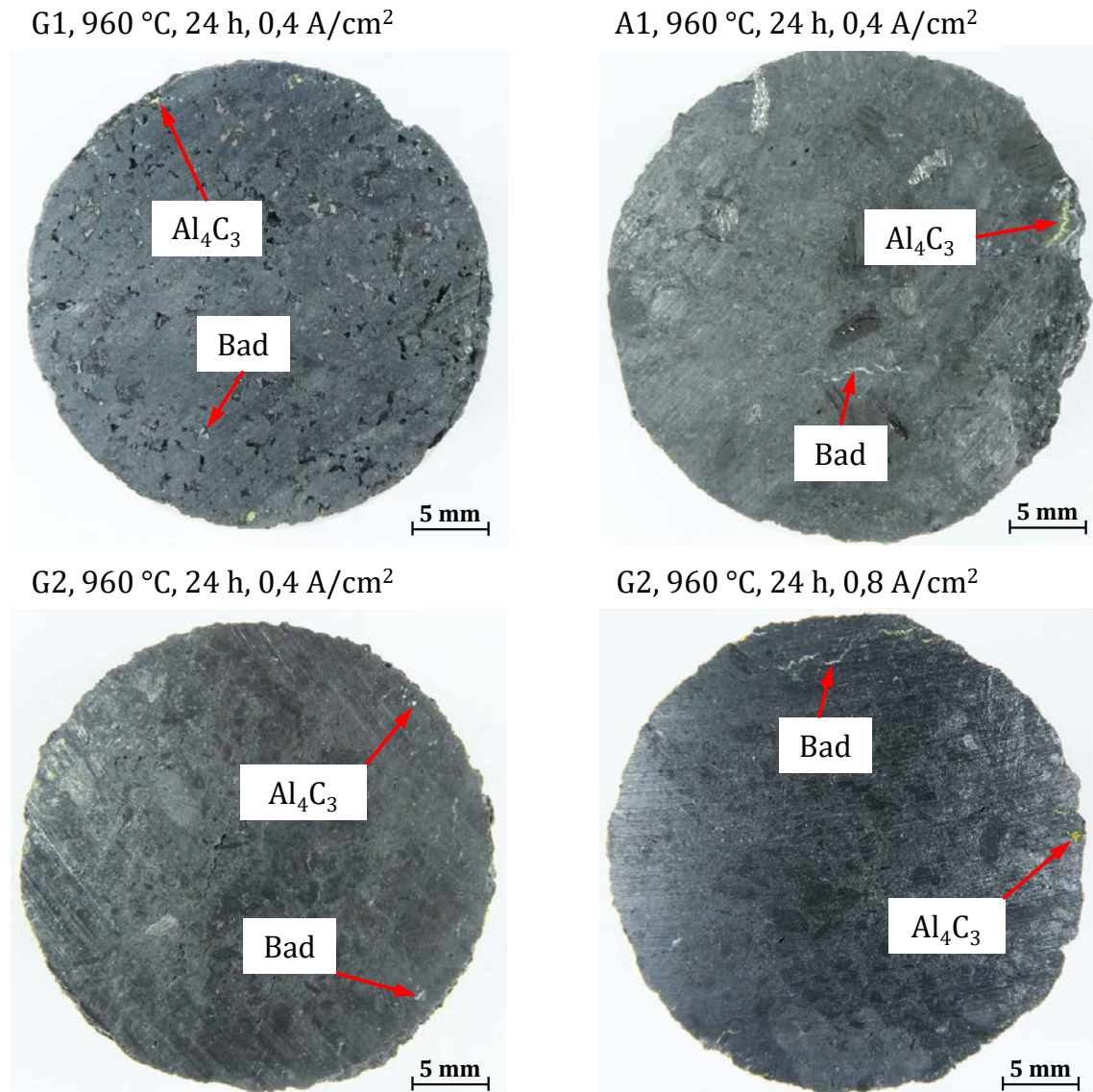


Abbildung 4.26: Schnitte durch die Proben der Werkstoffe G1, A1 und G2 nach der Elektrolyse (G2 bei 0,4 und 0,8 A/cm²)

Alle Materialien zeigten nach Versuchsende Reste von Fluss bzw. Aluminiumkarbid auf der Probenoberfläche, wobei an dem anthrazitischen Material A1 bereits nach der Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² erhabene Bereiche auf der Oberfläche zu erkennen waren, die sich durch Erhöhung der Stromdichte ausweiteten. Bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² traten auch bei den graphitischen Materialien größere Unebenheiten der Oberfläche zu Tage, was möglicherweise auf lokale Unterschiede der Stromdichte

auf der Kathodenoberfläche zurückzuführen ist. Dieses, auch als „Pitting“ (dt.: Lochkorrosion) bezeichnete Phänomen war bereits Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten [44, 143]. Senanu et al. [65] fanden Belege für ein besonders ausgeprägtes Auftreten der Lochkorrosion an den Enden industrieller Zellen (graphitisch und graphitisiert) und werten dies als Indiz für ihre Abhängigkeit von der Stromdichte sowie der Aluminiumkarbidauflösung und dessen Transport (vgl. Kapitel 2.2.3).

Die in der Abbildung 4.26 dargestellten Querschnitte durch die Proben verdeutlichten bereits bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ die punktförmige Bildung von Aluminiumkarbid (gelbe Färbung des eingeschlossenen Materials) unmittelbar unter der Oberfläche der graphitischen Materialien. Im Probeninneren des anthrazitischen Materials trat Aluminiumkarbid in größerer Menge auf. Am Beispiel des Werkstoffs G2 wird deutlich, dass für den vergleichbaren Effekt eine Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$ erforderlich war.

4.3.3 Temperatur

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Bewertung des Einflusses der Temperatur auf den Abtrag während der Laborelektrolyse. Zu diesem Zweck wurde die Änderung der Abträge gemessen, nachdem die Probe für 24 Stunden in einem Elektrolyten mit einer von 960 °C abweichenden Temperatur eingetaucht war.

Tabelle 4.3: Abtragswerte der Versuchswerkstoffe G2 und A1 bei unterschiedlichen Temperaturen und Stromdichten

Versuchsdauer [h]	Werkstoff	Stromdichte [A/cm^2]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Abtrag [mm]		Mittlerer Abtrag [mm]	Mittlerer Abtrag [cm/Jahr]	Verschleißfaktor gegen Industriezelle
				Versuch 1	Versuch 2			
24	G2	0,4	920	-0,19	-0,18	-0,19	-6,94	-2,78
			940	0,11	0,17	0,14	5,11	2,04
			1000	0,74	0,80	0,77	28,11	11,24
		0,8	920	-0,20	-0,24	-0,22	-8,03	-3,21
			940	0,23	0,33	0,28	10,22	4,09
			1000	1,56	1,73	1,65	60,23	24,09
	A1	0,4	920	-0,24	-0,19	-0,22	-8,03	-5,35
			940	0,22	0,16	0,19	6,94	4,63
			1000	1,03	0,91	0,97	35,41	23,61

Als zusätzliche Versuchstemperaturen wurden gemäß des Versuchsplans 920 °C , 940 °C und 1000 °C gewählt (vgl. Kapitel 3.4.6). Um den experimentellen Aufwand zu begrenzen, wurden die Versuche mit den Werkstoffen G2 und A1 bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ durchgeführt. Für den graphitischen Werkstoff G2 wurde zusätzlich der Einfluss der Stromdichte bei der jeweiligen Temperatur untersucht. Die Ergebnisse der Abtragsmessungen sind in der Tabelle 4.3 zusammengestellt, wobei auch hier der Verschleiß auf 365 Tage hochgerechnet und ins Verhältnis zum industriellen Abtrag gesetzt wurde (vgl. Kapitel 4.3.1). Die Werte für eine Elektrolyttemperatur 960 °C können der Tabelle 4.2 entnommen werden.

1000 °C

Durch die Erhöhung der Badtemperatur auf 1000 °C ergab sich für den Werkstoff G2 bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ mit $0,77 \text{ mm}$ eine Zunahme des Abtrags gegenüber der Elektrolyse bei 960 °C (vgl. Tabelle 4.2) von $10,00 \%$. Bei einer erhöhten Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$ trat mit $1,65 \text{ mm}$ ein um $6,45 \%$ größerer Abtrag im Vergleich zur Elektrolyse bei 960 °C (vgl. Tabelle 4.2) auf. Die Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$ sorgte somit bei einer Badtemperatur von 1000 °C , wie schon während der Versuchsreihen bei 960 °C (vgl. Tabelle 4.2), für eine überproportionale Zunahme von $114,29 \%$ gegenüber den Versuchen bei $0,4 \text{ A/cm}^2$. Die anthrazitische Kathode A1 zeigte auch bei einer Badtemperatur von 1000 °C mit $0,97 \text{ mm}$ den größten Abtrag, was bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ einem Zuwachs um $7,78 \%$ gegenüber der Elektrolyse an dem gleichen Material bei einer Elektrolyttemperatur von 960 °C (vgl. Tabelle 4.2) entspricht und einem Zuwachs von $25,97 \%$ im Vergleich zum Abtrag des Materials G2 unter gleichen Bedingungen.

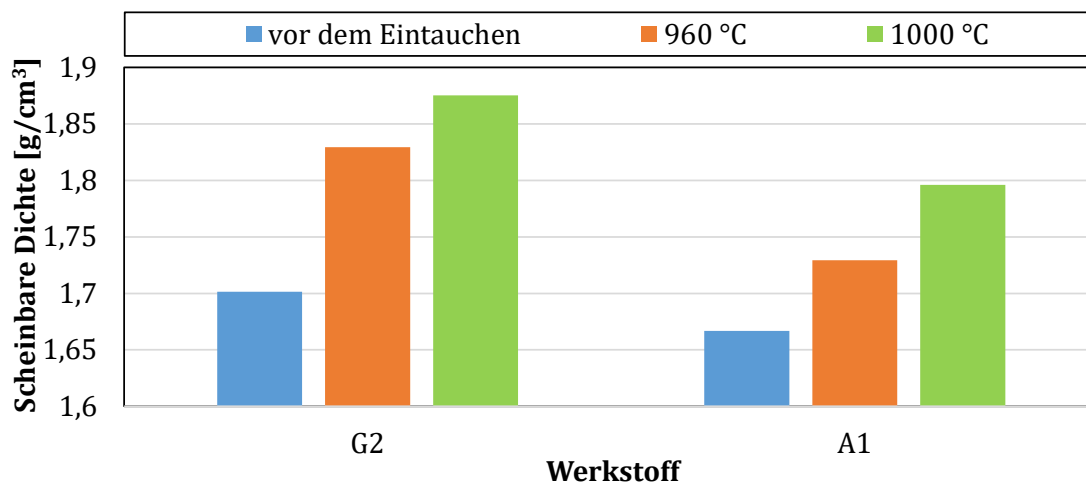


Abbildung 4.27: Scheinbare Dichten der Versuchswerkstoffe nach 24-stündigem Eintauchen in den Elektrolyten bei verschiedenen Badtemperaturen

Da infolge der Temperaturerhöhung die Viskosität der Schmelze abnimmt (vgl. Tabelle 2.1) [175], ist davon auszugehen, dass mehr Fluss während der gleichen Zeit in die Werkstoffe eindringen kann. Die in der Abbildung 4.27 dargestellten scheinbaren Dichten einer Versuchsreihe (jeweils 1 zylindrische Probe (vgl. Tabelle 3.1) mit einer Eintauchlänge von 120 mm), bei der die unbehandelten Probenmaterialien [100] für 24 Stunden unpolarisiert in einen mit Aluminium gesättigten Standardelektrolyten eingetaucht waren, untermauern diese These.

Obwohl die Lösungsfähigkeit für Al_4C_3 durch eine Erhöhung der Temperatur abnimmt [76], wird aufgrund seiner geringeren Viskosität von einer höheren Beweglichkeit des Bads und somit einem besseren Transport des Aluminiumkarbids von der Kathode ausgegangen. Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf das Verhalten des Elektrolyten sind in [17, 175, 176] durchgeführt worden.

940 °C und 920 °C

Besonderes Interesse galt dem Verhalten der Werkstoffe bei der Elektrolyse mit einer abgesenkten Badtemperatur. Die Abbildung 4.28 zeigt zwei Proben der Werkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 940 °C. Die Reduzierung der Temperatur führte bei dem Kathodenmaterial G2 zu einer Abnahme des Verschleißes auf 0,14 mm ($0,4 \text{ A/cm}^2$) und 0,28 mm ($0,8 \text{ A/cm}^2$), was einer Abnahme von 80,00 % bzw. 81,94 % gegenüber den Werten unter den Bedingungen bei 960 °C (vgl. Tabelle 4.2) entspricht. Die Zunahme des Abtrags aufgrund der Erhöhung der Stromdichte beträgt somit genau 100,00 %. Die anthrazitische Kathode A1 verschliss bei einer Badtemperatur von 940 °C und einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ um 0,19 mm. Dies kommt einem um 78,89 % geringeren Abtrag als bei einer Badtemperatur von 960 °C gleich (vgl. Tabelle 4.2). Das Material A1 wies somit einen um 35,71 % höheren Abtrag als der Werkstoff G2 auf.

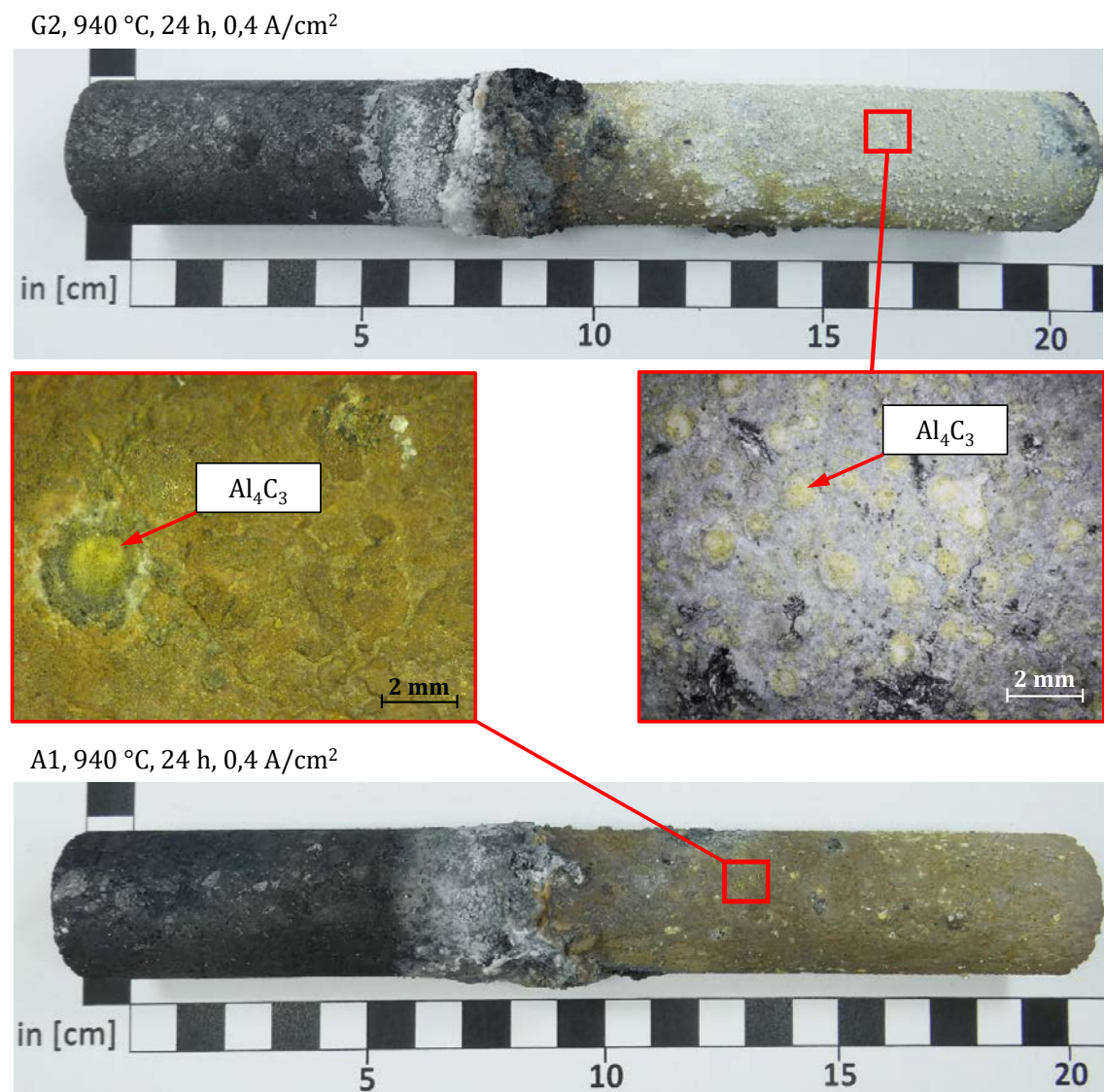


Abbildung 4.28: Proben aus den Werkstoffen G2 und A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 940 °C und $0,4 \text{ A/cm}^2$

Durch die Untersuchungen bei einer Ofentemperatur von 940 °C wurde deutlich, dass bereits ein geringes Unterschreiten der Liquidustemperatur zu einer Verringerung des Abtrags führte (vgl. Tabelle 4.3). Die Reduzierung des Abtrags lässt einen verminderten Stoffaustausch mit dem umgebenden Elektrolyten im Tiegel vermuten. Die nach der Probenentnahme an den Oberflächen beider Werkstoffe haftende Deckschicht aus erstarrtem Elektrolysebad und Aluminiumkarbid lässt diesen Schluss zu. Zudem konnten punktförmige Aluminiumkarbidnester über die eingetauchte Fläche ausgemacht werden. Offensichtlich bildeten sich an diesen Stellen bevorzugte lokale Stromwege aus, die aufgrund der erhöhten Konzentration von Al^{3+} -Ionen zur Bildung von Al_4C_3 führten [171]. Als Hauptursache hierfür können örtlich unterschiedliche elektrische Widerstände angeführt werden, die sich infolge der Bildung erstarrter Zonen ausbilden [32]. Ob es sich hierbei um den Auslöser für das zuvor beschriebene „Pitting“ (vgl. Kapitel 4.3.2) handelt, welches laut Sato et al. [173] häufig als grübchenförmige Ausbrüche an der Oberfläche industrieller Bodenkathoden zu beobachten ist, konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Die Erhöhung der Stromdichte führte, wie es in der Abbildung 4.29 zu sehen ist, zu einer entsprechenden Zunahme des Abtrags sowie zu einer deutlich zerklüfteteren Oberfläche mit ähnlicher Verteilung der punktförmigen Al_4C_3 -Bereiche.

G2, 940 °C, 24 h, 0,8 A/cm²



Abbildung 4.29: Probe aus dem Werkstoff G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 940 °C und 0,8 A/cm²

Ein weiteres Absenken der Badtemperatur auf 920 °C führte zum Erliegen des Abtragsprozesses während der 24-stündigen Versuchsdauer. Im Gegensatz zu den Experimenten bei höherer Temperatur entstanden nach der Elektrolyse deutlich sichtbare Aufwachsungen aus erstarrtem Elektrolyt, vornehmlich am unteren Ende des eingetauchten Kathodenabschnitts. Die Ursache hierfür war nicht eindeutig bestimmbar, da hierbei mehrere Faktoren, wie etwa die Wärmeverhältnisse im Tiegel sowie mögliche Änderungen der Badzusammensetzung, eine Rolle spielen. Die Ausbildung einer Badkruste trat unabhängig vom gewählten Werkstoff auf und führte bei der Verschleißmessung, wie aus der Tabelle 4.3 ersichtlich, zu einem gemittelten Auftrag nach der Reinigung der Proben für eine Stromdichte von 0,4 A/cm² auf 0,19 mm (G2) und 0,22 mm (A1). Bei Erhöhung der Stromdichte auf 0,8 A/cm² betrug der Auftrag für den graphitischen Werkstoff G2 ebenfalls 0,22 mm (vgl. Tabelle 4.3). Es liegt die Vermutung nahe, dass die Auflösung von Aluminiumkarbid aufgrund erstarrter Elektrolytbereiche auf der Kathodenoberfläche bzw.

der erhöhten Viskosität des kathodennahen Elektrolysebads nicht mehr möglich war, so dass der Stofftransport und somit der Abtragsprozess zum Stillstand kamen. Tkacheva et al. [175] haben die Viskosität des Elektrolyten in einem Tiegel bei niedriger Temperatur experimentell untersucht. Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Viskosität der Schmelze und der Temperatur sowie der „Cryolite Ratio“ (vgl. Kapitel 2.1.2). Dieser stellt einen dominierenden Schritt bei der elektrochemischen Veränderung des Kathodenmaterials dar [170, 171]. Die Abbildung 4.30 stellt eine Probe aus dem Werkstoff A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ dar. Neben dem erstarrten Bad und Aluminiumkarbid waren auch kugelförmige Ablagerungen zu erkennen, welche teilweise durch Aluminiumkarbid bzw. erstarrtes Bad bedeckt waren.

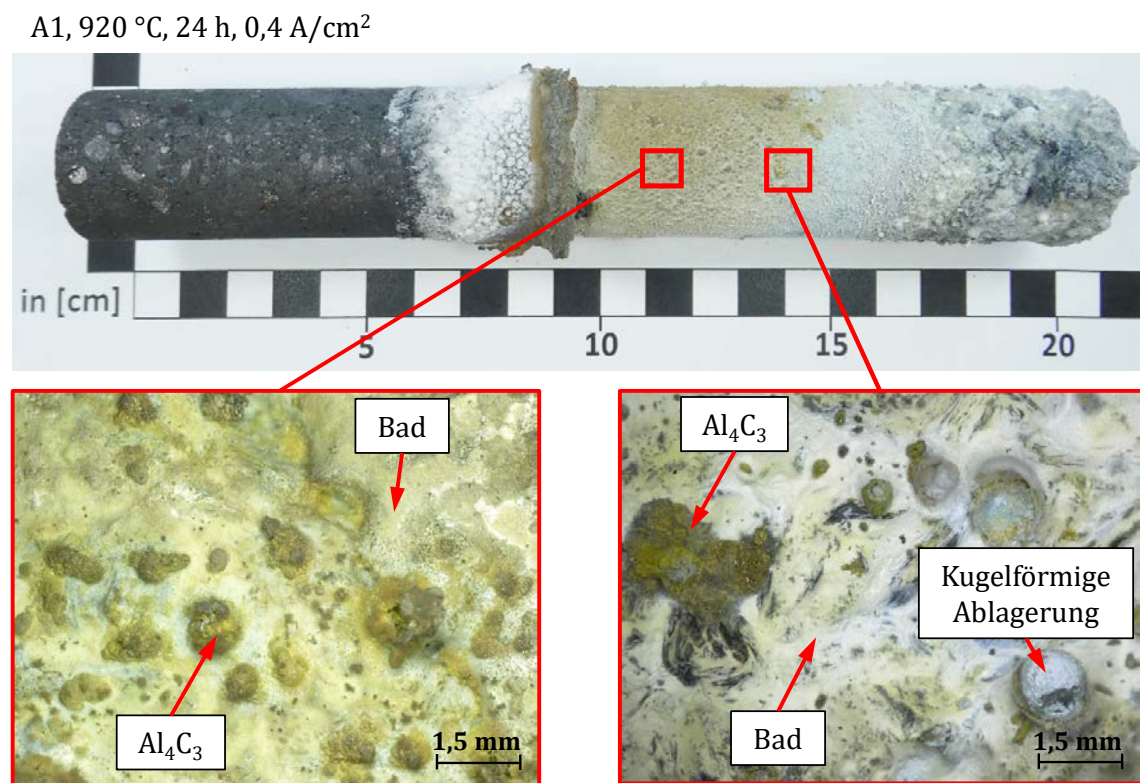


Abbildung 4.30: Probe aus dem Material A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei $920 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,4 \text{ A/cm}^2$

Basierend auf einer typischen EDS-Analyse, wie sie in der Abbildung 4.31 für den Werkstoff G2 zu sehen ist, konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Ablagerungen um abgeschiedenes Aluminium handelte [29]. Es kann angenommen werden, dass sich dieses durch Erstarrung während des Abkühlvorgangs der Probe nach dem Herausziehen aus dem Elektrolysebad zu den kugelförmigen Ausscheidungen geformt hatte. Die Abbildung 4.32 illustriert eine Zunahme der Aufwachsungen aus erstarrtem Elektrolyten am Beispiel einer Probe aus dem Kathodenmaterial G2 nach der Elektrolyse infolge der Verdoppelung der Stromdichte auf $0,8 \text{ A/cm}^2$. Obwohl diese Sichtprüfung eine größere

Menge des erstarrten Elektrolyten ergab, konnte kein quantitativer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Größe der erstarrten Badkruste hergestellt werden, da sich ein Teil nach der Probenentnahme relativ leicht oberflächlich entfernen ließ. Der fest anhaftende Restelektrolyt unterschied sich in Bezug auf seine Dicke nur geringfügig von der Schicht, welche bei den Versuchen mit einer geringeren Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ gemessen wurde.

G2, $920 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, $0,4 \text{ A/cm}^2$

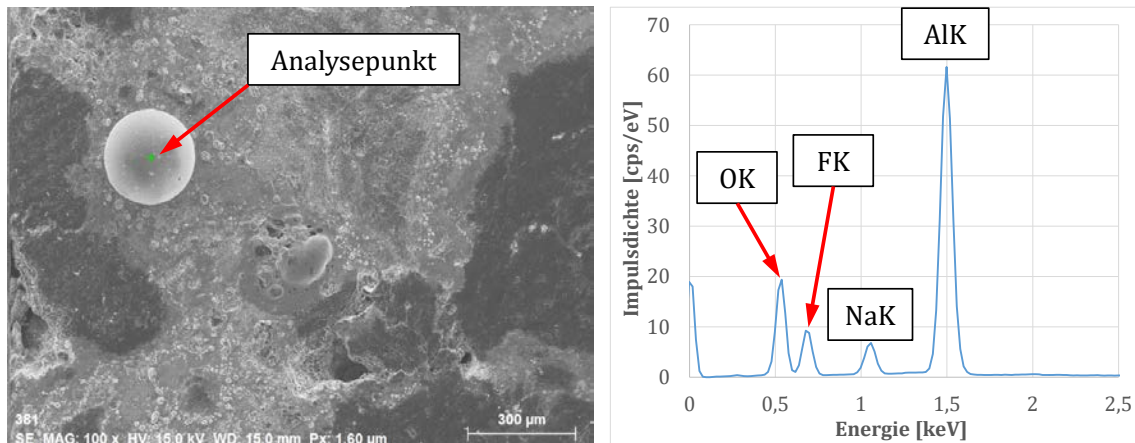


Abbildung 4.31: EDS-Analyse einer kugelförmigen Ablagerung auf der Oberfläche einer Probe aus dem Kathodenwerkstoff G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei $920 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,4 \text{ A/cm}^2$

G2, $920 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, $0,8 \text{ A/cm}^2$

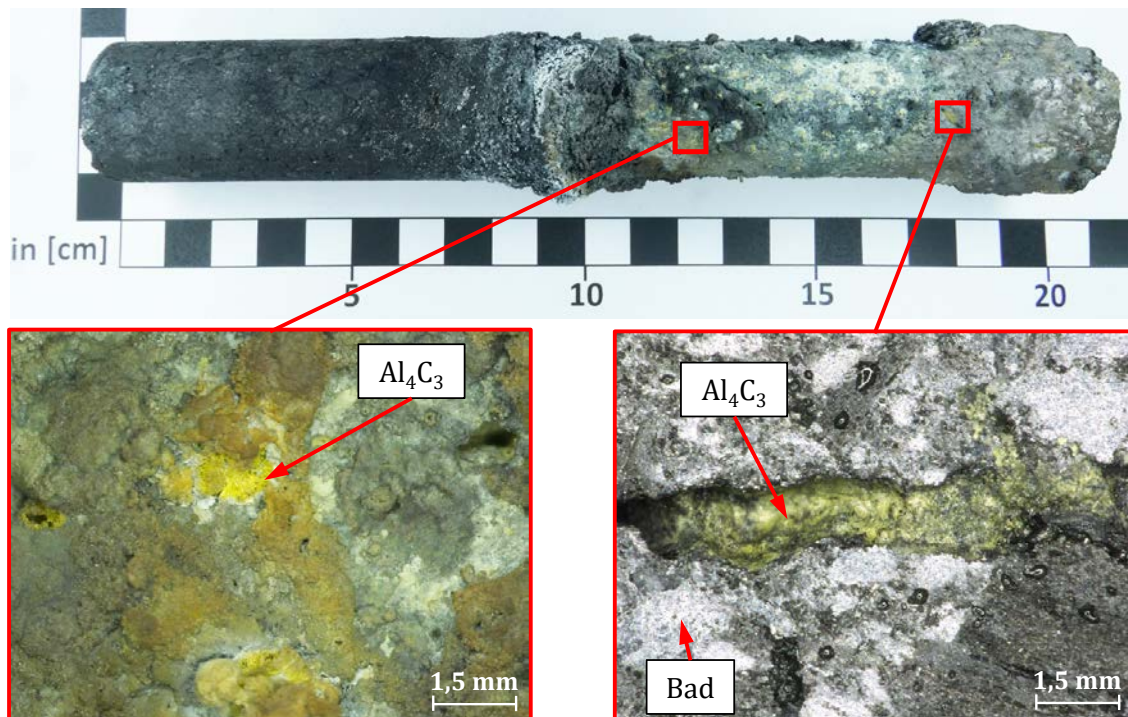


Abbildung 4.32: Probe aus dem Kathodenmaterial G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei $920 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,8 \text{ A/cm}^2$

Die Proben wiesen, wie schon bei Versuchen mit höherer Badtemperatur, tiefe Furchen sowie flächige oder punktförmige Bereiche von Aluminiumkarbid auf. Zudem waren oberflächliche Ausbrüche im Kathodenmaterial zu erkennen, in denen sich Al_4C_3 gebildet hatte.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass der elektrochemische Verschleiß der Werkstoffe G2 und A1 unter den gegebenen Bedingungen von der Temperatur in der Zelle abhängt. Der erhöhte elektrochemische Verschleiß des Werkstoffs A1 bei einer Badtemperatur von 960 °C (vgl. Tabelle 4.2) konnte für die übrigen Temperaturen bestätigt werden (vgl. Tabelle 4.3). Die Abbildung 4.33 vergleicht graphisch die Ergebnisse beider Werkstoffe für alle Temperaturen.

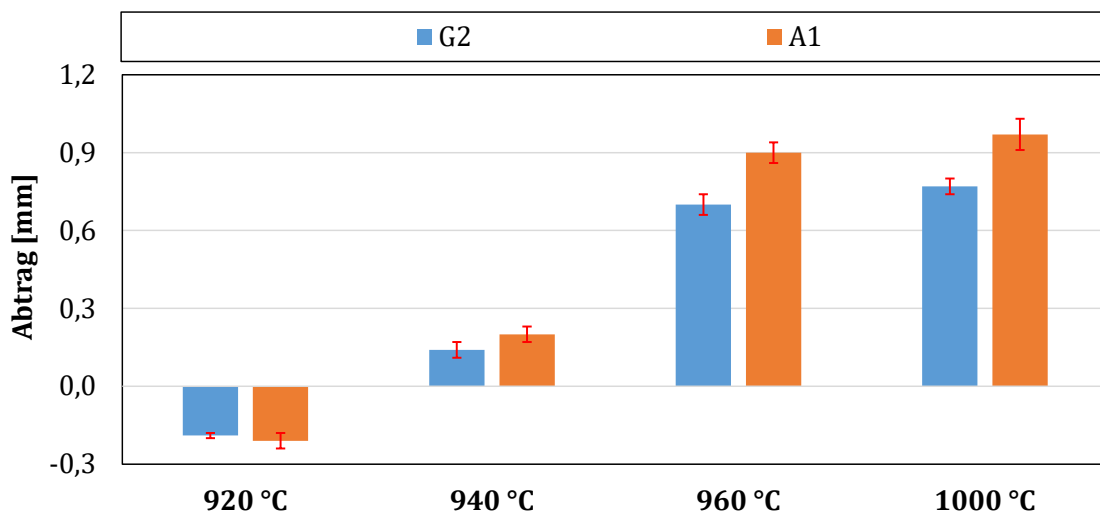


Abbildung 4.33: Gegenüberstellung der Kathodenabträge bzw. -zuwächse für die Werkstoffe G2 und A1 nach einer Elektrolysezeit von 24 h bei unterschiedlichen Temperaturen

Höhere Temperaturen steigerten den Abtrag. Als primäre Ursache hierfür kann die Abnahme der Viskosität des Elektrolyten angeführt werden, die es dem Elektrolyten ermöglicht, in größerem Umfang in den Kathodenwerkstoff einzudringen. Gleichzeitig ist der Elektrolyt in der Lage mehr Aluminium zu lösen, was in der vorliegenden Versuchsanordnung zu einer vermehrten Bildung von AlF_4^- -Ionen führen kann (vgl. Kapitel 3.4.2). Obwohl die Neigung des Elektrolyten zur Lösung von Al_4C_3 mit steigender Temperatur abnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss einer gesteigerten Badmobilität infolge der verminderten Viskosität überwiegt. Die Verringerung der Ofentemperatur führte hingegen zu einer Verlangsamung des Abtrags bis hin zu dessen Stillstand bei einem entsprechenden Unterschreiten der Liquidustemperatur. Bei einer Absenkung der Ofentemperatur auf 920 °C verblieb nach der Probenentnahme eine Kruste aus Fluss und Aluminiumkarbid mit anhaftenden Metallagglomeraten auf der Kathodenoberfläche. Obwohl der Elektrolyseprozess in der Laborzelle bei einer Temperatur von 920 °C nicht durch Anodeneffekte gestört wurde (vgl. Abbildung 3.56), konnte kein Kathodenabtrag gemessen werden. Hierbei liegt die Vermutung nahe, dass der Transportvorgang von

Al_4C_3 in den umgebenden Fluss aufgrund einer schützenden Elektrolytschicht auf der Kathodenoberfläche blockiert wurde. Im industriellen Umfeld hat erstarrtes Bad nach Geay et al. [29] auf der Bodenkathode, neben den unerwünschten Auswirkungen auf den mechanischen Verschleiß (vgl. Kapitel 2.2.2) und die Effizienz der Zelle, einen korrosionshemmenden Effekt. Allard et al. [177] konnten an den nicht von „Sludge“ bedeckten Stellen industrieller Kathoden eine erhöhte Schädigung der Bodenkathode nachweisen. Durch eine Steigerung der Stromdichte auf $0,8 \text{ A/cm}^2$ für das Kathodenmaterial G2 erhöhten sich die Abträge in entsprechender Weise. Die Dicke der Erstarrungsschicht bei einer Versuchstemperatur von $920 \text{ }^\circ\text{C}$ nahm um $0,03 \text{ mm}$ zu (vgl. Tabelle 4.3), ohne dass ein quantitativer Zusammenhang festgestellt werden konnte. Neben einem grob strukturierten Abtragsbild waren bei dieser Temperatur Ausbrüche an der Probenoberfläche zu erkennen, in denen sich gelb gefärbtes Aluminiumkarbid gebildet hatte. Die Abbildung 4.34 zeigt eine Übersicht der Versuchsergebnisse für den Kathodentyp G2 bei unterschiedlichen Temperaturen. Somit konnte der Einfluss der Stromdichte ebenfalls nachgewiesen werden, wobei die Versuche bei einer Badtemperatur von $920 \text{ }^\circ\text{C}$ keine eindeutigen Ergebnisse lieferten.

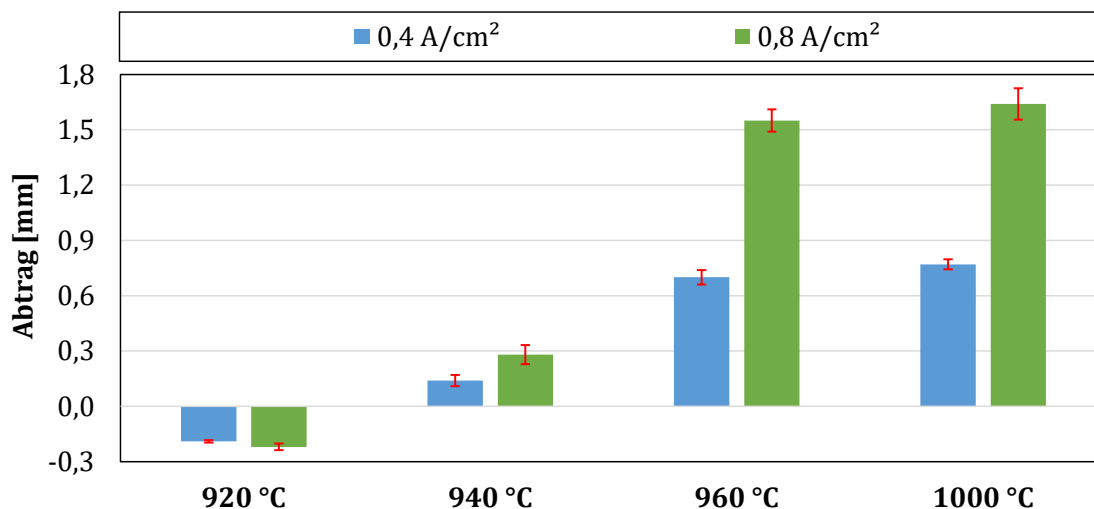


Abbildung 4.34: Vergleich der Abträge und Zuwächse des Werkstoffs G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen und Stromdichten

4.3.4 Thermische Modulation

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Bewertung des Einflusses der Temperatur bei flexibler Leistungszufuhr, welche in der Laborzelle über die Variation der Temperatur innerhalb der Versuchsdauer von 24 Stunden realisiert wurde. Die Tabelle 4.4 zeigt die Resultate der Verschleißmessungen für die Werkstoffe G2 und A1 nach verschiedenen Temperaturzyklen. Zusätzlich sind der auf 365 Tage hochgerechnete Verschleiß sowie das Verhältnis zum industriellen Abtrag (vgl. Kapitel 4.3.1) aufgeführt. Für das Material G2 wurden die Versuche mit einer erhöhten Stromdichte wiederholt. Die Abtragsmessungen wurden nach der in Kapitel 3.4.5 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Werte

für die isothermen Vergleichstemperaturen können den Tabellen 4.2 (960 °C) und 4.3 (940 °C) entnommen werden.

Tabelle 4.4: Abtragswerte der Versuchswerkstoffe G2 und A1 bei unterschiedlichen Temperaturzyklen und Stromdichten

Versuchsdauer [h]	Starttemperatur [°C]	Werkstoff	Stromdichte [A/cm ²]	Temperaturamplitude [°C]	Zykluszahl	Abtrag [mm]		Mittlerer Abtrag [mm]	Mittlerer Abtrag [cm/Jahr]	Verschleißfaktor gegen Industriezelle	
						Versuch 1	Versuch 2				
24	960	G2	0,4	-40	1	0,37	0,41	0,39	14,24	5,70	
					24	0,48	0,45	0,47	17,16	6,86	
				±40	1	0,57	0,46	0,52	18,98	7,59	
					12	0,57	0,65	0,61	22,27	8,91	
				0,8	-40	1	1,06	0,97	1,02	37,23	14,89
						24	1,19	1,01	1,10	40,15	16,06
		±40	1	1,17	1,33	1,25	45,63	18,25			
			12	1,28	1,43	1,36	49,64	19,86			
		A1	0,4	-40	1	0,46	0,42	0,44	16,06	10,71	
					24	0,54	0,56	0,55	20,08	13,39	
				±40	1	0,70	0,79	0,75	27,38	18,25	
					12	0,77	0,85	0,81	29,57	19,71	

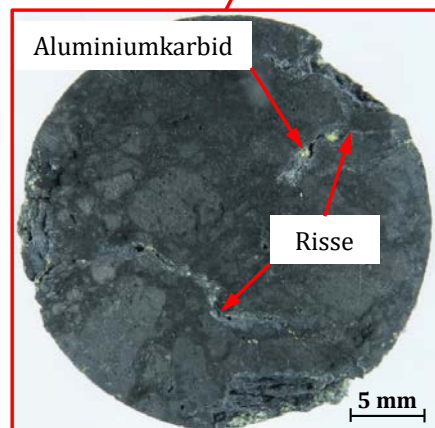
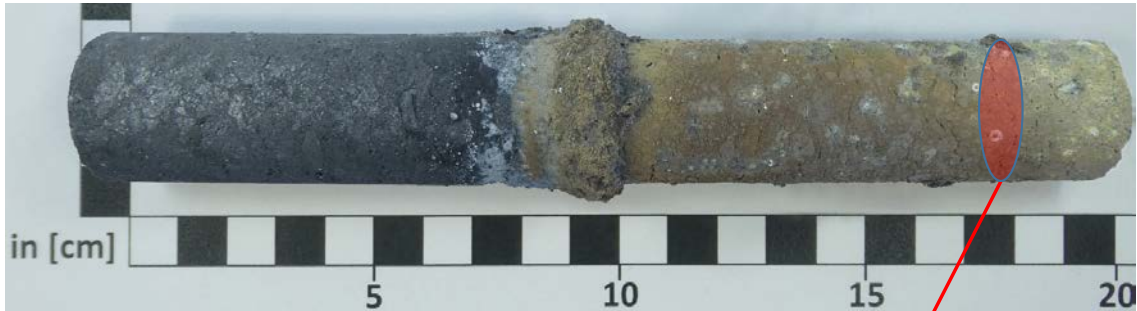
Einfluss des Modulationsbereichs

Anhand der Messergebnisse ist erkennbar, dass bei keinem der Werkstoffe durch eine sich ändernde Temperaturführung der Abtrag der isothermen Vergleichsexperimente bei der Starttemperatur von 960 °C (vgl. Tabelle 4.2) erreicht wurde. Dies erscheint nicht ungewöhnlich, da beide Temperaturverläufe für eine bestimmte Dauer die Liquidustemperatur (vgl. Kapitel 3.4.2) unterschreiten, was unter Bezugnahme auf die Erkenntnisse aus den isothermen Versuchen (vgl. Kapitel 4.3.3) zu einer Verlangsamung des Abtrags führt. Vergleicht man jedoch die experimentell ermittelten Abträge nach einem Zyklus mit einer Amplitude von -40 °C mit den isothermen Versuchen bei 940 °C (0,14 mm bei 0,4 A/cm², vgl. Tabelle 4.3), welche der mittleren Temperatur bei diesem Zyklus entspricht, so lieferte der Werkstoff G2 bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² einen höheren Abtrag von 0,39 mm, was einer Verschleißzunahme um 178,57 % gegenüber den isothermen Versuchsbedingungen gleichkommt. Die Versuche mit dem Werkstoff A1 ergaben bei einem Zyklus mit negativer Modulation und einer Stromdichte von 0,4 A/cm² einen Abtrag von 0,44 mm. Dies entspricht einer Zunahme um 131,58 % gegenüber dem Verschleiß bei einer konstanten Temperatur von 940 °C (0,19 mm bei 0,4 A/cm², vgl. Tabelle 4.3). Hieraus lässt sich für die negative Modulation schlussfolgern, dass die thermische Wechselbelastung in den gewählten Temperaturgrenzen in der Laborzelle prinzipiell einen verschleißbegünstigenden Effekt gegenüber den Versuchen mit einer konstanten Temperatur von 940 °C darstellte.

Nach einem Zyklus unter wechselnden thermischen Bedingungen von ±40 °C wies das Kathodenmaterial G2 bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² einen Abtrag von 0,52 mm gegenüber dem Verschleiß von 0,70 mm (vgl. Tabelle 4.2) bei einer konstanten Elektrolyttemperatur von 960 °C auf, was einem um 25,71 % niedrigeren Verschleiß entspricht.

Für den Werkstoff A1 ergab sich nach einem Zyklus ein Abtrag von 0,75 mm und somit ein um 16,67 % geringerer Wert als bei den isothermen Experimenten (0,9 mm bei 0,4 A/cm², vgl. Tabelle 4.2). Durch einen mit ± 40 °C um eine Mitteltemperatur von 960 °C wechselnden Temperaturzyklus ergab sich daher für beide Werkstoffe eine geringere Abtragsrate als bei einer Elektrolyse mit der konstanten Mitteltemperatur.

A1, 960–40 °C, 24 Zyklen, 24 h, 0,4 A/cm²



A1, 960 \pm 40 °C, 12 Zyklen, 24 h, 0,4 A/cm²



Abbildung 4.35: Proben aus dem Werkstoff A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 0,4 A/cm² mit 24 Zyklen bei einer Amplitude von -40 °C und 12 Zyklen bei einer Amplitude von ± 40 °C

Die Versuche mit einer negativen Temperaturamplitude von -40 °C ergaben durchweg geringere Verschleißwerte als solche mit einer wechselnden Temperaturführung von ± 40 °C (vgl. Tabelle 4.4). Dies lässt sich durch den tieferen Temperaturbereich erklären, in dem die Versuche bei erstgenanntem ablaufen. Zudem war auf der Probenoberfläche nach negativer Temperaturmodulation eine größere Menge des ungelösten Aluminiumkarbids

in einer Badmatrix zu erkennen. Dies kann insofern gedeutet werden, als dass bei Erreichen einer maximalen Zyklustemperatur von lediglich 960 °C die zuvor erstarrten Komponenten im Bereich der Probenoberfläche aufgrund ihrer erhöhten Liquidustemperatur nicht vollständig aufgeschmolzen werden [90, 178]. Die bei 920 °C und isothermer Temperaturführung auf der Probenoberfläche beobachteten Aufwachsungen konnten nach dem Entfernen der Proben aus dem Bad jedoch nicht mehr festgestellt werden.

Die Abbildung 4.35 stellt exemplarisch zwei Proben des Werkstoffs A1 nach der jeweils maximalen Zyklenzahl für den entsprechenden Temperaturbereich gegenüber. Im Gegensatz zum Kathodenmaterial G2 erzeugte die negative Modulation Risse im anthrazitischen Material, die sich über größere Bereiche des Querschnitts erstrecken, ebenfalls in Abbildung 4.35 dargestellt.

Einfluss der Zyklenzahl

Die Erhöhung der Zyklenzahl führte sowohl bei negativer wie auch bei wechselnder Modulation zu einer messbaren Zunahme des Verschleißes. Beim graphitischen Material G2 und einer Stromdichte von 0,4 A/cm² führte dies bei der jeweiligen Modulationsart zu einer Erhöhung des Abtrags von 0,39 auf 0,47 mm (1 Zyklus bzw. 24 Zyklen bei -40 °C) und 0,52 auf 0,61 mm (1 Zyklus bzw. 12 Zyklen bei ±40 °C). Dies entspricht einer Verschleißzunahme infolge der Steigerung der jeweiligen Zyklenzahlen von 20,51 % (-40 °C) bzw. 17,31 % (±40 °C).

G2, 960–40 °C, 1 Zyklus, 24 h, 0,4 A/cm²



G2, 960–40 °C, 24 Zyklen, 24 h, 0,4 A/cm²



Abbildung 4.36: Probe aus dem Kathodenmaterial G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei 0,4 A/cm² mit 1 und 24 Zyklen bei einer Amplitude von -40 °C

Bei dem Probenmaterial A1 nahm der Abtrag von 0,44 auf 0,55 mm (1 Zyklus bzw. 24 Zyklen bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) bzw. von 0,75 auf 0,81 mm (1 Zyklus bzw. 12 Zyklen bei $\pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu, was Zuwächsen von 25,00 % ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) bzw. 8,00 % ($\pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufgrund einer Erhöhung der Zyklenzahl entspricht. Die Abbildung 4.36 stellt zwei Proben des Materials G2 dar, welche bei einer Amplitude von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ einer unterschiedlichen Anzahl von Temperaturzyklen unterworfen waren. Nach 24 Zyklen war eine dünnere Schicht aus Bad und Al_4C_3 auf der Kathodenoberfläche sichtbar, was als Hinweis auf die vermehrte Lösung des Aluminiumkarbids im Elektrolyten interpretiert werden kann.

Eine Erklärung könnte darin liegen, dass durch mehrfache Temperaturwechsel und die damit verbundene Erhöhung der Aufheiz- und Abkühlraten eine geringere Menge des Bads an der Kathodenoberfläche erstarren kann, wodurch der Massentransport und somit der Abtragsvorgang (Bildung und Abtransport von Al_4C_3) weniger behindert wird. Aufgrund der kaum vorhandenen wissenschaftlichen Referenzen zum Themenkomplex des elektrochemischen Abtrags während der Aluminiumelektrolyse bei wechselnden Temperaturen, wurde von einer weiterführenden Interpretation der Vorgänge abgesehen. Inwieweit sich die unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten auf die Bewegung des Elektrolyten im Tiegel auswirken, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht. Tkacheva et al. haben jedoch in [176] beschrieben, dass die Badbewegung eine wichtige Rolle bei der experimentellen Untersuchung der Randkrustendynamik spielt. Die Stabilität der Randkruste hängt dabei maßgeblich von der Rate des Wärmetransports in der Zelle ab, die wiederum von Änderungen der Elektrolyttemperatur, des Zelldesigns und der Liquidustemperatur bestimmt wird.

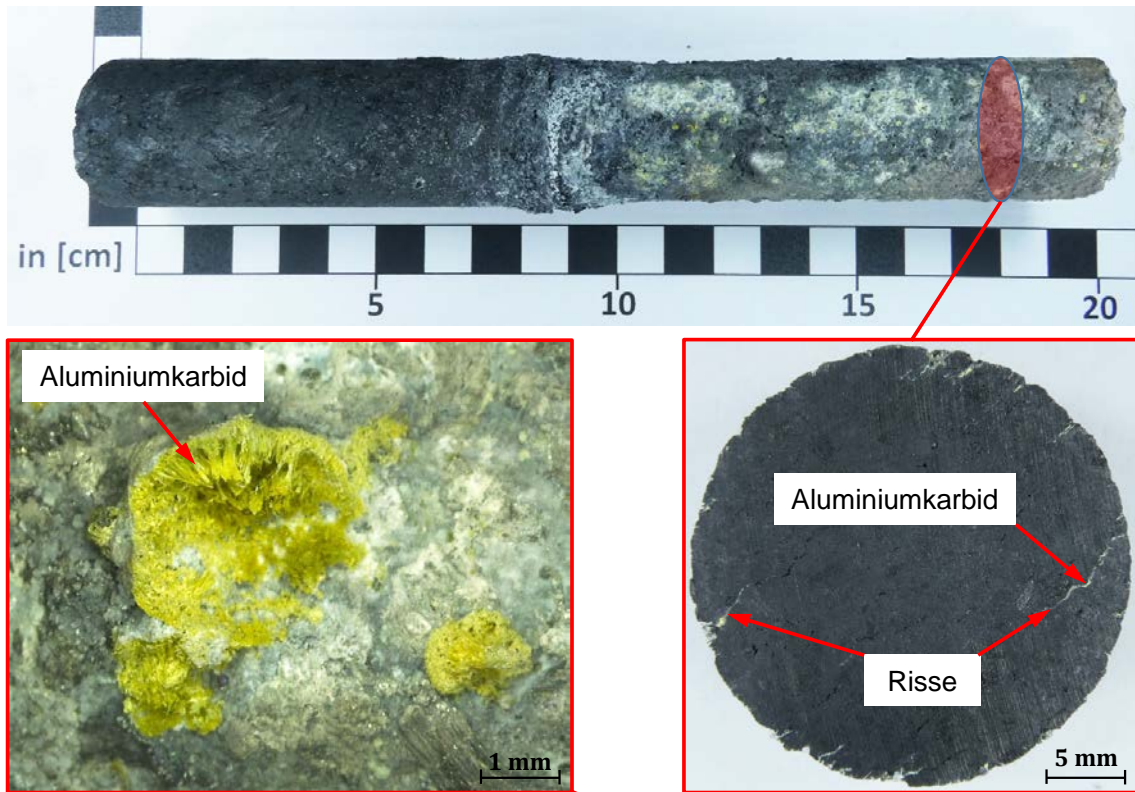
Einfluss der Stromdichte

Die Erhöhung der Stromdichte von 0,4 auf $0,8\text{ A/cm}^2$ für den Kathodenwerkstoff G2 äußerte sich, wie schon bei den isothermen Versuchen (vgl. Tabellen 4.2 und 4.3), in einer überproportionalen Erhöhung des Abtrags. Für den graphitischen Werkstoff G2 stieg der Verschleiß von 0,39 auf 1,02 mm ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) und 0,52 auf 1,25 mm ($\pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) nach einem Zyklus und von 0,47 auf 1,10 ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) nach 24 Zyklen und von 0,61 auf 1,36 mm ($\pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) nach 12 Zyklen. Dies entspricht einer jeweiligen Zunahme um 161,54 % (1 Zyklus, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), 140,38 % (1 Zyklus, $\pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), 134,04 % (24 Zyklen, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) und 122,95 % (12 Zyklen, $\pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Werte legen den Schluss nahe, dass die Erhöhung der Stromdichte in der benutzten Versuchsanordnung bei einer dynamischen Temperaturführung einen größeren Effekt besitzt als bei den isothermen Experimenten. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden.

Die Abbildung 4.37 stellt zwei Proben aus dem Kathodenwerkstoff G2 nach der Elektrolyse mit einer Stromdichte von $0,8\text{ A/cm}^2$ und bei verschiedenen Temperaturmodulationen dar. In der Schnittbetrachtung der Proben wird deutlich, dass die Bildung von Aluminiumkarbid zu tieferen Regionen des Werkstoffs fortgeschritten war als bei konstanter Temperaturführung (vgl. Abbildung 4.26). Eine Materialtrennung über größere Abschnitte des Probenquerschnitts, wie sie bei dem Kathodenmaterial A1 bereits bei einer

Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ aufgetreten war (vgl. Abbildung 4.35), konnte jedoch nicht beobachtet werden.

G2, $960-40 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 Zyklus, 24 h, $0,8 \text{ A/cm}^2$



G2, $960\pm 40 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 Zyklen, 24 h, $0,8 \text{ A/cm}^2$



Abbildung 4.37: Proben aus dem Werkstoff G2 nach einer 24-stündigen Elektrolyse mit $0,8 \text{ A/cm}^2$ mit 1 Zyklus bei $960-40 \text{ }^\circ\text{C}$ und 12 Zyklen bei $960\pm 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass eine kontinuierliche Veränderung der Temperatur während einer 24-stündigen Elektrolyse in der Laborzelle sowohl den elektrochemischen Abtrag wie auch die Struktur der untersuchten Materialien beeinflusst. In den beiden thermischen Bereichen, die als Grundlage der Untersuchungen dienten (vgl. Abbildung 3.6.4), zeigte der Werkstoff A1 einen höheren Abtrag als der Werkstoff G2. Dies entspricht dem Verhalten aus den isothermen Versuchen und ist im Kapitel 4.3.2 entsprechend diskutiert worden.

In der Abbildung 4.38 sind die Abträge der Kathodenwerkstoffe G2 und A1 bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ im Vergleich zu den Versuchen bei konstanter Temperatur

dargestellt (vgl. Tabelle 4.4). Der Kathodenverschleiß bei wechselnden Temperaturen fiel geringer aus als bei den isothermen Versuchen mit einer Temperatur von 960 °C. Wird für die Modulationsamplitude von -40 °C jedoch eine mittlere Temperatur von 940 °C zum Vergleich herangezogen, so fällt der Abtrag durch die Modulation deutlich höher aus. Das Pendeln um die Liquidustemperatur bewirkt hierbei offensichtlich einen besseren Stofftransport des Al_4C_3 von der Oberfläche der Kathodenprobe in den Elektrolyten. Ebenso könnte die Dynamik während der Modulation dafür verantwortlich sein, dass die bei einer konstanten Badtemperatur von 920 °C beobachteten Aufwachsungen (vgl. Kapitel 4.3.3) von erstarrtem Elektrolyten nicht mehr auftraten. Eine weiterführende Analyse der Ursachen war im Rahmen der Arbeit nicht möglich.

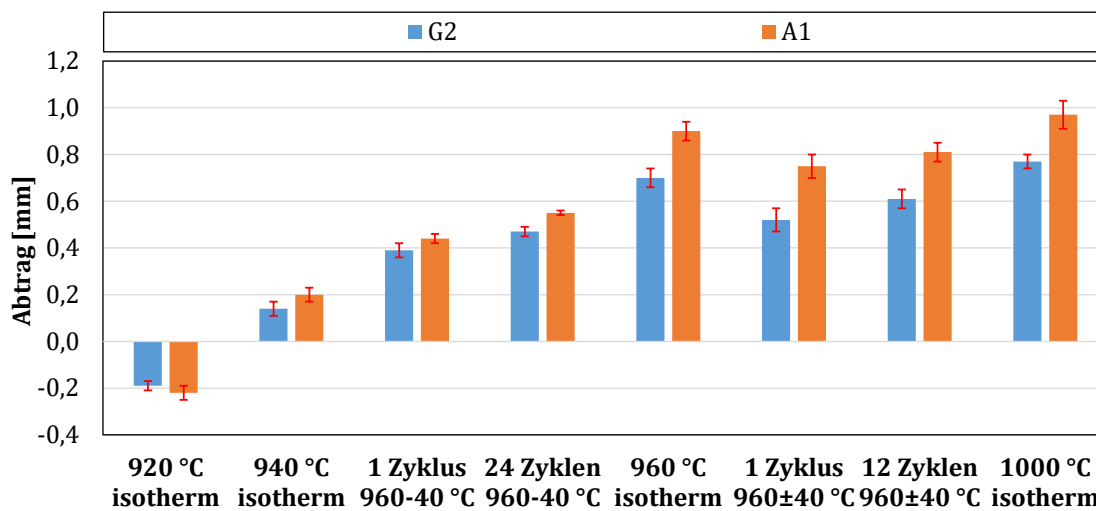


Abbildung 4.38: Gegenüberstellung der elektrochemischen Abträge der Werkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Elektrolyse bei unterschiedlichen Temperaturverläufen (Stromdichte: 0,4 A/cm²)

Demgegenüber wurde unter Aufbringung einer wechselnden Temperatur von ± 40 °C um die Standardtemperatur von 960 °C ein höherer Abtrag als bei der negativen Modulation (960-40 °C) beobachtet. Vermutlich bewirkt dabei das Durchlaufen der oberen Temperaturbereiche einen verbesserten Transport des Aluminiumkarbids in das Tiegelbad infolge des zu erwartenden, vollständigen Aufschmelzens fester Elektrolytreste auf der Probenoberfläche bzw. in der porösen Probenstruktur. Die Steigerung der Zyklenzahl und die damit verbundene Änderung der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit gingen für beide Modulationsarten mit einer Verschleißzunahme einher. Neben der verschleißsteigernden Wirkung einer mehrfachen Auflösung erstarrter Bereiche von der Kathodenoberfläche kommen eine thermische oder elektromagnetische Beeinflussung der Konvektion im Tiegel als weitere Faktoren in Betracht, wobei die Badbewegung im Tiegel im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

Die graphische Darstellung des Verschleißes für den Werkstoff G2 (ohne die Versuche bei 1000 °C) in der Abbildung 4.39 bestätigt darüber hinaus den Einfluss der Stromdichte in der aus den isothermen Versuchen bekannten Weise (vgl. Tabelle 4.4). Eine Steigerung

der kathodischen Stromdichte führte auch bei den temperaturmodulierten Versuchen stets zu einer leicht überproportionalen Zunahme des Abtrags. Darüber hinaus formierte sich Aluminiumkarbid bei wechselnden Temperaturen in einer größeren Tiefe von der Kathodenoberfläche als bei den isothermen Versuchen. Das Aluminiumkarbid Al_4C_3 war, insbesondere bei dem anthrazitischen Werkstoff A1, entlang des Verlaufs von Rissen in der Materialstruktur deutlich zu erkennen. Im graphitischen Material G2 bildete sich Aluminiumkarbid im Probeninneren erst bei einer Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$.

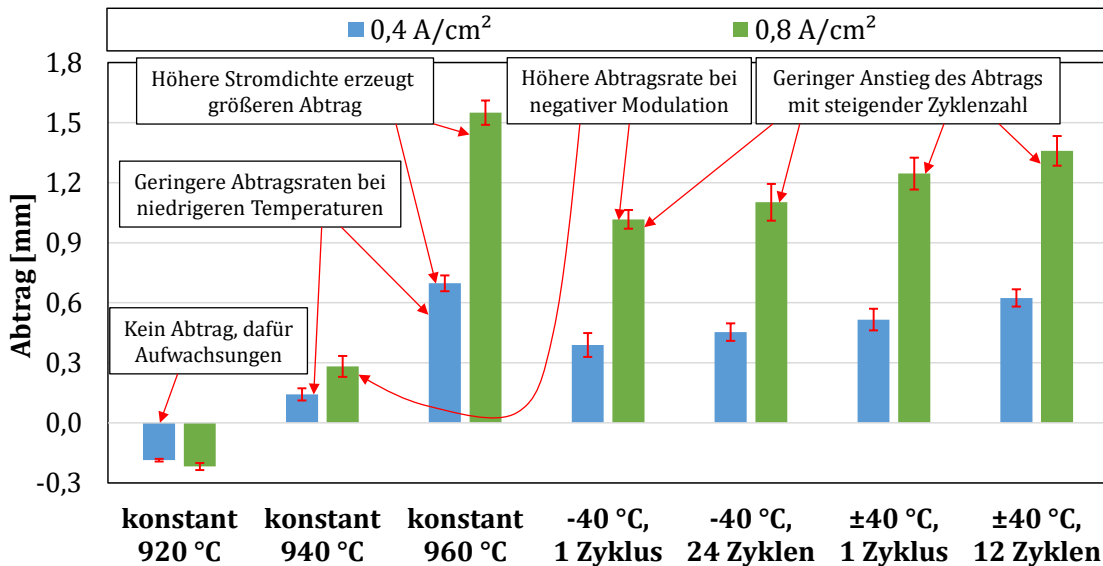


Abbildung 4.39: Gegenüberstellung des elektrochemischen Abtrags bei statischer und dynamischer Temperaturführung mit unterschiedlichen Stromdichten für den Werkstoff G2 [179]

Die aus dem Kapitel 4.3.3 für die isothermen Versuche gewonnen Erkenntnisse lassen sich nur bedingt auf die Versuche mit wechselnden Temperaturen übertragen, da offensichtlich die Dynamik des Wärmetransports einen großen Einfluss auf den elektrochemischen Abtrag ausübt. Die Dynamik aufschmelzender und erstarrenden Elektrolytschmelzen ist unter anderem in [31, 89, 177] untersucht worden. Die Auswirkungen einer Leistungsmodulation auf das Verhalten und die Dicke der Randkruste sind erstmalig von Liu [85] veröffentlicht worden. Die Effekte einer Wärmebilanz-basierten Modulation der Ofenleistung (vgl. Kapitel 2.3.2) auf die Zusammensetzung und Mikrostruktur der Randkruste unter Laborbedingungen sind in [180] publiziert.

Trotz der Vielzahl von Veröffentlichungen zur elektrochemischen Bildung von Aluminiumkarbid Al_4C_3 lassen sich bis jetzt jedoch kaum wissenschaftliche Quellen finden, mit denen sich entsprechende Rückschlüsse auf das Verhalten von Kathodenmaterialien unter verschiedenen thermischen Bedingungen ziehen lassen. Eine umfängliche wissenschaftliche Einordnung der gemessenen Abtragswerte war in Ermangelung relevanter Literaturdaten daher nicht möglich.

4.4 Charakterisierung der unpolarisierten Materialalterung

Im vorliegenden Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse der zuvor in Kapitel 3.4.6 beschriebenen unpolarisierten Versuche (vgl. Tabelle 3.65) vorgestellt und interpretiert. Das stromlose Eintauchen von Kathodenproben in den Elektrolyten unter verschiedenen Bedingungen sollte klären, inwiefern eine rein thermische Belastung zu einer Änderung der Eigenschaften der Versuchswerkstoffe G2 und A1 führen würde. Aufgrund des erheblichen experimentellen Aufwands konnte innerhalb des zur Verfügung stehenden Zeitrahmens der Arbeit lediglich ein Versuch pro Belastung durchgeführt werden. Neben einer isothermen Temperaturführung bei unterschiedlichen Badtemperaturen wurde im Vergleich auch die Wirkung zyklischer Temperaturwechsel untersucht. Dies sollte Aufschluss über die strukturelle Reaktion der Kathodenwerkstoffe auf unterschiedliche thermische Belastungen geben, wie sie auch in einer leistungsmodulierten Zelle auftreten können [5, 12, 78, 84]. Hierbei wurde die Einflussgröße Elektrolysestrom bewusst unterdrückt. Das unpolarisierte Verhalten unterschiedlicher Kathodenwerkstoffe im schmelzflüssigen Elektrolyten (oberhalb der Liquidustemperatur) ist bereits in [58, 168] beschrieben, wohingegen dem Einfluss unterschiedlicher bzw. wechselnder Temperaturen bisher wenig Bedeutung beigemessen wurde.

4.4.1 Thermische Auslagerung un behandelter Proben

Strukturelle Eigenschaften

In der ersten Versuchsreihe wurde der Zustand der Proben nach einem 24-stündigen Eintauchen in den schmelzflüssigen Elektrolyten untersucht, um festzustellen, inwiefern unterschiedliche thermische Verhältnisse, wie sie auch in einer leistungsmodulierten Zelle auftreten können, das Penetrationsverhalten des Elektrolyten in den Kathodenwerkstoff beeinflussen. Neben der Auslagerung bei der Standardtemperatur von 960 °C wurde das Verhalten auch bei Temperaturen von 880 und 1000 °C untersucht. Diese Temperaturen wurden gewählt, um ein sicheres Erstarren und Aufschmelzen des Elektrolyten in der Kathodenprobe zu gewährleisten [90]. Zudem war ein Abbild der industriell gemessenen Temperaturschwankungen auf diese Weise in guter Näherung gegeben (vgl. Abbildung 2.32) [5]. Die Proben aus den Werkstoffen G2 und A1 befanden sich im Ausgangszustand, und dem Elektrolyten (vgl. Kapitel 3.4.2) wurde kein Aluminium zugegeben, um seine Benetzbarkeit für Kohlenstoff nicht zu beeinflussen (vgl. Kapitel 2.2.3).

Die Abbildung 4.40 verdeutlicht den makroskopischen Zustand der Proben nach dem Auslagern bei Temperaturen von 880 und 960 °C und nach 8 Temperaturwechseln zwischen 880 und 1000 °C. Die jeweiligen Proben wurden nach der Durchführung der Versuche lichtmikroskopisch (vgl. Kapitel 3.3.1) und mikroanalytisch (vgl. Kapitel 3.3.4) untersucht. Auf der Oberfläche des graphitischen Werkstoffs G2 konnten sowohl nach

einem Elektrolyseversuch bei 960 °C als auch bei 1000 °C keine Elektrolytrückstände nach der Entnahme aus dem Ofen nachgewiesen werden (Abbildung 4.40).

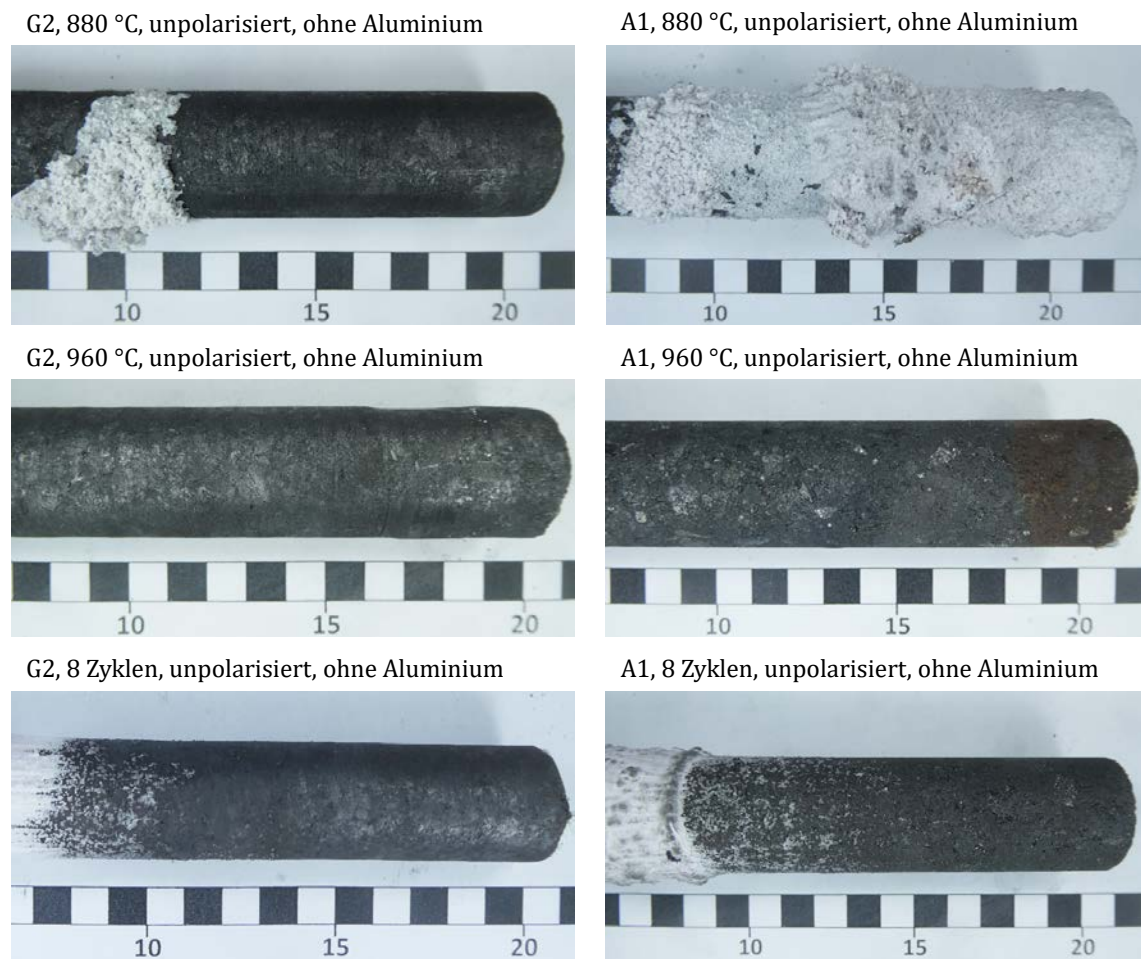


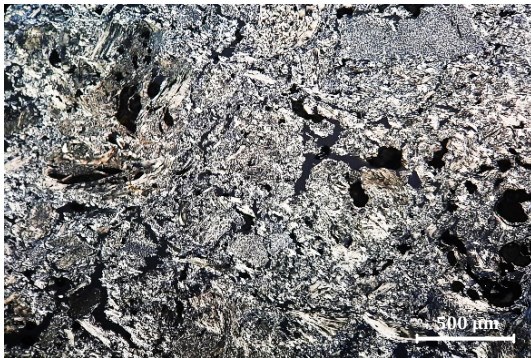
Abbildung 4.40: Proben der Werkstoffe G2 und A1 nach 24-stündigem Auslagern im schmelzflüssigen Elektrolyten ohne Aluminium bei Temperaturen von 880 und 960 °C sowie nach 8 Temperaturwechseln zwischen 880 und 1000 °C

Demgegenüber haftete nach einem Elektrolyseversuch bei 880 °C eine geringe Menge des erstarrten Elektrolyten auf einem Teil der zuvor eingetauchten Oberfläche der Kathodenprobe. Dieser ließ sich jedoch leicht von der Probenoberfläche ablösen, so dass auf makroskopischer Ebene keine Penetration des Elektrolyten in den Werkstoff festgestellt werden konnte. Während sich der anthrazitische Werkstoff A1 bei den Temperaturen von 960 und 1000 °C ähnlich verhielt, war die Probe des Werkstoffs A1 nach einem Elektrolyseversuch bei 880 °C mit einer fest anhaftenden Schicht des erstarrten Elektrolyten im gesamten Eintauchbereich bedeckt. Die thermozyklisch belasteten Kathodenproben wiesen nach der Entnahme aus dem Ofen einen Kragen, bestehend aus erstarrtem Elektrolyt, an der Grenzfläche zwischen dem geschmolzenen Elektrolyten und der Schutzgasatmosphäre auf. Dies lässt sich auf den Temperaturgradienten im Übergangsbereich zwi-

schen dem eingetauchten und dem nicht eingetauchten Bereich zurückführen. Eine Veränderung des äußeren Erscheinungsbildes der Probenkörper durch thermische Spannungen konnte bei keinem der beiden Werkstoffe beobachtet werden.

Das Hauptziel der lichtmikroskopischen Untersuchungen bestand darin, mögliche Veränderungen in der Mikrostruktur der Werkstoffe sichtbar zu machen und zu überprüfen, ob infolge der Variation der Badtemperatur eine Penetration des Elektrolyten in die Hohlräume des Probenwerkstoffs aufgetreten war. Die Abbildung 4.41 zeigt die Mikroschliffe der Werkstoffe G2 und A1 im Ausgangszustand. Den Zustand nach dem Auslagern beider Werkstoffe bei verschiedenen Temperaturen beschreiben die Abbildungen 4.42 und 4.43.

G2 im Ausgangszustand

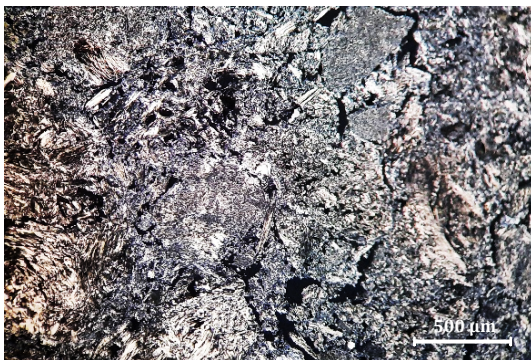


A1 im Ausgangszustand



Abbildung 4.41: Mikroschliffe der Werkstoffe G2 und A1 im Ausgangszustand

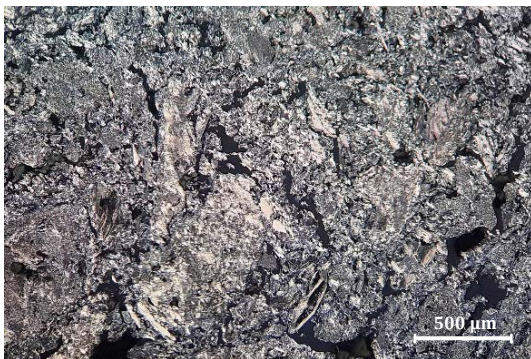
G2, isotherm bei 880°C



G2, isotherm bei 960°C



G2, isotherm bei 1000°C



G2, thermozyklisch, 8 Zyklen

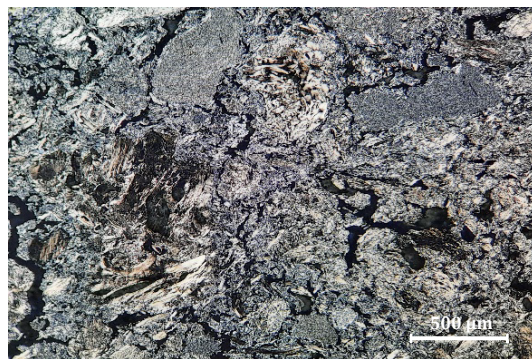
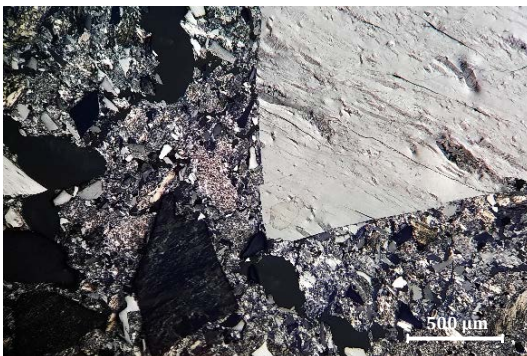


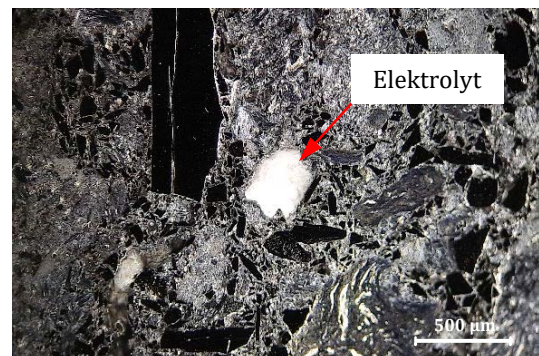
Abbildung 4.42: Mikroschliffe des Werkstoffs G2 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen in einem Elektrolyten ohne Aluminium

Die Auswertung der Mikroschliffe des Kathodenmaterials G2 (Abbildung 4.42) ergab keine Hinweise auf eine Elektrolytpenetration. Die Aufnahmen dieser Proben wiesen zudem keine markanten Merkmale hinsichtlich mikrostruktureller Veränderungen auf, wie z. B. Porenvergrößerungen oder Rissbildung. An den thermozyklisch belasteten Proben konnten keine strukturellen Besonderheiten festgestellt werden, welche auf die wechselnde Temperaturbelastung zurückzuführen gewesen wären. Im Gegensatz dazu waren bei allen Versuchen mit dem anthrazitischen Werkstoff A1, ausschließlich des Versuchs bei 880 °C, geringe Mengen des Elektrolyten im oberflächennahen Bereich der Proben zu erkennen (Abbildung 4.43). Eine Beeinflussung der strukturellen Beschaffenheit infolge einer wechselnden Temperaturbelastung konnte jedoch nicht festgestellt werden.

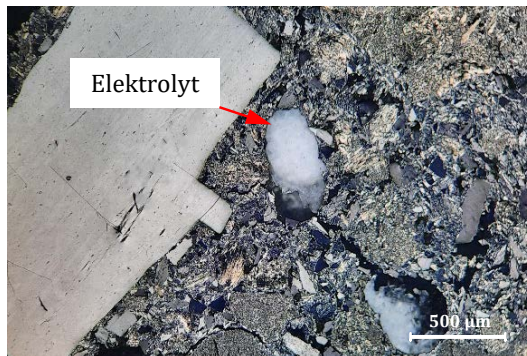
A1, isotherm bei 880°C



A1, isotherm bei 960°C



A1, isotherm bei 1000°C



A1, thermozyklisch, 8 Zyklen

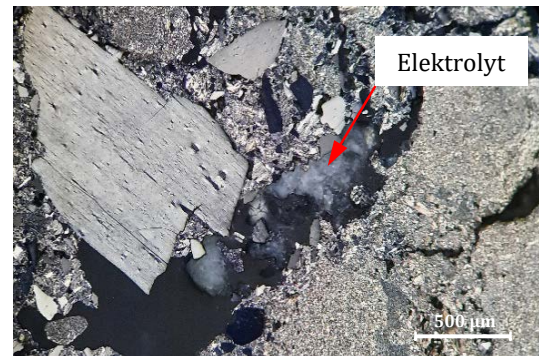


Abbildung 4.43: Mikroschliffe des Werkstoffs A1 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen in einem Elektrolyten ohne Aluminium

Die EDS-Scans der Werkstoffe G2 und A1 nach einer thermozyklischen Belastung sind in der Abbildung 4.44 dargestellt. Die mikroanalytische Untersuchung der Proben bestätigte das Ergebnis der makroskopischen Betrachtungen. Im Werkstoff G2 konnten nur sehr geringe Spuren des Elektrolyten nachgewiesen werden, wohingegen das anthrazitische Material A1 deutlich höhere Gehalte der typischen Badkomponenten aufwies.

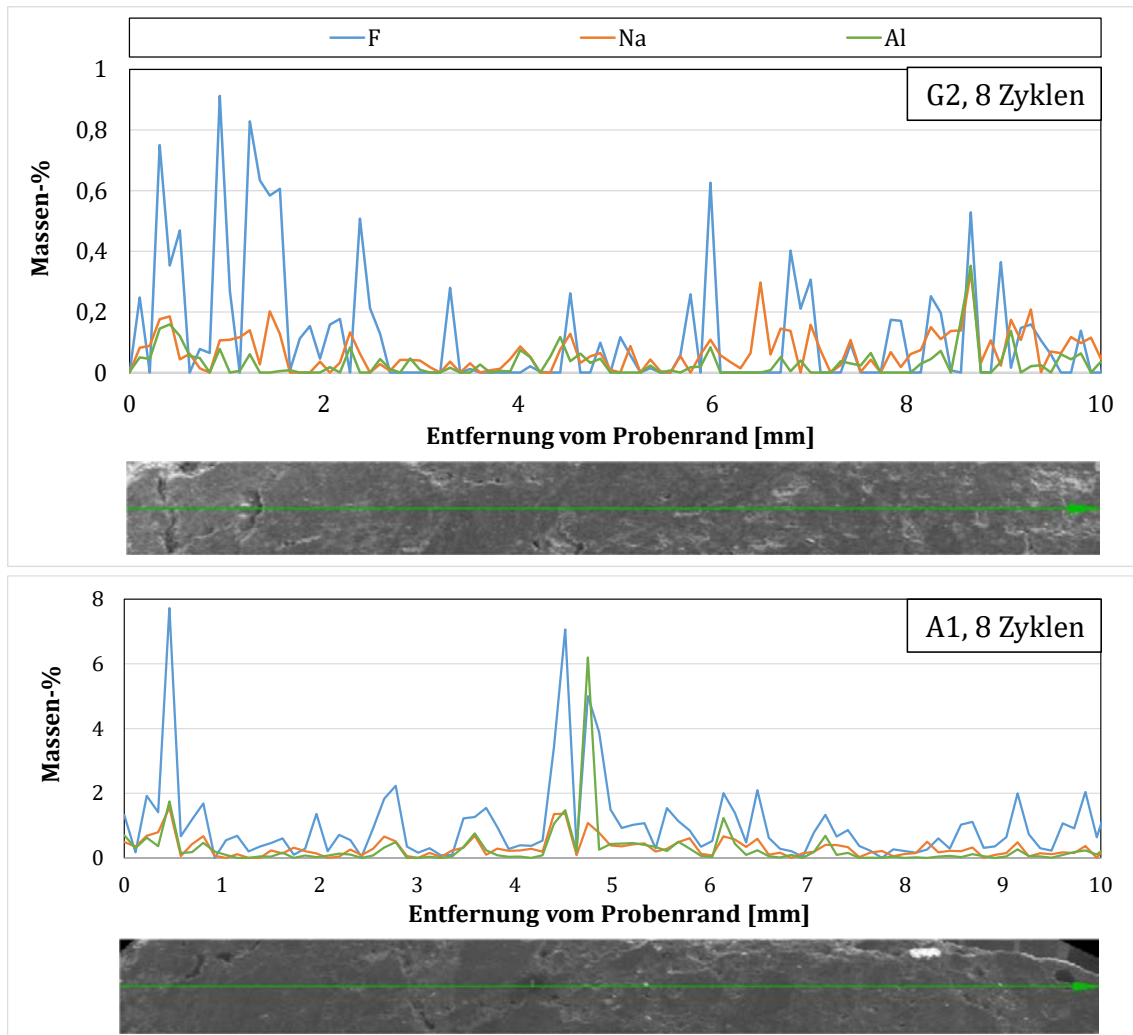


Abbildung 4.44: EDS-Scans für die Werkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Eintauchzeit mit 8 Temperaturzyklen in einem Elektrolyten ohne Aluminium

Materialkennwerte

Um die Ergebnisse der materialographischen Untersuchungen zu verifizieren, wurden die Werkstoffkennwerte nach dem Auslagern ermittelt. Diese sind in der Abbildung 4.45 als prozentuale Abweichungen der aus den Proben bzw. Druckzylindern (vgl. Abbildung 3.66) gewonnenen Werte gegenüber dem Zustand vor dem Kontakt mit dem Elektrolyten dargestellt. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 7.2.20 zusammengefasst.

Die größte Zunahme der scheinbaren Dichte gegenüber dem Ausgangswert (vgl. Tabelle 7.2.11) ergab sich für den anthrazitischen Werkstoff A1 bei einer Temperatur von 1000 °C mit 0,88 %, die niedrigste Zunahme hingegen lag mit 0,23 % nach der Auslagerung bei 960 °C vor. Bei dem graphitischen Material G2 und einer Auslagerungstemperatur von 880 °C wurde mit einer Steigerung von lediglich 0,06 % über den Ausgangswert (vgl. Tabelle 7.2.11) die größte Dichtezunahme gemessen, wohingegen die Auslagerung bei 960 °C mit einer Abnahme der scheinbare Dichte um 0,65 % einherging.

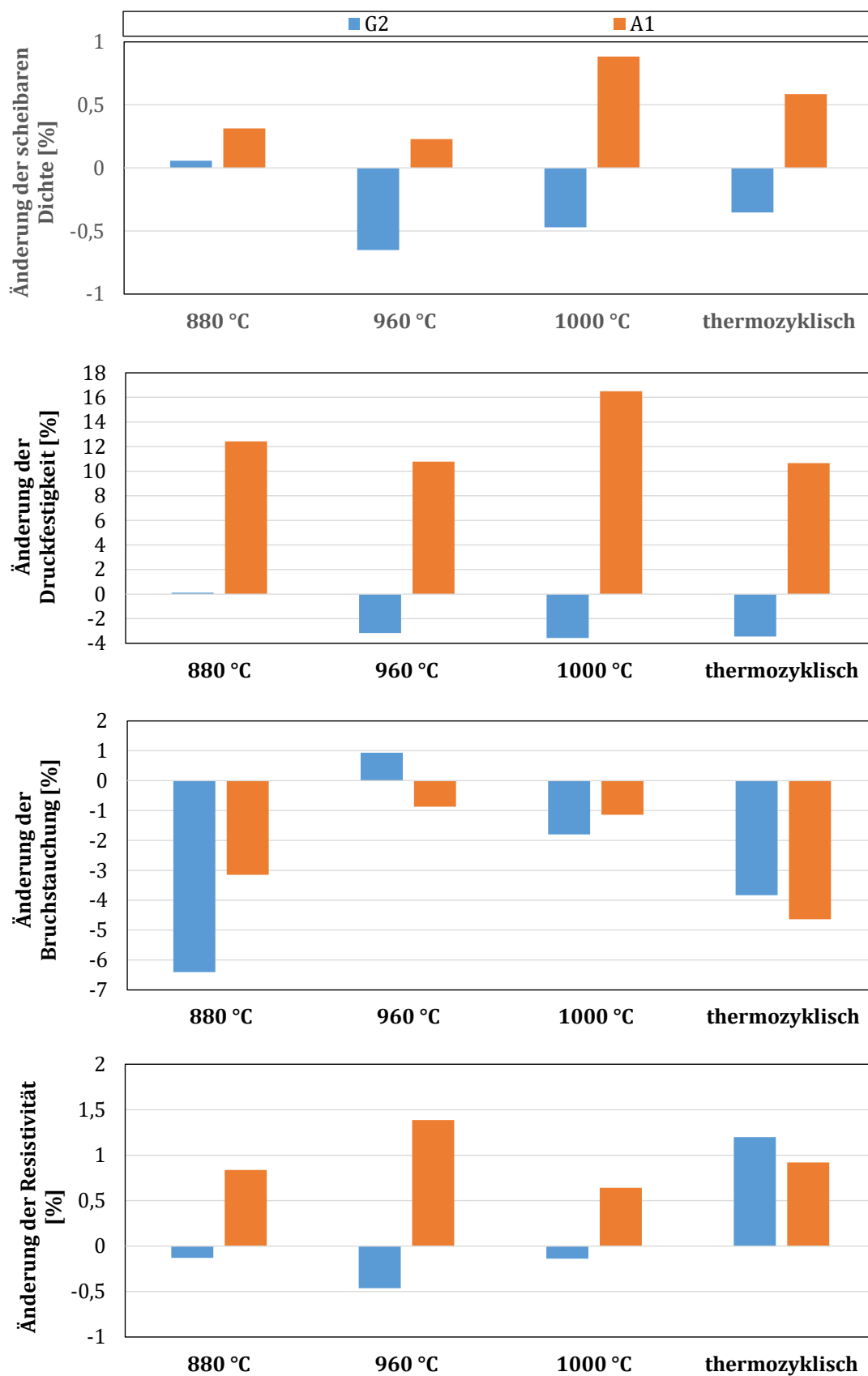


Abbildung 4.45: Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Auslagerung in einem Elektrolyten ohne Aluminium bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand

Demzufolge veränderten beide Werkstoffe ihre scheinbaren Dichten infolge der verschiedenen thermischen Belastungen um weniger als 1 % gegenüber den jeweiligen Ausgangszuständen (vgl. Tabelle 7.2.11).

Die höchste Zunahme der Druckfestigkeit für den Werkstoff A1 wurde mit 16,5 % über dem Referenzwert (vgl. Tabelle 7.2.11) ebenfalls bei einer Temperatur von 1000 °C gemessen, der niedrigste Wert ergab sich nach der thermozyklischen Behandlung mit einer Zunahme von lediglich 10,65 %. Die allgemeine Zunahme kann auf die Verfestigung durch den oberflächlich in den anthrazitischen Kathodenwerkstoff eingedrungenen Elektrolyten zurückgeführt werden, wie er in der Abbildung 4.40 zu erkennen ist. Die höchste Temperatur führt zu einer verringerten Viskosität des Elektrolyten, was das Eindringen in die poröse Kathodenstruktur erleichtern könnte [175]. Bei einer Temperaturbelastung von 880 °C über eine Dauer von 24 Stunden ergab sich für den Werkstoff G2 die größte Zunahme der Druckfestigkeit mit 0,12 % gegenüber den Ursprungswerten (vgl. Tabelle 7.2.11), was quasi keiner Veränderung entspricht. Die Verringerung um 3,57 % bei 1000 °C entsprach dem niedrigsten Wert. Demzufolge ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen von einem geringen Einfluss der Temperatur bzw. der Temperaturführung auf die Festigkeit des graphitischen Werkstoff G2 auszugehen. Die Beeinflussung der Benetzungseigenschaften unter vergleichbaren Bedingungen wurde bisher in dieser Form kaum untersucht. Thonstad et al. [17] haben die Wirkung von Aluminium und elektrischem Strom auf die Benetzbarkeit von Kohlenstoffkathoden beschrieben. Darin wird festgehalten, dass die Benetzbarkeit ebenfalls zunimmt, wenn die Temperatur sich erhöht. Für die Standardtemperatur des Elektrolyten wurde zudem der Einfluss der Polarisierung [17, 63, 178, 181] untersucht. Hierbei wird die Bedeutung der Stromdichte für das Eindringverhalten des Elektrolyten in die Kathode deutlich. Die Auswirkung des Aluminiumgehalts im Elektrolyten in Bezug auf die Benetzbarkeit wird in [17, 182] beschrieben.

4.4.2 Thermische Auslagerung nach der Elektrolyse

Strukturelle Eigenschaften

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Proben im Ausgangszustand zunächst für eine Stunde einer Elektrolyse mit einer Stromdichte von 0,4 A/cm² bei einer Temperatur von 960 °C ausgesetzt, um eine gewisse Menge des Elektrolyten in die Probe einzubringen, ohne einen merklichen Abtrag zu erzeugen. Die Abbildung 4.46 zeigt zwei Proben aus den Materialien G2 und A1 nach der polarisierten Vorbehandlung. Die makroskopische Prüfung der Proben nach der 1-stündigen Elektrolyse ergab, neben dem typischen Kragen im Bereich des Flussstandes im Tiegel, auf der Oberfläche beider Werkstofftypen deutliche Anzeichen einer Bildung von Aluminiumkarbid. Aluminiumkarbid lässt sich oberflächlich an den bräunlich gefärbten Bereichen erkennen. Die mikroskopische Analyse der vorbehandelten Proben, dargestellt in der Abbildung 4.47, deutete jedoch auf eine größere Menge an Al₄C₃ innerhalb des anthrazitischen Werkstoffs A1 hin (gelbliche Bereiche). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bildung von Aluminiumkarbid in

amorphen Kohlenstoffstrukturen gegenüber jener in graphitischen Werkstoffen begünstigt ist. Die Neigung Aluminiumkarbid zu bilden nimmt mit wachsender Unordnung der Kohlenstoffstruktur zu (vgl. Kapitel 2.2.3).

G2, 1 h Elektrolyse bei 960 °C und 0,4 A/cm²

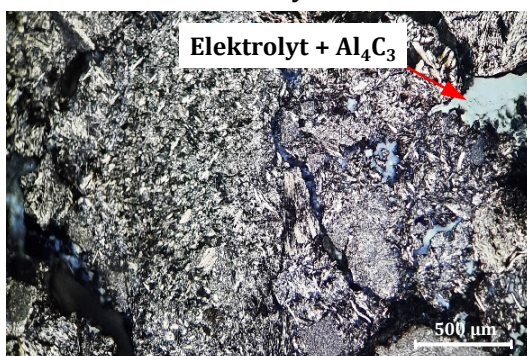


A1, 1 h Elektrolyse bei 960 °C und 0,4 A/cm²



Abbildung 4.46: Proben der Werkstoffe G2 und A1 nach 1-stündiger Elektrolyse bei einer Temperatur von 960 °C und einer Stromdichte von 0,4 A/cm²

G2 nach 1 h Elektrolyse



A1 nach 1 h Elektrolyse

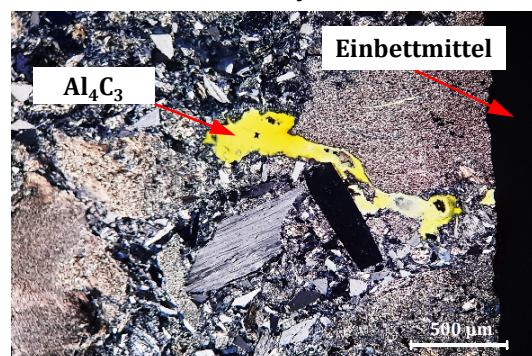


Abbildung 4.47: Mikroschliffe der Werkstoffe G2 und A1 nach 1-stündiger Elektrolyse bei einer Temperatur von 960 °C und einer Stromdichte von 0,4 A/cm²

Die makroskopische Betrachtung der Proben nach dem Auslagern bei verschiedenen Temperaturen lieferte einen Eindruck von der Veränderung des erstarrten Elektrolyten bzw. des Aluminiumkarbids auf der Probenoberfläche. Die Abbildung 4.48 illustriert den äußeren Zustand der Proben nach dem Entfernen aus dem Ofen. Bei einer Versuchstem-

peratur von 880 °C war auf den Proben der beiden Kathodenmaterialien eine vergleichsweise raue Deckschicht des erstarrten Elektrolyten in Kombination mit dem bei der Elektrolyse entstandenen Aluminiumkarbid zu erkennen. Als Grund dafür ist, wie bereits bei den Versuchen ohne Vorbehandlung, das Unterschreiten der Liquidustemperatur anzusehen, welches den Elektrolyten auf der Probenoberfläche erstarren lässt. Ein Lösen des darunterliegenden Aluminiumkarbids ist bei dieser Temperatur vermutlich nicht möglich.

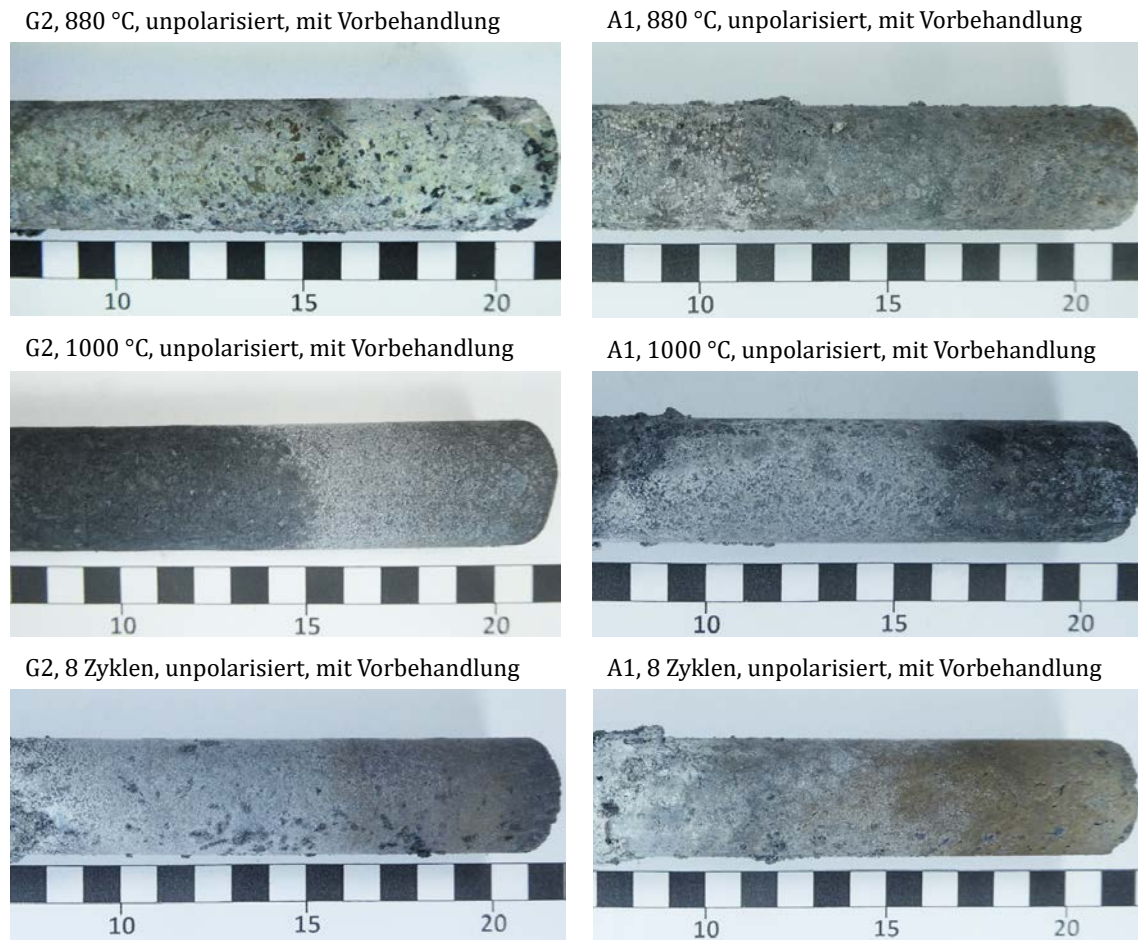


Abbildung 4.48: Vorbehandelte Proben der Werkstoffe G2 und A1 nach 24-stündigem Auslagern im schmelzflüssigen Elektrolyten bei Temperaturen von 880 und 1000 °C sowie nach 8 Temperaturwechseln zwischen 880 und 1000 °C

Nach den Versuchen mit den Auslagerungstemperaturen oberhalb der Liquidustemperatur des Elektrolyten stellten sich die eingetauchten Flächen beider Werkstoffe glatter und in geringerem Maße mit erstarrtem Elektrolyten behaftet dar. Bei den graphitischen Proben aus den Versuchen mit einer Badtemperatur von 960 und 1000 °C hatten sich große Teile des nach der Vorbehandlung sichtbaren Aluminiumkarbids in Folge des Kontakts mit dem Elektrolyten aufgelöst. Demgegenüber haftete eine vergleichsweise große Menge von Al_4C_3 auch nach der Auslagerung auf der Oberfläche des anthrazitischen Materials. Die zyklische Beanspruchung der Proben führte beim Kathodenwerkstoff G2 ebenfalls zu einer nahezu vollständigen Auflösung des Aluminiumkarbids, wohingegen das anthrazitische Material A1 noch eine Deckschicht aus Aluminiumkarbid aufwies. Hierbei

reichten die Hochtemperaturphasen des Elektrolysebads offensichtlich nicht aus, um das Aluminiumkarbid aus der Probe aufzunehmen.

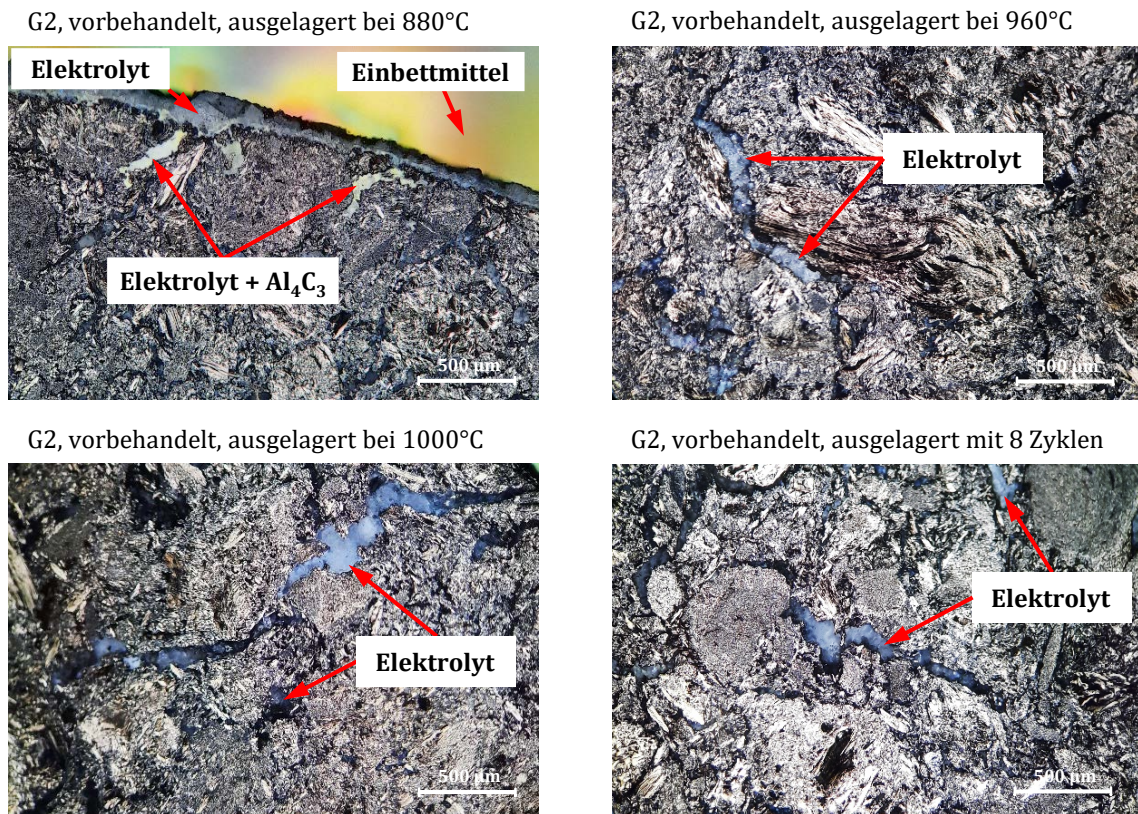


Abbildung 4.49: Mikroschliffe des vorbehandelten Werkstoffs G2 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen

Die mikroskopischen Aufnahmen des Werkstoffs G2 sind in der Abbildung 4.49 zu sehen. Alle Proben dieses Werkstofftyps waren nach der Auslagerung von ähnlich großen Mengen an Elektrolyt durchsetzt, welcher bei der materialographischen Analyse an seiner milchig-weißen Verfärbung deutlich zu erkennen ist. Nach der Auslagerung bei Temperaturen von 960 bzw. 1000 °C sowie nach der thermozyklischen Belastung konnten keine Anzeichen für die Anwesenheit von Aluminiumkarbid beobachtet werden. Letzteres war lediglich nach der einstündigen Elektrolyse mit anschließender Auslagerung bei 880 °C eindeutig zu erkennen. Mikrostrukturelle Veränderungen in den Proben des Werkstoffs G2 als Folge einer thermozyklischen Temperaturführung konnten auf mikroskopischer Ebene nicht festgestellt werden. Bei der Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen des Kathodenmaterials A1 war nach Ablauf aller Experimente ebenfalls eine vollständige Durchdringung der Proben mit dem Elektrolyten zu erkennen. Die Abbildung 4.50 illustriert die mikroskopischen Aufnahmen für die verschiedenen Auslagerungszustände. Die stärkste Elektrolytpenetration wies die Probe mit einer Badtemperatur von 1000 °C auf. Im Vergleich zu den Proben des Materials G2 waren nach allen Versuchen gelbliche Bereiche zu erkennen, die als sicheres Indiz für das Vorhandensein von Aluminiumkarbid gelten. Diese waren nach einer Auslagerung bei einer Temperatur von 880 °C sowie der

thermozyklischen Belastung besonders deutlich zu erkennen, bei den übrigen isothermen Versuchen dagegen vornehmlich an den Porenrändern.

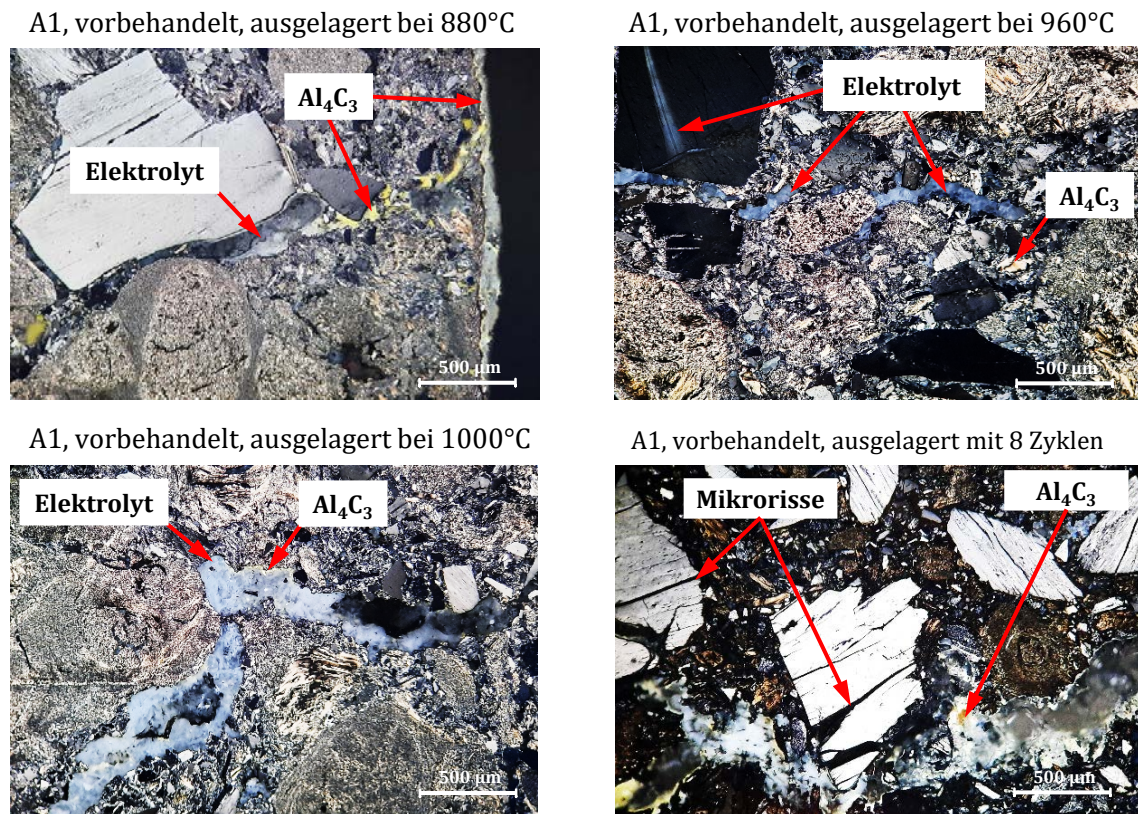


Abbildung 4.50: Mikroschliffe des vorbehandelten Werkstoffs A1 nach einer unpolarisierten 24-stündigen Eintauchzeit bei verschiedenen Temperaturen

Darüber hinaus waren an den thermozyklisch belasteten Proben des Kathodenwerkstoffs A1 Mikrorisse im Gefüge zu erkennen. Ob die Ausbildung dieser Fehlstellen ausschließlich auf thermomechanisch induzierte Spannungen infolge der Phasenänderungen zurückzuführen ist, konnte aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht abschließend geklärt werden. Hierzu wäre die Durchführung weiterführender Experimente anzustreben, in deren Verlauf die Probe einer deutlich höheren Anzahl thermischer Temperaturwechsel ausgesetzt werden müsste. Die Aufbringung einer zusätzlichen externen Last sollte, in Anlehnung an die von Gheribi et al. [60] sowie Li et al. [183] durchgeführten Untersuchungen, diskutiert werden.

Materialkennwerte

Die ermittelten Materialkennwerte sind in der Abbildung 4.51 als prozentuale Veränderungen gegenüber dem Ausgangszustand (vgl. Tabelle 7.2.11) zusammengetragen. Die Tabelle 7.2.21 beinhaltet die Zahlenwerte.

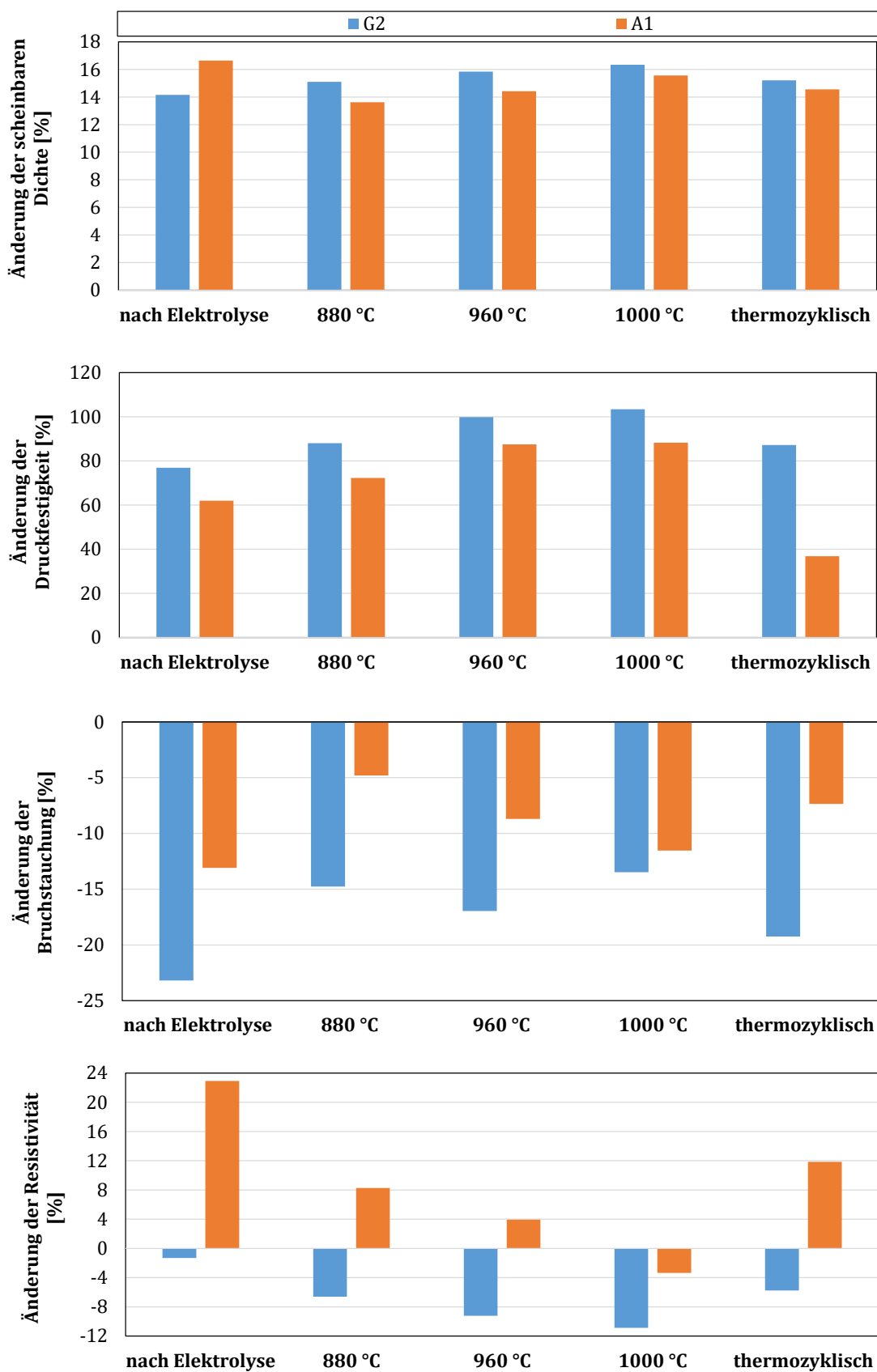


Abbildung 4.51: Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerkstoffe G2 und A1 nach der Elektrolyse und einer 24-stündigen Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand

Für beide Werkstoffklassen kam die Zunahme der scheinbaren Dichte in erster Linie durch die elektrolytische Vorbehandlung der Proben zustande. Weitere Änderungen konnten durch die Auslagerungsversuche nur in geringem Umfang erzielt werden. Daran änderte auch die thermozyklische Behandlung nichts. Dies kann abermals als Indiz dafür gedeutet werden, dass die Polarisierung der Probe eine entscheidende Rolle für ihr weiteres Verschleißverhalten spielt [44, 62, 101].

Den höchsten prozentualen Zuwachs aller Kennwerte erfuhr die Druckfestigkeit. Die einzige Ausnahme bildete dabei die thermozyklische Auslagerung des Werkstoffs A1, welche zu einem geringeren Anstieg der Druckfestigkeit führte. Dies deckt sich mit der zuvor beschriebenen Bildung von Mikrorissen in der Werkstoffstruktur. Eine Erklärung könnte in dem spröderen Verhalten dieses Werkstofftyps liegen. Bei derartigen Materialien können Spannungen oftmals nur unzureichend durch Verformungen abgebaut werden [184]. Unmittelbar vergleichbare Versuchsergebnisse bei Raumtemperatur lagen nicht vor, da in den hier durchgeführten Versuchen die Proben nicht mit einer zusätzlichen mechanischen Last beaufschlagt wurden. Derartige Kriechexperimente sind unter verschiedenen thermischen Bedingungen in [129, 185] zu finden. Experimente zur Bestimmung der Festigkeit bei Raumtemperatur sind unter [186] beschrieben. Der Einfluss sich stetig ändernder Temperaturen, auch im Rahmen einer vorherigen Behandlung der Proben, wurde dabei bisher nicht berücksichtigt.

Die verminderte Bruchstauchung, welche bei allen Versuchen und Werkstofftypen zu beobachten war, steht im Zusammenhang mit der Änderung des Verformungsverhaltens. Sie ist Ausdruck einer verminderten Duktilität der mit Elektrolyt gefüllten Porenstruktur. Der spezifische elektrische Widerstand des graphitischen Werkstoffs G2 blieb durch die elektrochemische Vorbehandlung nahezu unverändert, nahm jedoch durch die anschließende Auslagerung geringfügig ab, wobei ein Grund dafür im Eindringen des Elektrolyten in die poröse Struktur liegen kann. Änderungen in der graphitischen Struktur aufgrund der Wärmebehandlung kamen wegen der vergleichsweise kurzen Versuchsdauer von nur 24 Stunden als Ursache nicht in Frage. Die in der Abbildung 4.52 dargestellten EDS-Scans der Probenquerschnitte zeigen geringe Unterschiede in der Badzusammensetzung der verschiedenen Probenzustände des graphitischen Kathodenwerkstoffs G2.

Die Abbildung 4.53 verdeutlicht, dass sich die Natriumdurchdringung des Werkstoff A1 mit dem Zustand der Probe nachhaltig veränderte. Die Resistivität des Materials A1 erhöhte sich zunächst deutlich durch die 1-stündige Elektrolyse. Der spezifische elektrische Widerstand verringerte sich jedoch nach der Auslagerung bei einer Temperatur von 880 °C sowie der zyklischen Auslagerung wieder. Nach dem thermischen Auslagern der vorbehandelten Proben bei 960 und 1000 °C wurde eine Resistivität auf dem Niveau des Ausgangszustands gemessen. Ob darin die alleinige Ursache für die Veränderung des spezifischen elektrischen Widerstands besteht und welche Rolle die Lösung des Aluminiumkarbids im Elektrolyten dabei spielt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Eine ähnliche Beziehung zwischen der Natriuminfiltration und dem spezifischen elektrischen Widerstand konnte an der anthrazitischen Bodenkathode des Ofens Nr. 20 (vgl. Tabelle 7.2.7) nach einer kurzen Laufzeit von 11 Tagen beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.2.3).

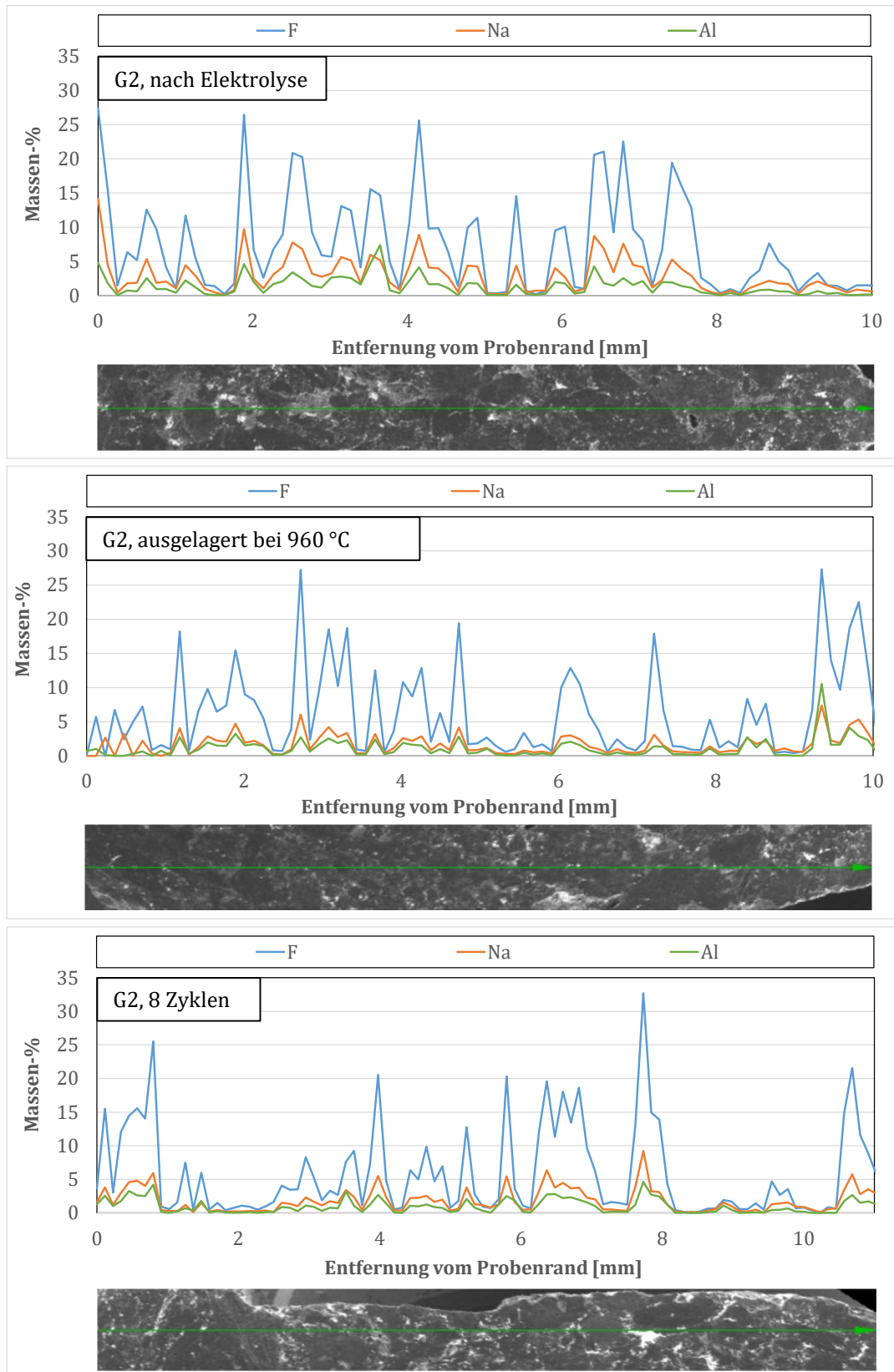


Abbildung 4.52: EDS-Scans für den Werkstoff G2 nach der Elektrolyse, nach einem 24-stündigen Auslagern bei 960 °C sowie nach 8 Temperaturzyklen in 24 Stunden

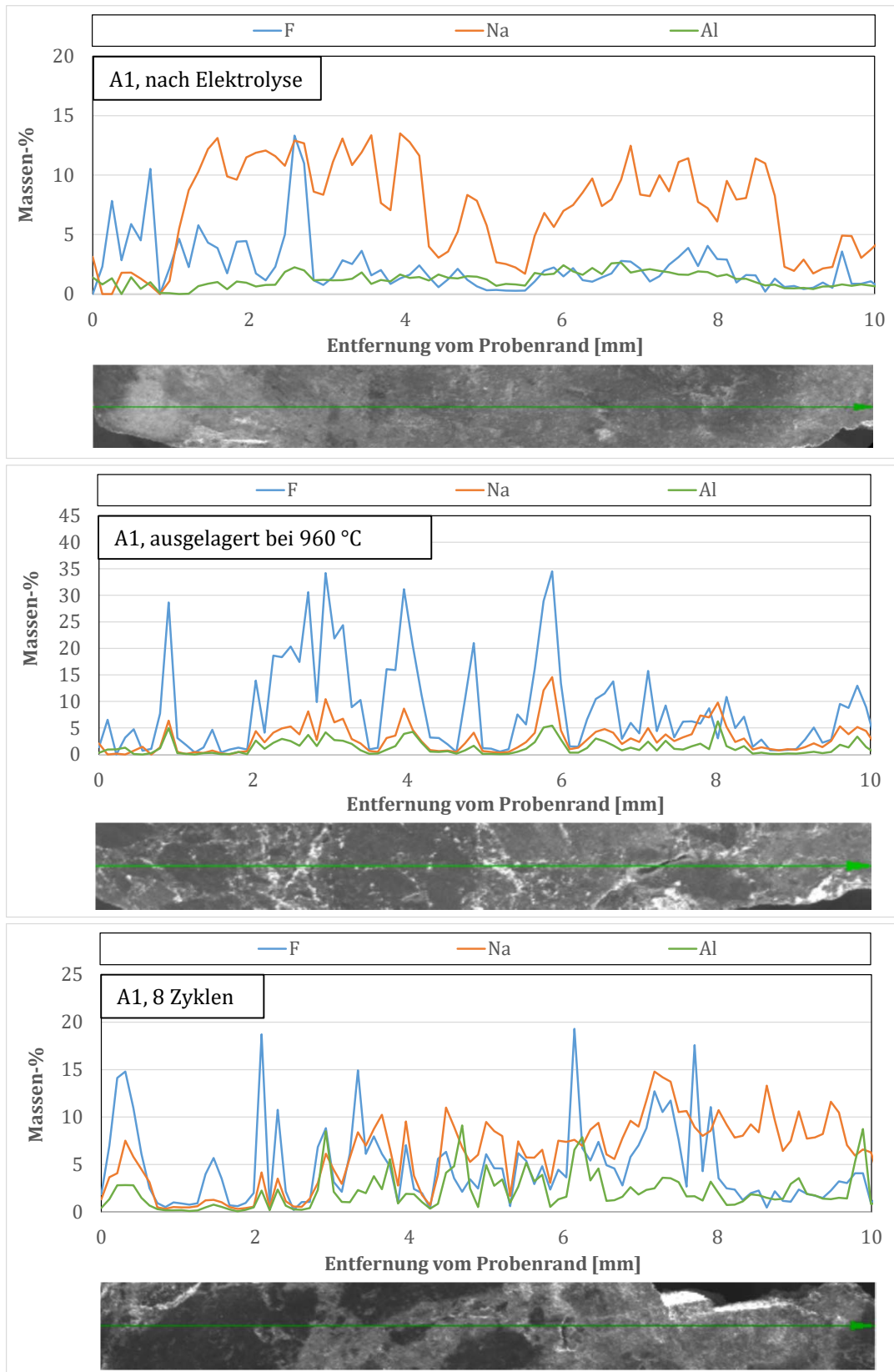


Abbildung 4.53: EDS-Scans für den Werkstoff A1 nach der Elektrolyse, nach einem 24-stündigen Auslagern bei 960 °C sowie nach 8 Temperaturzyklen in 24 Stunden

Kapitel 5

Fazit und Ausblick

5.1 Zusammenfassende Einschätzung der durchgeführten Untersuchungen

In Anbetracht der veränderten Anforderungen an die Bodenkathode einer leistungsmodulierten Aluminiumelektrolyse bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit in der Untersuchung der elektrochemischen und thermischen Alterung industrieller Kathodenmaterialien unter verschiedenen thermischen Bedingungen. Zu diesem Zweck wurde eine Auswahl poröser, graphitischer und anthrazitischer Elektrodenwerkstoffe im Ausgangszustand bereitgestellt und ihre wichtigsten technisch-physikalischen Eigenschaften bestimmt (vgl. Kapitel 4.1.1). Diese Werte dienten als Referenzwerte für alle Vergleiche innerhalb der Arbeit. Es ergaben sich vereinzelt Diskrepanzen zwischen den gemessenen Werten und den Herstellerangaben, wobei die digitale Bildanalyse der Poren deutliche Hinweise auf einen ursächlichen Zusammenhang von Festigkeit und Porenform der Struktur lieferte (vgl. Kapitel 4.1.2). Der Einfluss des spezifischen Herstellungsprozesses des jeweiligen Werkstoffs konnte im Rahmen der Arbeit jedoch nicht näher untersucht werden, da die hierfür notwendigen Informationen nicht aus den verfügbaren Unterlagen der Firmen (vgl. Tabellen 7.2.1 bis 7.2.5) hervorgingen.

Über den gesamten Verlauf der Arbeit wurden zudem mithilfe einer Kernbohrmaschine zylindrische Proben der gleichen Werkstofftypen aus den Bodenkathoden stillgelegter Industriezellen der Firma Trimet Aluminium SE in Essen entnommen (Abbildung 3.4). Unter den untersuchten Elektrolyseöfen befanden sich auch zwei Zellen, die bis zu ihrem Abschalten in einem leistungsmodulierten Betriebszustand Aluminium produziert hatten. Die topographische Vermessung der Kathodenoberfläche nach dem Abschalten der Öfen ergab stets eine mehr oder weniger ausgeprägte „W-Form“ (vgl. Kapitel 4.2.1). Die Stellen des größten Abtrags innerhalb eines Ofens befanden sich in der Regel an den Kathoden 2 oder 10 der Zelle (vgl. Abbildung 4.11). Die an verschiedenen Stellen der Ofenwanne ausgebohrten Zylinder wurden aufbereitet und wichtige Werkstoffkennwerte, wie etwa die Druckfestigkeit und die Resistivität, ermittelt, welche anschließend mit denen der Proben vor dem industriellen Einsatz verglichen werden konnten (vgl. Kapitel 4.2.2). Dabei traten deutliche Veränderungen an den einzelnen Materialien nach verschiedenen

Betriebszeiten auf. Eine klare Differenzierung der Eigenschaften zwischen den Proben aus der Mitte und vom Rand des Ofens war nach einer längeren Betriebsdauer nicht erkennbar, jedoch konnten oftmals unterschiedliche Eigenschaften innerhalb eines Bohrkerns ermittelt werden. An den Kathodenproben der moduliert eingesetzten Öfen waren keine Besonderheiten hinsichtlich der materialtechnischen Eigenschaften erkennbar, welche auf diese Betriebsweise zurückzuführen gewesen wären.

Zur Durchführung der Laborexperimente wurde eine inverse Elektrolysezelle entwickelt, in welcher zylindrische Proben (Kathode) aus industriellen Kathodenmaterialien in einen Elektrolyten auf der Basis des Minerals Kryolith Na_3AlF_6 eingetaucht wurden, der in einem Graphittiegel (Anode) aufgeschmolzen wurde. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung konnte das Material der Kathode abgetragen werden. Die Höhe des Materialverlustes wurde mithilfe eines Laser-Mikrometers gemessen. Bei der eingesetzten Laborzelle bestand keine Möglichkeit, die Badzusammensetzung zu überwachen und einen möglichen Verlust an Elektrolytkomponenten während des Betriebs auszugleichen. Stattdessen wurde durch gezielte Zugabe von Reinaluminium zu Beginn des Versuchs ein Betrieb im Gleichgewicht von Reduktion und Oxidation angestrebt (vgl. Kapitel 3.4.2).

Das makroskopische Erscheinungsbild der Proben verdeutlichte, dass in der Laborzelle der elektrochemische Verschleiß primär durch die Bildung und die anschließende Auflösung von Aluminiumkarbid hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 4.3). Die Versuche in der Modellzelle bestätigten unter den gegebenen Versuchsbedingungen einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Elektrolysedauer und der Abtragsmenge. Eine leicht überproportionale Zunahme des Abtrags stellte sich nach einer Verdoppelung der kathodischen Stromdichte von 0,4 auf 0,8 A/cm^2 ein. Welche Wirkung eine weitere Erhöhung der Stromdichte auf das Materialverhalten besitzt, ist nicht untersucht worden.

Ein besonderes Augenmerk galt dem Verhalten des Kathodenmaterials bei unterschiedlichen Badtemperaturen sowie wechselnden Temperaturen während der Elektrolyse, wobei das Unterschreiten der Liquidustemperatur im Rahmen der thermischen Beanspruchung vorgesehen war. Dieses Phänomen spiegelt zwar nicht das gewöhnliche Betriebsverhalten einer Elektrolysezelle wider, muss aber als potentiell Risiko während der Strommodulation in Betracht gezogen werden (vgl. Kapitel 2.3.1). Dies gilt ebenso für die Phasenübergänge im unteren Bereich des Seitenboards sowie der Erstarrungsisothermen in der Kathode. Es konnte nachgewiesen werden, dass der elektrochemische Abtrag mit der Temperatur sowie ihrer Änderung in Zusammenhang steht. Niedrigere Ofentemperaturen führten zu einer Verminderung des Abtrags. Der Verschleißprozess kam ab einem bestimmten Unterschreiten der Liquidustemperatur zum Erliegen. Stattdessen bildeten sich Aufwachsungen des erstarrten Flusses mit eingelagerten Metallkomponenten auf der Probenoberfläche (vgl. Kapitel 4.3.3). Die Aufbringung wechselnder Temperaturen erzeugte, in Verbindung mit einem Unterschreiten der Liquidustemperatur, geringere Abträge als die Versuche mit gleichbleibender Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur. Eine rein negative thermische Modulation führte dagegen zu einem größeren Abtrag als während eines isothermen Versuchs bei der zugehörigen Mitteltemperatur. Durch die Steigerung der Anzahl der Temperaturwechsel nahm die Menge des Abtrags stets wieder zu.

Der amorphe Versuchskandidat wies unter allen Versuchsbedingungen den größten Abtrag auf. Des Weiteren zeigte das anthrazitische Material, insbesondere nach der thermozyklischen Elektrolyse, deutliche Anzeichen einer Rissbildung entlang der Korngrenzen. Diese waren durch das Auftreten von Aluminiumkarbid im Probeninneren gekennzeichnet. Von der Probenoberfläche ausgehende, mit Aluminiumkarbid durchsetzte Risse traten im graphitischen Versuchswerkstoff erst bei den Experimenten mit wechselnder Temperatur und einer erhöhten Stromdichte auf (vgl. Kapitel 4.3.4).

Durch die unpolarisierten Versuche wurde klar, dass die Benetzbarkeit und die technisch-physikalischen Eigenschaften sowohl des graphitischen als auch des anthrazitischen Materials durch den Einfluss der Temperatur, selbst bei modulierter Temperaturführung, ohne die Einwirkung eines Elektrolysestroms kaum beeinflusst werden (vgl. Kapitel 4.4.1). Andererseits konnte bei beiden Werkstofftypen bereits nach einer kurzzeitigen Elektrolyse in der Modellzelle eine Beeinflussung der Mikrostruktur sowie der Materialeigenschaften festgestellt werden (Abbildung 4.46). Die Bildung von Aluminiumkarbid konnte in beiden Werkstoffen nachgewiesen werden, jedoch in deutlich größerem Umfang in der anthrazitischen Struktur (vgl. Kapitel 4.4.2). Anschließendes stromloses Auslagern bei Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur oder bei zyklischer Temperaturführung löste das gesamte Aluminiumkarbid im graphitischen Kathodenmaterial auf, wohingegen es in dem anthrazitischen Material noch vorhanden war. Bei beiden Materialien verblieb ein gewisser Anteil an Aluminiumkarbid in der Probe, wenn die Auslagerungstemperatur sehr niedrig gewählt wurde, so dass eine feste Elektrolytschicht auf der Probe entstand. Im Gefüge des anthrazitischen Werkstoffs konnten zudem Mikrorisse nach einer thermozyklischen Beanspruchung beobachtet werden, jedoch nicht im graphitischen Material (vgl. Kapitel 4.4.2). Die bessere Verformbarkeit der graphitischen Kathoden könnte sich hierbei als Vorteil gegenüber dem spröderen Material erwiesen haben. Ob dieses Verhalten einzig den thermisch induzierten Spannungen geschuldet ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Zur Beantwortung der Frage, ob die thermozyklische Belastung zu einer fortschreitenden Rissbildung in den Probenmaterialien führt, ist eine größere Anzahl von Versuchen mit deutlich höheren Zyklenzahlen erforderlich.

Im Rückblick hat die vorliegende Arbeit gezeigt, dass die Alterung der Kathodenproben durch das Zusammenwirken thermischer, chemischer und elektrochemischer Faktoren verursacht wird. Die in der Problembeschreibung definierten bzw. formulierten wissenschaftlichen Fragestellungen und Ziele konnten im Laufe der Bearbeitung gelöst bzw. erreicht werden.

5.2 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den industriellen Prozess

Inwieweit sich die in den Laborexperimenten gewonnenen Erkenntnisse unmittelbar auf das Volumen einer realen Zelle sowie ihre Leistungsmodulation über einen Produktionszeitraum von mehreren Jahren anwenden lassen, kann nicht vorhergesagt werden. Die

Besonderheiten der Labor-Elektrolysezelle bestanden in der inversen Anordnung von Kathode und Anode sowie der Wärmeeinbringung in die Versuchszelle durch eine externe Widerstandsheizung. Daher entfielen die in der Realität üblichen Prozessstörungen durch die Versorgung des Elektrolysebads mit den Zusatzstoffen, das Absaugen des Metalls und die Anodenwechsel. Zudem unterschieden sich die Stromdichteverteilung sowie die Badbewegung deutlich von denen eines realen Ofens. In einer Industriezelle besteht, außer zu Beginn des Prozesses und später im Bodenbereich der Randkruste, kein direkter Kontakt zwischen der Kathode und dem Elektrolysebad, da die sich am Boden bildende Aluminiumlage dies verhindert. In der gewählten Versuchsanordnung führte dieser Umstand zu Abtragsraten, die um ein Vielfaches gegenüber dem in realen Öfen gemessenen Verschleiß erhöht waren. Die dabei ablaufenden chemischen und elektrochemischen Prozesse sind denen einer industriellen Elektrolysezelle jedoch sehr ähnlich und daher durchaus vergleichbar.

Des Weiteren mussten einige Unsicherheiten bezüglich der Bestimmung der exakten Badzusammensetzung und der Verteilung der Komponenten im Tiegel toleriert werden. Ferner wurde der Einfluss eines sich verändernden Probedurchmessers auf die kathodische Stromdichte während der Versuche vernachlässigt. Ein amorpher Kathodentyp zeigte in den Laborexperimenten den höchsten Abtrag der Vergleichsmaterialien. Dieses Ergebnis deckt sich nicht mit den typischen Beobachtungen aus industriellen Zellen, in denen die graphitischen Bodenkathoden in der Regel einen höheren Abtrag aufweisen (vgl. Kapitel 2.2.2). Es bleibt jedoch festzuhalten, dass aufgrund der vergleichsweise geringen Unterschiede eine Werkstoffklassifizierung nur aufgrund des elektrochemischen Abtrags nicht vorgenommen werden kann [168]. Demzufolge ist davon auszugehen, dass der Mechanismus, welcher zum Abtrag der Kathode in einer realen Zelle führt, nicht ausschließlich durch den elektrochemischen Abtrag erklärt werden kann. Welchen Beitrag zum Verschleiß andere Faktoren, wie beispielsweise die Badbewegung oder Entstehung von Ablagerungen, die durch die Magnetfeldkompensation einer leistungsmodulierten Zelle beeinflusst werden, leisten, bleibt zu hinterfragen [160]. Liu et al. [187] beschreiben in diesem Zusammenhang die Wichtigkeit weiterer Maßnahmen zur Senkung des Energiebedarfs in der Aluminiumindustrie.

Die Ergebnisse der Untersuchungen industrieller Öfen legen jedoch die Vermutung nahe, dass die Elektrolysezelle in ihrem derzeitigen Design den Bedingungen eines leistungsmodulierten Betriebs gewachsen ist. Die Umsetzung und Erprobung der Strommodulation an einer vollständigen Produktionslinie der Firma Trimet Aluminium SE lieferten bisher ebenfalls vielversprechende Ergebnisse [5, 188]. Des Weiteren resümiert Reek [12] in seiner Arbeit, dass während des leistungsmodulierten Probebetriebs im Werk Hamburg der Trimet Aluminium SE an den beteiligten Öfen keine Abnahme der erwarteten Lebensdauer verzeichnet werden konnte. Auch international wird die Umsetzung einer modulierten Fahrweise von Aluminium-Elektrolysezellen diskutiert. Wong et al. [189] beschreiben vor dem Hintergrund des australischen Energiemarktes die Auswirkungen auf die dort beheimateten Aluminiumhersteller.

Eine Verschleißüberwachung an entsprechend betriebenen Elektrolyseöfen könnte weiteren Aufschluss über die Kathodenalterung in der Realität geben. Ofenautopsien an für die Leistungsflexibilisierung umgebauten Zellen dürften zukünftig wichtige Hinweise auf potentielle Schwachstellen liefern. Die Ergebnisse legen nahe, dass grundsätzlich höhere Stromdichten zu einer ausgeprägteren Schädigung der Kathode führen können. Die Versuche deuten an, dass in diesem Zusammenhang insbesondere das anthrazitische Material stärker angegriffen wird. Die höhere Sprödigkeit in Verbindung mit der Anfälligkeit für elektrochemische Zersetzungsreaktionen lässt den Schluss zu, dass diese Materialklasse besonders gefährdet ist.

5.3 Ausblick auf zukünftige Arbeiten und Erweiterungen

Die Labor-Elektrolysezelle eignete sich in ihrer vorliegenden Form vollumfänglich zur sicheren Durchführung elektrochemischer Verschleißexperimente. Im Hinblick auf zukünftige Arbeiten sollten dennoch sinnvolle Weiterentwicklungen der aktuellen Versuchsanordnung diskutiert werden. Ein systembedingtes Problem der Zelle ergab sich aus der Bildung von Kohlestaub sowie der Ausbildung einer Kruste im Bereich des Elektrolytpegels. Hierbei besteht die Gefahr der Ausbildung von Kurzschlusspfaden im Stromkreis. Dieser Effekt könnte weiter verringert werden, indem die Probe durch korrosionsbeständige Hülsen (beispielsweise aus Bornitrid) in Höhe des Elektrolytpegels geschützt wird. Andere zu isolierende Bereiche der Probe oder des Tiegels könnten auf diese Weise ebenfalls geschützt werden, um die Strompfade in ihrer Wirkrichtung zu beeinflussen. Demgegenüber steht der finanzielle Aufwand für die Beschaffung dieser Spezialwerkstoffe. Sollte darüber hinaus der Einfluss der Badbewegung zu untersuchen sein, wäre die Installation einer rotierenden Kathode denkbar.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl von Temperaturzyklen, welcher die Proben in einem gewissen Zeitintervall in der Modellzelle ausgesetzt werden können, könnte zur Durchführung unpolarisierter Versuche mit hoher Anzahl an Wiederholungen eine Versuchsanordnung gewählt werden, wie sie in der Abbildung 7.1.8 dargestellt ist. Dabei wird der Tiegel mit einer im Elektrolyten eingetauchten Probe an einem hitzebeständigen Draht durch ein hochtemperaturbeständiges Rohr abwechselnd auf- und abbewegt, welches mit Schutzgas durchflutet oder evakuiert wird. Das Rohr befindet sich in einem Röhrenofen mit unterschiedlichen Temperaturzonen. Auf diese Weise kann ein zyklisches Aufschmelzen und Erstarren des Elektrolyten in der Probe erzielt werden. Diesbezügliche Vorarbeiten sind bereits am Lehrstuhl für Werkstofftechnik der Bergischen Universität Wuppertal umgesetzt worden. Durch zusätzliches Aufbringen einer externen mechanischen Last könnte die bestehende Versuchsanlage erweitert werden, um das Kriechverhalten des Kathodenmaterials unter wechselnden thermischen Verhältnissen untersucht werden.

Darüber hinaus konnten die Grundlagen zur Erstellung eines Simulationsmodells erarbeitet werden. Die bisher durchgeführten eindimensionalen Berechnungen haben gezeigt, dass die Phasentransformation eines Elektrolyten in einer Kathode Spannungen auslösen

kann. Ob die dabei ermittelte Höhe der Spannungen und Verschiebungen bei zyklischer Wiederholung zur Materialermüdung führt, muss Gegenstand weiterer Arbeiten sein. Einige der benötigten Kennwerte beruhen auf theoretischen Überlegungen, da sie für den Elektrolyten in der speziellen Einsatzsituation bisher praktisch kaum ermittelt worden sind. Das Simulationsmodell soll zukünftig weiterentwickelt werden. Eine mehrdimensionale Rechnung ist sinnvollerweise unter Zuhilfenahme von FEM-Software durchzuführen.

In weiteren Forschungsarbeiten sollten die Untersuchungen an industriell eingesetzten Elektrolysezellen fortgesetzt werden. Hierbei sind sowohl die Effekte des leistungsmodulierten Betriebs als auch der allgemeinen Laufzeit von Interesse. Nach Möglichkeit sollten dabei die technisch-physikalischen Eigenschaften unter realen thermischen Bedingungen ermittelt werden. Die Untersuchung von Öfen mit kurzer Laufzeit (< 4 Jahre) könnte einen weiteren, wertvollen Beitrag zum grundlegenden Verständnis der Schädigungsmechanismen liefern. Dabei sollte die Werkstoffauswahl der Bodenkathoden berücksichtigt werden. Die Untersuchung moderner, graphitisierter Kathodenwerkstoffe wäre in diesem Zusammenhang eine sinnvolle Ergänzung zu den durchgeführten Experimenten.

Kapitel 6

Literaturverzeichnis

- [1] Gesamtverband der Aluminiumindustrie e. V., 2018. [Online]. URL: www.aluinfo.de/absatzmaerkte.htm. [Zugriff am 12.05.2020].
- [2] Aluminium-Zentrale Düsseldorf, Aluminium-Taschenbuch: Bd. 1 Grundlagen und Werkstoffe, Düsseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, 1998.
- [3] F. Ostermann, Anwendungstechnologie Aluminium, Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2014.
- [4] H. Bardt und M. Grömling, „Ukraine-Krieg: Hohe Energiepreise belasten 62 Prozent der Unternehmen“, Institut der deutschen Wirtschaft, 09.03.2022. [Online]. URL: <https://www.iwkoeln.de/presse/pressemitteilungen/hubertus-bardt-michael-groemling-hohe-energiepreise-belasten-62-prozent-der-unternehmen.html>. [Zugriff am 12.05.2022].
- [5] R. Düssel, Entwicklung eines Regelungskonzepts für Aluminium-Elektrolysezellen unter Berücksichtigung einer variablen Stromstärke und eines regelbaren Wärmeverlusts, Wuppertal, Deutschland: Bergische Universität Wuppertal: Dissertation, 2016.
- [6] Agora Energiewende, „Agorameter“, [Online]. URL: <https://www.agora-energiewende.de/service/agorameter/>. [Zugriff am 06.05.2022].
- [7] V. L. Nandana, Development of a Numerical Model to Study the Electric and Thermal Behaviour of a Hall-Héroult Cell, Wuppertal, Germany: Bergische Universität Wuppertal: Dissertation, 2021.
- [8] H. Pusch und F. Deuerler, Autoren, *Aluminiumelektrolyse 4.0, Tag der offenen Tür*. [Performance]. Bergische Universität Wuppertal, Germany, 2018.
- [9] UKEssays. [Online]. URL: <http://www.ukessays.co.uk/essays/environmental-studies/carbonelectrolyte-layer>. [Zugriff am 07.03.2016].
- [10] O.-A. Neumüller, Römpps Chemie Lexikon, 8. Auflage, Stuttgart, Germany: Frank'sche Verlagsbuchhandlung, 1983, S. 145.
- [11] H. Øye und M. Sørli, Cathodes in Aluminium Electrolysis, Düsseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, 3rd Edition ed. 2010.

- [12] T. Reek, Power Modulation of Aluminium Reduction Cells – Operational Constraints and Process Limits, Sydney, Australia: The University of New South Wales: PhD Thesis, 2015.
- [13] E. L. Bray, Aluminium, Mineral Commodity Summaries, 2011.
- [14] A. F. Holleman und E. Wieberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin, Germany: Walter de Gruyter, 2017.
- [15] C. H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, Weinheim, Germany: Wiley-VHC, 2005.
- [16] C. E. Mortimer und U. Müller, Chemie, Stuttgart, Germany: Georg Thieme Verlag, 2014.
- [17] J. Thonstad, P. Fellner und G. Haarberg, Aluminium electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult process, Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2001.
- [18] H. A. Øye, „The 17th Course on Fundamentals and their Application in Aluminium Production“, Trondheim, Norway, 2013.
- [19] H. Kvande und A. Drabløs, „The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies“, *JOEM*, Bd. 56, Nr. 5S, S. 23-32, 2014.
- [20] W. E. Haupin, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 1. Edition Hrsg., S. Mahajan, Pergamon, 2001.
- [21] W. E. Haupin, „Principles of Aluminium Electrolysis“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 195-203, 1995.
- [22] H. Kvande, Fundamentals of Aluminium Metallurgy, 1st Edition Hrsg., R. Lumley, Elsevier, 2010.
- [23] Q. Li, N. J. Jensen und N. J. Bjerrum, Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications | Aluminium, 1st Edition, Elsevier, 2009, S. 695-708.
- [24] K. H. J. Buschow, „Aluminium production and refining“, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Bd. 10, Elsevier, 2001.
- [25] A. T. Tabereaux und R. D. Peterson, „Aluminium Production“, in *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*, Elsevier, 2014, S. 1727-1745.
- [26] G. Rombach und J. Krüger, „Schmelzflusselektrolyse“, Heft 81 der Schriftenreihe GDMB, 2003, S. 20-25.
- [27] K. Grjotheim und H. Kvande, Introduction to Aluminium Electrolysis, Düsseldorf: Aluminium Verlag, 1993.
- [28] Trimet Aluminium SE, *Seminar: Grundlagen der Elektrolyse*, Essen, 2013.
- [29] P.-Y. Geay, B. J. Welch und P. Hornsi, „Sludge in Operating Aluminium Smelting Cells“, in *Essential Readings in Light Metals*, Cham, Switzerland, Springer Nature, 2016, S. 222-228.

- [30] M. Fallah Fini, J.-R. Landry, G. Soucy, M. Désilets, P. Patrick, L. Rivoaland und D. Lombard, „Sludge Formation in Hall-Héroult Cells: Drawbacks and Significant Parameters“, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Bd. 41, Nr. 1, S. 59-74, 2020.
- [31] M. Fallah Fini, S. Gervais, M. Désilets, D. Lombard, P. Pelletier und R. Paulus, „Chemically induced sludge formation in Hall-Héroult process“, *Minerals Engineering*, Bd. 156, S. 106527, September 2020.
- [32] M. Fallah Fini, G. Soucy, M. Désilets, P. Pelletier, D. Lombard und L. Rivoaland, „Sludge Formation in Hall Héroult Process: An Existing Problem“, in *Travaux 46, Proceedings of 35th International ICSOBA Conference*, Hamburg, Germany, 2017.
- [33] M. Iffert, J. Opgen-Rhein und R. Ganther, „Reduction of CF₄ Emissions from the Aluminiumsmelter in Essen“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 774-781, 2002.
- [34] R. Ødegård, Å. Sterten und J. Thonstad, „The solubility of aluminium in cryolitic melts“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 29-48, 1987.
- [35] G. M. Haarberg, „The Current Efficiency for Aluminium Deposition from Molten Fluoride Electrolytes with Dissolved Alumina“, in *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, Seattle, USA, 2016.
- [36] A. P. Ratvik, R. Mollaabbasi und H. Alamdari, „Aluminium production process: from Hall-Héroult to modern smelters“, Springer Nature, Cham, Switzerland, (2022) 8:10.
- [37] T. S. U. Ströder, „Die Primärerzeugung von Aluminium“, *Physik in unserer Zeit*, Bd. 24. Jahrg., Nr. 2, S. 79-85, 1993.
- [38] R. Quinkertz, Optimierung der Energienutzung bei der Aluminiumherstellung, Aachen, Germany: RWTH Aachen: Dissertation, 2002.
- [39] H. Kvande, „Bath Chemistry and Aluminum Cell Performance-Facts, Fictions, and Doubts“, *JOM*, S. 22-28, 1994.
- [40] W. Haupin, „The Influence of Additives on Hall-Héroult Bath Properties“, *JOM*, S. 28-34, 1991.
- [41] T. A. Aarhaug und A. P. Ratvik, „Aluminium Primary Production Off-Gas Composition“, *JOM, Vol. 71, No. 9*, Bd. 71, Nr. 9, 2019.
- [42] H. O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications, Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Publikations, 1993.
- [43] A. Krüger, Neue Kohlenstoffmaterialien, Wiesbaden, Germany: Vieweg & Teubner, 2007.

- [44] P. Patel, On the Effect of Formulation and Porosity on Cathode Performance in Modern Aluminium Reduction Cells, Auckland, New Zealand: The University of Auckland: PhD Thesis, 2009.
- [45] J. W. Patrick, „Porosity in Carbons: Characterisation and Applications“, Great Britain, Edward Arnold, 1995.
- [46] M. Sørli, H. A. Gran und H. Øye, „Property Changes of Cathode Lining Materials during Cell Operation“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 497-506, 1995.
- [47] M. Lawrence und Y. Jiang, „Chapter 2 Porosity, Pore Size Distribution“, State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 236-BBM, Université Clermont Auvergne, France, 2017.
- [48] M. Dalgic, Zusammenhang zwischen der Porenmorphologie und der Schwingfestigkeit von Sinterstahl und Sintereisen, Aachen, Germany: RWTH Aachen: Dissertation, 2009.
- [49] J. Weber und V. Hafkesbrink, Bauwerksabdichtung in der Altbausanierung, Wiesbaden, Germany: Springer Vieweg, 2012.
- [50] R. Telle, H. Salmang und H. Scholze, Keramik: mit 132 Tabellen, Berlin: Springer, 2007.
- [51] K. Kendall, „Connection between structure and strength of porous solids“, in *AIP Conference Proceedings 107*, 1984.
- [52] P. Patel, M. Hyland und F. Hiltmann, „Influence of internal cathode structure on behavior during electrolysis“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 633-638, 2006.
- [53] R. Friedrich, F. Hiltmann, A. Lützerath, R. Meier, M. Pfeffer, T. Reek und O. V. Garcia, „Minimizing Cathode Voltage Drop by Optimizing Cathode Slot Design“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 705-711, 2017.
- [54] E. F. Siew, T. Ireland-Hay, G. T. Stephens, J. J. Chen und M. P. Taylor, „A Study of the Fundamentals of Pothole Formation“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 763-769, 2005.
- [55] B. Novák, On the chemical and electrochemical formation of aluminium carbide in aluminium electrolysis, Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology: PhD Thesis, 2013.
- [56] X. Liao und H. A. Øye, „Method for the Determination of Abrasion Resistance of Carbon Cathode Materials at Room Temperature“, *Carbon*, Bd. 34(5), S. 649-661, 1996.
- [57] S. Toda und T. Wakasa, „Improvement of Abrasion Resistance of Graphitized Cathode Block for Aluminum Reduction Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 647-653, 2003.

- [58] Z. Wang, S. Nobakhtghalati, A. Store, A. Solheim, K. Tschöpe, A. Ratvik und T. Grande, „Cathode wear in electrowinning of aluminium investigated by a laboratory test cell“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 898-902, 2016.
- [59] B. Novak, K. Tschöpe, A. P. Ratvik und T. Grande, „Fundamentals of aluminium carbide formation“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1343-1348, 2012.
- [60] A. E. Gheribi, M. F. Fini, L. Rivoaland, D. S. G. Lombard und P. Chartrand, „Cathodic Wear by Delamination of the Al₄C₃ Layer During Aluminium Electrolysis“, in *Metallurgical and Materials Transactions B*, Cham, Switzerland, Springer Nature, (51B) 2022, S. 161-172.
- [61] K. Vasshaug, The influence of the formation and dissolution of aluminium carbide on the cathode wear in aluminium electrolysis cells, Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology: PhD Thesis, 2008.
- [62] K. Tschöpe, A. Store und S. Rorvik, „Investigation of the cathode wear mechanism in a laboratory test cell“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1349-1354, 2012.
- [63] Ø. Østrem, Cathode wear in Hall-Héroult cells, Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology: PhD Thesis, 2013.
- [64] W. Wang und K. Sun, „Influence of Current Density on the Microstructure of Carbon-Based Cathode Materials during Aluminium Electrolysis“, *Applied Sciences*, Nr. 10, S. 2228, 2020.
- [65] S. Senanu, T. Grande und A. P. Ratvik, „Pitting on Carbon Cathodes in Aluminium Electrolysis Cells“, in *Proceedings of the 36th International ICSOBA Conference*, Belem, Brazil, 2018.
- [66] Z. Wang, J. Rutlin und T. Grande, „Sodium Diffusion in Cathode Lining in Aluminium Electrolysis Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 841-847, 2010.
- [67] M. Imriš, G. Soucy und M. Fafard, „Carbon Cathode Resistance Against Sodium Penetration During Aluminium Electrolysis - An Overview“, *Acta Metallurgica Slovaca*, S. 231-243, 11, 2005, 2.
- [68] M. B. Dell, „Reaction Between Carbon Lining and Hall Bath“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 946-952, 1963.
- [69] E. W. Dewing, „The Reaction of Sodium with Nano-Graphitic Carbon: Reactions Occurring in the Lining of Alumina Reduction Cells“, in *Transaction of the Metallurgical Society of AIME* 227, 1963, S. 1328–1333.
- [70] K. Tschöpe, Degradation of Cathode Lining in Hall-Héroult Cells, Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology: PhD Thesis, 2010.

- [71] R. C. Dorward, „Reaction Between Aluminium and Graphite in the Presence of Cryolite“, in *Metallurgical Transactions*, 1973, S. 386-388.
- [72] K. Vasshaug, T. Foosnæs, G. M. Haarberg, A. P. Ratvik und E. Skybakmoen, „Formation and dissolution of aluminium carbide in cathode blocks“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1111-1116, 2009.
- [73] A. Zoukel, P. Chartrand und G. Soucy, „Study of Aluminum Carbide Formation in Hall-Heroult Electrolytic Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1123-1128, 2009.
- [74] J. Yamamoto, L. Paulino und C. E. Zangiacomi, „Experiences with long power interruption periods and lower amperage“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 427-432, 2006.
- [75] M. Tan, T. Li, Y. Zhu, B. Shang und J. Dang, „Study on the dissolution of aluminium carbide formed on the graphite cathode in aluminium electrolysis“, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 331, 2021, 115767.
- [76] R. Ødegard, A. Sterten und J. Thonstad, „On the solubility of aluminium carbide in cryolitic melts - Influence on cell performance“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 25-32, 1987.
- [77] W. R. King und R. C. Dorward, „Electrical Resistivity of Aluminum Carbide at 990-1240 K“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 132, Heft Nr. 2, S. 388-389, 1985.
- [78] P. Lavoie, S. Namboothiri, M. Dorreen, J. J. Chen, D. P. Zeigler und M. P. Taylor, „Increasing the power modulation window of aluminium smelter pots with shell heat exchanger technology“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 369-374, 2011.
- [79] A. Nebel, C. Krüger, T. Janßen, M. Saurat und K. Arnold, „Comparison of the Effects of Industrial Demand Side Management and Other Flexibilities on the Performance of the Energy System“, *Energies*, Nr. 13, 4448, 2020.
- [80] T. Flesch, „Aluminiumelektrolyse als virtueller Stromspeicher - ein Beitrag zum Gelingen der Energiewende“, in *If.E-Innovationsworkshop 2013*, Berlin, 2013.
- [81] S. Heimerl und B. Kohler, „Aktueller Stand der Pumpspeicherkraftwerke“, *Wasserwirtschaft*, S. 77-79, 10 2017.
- [82] A. T. Tabereaux und M. Dupois, „Cathode Cooling Damages Due to Potline Power Interruptions“, in *TRAVAUX 49, Proceedings of the 38th International ISCOBA Conference (Virtual ICSOBA 2020)*, 16 - 18 November 2020.
- [83] M. Dupuis, J. Tabereaux, T. A. und M. Shoals, „Modelling cathode cooling after power shutdown“, *Aluminium*, S. 65-68, 1-2, 2012.
- [84] D. Eisma und P. Patel, „Challenges in Power Modulation“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 683-688, 2009.

- [85] J. Liu, Response of Cryolite-based Electrolytes and Side-ledges to Flexible Potline Power Shifts at Smelters, Auckland, New Zealand: The University of Auckland: PhD Thesis, 2018.
- [86] J. Bruggeman, „Pot Heat Balance Fundamentals“, in *6th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshop*, Queenstown, New Zealand, 1998.
- [87] S. Namboothiri, P. Lavoie, D. Cotton und M. P. Taylor, „Controlled Cooling of Aluminium Smelting Cells Sidewalls Using Heat Exchangers Supplied with Air“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 317-322, 2009.
- [88] H. A. Øye und M. Sørli, „Power failure, restart and repair“, *Aluminium International Today Buyers' Directory*, 2011.
- [89] A. Solheim, N.-H. Giskeødegård und N. J. Holt, „Sideledge Facing Metal in Aluminium Electrolysis Cells: Freezing and Melting in the Presence of a Bath Film“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 333-338, 2016.
- [90] K. Grjotheim und H. Kvande, „Penetration barriers in the cathode of Hall-Héroult cells“, *Aluminium (68)*, S. 64-69, 1992.
- [91] T. Ladwig, Demand Side Management in Deutschland, Dresden, Germany: Technische Universität Dresden: Dissertation, 2017.
- [92] A.-C. Agricola und H. Seidl, „Zusätzliche Erlöse durch Lastmanagement beim Strom“, 28.11.2013. [Online]. URL: <http://www.maschinenmarkt.vogel.de/zusaetzliche-erloese-durch-lastmanagement-beim-strom-a-426480/>. [Zugriff am 15.07.2020].
- [93] M. Dorreen, N. Depree und G. Matthews, „Flexible aluminium smelting - the how and why of modulating energy consumption“, in *Future Aluminium Forum*, 2020.
- [94] N. B. Depree, D. P. Thomas und D. S. Wong, „The Contribution and Economics of Demand Side Response Towards Decarbonizing the Aluminium Smelting Industry“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 560-570, 2022.
- [95] L. Bugnion und R. Düssel, „Online magnetic optimization of a full potline“, in *Arabal 2019 Conference*, Kingdom of Bahrain, 2019.
- [96] Trimet Aluminium SE, *Firmeninterne Messdaten*, Essen, 2016.
- [97] M. Iffert, Aluminium Smelting Cell Control and Optimization, Sydney, Australia: The University of New South Wales: PhD Thesis, 2007.
- [98] Bawtry Carbon International Limited, *Datenblatt Kathoden*, Doncaster, England, 2015.
- [99] Carbone Savoie, *Datenblatt Kathoden*, Venissieux, France, 2009.

- [100] SGL Carbon Group, *Datenblatt Kathoden*, Meitingen, Germany, 2015.
- [101] S. Wilkening und P. Reny, „Erosion rate testing of graphite cathode materials“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 597-602, 2004.
- [102] E. Macherauch und H. W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, Wiesbaden, Germany: Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2011.
- [103] DGM - Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e. V., „Fachausschuss Materialographie“, 2022. [Online]. URL: <https://dgm.de/de/netzwerk/fachgemeinschaftsausschuesse/materialographie>. [Zugriff am 02.06.2022].
- [104] G. W. Ehrenstein, *Präparation / Mikroskopie*, München, Germany: Hanser, Carl, 2020.
- [105] H. Schumann, *Metallographie*, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990.
- [106] Struers GmbH, „Schleifen und Polieren“, [Online]. URL: <https://www.struers.com/de-DE/Knowledge/Grinding-and-polishing>. [Zugriff am 28.09.2020].
- [107] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott und D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, USA: Springer, 2018.
- [108] J. Bauch und R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Berlin, Germany: Springer Vieweg, 2017.
- [109] J. Stelzner, *Die Computertomographie als Untersuchungs- und Dokumentationsmethode zur Bearbeitung mittelalterlicher Fundkomplexe*, Stuttgart, Germany: Staatliche Akademie der Bildenden Künste: Dissertation, 2016.
- [110] Werth Messtechnik GmbH, *Röntgentomografie in der industriellen Messtechnik*, München, Germany: Süddeutscher Verlag onpact GmbH, 2012.
- [111] T. Ferreira und W. Rasband, „ImageJ User Guide“, 2012. [Online]. URL: <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>. [Zugriff am 12.05.2017].
- [112] L. M. Anovitz und D. R. Cole, „Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures“, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Bd. 80, S. 61-164, 2015.
- [113] Sympatec, „Partikelform“, [Online]. URL: <https://www.sympatec.com/de/partikelmessstechnik/glossar/partikelform/>. [Zugriff am 25.02.2018].
- [114] L. F. Nielsen, „On strength of porous material: Simple systems and densified systems“, *Materials and Structures*, Bd. 31, S. 651-661, December 1998.

- [115] A. Velichko und F. Mücklich, „Neue Möglichkeiten zur Graphitklassifizierung in Gusseisen durch Nano-Tomographie und internetbasierte Online-Verfahren“, VDI-Bericht Nr. 1949, Saarbrücken, Germany, 2007.
- [116] ISO 12985-1:2018, *Carbonaceous materials used in the production of aluminium - Baked anodes and cathode blocks - Part 1: Determination of apparent density using a dimensions method*, 2018.
- [117] H.-J. Bargel und G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2005.
- [118] W. D. J. Callister, *Materials Science - An Introduction*, New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [119] W. Weißbach, *Werkstoffkunde*, Wiesbaden, Germany: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag | GWV Fachverlage GmbH, 2007.
- [120] SGL Carbon, *Internes Projekttreffen*, Meitingen, Germany, 2017.
- [121] American Society for Metals, *ASM Handbook, Volume 8: Mechanical Testing and Evaluation*, Detroit, USA: ASM International, 2000.
- [122] J. Rösler, H. Harders und M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Wiesbaden, Germany: Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2008.
- [123] D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail*, Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 1999.
- [124] Technische Fakultät, *Druckfestigkeit B306*, Kiel, Germany: Christian Albrechts Universität, 2016.
- [125] ISO 18515:2014(E), *Carbonaceous materials for the production of aluminium - Cathode blocks and baked anodes - Determination of compressive strength*, 2014.
- [126] ASTM C695-21, *Standard Test Method for Compressive Strength of Carbon and Graphite*, 2021.
- [127] K. T. Chau, „Young's Modulus Interpreted from Compression Tests with End Friction“, *Journal of Engineering Mechanics*, S. 1-7, January 1997.
- [128] E. Tuncay und N. Hasancebi, „The effect of length to diameter ratio of test specimens on the uniaxial compressive strength of rock“, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, S. 491–497, 2009, 68.
- [129] Q. S. Liu und H. Fang, „Mechanical properties of carbon cathodes during aluminium electrolysis“, *Advanced Materials Research*, S. 2155-2159, Vols. 399-401, 2012.
- [130] W. Weißgerber, *Elektrotechnik für Ingenieure: 1*, Wiesbaden, Germany: Springer Vieweg, 2018.
- [131] ISO 11713, *Carbonaceous materials used in the production of aluminium - Cathode blocks and baked anodes - Determination of electrical resistivity at ambient temperature*, 2000.

- [132] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, Cham, Switzerland: Springer Nature, 2018.
- [133] Rayspec Ltd., „Silicon Drift Detectors (SDD) Principle of Operation“, Rayspec Ltd., [Online]. URL: <https://www.rayspec.co.uk/x-ray-detectors/silicon-drift-detectors/silicon-drift-detectors-sdd-principle-operation/#>. [Zugriff am 15.12.2021].
- [134] Fels Werkstoffanalytik, „Elementgehalte: Leichte Elemente“, [Online]. URL: <http://www.reclot.de/kapitel/24leicht.htm>. [Zugriff am 04.08.2017].
- [135] M. Eriksson, *Quantifikation of EDS spectra*, Berlin, Germany: Bruker, 2016.
- [136] Mettler Toledo, „Thermal Analysis in Practice Volume 2“, 03 2016. [Online]. URL: www.mt.com/ta-handbooks. [Zugriff am 19.04.2019].
- [137] Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, „Simultane Thermische Analyse“, [Online]. URL: <http://www.pci.tu-bs.de/agbecker/alt/tga.html>. [Zugriff am 25.01.2021].
- [138] F. Bernhard, *Handbuch der technischen Temperaturmessung*, Wiesbaden, Germany: Springer-Vieweg, 2014.
- [139] Netzsch, „Analysieren & Prüfen“, [Online]. URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc/>. [Zugriff am 24.11.2019].
- [140] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2009.
- [141] W. Gruner, „Determination of oxygen in oxides by carrier gas hot extraction analysis with simultaneous CO_x detection“, *Fresenius J Anal Chem*, Bd. 365, S. 597–603, 1999.
- [142] E. Skybakmoen, A. P. Ratvik, A. Solheim, S. Rolseth und H. Gudbrandsen, „Laboratory Test Methods For Determining The Cathode Wear Mechanism in Aluminium Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 815-820, 2007.
- [143] P. Rafiei, F. Hiltmann, M. Hyland, B. James und B. Welch, „Electrolytic degradation within cathode materials“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 747-752, 2001.
- [144] Nolzen Industrieofenbau, *Handbuch Elektro-Schutzgasofen HS 40/35 in Sonderausführung*, Wuppertal, Germany, 2014.
- [145] Keithley, *Handbuch Multimeter 2701/E*, 2016.
- [146] Schneider Electric, *Bedienungsanleitung Mini8 Prozessregler Version 2.68*, 2015.

- [147] ASTM E1019-08, *Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques*, 2011.
- [148] W. J. Moore, *Physikalische Chemie*, Berlin/München/Boston: De Gruyter, 1990.
- [149] P. Junker und P. Hempel, „Numerical Study of the Plasticity-Induced Stabilization Effect on Martensitic Transformations in Shape Memory Alloys“, *Shape Memory and Superelasticity*, 2017.
- [150] Keyence Corporation, *Bedienungsanleitung Hoch präzises, digitales Hochgeschwindigkeits-Mikrometer Modellreihe LS-7000*, 2008.
- [151] E. Hering und R. Martin, *Photonik*, Berlin, Germany: Springer, 2006.
- [152] W. Doberenz und T. Kowalski, *Programmieren lernen in Borland Delphi 6*, München Wien, Germany: Hanser Verlag, 2002.
- [153] A. Yurkov, *Refractories for Aluminium - Electrolysis and the Cast House*, Cham, Switzerland: Springer, 2015.
- [154] G. D'Amours, M. Fafard, A. Gakwaya und A. A. Mirchi, „Mechanical Behavior of Carbon Cathode: Understanding, Modeling and Identification“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 633-639, 2003.
- [155] A. Al-Mahama, S. P. Patil und B. Markert, „Effects of porosity on the mechanical properties of additively manufactured components: a critical review“, *Materials Research Express*, Bd. 7, Nr. 12, 2020.
- [156] B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara und J. Josef, „Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective“, *Central European Journal of Chemistry*, Nr. 5(2), S. 385-395, 2007.
- [157] D. Hülsenberg, „Porosität, RD-1603754 in: Römpp[Online]“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 2011.
- [158] Alusuisse, *Kathodenaufbau und Inbetriebnahme*, Zürich, Switzerland: Alusuisse Technology & Management Ltd., 1996.
- [159] P. Reny und S. Wilkening, „Graphite Cathode Wear Study at Aluette“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 399-404, 2000.
- [160] T. Li, S. T. Johansen und S. Asbjørn, „Uneven Cathode Wear in Aluminium Reduction Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 927-932, 2016.
- [161] A. T. Tabereaux, J. H. Brown, I. J. Eldrige und T. R. Alcorn, „Erosion of Cathode Blocks in 180 kA Prebake Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 187-192, 1999.
- [162] E. Skybakmoen, S. Rorvik und A. Solheim, „Measurement of Cathode Surface Wear Profiles by Laser Scanning“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1061-1066, 2011.

- [163] K. Tschöpe, C. Schøning, J. Rutlin und G. Tor, „Chemical Degradation of Cathode Linings in Hall-Heroult Cells-An Autopsy Study of Three Spent Pot Linings“, in *Metallurgical and Materials Transactions B*, Cham, Switzerland, Springer Nature, (43B) 2012, S. 290-301.
- [164] R. Weibel, L. Fisher Juhl, B. Nielsen, J. Mikkelsen, O.-J. Siljan, K. Thovsen und T. M. S. Mathisen, „Ageing of Cathode Refractory Materials in Aluminium Reduction Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 425-432, 2002.
- [165] G. V. Arkhipov, V. Y. Buzunov, V. V. Pingin und V. I. Borisov, „Effect of Changes in Physical Mechanical Properties of Materials on Cell Performance“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 779-784, 2005.
- [166] J. Hop, A. Szøre, T. Foosnæs und H. A. Øye, „Chemical and physical changes of cathode carbon by aluminium electrolysis“, in *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, Cape Town, South Africa, 2004.
- [167] A. T. Tabereaux, „Loss in cathode life resulting from the shutdown and restart of potlines at aluminium smelter“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 723-728, 2010.
- [168] K. Tschöpe, „Critical reflections on laboratory wear tests for ranking commercial cathode materials in aluminium cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1251-1256, 2013.
- [169] P. Patel, M. Hyland und F. Hiltmann, „Influence of Internal Cathode Structure on Behavior During Electrolysis Part II: Porosity and Wear Mechanisms in Graphitized Cathode Material“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 757-762, 2005.
- [170] T. Li, S. T. Johansen und S. Asbjørn, „Detailed Model of Electrochemical Cathode Wear in Hall-Heroult Cells“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 831-836, 2015.
- [171] A. Solheim und K. Tschöpe, „Model for Excessive Cathode Wear by a „Carbon Pump“ at the Cell Bottom“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1257-1262, 2013.
- [172] S. Senanu, Z. Wang, A. P. Ratvik und T. Grande, „Carbon Cathode Wear in Aluminium Electrolysis Cells“, *JOM, Vol. 72, No. 1*, S. 210-217, 2020.
- [173] Y. Sato, P. Patel und P. Lavoie, „Erosion Measurements of High Density Cathode Block Samples Through Laboratory Electrolysis with Rotation“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 817-822, 2010.
- [174] Y.-W. Wang, P.-C. Hao, J.-P. Peng und Y.-Z. Di, „Mechanism of Aluminium Carbide Formation in Aluminium Electrolysis Cells“, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, Bd. 56, Nr. 3, S. 321-326, 2020.

- [175] O. Tkacheva, P. Arkhipov, A. Kataev, A. Rudenko und Y. Zaykov, „Electrolyte viscosity and solid phase formation during aluminium electrolysis,“ *Electrochemistry Communications*, S. 106893, 122 (2021).
- [176] O. Tkacheva, P. Arkhipov und Y. Zaykov, „Solid phase formation during aluminium electrolysis“, *Electrochemistry Communications*, S. 106624, 110 (2020).
- [177] F. Allard, G. Soucy und L. Rivoaland, „Formation of Deposits on the Cathode Surface of Aluminum Electrolysis Cells“, in *Metallurgical and Materials Transactions B*, Cham, Switzerland, Springer Nature, (45B) 2014, S. 2475-2485.
- [178] K. Grjotheim, H. Kvande, Z. Qiu und L. Fan, „Interfacial phenomena in molten salt electrolysis“, *Aluminium*, Nr. 65, S. 157-162, 1989.
- [179] H. Pusch, S. Koyuncuoglu und F. Deuerler, „Aging of carbon materials for aluminium electrolysis at alternating temperatures“, in *MSE 2020 - Material Science and Engineering (Symposium P05.6)*, Darmstadt, Germany, 2020.
- [180] J. Liu, A. Fallah-Mehrjardi, D. Shishin, E. Jak, M. Doreen und M. Taylor, „Investigation of the Influence of Heat Balance Shifts on the Freeze Microstructure and Composition in Aluminium Smelting Bath system: Cryolite-CaF₂-AlF₃-Al₂O₃“, in *Metallurgical and Materials Transactions B*, Cham, Switzerland, Springer Nature, (48) 2017, S. 3185-3195.
- [181] P. Y. Brisson, M. Fafard und G. Soucy, „Investigation of Electrolyte Penetration in Three Carbon Cathode Materials from Aluminium Electrolysis Cells“, *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*, S. 417-426, 2006.
- [182] Q. Zhuxian, W. Qingbin und Y. Kwantsung, *Aluminium*, Nr. 59, S. 670-673, 1983.
- [183] J. Li, Y. Wu, Y. Lai, W. Liu, Z. Wang, J. Liu und Y. Liu, „Simulation of thermal and sodium expansion stress in aluminium reduction cells“, *Journal of Central South University of Technology*, S. 198-203, (2008) 15.
- [184] M. F. Ashby und D. R. H. Jones, *Engineering Materials 1 An Introduction to their Properties and Applications*, Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [185] J. G. Hop, *Sodium Expansion and Creep of Cathode Carbon*, Trondheim, Norway: NORGES TEKNISK - NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET: PhD Thesis, 2003.
- [186] Y. Lian, J. Xue, C. Zhang, L. Haipeng und J. Liu, „Observation on the Creep and Cracking of Graphite Cathode in Laboratory Aluminium Electrolysis“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 1323-1328, 2019.
- [187] W. Liu, D. Zhou und Z. Zhao, „Progress in Application of Energy-Saving Measures in Aluminium Reduction Cells“, *JOM, Vol. 71*, S. 2420-2429, 2019.

- [188] R. Düssel, A. Mulder und A. Bugnion, „Transformation of a Potline from Conventional to a Full Flexible Production Unit“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 533-541, 2019.
- [189] D. S. Wong, G. Matthews, A. T. B. T. Tabereaux und M. M. Dorreen, „The Australian Energy Crisis, Its Impact on Domestic Aluminium Smelting and Potential Solutions“, *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Light Metals*, S. 791-802, 2020.
- [190] SGL Carbon, *Datenblatt Tiegel*, Meitingen, Germany, 2015.
- [191] Cofermin Chemicals GmbH & Co. KG, *Technisches Datenblatt Kryolith synth. „BV, Pulver“*, Essen, 2016.
- [192] DSC-Electronics, *Handbuch Netzteil DP-D Series*, Bonn, Germany, 2013.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Abbildungen

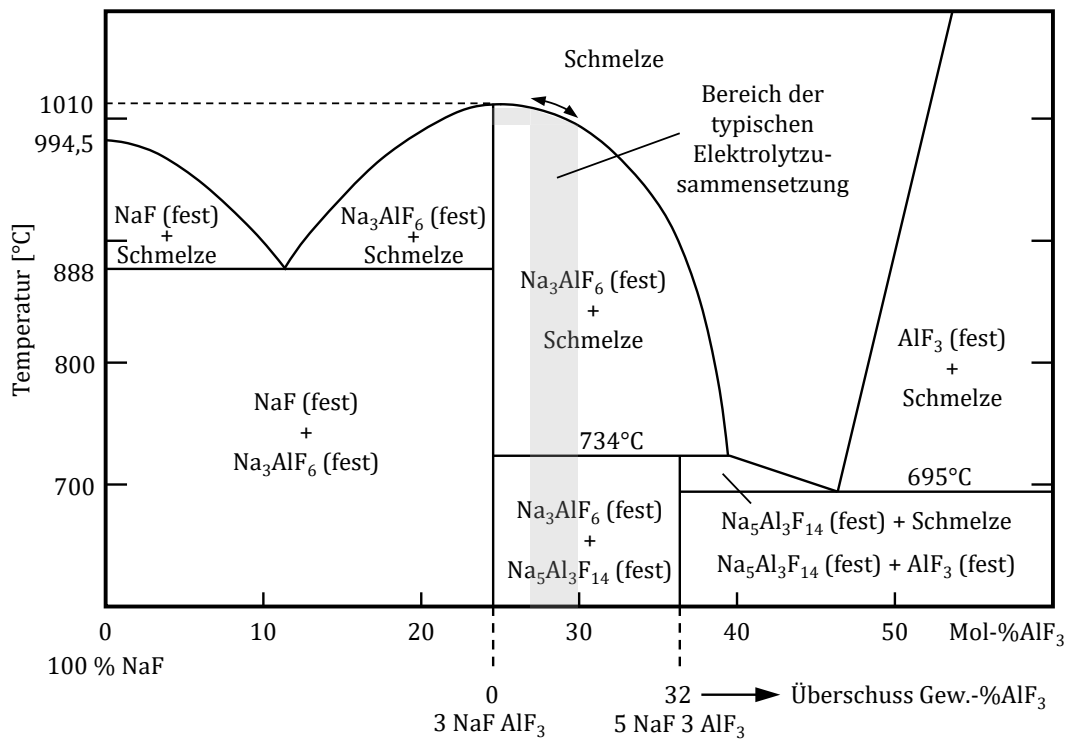


Abbildung 7.1.1: Binäres Zustandsdiagramm NaF-AlF₃ [18]

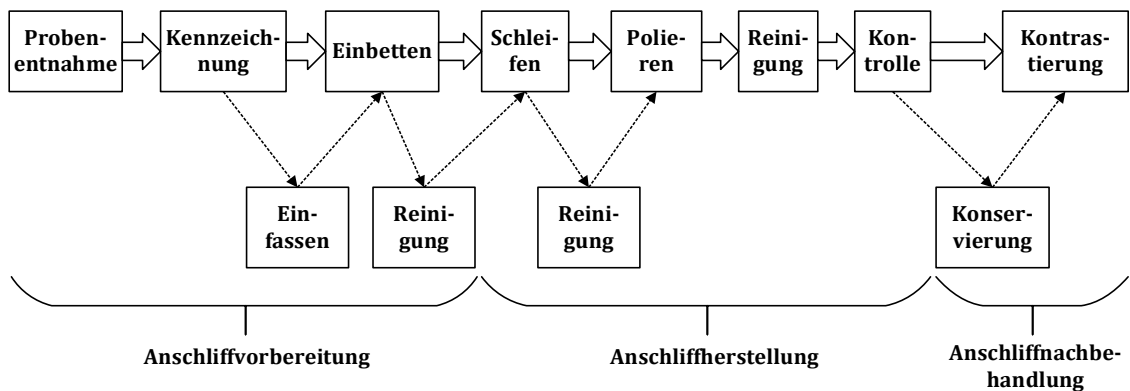


Abbildung 7.1.2: Schema zur materialographischen Schliffpräparation [105]

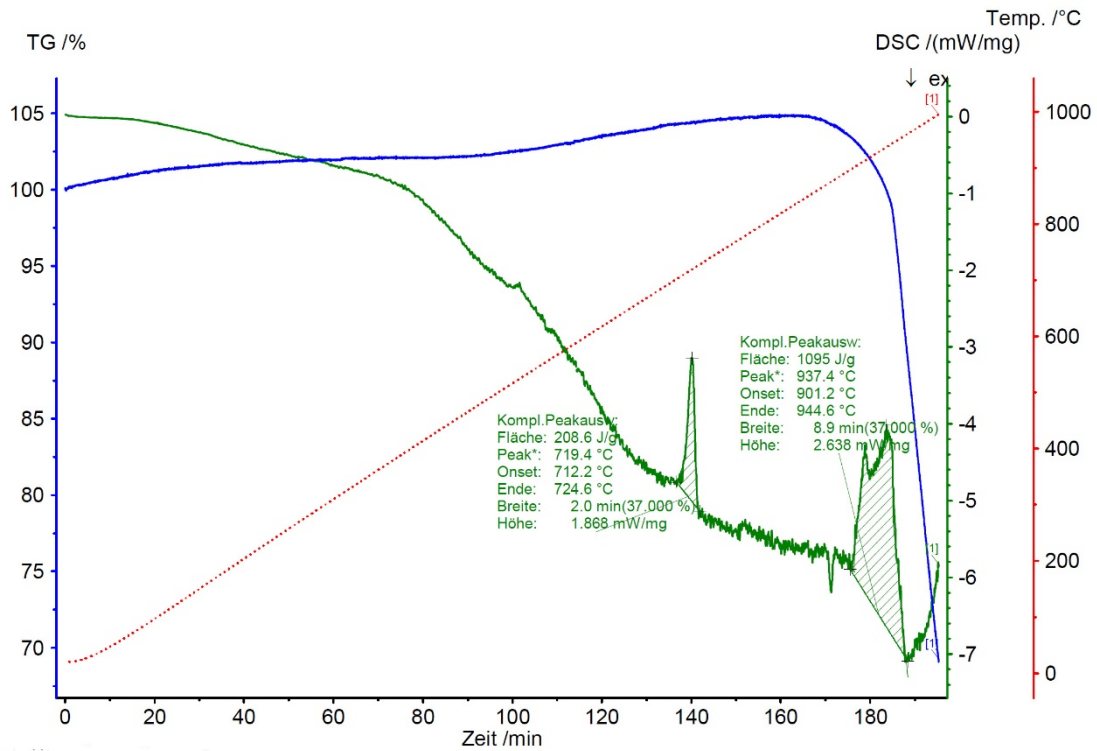


Abbildung 7.1.3: Auswertung der DSC-Messung des zuvor aufgeschmolzenen Elektrolyten



Abbildung 7.1.4: Aufgebrochener Tiegel mit tropfenförmigem Bodensatz

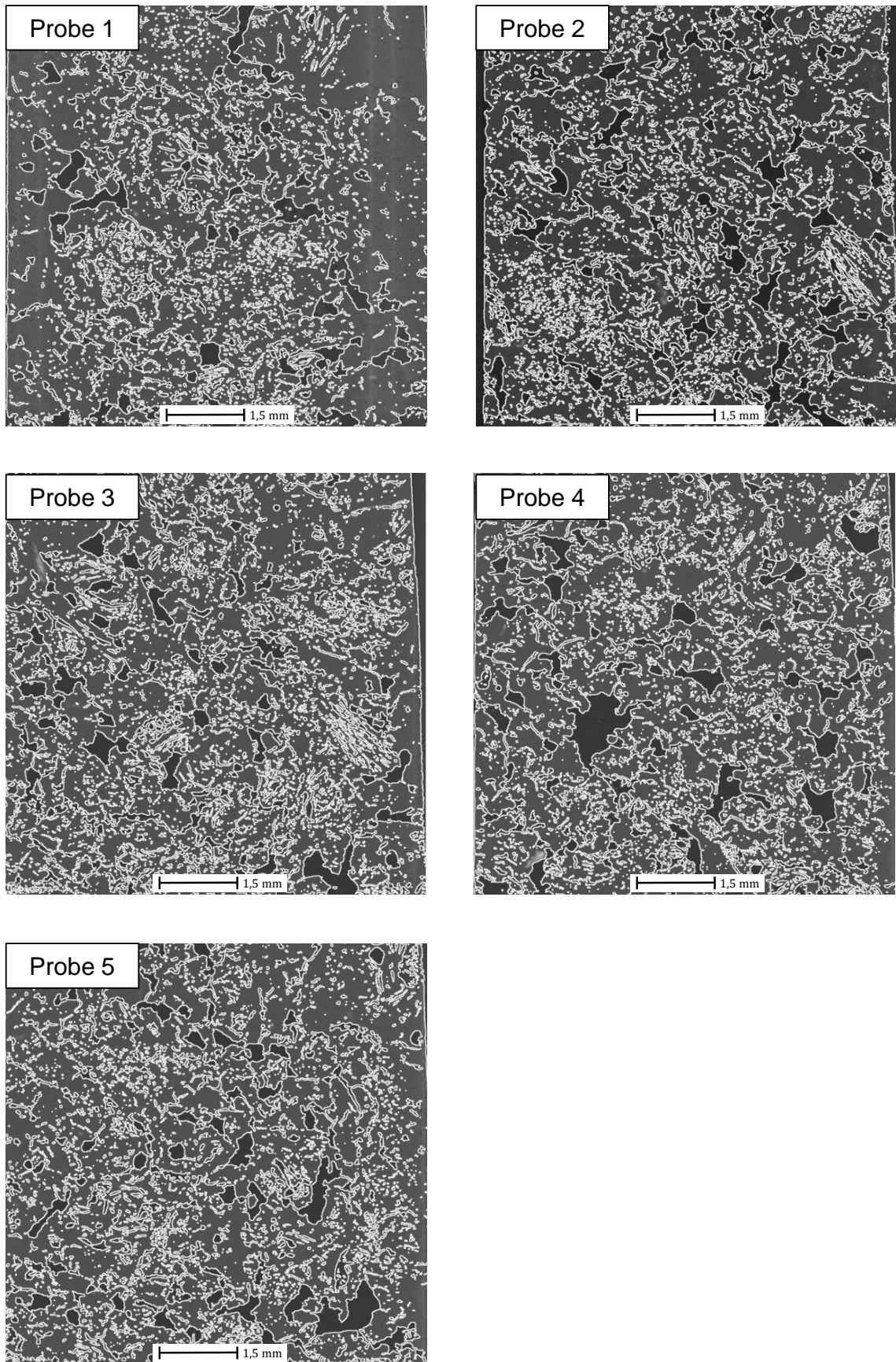


Abbildung 7.1.5: CT-Bilder zur Porenanalyse des Kathodenwerkstoffs G1 im Ausgangszustand

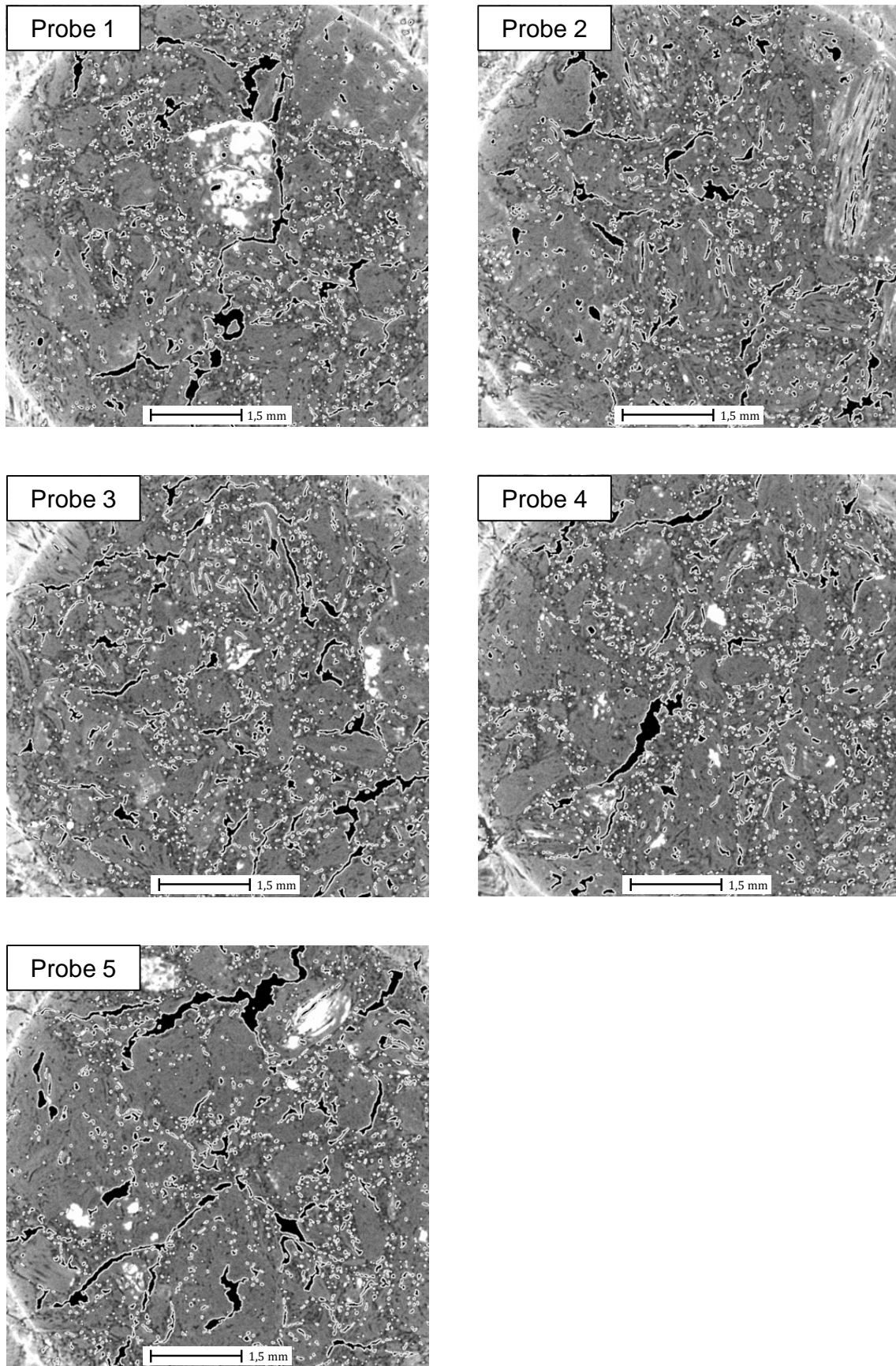


Abbildung 7.1.6: CT-Bilder zur Porenanalyse des Kathodenwerkstoffs G2 im Ausgangszustand

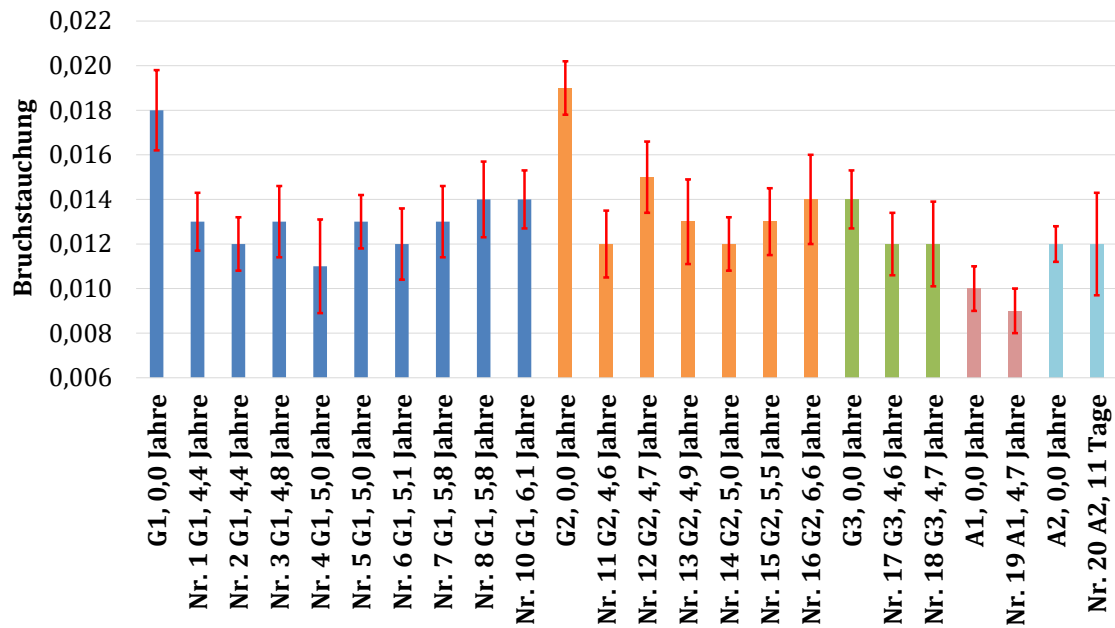


Abbildung 7.1.7: Gemittelte Bruchstauchungen aller Öfen über die Laufzeit mit SD

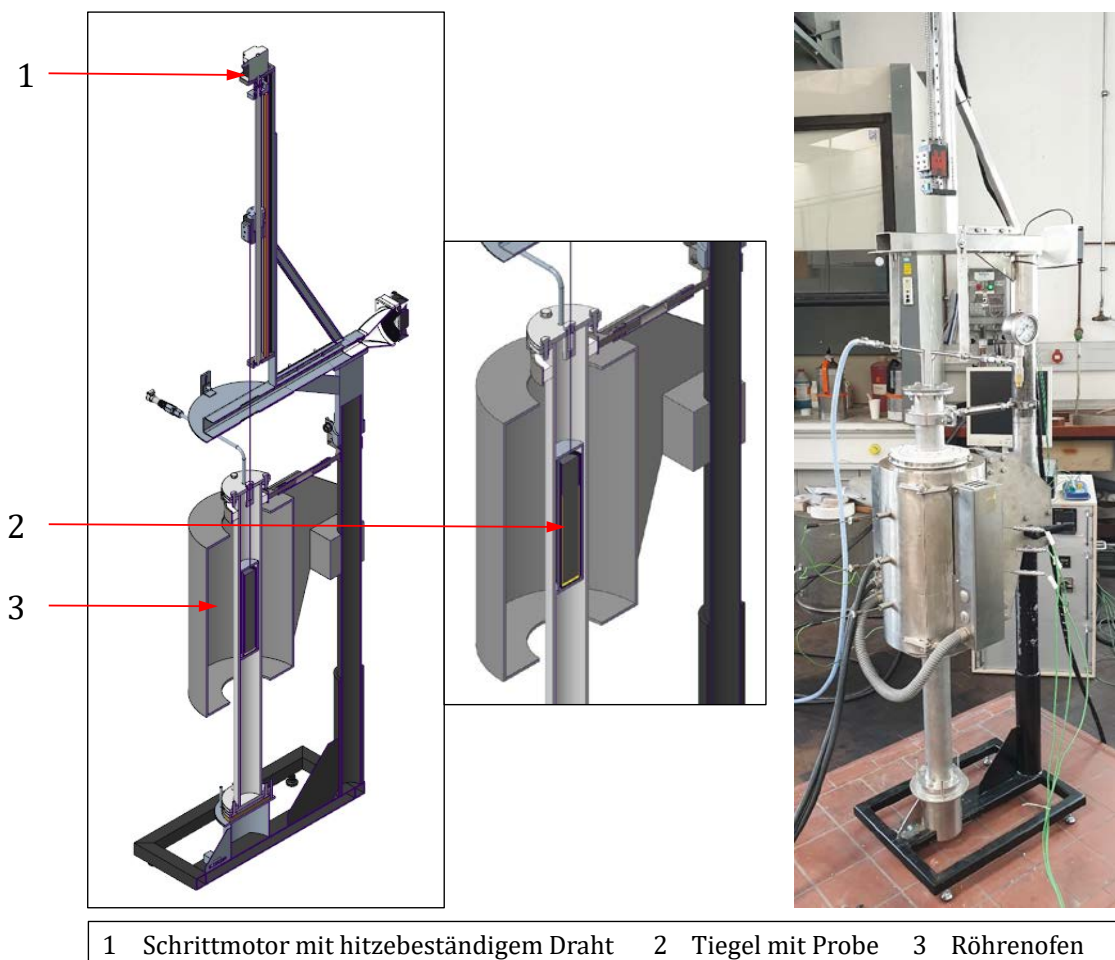


Abbildung 7.1.8: Prinzipieller Versuchsaufbau für ein weiterführendes, wechselseitiges Aufschmelzen und Erstarren

7.2 Tabellen

Tabelle 7.2.1: Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs G1 [98]

Physical value	Unit	Typical value*	Test method**
Bulk Density	kg/m ³	1590	BS EN 993-1
Cold Crushing Strength	MN/m ²	21	BS 1902 s4.3
Electrical Resistivity	Ohm·mm ² /m	20	B/TM 4
Apparent Porosity	%	20,5	BS EN 993-1
Powder Density	kg/m ³	2860	BS EN 993-2
Cold Modulus of Rupture	MN/m ²	6	BS EN 993-6
Thermal Conductivity at 200 °C	W/m·K	35	BS 1902 s5.8
Thermal Conductivity at 400 °C	W/m·K	30	BS 1902 s5.8
Thermal Conductivity at 800 °C	W/m·K	29	BS 1902 s5.8
Ash Content	%	0,6	B/TM 3
Sodium Expansion, 2 hrs	%	3	R&D Carbon

* These data represent typical quality and are not intended for use as a product specification.

** Test methods for determination of data are based on National and International Standards, when applicable.

Tabelle 7.2.2: Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs G2 [100]

Property	Unit	Test standard	Sample no.										Typical data*)	
			1	2	3	4	5	6	\bar{x}					
Real Density	g/cm ³	ISO 9088	2,18	2,18	2,18	2,17	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,16
Apparent density	g/cm ³	ISO 12985-1	1,67	1,68	1,69	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,65
Open porosity	%	ISO 12985-2	15,9	16,7	16,5	16,3	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,4	16,4	19
Compressive strength	1) MPa	ISO 18515	31,4	25,5	24,9	27,0	26,4	26,4	26,4	26,4	26,5	26,5	26	
	2) MPa		24,2	23,6	21,8	22,2	21,3	22,2	21,3	22,7	22,6	22,6	23	
Flexural strength	1) MPa	ISO 12986-2	9,6	7,6	7,9	7,4	8,5	8,5	8,5	8,3	8,3	8,3	8	
	2) MPa		8,3	6,0	6,4	6,9	8,1	8,1	8,1	6,8	7,1	7,1	7	
Specific electrical resistivity	1) $\Omega \cdot \mu\text{m}$	ISO 11713	14,0	16,1	14,9	14,1	14,2	14,2	14,2	14,6	14,6	14,6	16	
	2) $\Omega \cdot \mu\text{m}$		15,6	17,6	18,6	17,6	16,9	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	18	
Coefficient of linear thermal expansion (20-200°C)	1) $\mu\text{m}/(\text{K} \cdot \text{m})$	ISO 14420	2,1	2,1	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,4	
	2) $\mu\text{m}/(\text{K} \cdot \text{m})$		2,2	2,4	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,6	
Thermal conductivity (at 30°C)	1) W/(K·m)	ISO 12987	43,9	44,2	42,9	43,7	44,1	44,1	44,1	43,7	43,7	43,7	43	
	2) W/(K·m)		36,9	38,4	38,3	39,1	39,7	38,2	38,2	38,4	38,4	38,4	38	
Ash content	%	DIN 51903	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	

1) = with grain

2) = against grain

*) = Status: Prod. Specification

The above data reflect the results of our quality tests. They should not be construed as guaranteeing specific properties of the products or their suitability for a particular application.

Tabelle 7.2.3: Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs G3 [99]

SAMPLE NUMBER	APPARENT DENSITY	TRUE DENSITY	ASH CONTENT	ELECTRICAL RESISTIVITY	FLEXURAL STRENGTH
units			%	$\mu\text{ohm.m}$	MPa
21655	1,599	2,107	0,87	18,7	8,95
21657	1,616	2,109	1,07	18,6	10,68
21679	1,605	2,099	0,84	19,5	10,26
21699	1,610	2,094	0,85	20,0	9,82

Average	:	1,608	2,102	0,91	19,20	9,9
number	:	4	4	4	4	4
Guaranteed.average.value	:	1,55	2,06	1,15	21,0	7,5

Tabelle 7.2.4: Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs A1 [100]

Property	Unit	Test method	Typical value
Density	g/cm^3	ISO 9088	2,02
Apparent density	g/cm^3	ISO 12985-1	1,67
Open porosity	%	ISO 12985-2	13
Compressive strength	1) MPa 2)	ISO 18515	40 36
Flexural strength	1) MPa 2)	ISO 12986-2	10 9
Specific electrical resistivity	1) $\mu\Omega \cdot \text{m}$ 2)	ISO 11713	24 27
Coefficient of lin. therm. expansion (20 - 200 °C)	1) $\text{m}/(\text{K} \cdot \text{m})$ 2)	ISO 14420	3,0 3,4
Thermal conductivity (at 30 °C)	1) $\text{W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ 2)	ISO 12987	17 16
Ash content	3) %	DIN 51903	2

1) with grain

2) against grain

3) not normally distributed, therefore no standard deviation and acceptance level can be given

4) value calculated according to section 5.3 of ISO 5022 (sampling plan with [4] samples taken from each lot)

Tabelle 7.2.5: Technologische Kennwerte des Probenwerkstoffs A2 [100]

Property	Unit	Test standard	Sample no.						Typical value*)	
			1	2	3	4	5	6		\bar{x}
Real Density	g/cm ³	ISO 9088	2,07	2,06	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07
Apparent density	g/cm ³	ISO 12985-1	1,68	1,66	1,65	1,66	1,64	1,66	1,66	1,66
Open porosity	%	ISO 12985-2	12,9	14,4	14,2	13,8	14,1	13,9	14	14
Compressive strength	1) MPa	ISO 18515	37,6	35,2	36,6	35,7	34,8	36,0	36	36
Flexural strength	1) MPa	ISO 12986-2	9,8	9,1	7,8	11,0	10,6	9,7	10	10
Specific electrical resistivity	1) Ω·µm	ISO 11713	21,9	22,1	22,5	22,1	22,1	22,1	22	22
Coefficient of linear thermal expansion (20-200°C)	1) µm/(K·m)	ISO 14420	3,3	3,4	3,3	3,3	3,4	3,3	3	3
Thermal conductivity (at 30°C)	1) W/(K·m)	ISO 12987	24,3	25,5	24,1	25,7	25,2	25,0	25	25
Ash content	%	DIN 51903	1,2	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1

1) = with grain

*) = Status: Prod. Specification

The above data reflect the results of our quality tests. They should not be construed as guaranteeing specific properties of the products or their suitability for a particular application.

Tabelle 7.2.6: Eigenschaften des Tiegelmaterials [190]

Materialdaten SIGRAFINE® HLM

Typische Eigenschaften	Einheiten	Prüfmethoden	Ø 75 ...		
			Ø 250 ... mm	Ø 300 ... Ø 780 mm	Ø 915 mm
			□ 500 ² ... 610 x 760 ... mm		
Dichte	g/cm ³	ASTM C559	1,75	1,72	1,72
Max. Korngröße	mm	DIN 66165	0,8	0,8	1,6
Offene Porosität	Vol. %	ASTM C604	15	16	21
Spezifischer elektrischer Widerstand	μΩm	ASTM C611	II	7,2	7,6
			I	10,0	9,5
Dynamischer Elastizitätsmodul	GPa	ASTM C747	II	11,0	9,0
			I	7,0	7,0
Biegefestigkeit (4 Punkte)	MPa	ASTM C651	II	23,0	13,5
			I	16,0	19,0
Druckfestigkeit	MPa	ASTM C695	II	46	–
			I	42	–
Zugfestigkeit	MPa	DIN 51914	II	17,0	–
			I	11,0	–
Wärmeausdehnung (20–200 °C)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	DIN 51909	II	2,6	2,1
			I	4,0	3,0
Wärmeleitfähigkeit (20 °C)	Wm ⁻¹ K ⁻¹	DIN 51908	II	190	–
			I	130	–
Aschegehalt	%	DIN 51903	0,08	0,08	0,08

II parallel zur Kornlängsrichtung; I senkrecht zur Kornlängsrichtung

Tabelle 7.2.7: Übersicht der untersuchten Öfen

Lfd. Nr.	Ofennummer	Bodenkathode	Laufzeit (Jahre)	Untersuchungsdatum	Bemerkungen
1	2033	G1	4,3	Jan 17	
2	1118	G1	4,4	Aug 18	Testbetrieb mit Leistungsmodulation.
3	2098	G1	4,8	Aug 17	
4	2040	G1	5,0	Mai 19	
5	1110	G1	5,0	Jun 19	Testbetrieb mit Leistungsmodulation.
6	3043	G1	5,1	Nov 14	Der Ofen wurde wieder angefahren, nachdem er bereits 144 Tage in Betrieb war.
7	3099	G1	5,8	Jan 19	
8	2069	G1	5,8	Apr 20	
9	3062	G1	5,9	Mrz 20	Nur die Kathodenoberfläche vermessen.
10	1119	G1	6,1	Feb 17	
11	2113	G2	4,6	Mai 15	
12	1045	G2	4,7	Jul 15	
13	1059	G2	4,9	Aug 17	
14	1018	G2	5,0	Aug 17	
15	1098	G2	5,5	Mrz 18	
16	3093	G2	6,6	Jan 15	Der Ofen wurde 2008 bereits einmal abgeschaltet und 2010 nach Überarbeitung wieder angefahren.
17	2058	G3	3,9	Okt 14	
18	2103	G3	4,6	Jan 15	
19	3052	A1	4,7	Jun 20	
20	1041	A2	11 Tage	Aug 17	Nur Kathode 8 verfügbar.

Tabelle 7.2.8: Probenzusammenfassung der untersuchten Öfen

Lfd.-Nr.: 1	Ofen 2033					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	175,00		370,00		180,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,05	1,00	3,80	1,70	7,30	2,35
Anzahl Druckzylinder	3		5		3	
Lfd.-Nr.: 2	Ofen 1118					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	230,00		320,00		140,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,20	0,80	3,75	1,65	7,30	2,50
Anzahl Druckzylinder	4		5		2	
Lfd.-Nr.: 3	Ofen 2098					
Probenbezeichnung	K1_2		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	165,00		355,00		180,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	0,40	1,40	3,80	1,70	7,30	2,25
Anzahl Druckzylinder	2		5		2	
Lfd.-Nr.: 4	Ofen 2040					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K10_1	
Probenlänge [mm]	190,00		350,00		165,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,05	1,85	3,75	1,60	6,60	2,35
Anzahl Druckzylinder	3		5		2	
Lfd.-Nr.: 5	Ofen 1110					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	220,00		320,00		210,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,10	1,00	3,80	1,65	7,30	2,25
Anzahl Druckzylinder	3		5		3	
Lfd.-Nr.: 6	Ofen 3043					
Probenbezeichnung	K1_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	300,00		340,00		230,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	0,40	0,75	3,90	1,60	7,30	2,25
Anzahl Druckzylinder	4		4		2	
Lfd.-Nr.: 7	Ofen 3099					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K10_1	
Probenlänge [mm]	195,00		355,00		170,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,10	1,88	3,85	1,80	6,60	2,00
Anzahl Druckzylinder	3		5		2	

Tabelle 7.2.8: Probenzusammenfassung der untersuchten Öfen (Fortsetzung)

Lfd.-Nr.: 8	Ofen 2069					
Probenbezeichnung	K6_1		K6_2		K11_1	
Probenlänge [mm]	330,00		345,00		140,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	3,80	1,90	3,80	1,65	7,20	2,15
Anzahl Druckzylinder	4		6		1	
Lfd.-Nr.: 9	Ofen 3062					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	-		-		-	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	-	-	-	-	-	-
Anzahl Druckzylinder	-		-		-	
Lfd.-Nr.: 10	Ofen 1119					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	230,00		340,00		205,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,05	1,25	3,80	2,00	7,30	2,25
Anzahl Druckzylinder	3		5		3	
Lfd.-Nr.: 11	Ofen 2113					
Probenbezeichnung	K1_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	175,00		285,00		200,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	0,35	1,00	3,85	1,50	7,40	2,10
Anzahl Druckzylinder	2		4		3	
Lfd.-Nr.: 12	Ofen 1045					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	170,00		360,00		180,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,00	0,95	3,80	1,65	7,20	2,10
Anzahl Druckzylinder	3		4		2	
Lfd.-Nr.: 13	Ofen 1059					
Probenbezeichnung	K1_2		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	145,00		365,00		210,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	0,40	1,10	3,90	1,65	7,25	1,90
Anzahl Druckzylinder	2		5		2	
Lfd.-Nr.: 14	Ofen 1018					
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1	
Probenlänge [mm]	225,00		230,00		340,00	
	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	1,05	1,90	3,85	1,65	7,30	1,55
Anzahl Druckzylinder	4		4		6	

Tabelle 7.2.8: Probenzusammenfassung der untersuchten Öfen (Fortsetzung)

Lfd.-Nr.: 15	Ofen 1098									
Probenbezeichnung	K1_1		K6_1		K11_1					
Probenlänge [mm]	200,00		280,00		180,00					
	x	y	x	y	x	y				
Koordinaten [m]	0,35	1,10	3,70	1,80	7,30	2,80				
Anzahl Druckzylinder	3		4		2					
Lfd.-Nr.: 16	Ofen 3093									
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1					
Probenlänge [mm]	240,00		360,00		160,00					
	x	y	x	y	x	y				
Koordinaten [m]	1,00	1,45	3,75	1,75	7,35	2,55				
Anzahl Druckzylinder	4		6		2					
Lfd.-Nr.: 17	Ofen 2058									
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1					
Probenlänge [mm]	205,00		345,00		215,00					
	x	y	x	y	x	y				
Koordinaten [m]	0,95	1,35	3,80	1,90	7,30	2,05				
Anzahl Druckzylinder	3		5		3					
Lfd.-Nr.: 18	Ofen 2103									
Probenbezeichnung	K2_1		K6_1		K11_1					
Probenlänge [mm]	230,00		320,00		175,00					
	x	y	x	y	x	y				
Koordinaten [m]	1,05	1,90	3,95	1,95	7,30	2,25				
Anzahl Druckzylinder	3		5		2					
Lfd.-Nr.: 19	Ofen 3052									
Probenbezeichnung	K6_1		K11_1		K11_2					
Probenlänge [mm]	325,00		225,00		220,00					
	x	y	x	y	x	y				
Koordinaten [m]	3,85	1,75	7,25	1,95	7,30	2,35				
Anzahl Druckzylinder	5		3		3					
Lfd.-Nr.: 20	Ofen 1041									
Probenbezeichnung	K8_1		K8_2		K8_3		K8_4		K8_5	
Probenlänge [mm]	400,00		400,00		400,00		400,00		400,00	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
Koordinaten [m]	5,25	0,35	5,25	1,10	5,25	1,69	5,25	2,25	5,25	2,97
Anzahl Druckzylinder	6		6		6		6		6	

Tabelle 7.2.9: Datenblatt Kryolith [191]

	Spezifikation	Typische Analyse	
Na_3AlF_6	97 % min	97,5	%
F	53 % min	53,5	%
Na	30 - 33 %	30,2	%
Al	13 - 15 %	13,8	%
Fe_2O_3	0,07 % max	0,05	%
SO_3	0,50 % max	0,40	%
SiO_2	0,25 % max	0,20	%
CaO	0,30 % max	0,20	%
P_2O_5	0,03 % max	0,02	%
L.O.I (550 °C - 1 h)	0,70 max	0,50	%
H_2O (110 °C)	0,15 max	0,10	%
NaF/ AlF_3	1,20 - 1,45 %	1,30	%
pH-Wert		6 - 6,5	
Korngrößenverteilung			
< 0,063 mm	100 %	100	%
< 0,053 mm	99 %	99,5	%
< 0,045 mm	95 %	96	%

Tabelle 7.2.10: Datenblatt des Netzteils [192]

DP-D Hochleistungsnetzteile (Datenblatt) Version: 11.01.2015	
Output capacity	Max.25KW
Working mode	IGBT
Input	<6KW: single phase 220Vac±10% ≥6KW: three phase 380Vac±10% (>6kW: single phase 220Vac±10% OPTIONAL)
Constant Voltage Operation	
Output voltage	DC 0~100% full range adjustable
Line regulation	≤0.2% + 2d
Load regulation	≤0.3% + 2d
Temperature drift	≤0.03%/°C
Ripple & Noise	≤0.1%+10mV (rms)
Constant Current Operation	
Output Current	DC 0~100% full range adjustable
Line regulation	≤0.2% + 2d
Load regulation	≤0.3% + 2d
Temperature drift	≤0.03%/°C
Ripple & Noise	≤0.5%+10mA (rms)
Display	
Meter	4 1/2 digits LED display
Voltage display	00.00V-19.99V; 000.0V-199.9V; 0000V-1999V
Current resolution	00.00A-19.99A; 000.0A-199.9A; 0000A-1999A
Accuracy	±1% ±1d
Protection	
Over Voltage Protection (OVP)	Built-in OVP, protection limit is +5% of rated voltage. The output will be shutdown when OVP is activated.
Over Current Protection (OCP)	Over load, short circuit and current limit output.
Over Temperature Protection (OTP)	Built-in OTP, protection limit is 85°C±5% (temperature of cooling device). The output will be shutdown when OTP is activated.
General	
Cooling method	Cooling fan
Input module	Power socket or terminal block
Operating environment	0°C~40°C, 10%~80%RH
Storage environment	-20°C~70°C, 10%~90%RH
Dimension (WxHxD)	1KW: 210x90x350mm 3KW: 425x100x450mm; 482x82x450mm (Rack mount) 6KW: 425x150x650mm; 482x132x650mm (Rack mount) 12KW: 425x320x450mm; 482x300x650mm (Rack mount) 15KW: 350x600x650mm 20KW: 425x600x650mm

Tabelle 7.2.11: Kennwerte der Proben im Ausgangszustand

Werkstoff	G1	G2	G3	A1	A2
Mittelwert der scheinbaren Dichte [g/cm ³]	1,64	1,70	1,61	1,67	1,66
Stichprobe	6				
SD [g/cm ³]	0,006	0,011	0,017	0,011	0,008
Herstellerangabe [g/cm ³]	1,59 [98]	1,65 [100]	1,608 [99]	1,67 [100]	1,65 [100]
Werkstoff	G1	G2	G3	A1	A2
Mittelwert der Druckfestigkeit [N/mm ²]	28,69	21,61	25,27	37,76	28,47
Stichprobe	5				
SD [N/mm ²]	0,43	0,42	0,78	0,45	0,71
Herstellerangabe [N/mm ²]	21 [98]	23 [100]	K. A.	36 [100]	27 [100]
Werkstoff	G1	G2	G3	A1	A2
Mittelwert der Bruchstauchung	0,018	0,019	0,014	0,010	0,012
Stichprobe	5				
SD	0,0018	0,0012	0,0013	0,0010	0,0008
Herstellerangabe	K. A.	K. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Werkstoff	G1	G2	G3	A1	A2
Mittelwert der Resistivität [$\mu\Omega\cdot m$]	19,37	17,62	24,61	24,86	21,52
Stichprobe	3				
SD [$\mu\Omega\cdot m$]	0,45	0,80	0,92	0,97	0,79
Herstellerangabe [$\mu\Omega\cdot m$]	20 [98]	18 [100]	19,2 [99]	27 [100]	21 [100]

Tabelle 7.2.12: Gemittelte Abstände vom oberen Ofenrand zur Kathode (121 Messpunkte pro Ofen) an den Öfen mit den Bodenkathoden G1 und G2

Lfd. Nr.	Ofennummer	Bodenkathode	Laufzeit [Jahre]	Gemittelte Profiltiefe [cm]	Tiefster Punkt [cm]	Tiefster Punkt (Kathode und y-Position)
1	2033	G1	4,4	50,53	56,50	K10, y = 3,0 m
2	1118	G1	4,4	49,59	56,00	K10, y = 0,9 m
3	2098	G1	4,8	58,97	63,50	K2, y = 0,9 m
4	2040	G1	5,0	66,72	68,00	K10, y = 3,0 m
5	1110	G1	5,0	64,35	67,00	K3, y = 2,7 m
6	3043	G1	5,1	67,66	68,50	K11, y = 2,7 m
7	3099	G1	5,8	69,19	71,00	K2, y = 0,6 m
8	2069	G1	5,8	65,37	69,00	K3, y = 2,7 m
9	3062	G1	5,9	65,49	68,50	K10, y = 2,7 m
10	1119	G1	6,1	64,93	68,50	K10, y = 2,7 m
Lfd. Nr.	Ofennummer	Bodenkathode	Laufzeit [Jahre]	Gemittelte Profiltiefe [cm]	Tiefster Punkt [cm]	Tiefster Punkt (Kathode und y-Position)
11	2113	G2	4,6	39,86	45,00	K10, y = 3,0 m
12	1045	G2	4,7	42,87	52,00	K10, y = 2,4 m
13	1059	G2	4,9	48,59	61,00	K2, y = 0,9 m
14	1018	G2	5,0	55,69	70,50	K10, y = 2,4 m
15	1098	G2	5,5	59,40	65,00	K2, y = 0,9 m
16	3093	G2	6,6	60,44	75,00	K11, y = 0,9 m

Tabelle 7.2.13: Gemittelte Daten der Ofenauswertung

Lfd. Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittelwerte (Öfen Nr. 1 - 10)	
	Ofen 2033	Ofen 1118	Ofen 2098	Ofen 2040	Ofen 1110	Ofen 3043	Ofen 3099	Ofen 2069	Ofen 3062	Ofen 1119		
Stichprobe	3	3	3	3	3	3	3	3	-	3		
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,20	2,19	2,20	2,19	2,16	2,19	2,14	2,09	-	2,09	2,16	
Standardabweichung [g/cm ³]	0,030	0,041	0,092	0,041	0,077	0,068	0,033	0,070	-	0,046		
Druckfestigkeit [N/mm ²]	60,32	64,03	63,46	60,15	60,94	61,19	63,34	58,42	-	57,54	61,04	
Standardabweichung [N/mm ²]	2,83	13,76	8,64	4,51	7,17	5,17	3,84	5,05	-	7,25		
Bruchstauchung	0,013	0,012	0,013	0,011	0,013	0,012	0,013	0,014	-	0,014	0,013	
Standardabweichung	0,0013	0,0012	0,0016	0,0021	0,0012	0,0016	0,0016	0,0017	-	0,0013		
Stichprobe	3	3	3	3	3	3	3	3	-	3		
Resitivität	16,20	16,34	17,27	15,84	16,31	16,30	15,74	16,81	-	17,42	16,47	
Standardabweichung	0,69	1,02	1,87	0,42	1,47	1,32	0,40	0,84	-	0,93		
Lfd. Nummer	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Mittelwerte (Öfen Nr. 11 - 16)	
Ofen	Ofen 2113	Ofen 1045	Ofen 1059	Ofen 1018	Ofen 1098	Ofen 3093	Ofen 2058	Ofen 2113	Ofen 3052	Ofen 1041	Mittelwerte (Öfen Nr. 17 - 18)	
Stichprobe	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5		
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,15	2,16	2,20	2,19	2,13	2,09	2,16	2,14	2,07	1,72	2,15	2,15
Standardabweichung [g/cm ³]	0,051	0,055	0,040	0,049	0,070	0,066	0,061	0,054	0,053	0,036		
Druckfestigkeit [N/mm ²]	44,78	52,60	56,55	59,95	60,43	44,42	45,61	53,82	55,37	31,41	53,12	49,72
Standardabweichung [N/mm ²]	10,51	11,68	6,16	7,99	8,04	13,05	11,67	3,28	5,35	4,34		
Bruchstauchung	0,012	0,015	0,013	0,012	0,013	0,014	0,012	0,012	0,009	0,012	0,013	0,012
Standardabweichung	0,0015	0,0016	0,0019	0,0012	0,0015	0,0020	0,0014	0,0019	0,0010	0,0023		
Stichprobe	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5		
Resitivität	15,48	16,38	15,94	14,41	15,72	17,50	17,35	18,06	18,45	28,18	15,90	17,71
Standardabweichung	0,65	1,37	0,44	1,41	0,65	0,99	0,57	0,64	0,47	1,87		

Tabelle 7.2.14: Messwerte (Scheinbare Dichte, Druckfestigkeit, Bruchstauchung) des Ofens Nr. 20 mit der Bodenkathode A2 nach einer Laufzeit von 11 Tagen

	Druckzylinder (L=45 mm; D=28,8 mm)					
Probe 1	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8
	_1_u1	_1_2	_1_3	_1_4	_1_5	_1_o6
y = 0,35 m (Seite 1)						
Position von oben [cm]	35,0	27,5	22,5	17,5	12,5	5,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	1,74	1,76	1,76	1,79	1,82	1,78
Druckfestigkeit [N/mm ²]	31,63	36,00	38,30	42,84	41,21	32,15
Bruchstauchung	0,012	0,010	0,008	0,008	0,009	0,012
Probe 2	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8
	_2_u1	_2_2	_2_3	_2_4	_2_5	_2_o6
y = 1,1 m						
Position von oben [cm]	35,0	27,5	22,5	17,5	12,5	5,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	1,65	1,66	1,70	1,74	1,74	1,70
Druckfestigkeit [N/mm ²]	24,69	28,12	31,04	35,21	34,14	24,16
Bruchstauchung	0,013	0,009	0,009	0,008	0,008	0,011
Probe 3	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8
	_3_u1	_3_2	_3_3	_3_4	_3_5	_3_o6
y = 1,69 m						
Position von oben [cm]	35,0	27,5	22,5	17,5	12,5	5,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	1,66	1,65	1,72	1,69	1,72	1,74
Druckfestigkeit [N/mm ²]	26,63	25,39	29,59	23,53	23,37	24,56
Bruchstauchung	0,011	0,015	0,012	0,019	0,020	0,017
Probe 4	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8
	_4_u1	_4_2	_4_3	_4_4	_4_5	_4_o6
y = 2,25 m						
Position von oben [cm]	35,0	27,5	22,5	17,5	12,5	5,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	1,65	1,66	1,72	1,73	1,75	1,80
Druckfestigkeit [N/mm ²]	27,89	25,55	35,32	31,95	32,05	43,98
Bruchstauchung	0,012	0,012	0,011	0,010	0,013	0,010
Probe 5	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8	1041_K8
	_5_u1	_5_2	_5_3	_5_4	_5_5	_5_o6
y = 2,97 m (Seite 3)						
Position von oben [cm]	35,0	27,5	22,5	17,5	12,5	5,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	1,64	1,63	1,63	1,72	1,72	1,79
Druckfestigkeit [N/mm ²]	33,08	27,75	27,55	32,26	31,11	35,5
Bruchstauchung	0,012	0,011	0,014	0,011	0,012	0,011

Tabelle 7.2.15: Gemittelte Resistivitäten aus jeweils 3 Messungen (vgl. Abbildung 3.28) des Ofens Nr. 20 mit der Bodenkathode A2 nach einer Laufzeit von 11 Tagen

Entfernung von der Oberfläche [cm]	Gemittelte Resistivitäten [$\mu\Omega\cdot m$]				
	1041_K8_1	1041_K8_2	1041_K8_3	1041_K8_4	1041_K8_5
5,0	28,69	31,69	35,69	28,69	33,63
6,0	28,32	29,65	35,55	26,30	34,82
7,0	29,16	30,53	34,57	26,12	36,45
8,0	29,44	30,04	33,78	26,27	34,66
9,0	29,93	30,47	35,21	28,12	32,41
10,0	30,78	31,71	35,90	28,35	33,19
11,0	30,30	29,92	37,21	28,58	33,97
12,0	30,90	29,45	35,27	28,68	30,58
13,0	31,53	28,90	36,47	28,65	30,88
14,0	31,18	29,43	35,76	29,33	31,84
15,0	31,22	27,85	35,07	29,24	31,96
16,0	30,74	29,86	33,82	29,47	30,14
17,0	30,76	29,14	31,76	29,39	29,39
18,0	31,30	28,87	32,33	29,35	28,78
19,0	31,58	28,05	31,68	28,75	28,56
20,0	31,30	27,46	30,07	26,85	28,38
21,0	30,91	27,06	30,08	25,84	26,34
22,0	28,43	24,93	30,11	25,14	25,59
23,0	28,28	24,44	29,40	24,89	24,85
24,0	28,01	24,66	28,33	24,57	23,95
25,0	26,69	24,21	27,08	24,33	23,35
26,0	26,84	24,18	27,45	24,54	23,20
27,0	26,67	24,10	27,68	24,62	23,23
28,0	26,21	24,00	27,57	24,44	23,11
29,0	26,30	24,06	27,32	24,08	23,04
30,0	26,24	23,97	27,03	24,19	22,80
31,0	26,25	23,96	26,88	23,88	22,68
32,0	25,78	23,93	26,88	23,39	22,72
33,0	25,45	24,06	26,43	22,98	22,71
34,0	24,68	24,13	26,35	22,77	22,66
35,0	24,09	24,57	26,30	22,46	22,09

Tabelle 7.2.16: Messwerte (Scheinbare Dichte, Druckfestigkeit, Bruchstauchung) der Öfen Nr. 7 und 14 mit den Bodenkathoden G1 bzw. G2 nach einer Laufzeit 5,8 bzw. 5,0 Jahren

	Druckzylinder (L=45 mm; D=28,8 mm)					
Ofen Nr. 7; Probe K2_1	3099_K2_1_o1		3099_K2_1_2		3099_K2_1_3	
Position von oben [cm]	8,0		14,5		18,5	
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,19		2,09		2,06	
Druckfestigkeit [N/mm ²]	36,30		36,00		31,63	
Bruchstauchung	0,016		0,013		0,014	
Ofen Nr. 7; Probe K6_1	3099_K6_1_o1	3099_K6_1_2	3099_K6_1_3	3099_K6_1_4	3099_K6_1_5	
Position von oben [cm]	3,5	8,5	13,5	18,5	23,5	
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,19	2,16	2,07	2,04	2,08	
Druckfestigkeit [N/mm ²]	76,23	65,62	51,21	40,87	56,73	
Bruchstauchung	0,016	0,015	0,015	0,011	0,015	
Ofen Nr. 7; Probe K11_1	3099_K10_1_o1			3099_K10_1_2		
Position von oben [cm]	5,0			12,0		
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,21			2,12		
Druckfestigkeit [N/mm ²]	67,2			49,17		
Bruchstauchung	0,019			0,014		
Ofen Nr. 14; Probe K2_1	1018_K2_1_u1	1018_K2_1_2		1018_K2_1_3	1018_K2_1_4	
Position von oben [cm]	27,5	22,5		17,5	12,5	
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,17	2,22		2,25	2,25	
Druckfestigkeit [N/mm ²]	52,38	57,32		72,75	70,31	
Bruchstauchung	0,011	0,013		0,011	0,012	
Ofen Nr. 14; Probe K6_1	1018_K6_1_u1	1018_K6_1_2		1018_K6_1_3	1018_K6_1_4	
Position von oben [cm]	21,5	17,0		12,5	3,5	
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,21	2,19		2,16	2,24	
Druckfestigkeit [N/mm ²]	49,44	55,86		39,80	58,33	
Bruchstauchung	0,014	0,013		0,015	0,012	
Ofen Nr. 14; Probe K11_1	1018_K11_1_u1	1018_K11_1_2	1018_K11_1_3	1018_K11_1_4	1018_K11_1_5	1018_K11_1_6
Position von oben [cm]	32,5	28,5	24,5	19,5	14,5	10,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,12	2,10	2,06	2,20	2,15	2,21
Druckfestigkeit [N/mm ²]	59,37	75,27	51,38	74,53	62,19	72,13
Bruchstauchung	0,013	0,011	0,011	0,012	0,010	0,012

Tabelle 7.2.17: Gemittelte Resistivitäten aus jeweils 3 Messungen (vgl. Abbildung 3.28) des der Öfen Nr. 7 und 14 mit den Bodenkathoden G1 bzw. G2 nach einer Laufzeit 5,8 bzw. 5,0 Jahren

Entfernung von der Oberfläche [cm]	Gemittelte Resitivitäten [$\mu\Omega\cdot m$]					
	3099_K2_1	3099_K6_1	3099_K10_1	1018_K2_1	1018_K6_1	1018_K11_1
4,0		15,77	15,88		14,53	
5,0		16,06	16,37		14,37	
6,0		15,81	17,63		14,73	
7,0		15,97	18,34		14,90	
8,0		15,95	17,97		15,59	
9,0	16,81	15,77	17,86		17,98	
10,0	16,72	15,79	16,99		17,96	
11,0	15,92	15,54	14,51		17,82	13,39
12,0	15,45	15,70	14,21	15,27	17,58	13,91
13,0	15,84	15,85	14,00	15,15	16,85	14,00
14,0	15,55	15,68		15,07	14,84	14,07
15,0	15,10	15,71		14,88	13,13	14,39
16,0	15,39	15,44		15,24	13,11	14,85
17,0	14,76	15,21		14,94	12,80	14,28
18,0	14,26	16,35		14,85	12,88	14,34
19,0		17,35		14,57	12,79	14,56
20,0		17,76		14,48	12,53	14,35
21,0		16,46		14,63	12,89	18,84
22,0		15,35		14,24	12,75	22,35
23,0		14,89		14,36		25,57
24,0		14,69		14,18		28,40
25,0				14,05		28,51
26,0				13,79		26,94
27,0				13,79		22,23
28,0						15,36
29,0						12,14
30,0						11,97
31,0						11,96
32,0						12,45

Tabelle 7.2.18: Messwerte (Scheinbare Dichte, Druckfestigkeit, Bruchstauchung) der Öfen Nr. 2 und 5 mit der Bodenkathode G1 nach moduliertem Betrieb über einen Zeitraum von 4,4 bzw. 5,0 Jahren

	Druckzylinder (L=45 mm; D=28,8 mm)				
Ofen Nr. 2; Probe K1_1	1118_K2_1_o1	1118_K2_1_2	1118_K2_1_3	1118_K2_1_4	
Position von oben [cm]	17,5	22,5	27,5	33,0	
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,19	2,11	2,15	2,14	
Druckfestigkeit [N/mm ²]	66,18	42,68	47,93	57,33	
Bruchstauchung	0,013	0,009	0,010	0,012	
Ofen Nr. 2; Probe K6_1	1118_K6_1_o1	1118_K6_1_2	1118_K6_1_3	1118_K6_1_4	1118_K6_1_5
Position von oben [cm]	3,5	8,5	15,0	20,0	25,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,25	2,25	2,22	2,20	2,20
Druckfestigkeit [N/mm ²]	71,07	73,63	55,23	63,79	64,58
Bruchstauchung	0,014	0,014	0,014	0,013	0,012
Ofen Nr. 2; Probe K11_1	1118_K11_1_o1		1118_K11_1_2		
Position von oben [cm]	5,0		11,0		
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,22		2,21		
Druckfestigkeit [N/mm ²]	81,86		80,98		
Bruchstauchung	0,012		0,012		
Ofen Nr. 5; Probe K1_1	1110_K2_1_o1	1110_K2_1_2		1110_K2_1_3	
Position von oben [cm]	5,0	10,0		15,0	
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,26	2,23		2,18	
Druckfestigkeit [N/mm ²]	67,75	57,17		72,47	
Bruchstauchung	0,014	0,014		0,012	
Ofen Nr. 5; Probe K6_1	1110_K6_1_o1	1110_K6_1_2	1110_K6_1_3	1110_K6_1_4	1110_K6_1_5
Position von oben [cm]	3,5	8,5	15,0	20,0	26,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,16	2,14	2,17	1,97	2,00
Druckfestigkeit [N/mm ²]	69,29	65,89	67,19	33,71	34,95
Bruchstauchung	0,016	0,016	0,015	0,011	0,010
Ofen Nr. 5; Probe K11_1	1110_K11_1_o1		1110_K11_1_2		1110_K11_1_3
Position von oben [cm]	8,0		12,5		17,0
Scheinbare Dichte [g/cm ³]	2,24		2,17		2,24
Druckfestigkeit [N/mm ²]	73,75		54,38		73,75
Bruchstauchung	0,013		0,010		0,010

Tabelle 7.2.19: Gemittelte Resistivitäten aus jeweils 3 Messungen (vgl. Abbildung 3.28) der Öfen Nr. 2 und 5 mit der Bodenkathode G1 nach moduliertem Betrieb über einen Zeitraum von 4,4 bzw. 5,0 Jahren

Entfernung von der Oberfläche [cm]	Gemittelte Resistivitäten [$\mu\Omega\cdot m$]					
	1118_K2_1	1118_K6_1	1118_K11_1	1110_K2_1	1110_K6_1	1110_K11_1
4,0			16,30	15,38	15,13	
5,0			15,74	15,19	14,71	
6,0			16,00	14,98	14,41	15,96
7,0		15,38	15,82	15,24	14,27	16,58
8,0		15,48	16,13	14,94	14,95	16,68
9,0		15,46	15,94	14,85	15,72	16,76
10,0		15,40	15,89	14,57	15,72	17,14
11,0		15,46	15,75	14,48	16,03	17,70
12,0		15,58	15,94	14,63	16,40	17,51
13,0		16,51		14,24	16,47	17,87
14,0		16,94		14,36	16,75	17,35
15,0		17,03		14,18	16,96	16,78
16,0		15,53		14,05	17,08	16,01
17,0		15,54			17,19	14,97
18,0	17,24	15,24			17,19	15,22
19,0	16,98	14,81			19,97	
20,0	17,16	15,32			20,04	
21,0	16,94	14,86			20,10	
22,0	16,48	15,24			21,27	
23,0	18,65	15,16			20,81	
24,0	21,26	15,39			20,98	
25,0	21,19				20,56	
26,0	21,19				21,46	
27,0	16,46					
28,0	16,46					
29,0	16,97					
30,0	16,35					
31,0	16,00					
32,0	15,48					
33,0	15,08					

Tabelle 7.2.20: Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerkstoffe G2 und A1 nach einer 24-stündigen Auslagerung in einem Elektrolyten ohne Aluminium bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand

	Änderung der scheinbaren Dichte [%]		Änderung der Druckfestigkeit [%]	
	G2	A1	G2	A1
880 °C	0,06	0,31	0,12	12,42
960 °C	-0,65	0,23	-3,16	10,77
1000 °C	-0,47	0,88	-3,57	16,50
thermozyklisch	-0,35	0,58	-3,45	10,65
	Änderung der Bruchstauchung [%]		Änderung der Resistivität [%]	
	G2	A1	G2	A1
880 °C	-6,40	-3,15	-0,13	0,84
960 °C	0,93	-0,87	-0,46	1,39
1000 °C	-1,80	-1,14	-0,14	0,64
thermozyklisch	-3,83	-4,63	1,20	0,92

Tabelle 7.2.21: Prozentuale Veränderungen der Kennwerte der Kathodenwerkstoffe G2 und A1 nach der Elektrolyse und einer 24-stündigen Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand

	Änderung der Scheinbare Dichte [%]		Änderung der Druckfestigkeit [%]	
	G2	A1	G2	A1
nach Elektrolyse	14,15	16,64	76,89	61,97
880 °C	15,09	13,62	88,03	72,29
960 °C	15,84	14,42	99,87	87,51
1000 °C	16,34	15,56	103,44	88,29
thermozyklisch	15,21	14,56	87,22	36,84
	Änderung der Bruchstauchung [%]		Änderung der Resistivität [%]	
	G2	A1	G2	A1
nach Elektrolyse	-23,20	-13,09	-1,32	22,92
880 °C	-14,76	-4,80	-6,62	8,28
960 °C	-16,95	-8,70	-9,23	3,93
1000 °C	-13,48	-11,54	-10,88	-3,36
thermozyklisch	-19,25	-7,36	-5,77	11,85

7.3 Technische Zeichnungen

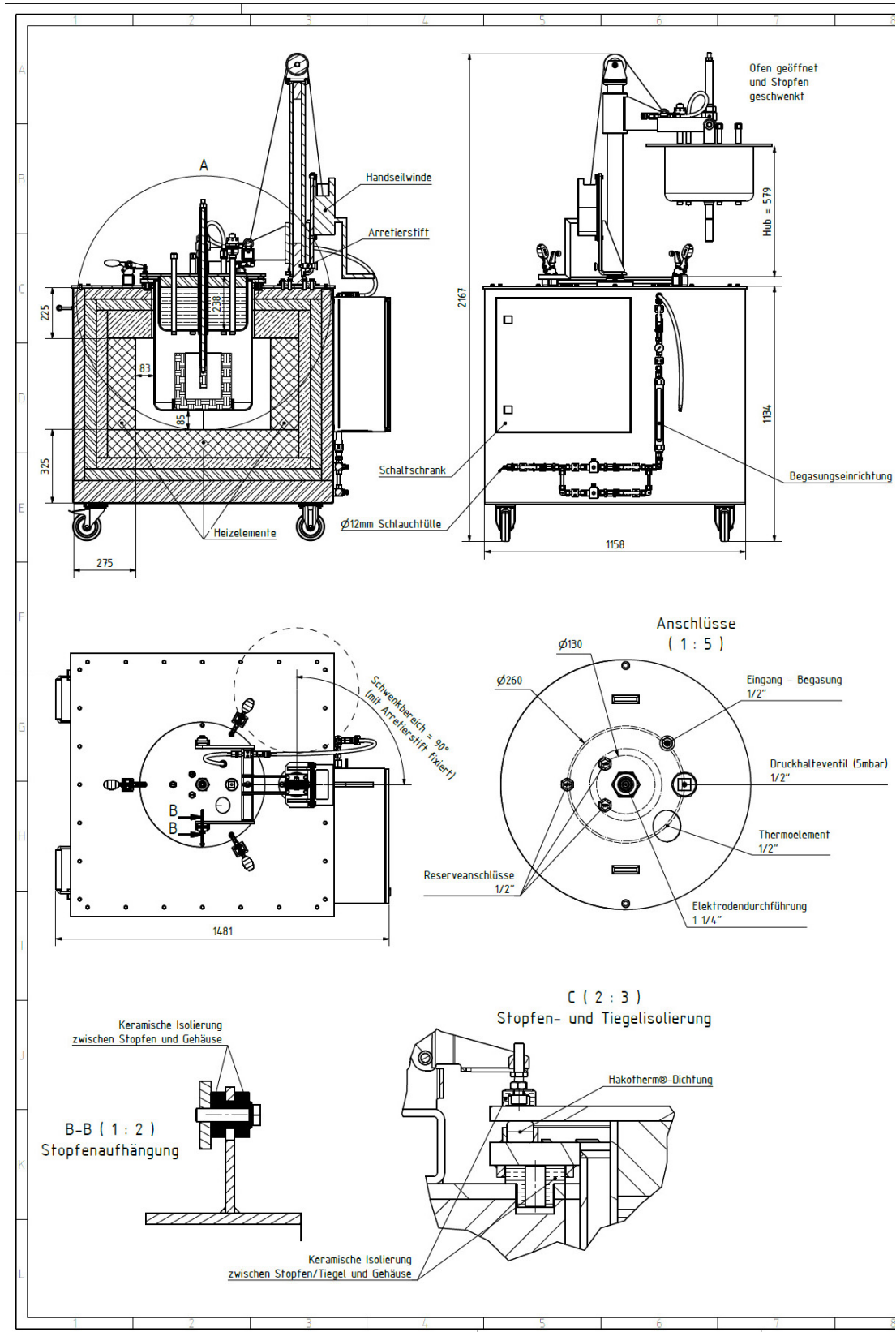


Abbildung 7.3.1: Übersichtszeichnung des Ofens [144]

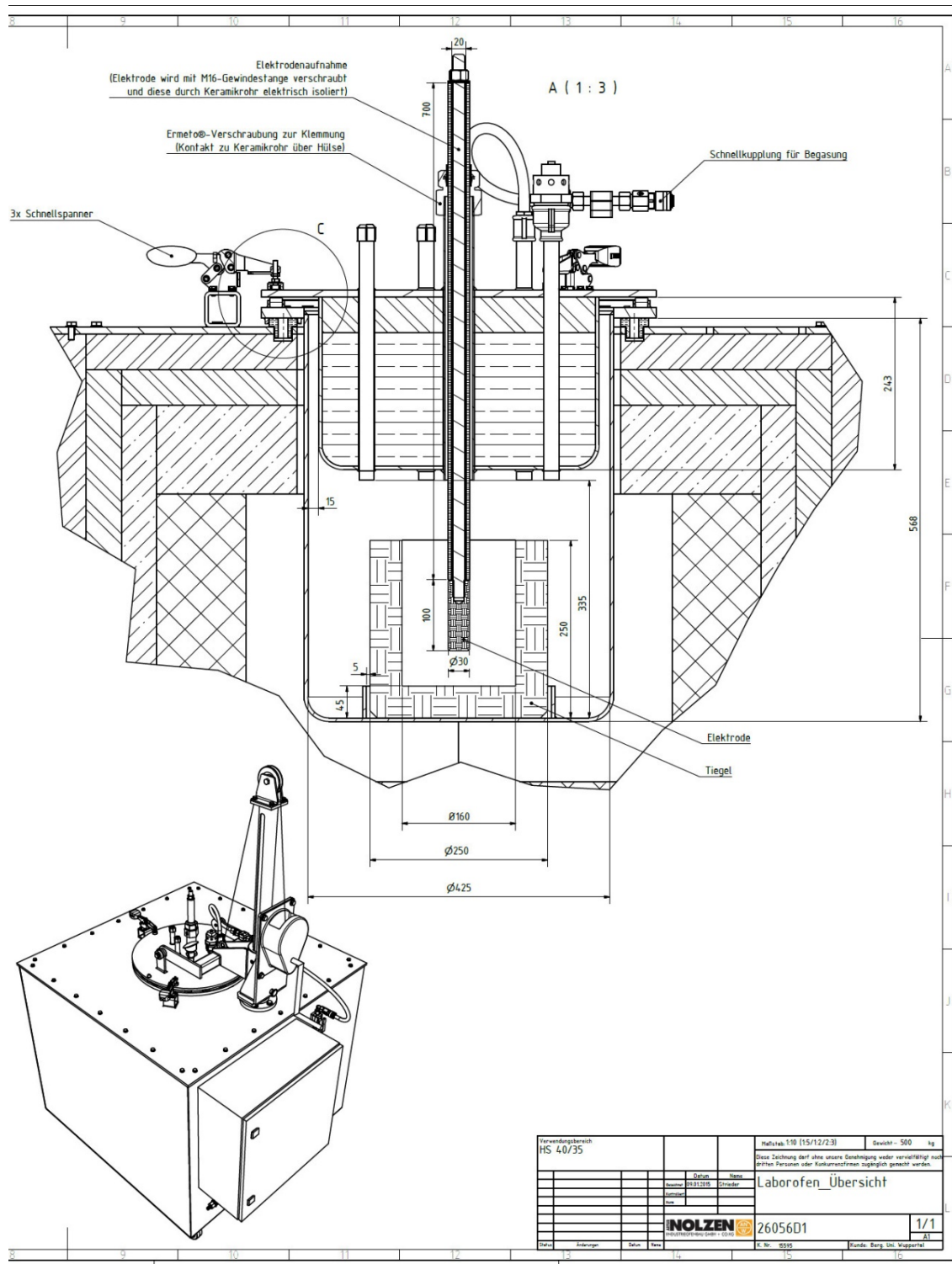


Abbildung 7.3.1: Übersichtszeichnung des Ofens [144] (Fortsetzung)

Verwendungsbereich HS 40/35		Mafstab 1:10 (15/12/2:3)		Gewicht: 500 kg	
Diese Zeichnung darf ohne unsere Genehmigung weder vervielfältigt noch Dritten Parteien oder Kuriersdiensten zugänglich gemacht werden.					
		Datum 08/12/2015		Name Schneider	
Laborofen_Übersicht					
		NOLZEN		26056D1	
		E. Nr. 0535		Zusd. Berg. Unt. Wuppertal	
				1/1	

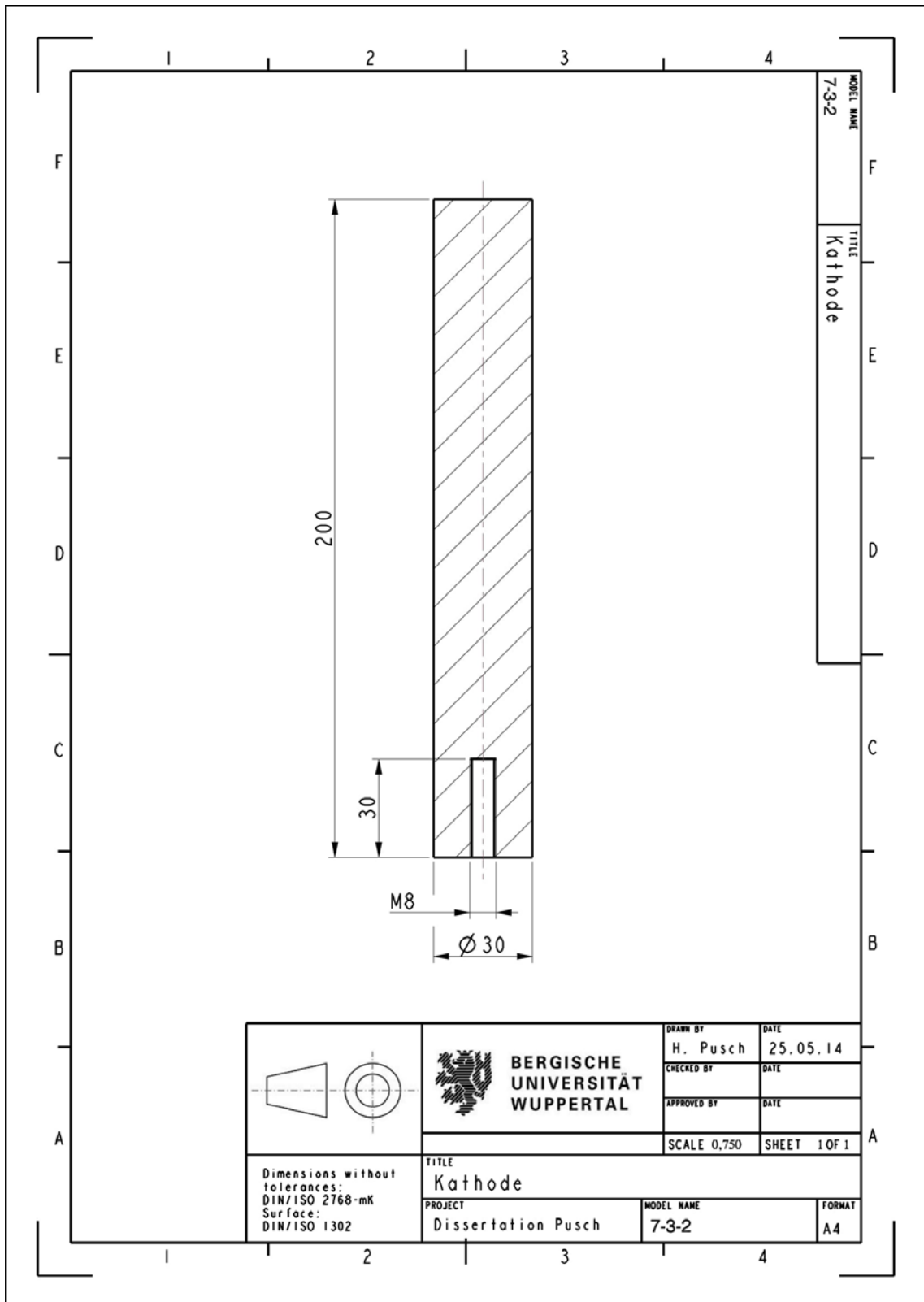


Abbildung 7.3.2: Zeichnung der Kathode

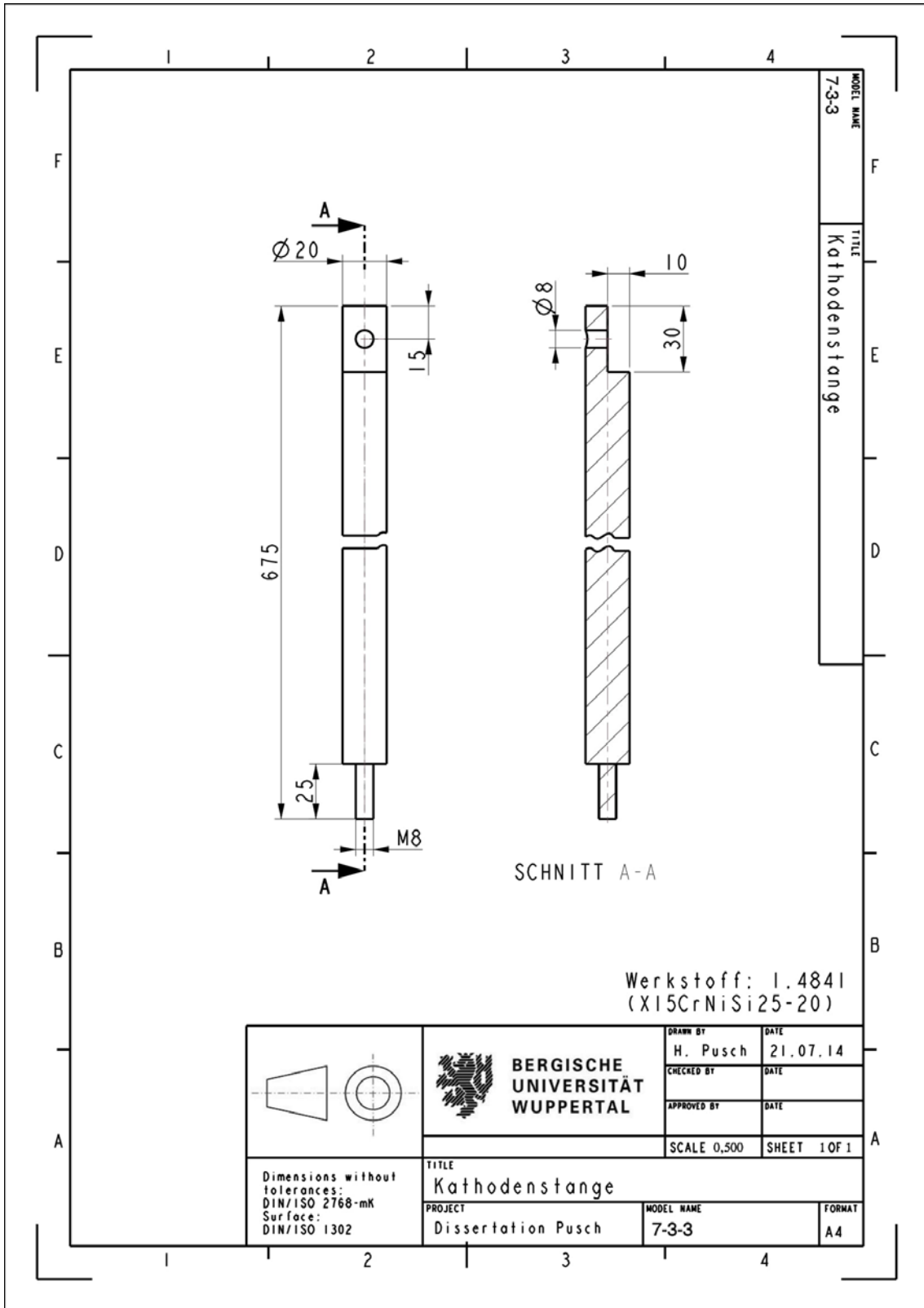


Abbildung 7.3.3: Zeichnung der Kathodenstange

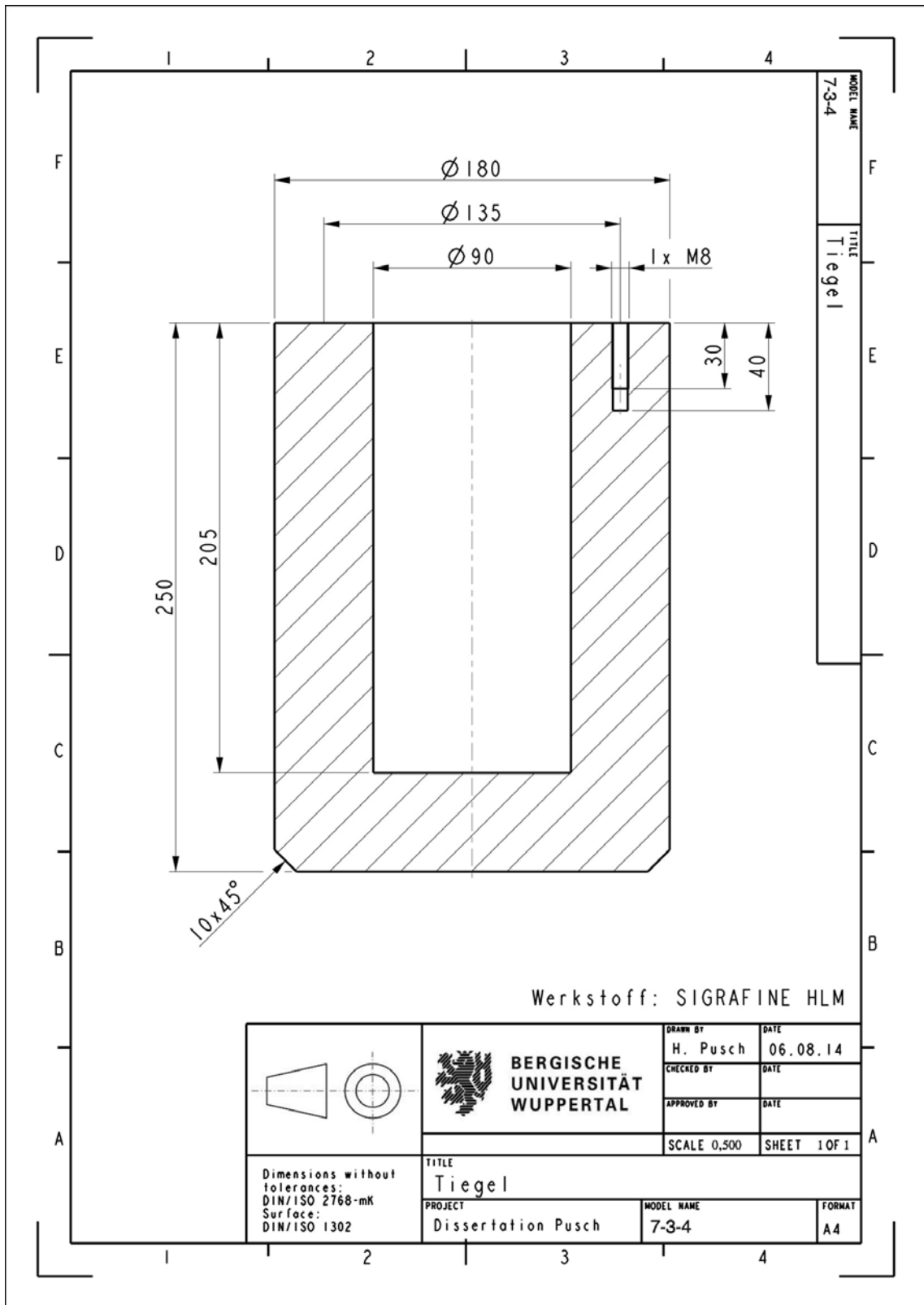


Abbildung 7.3.4: Zeichnung des Tiegels

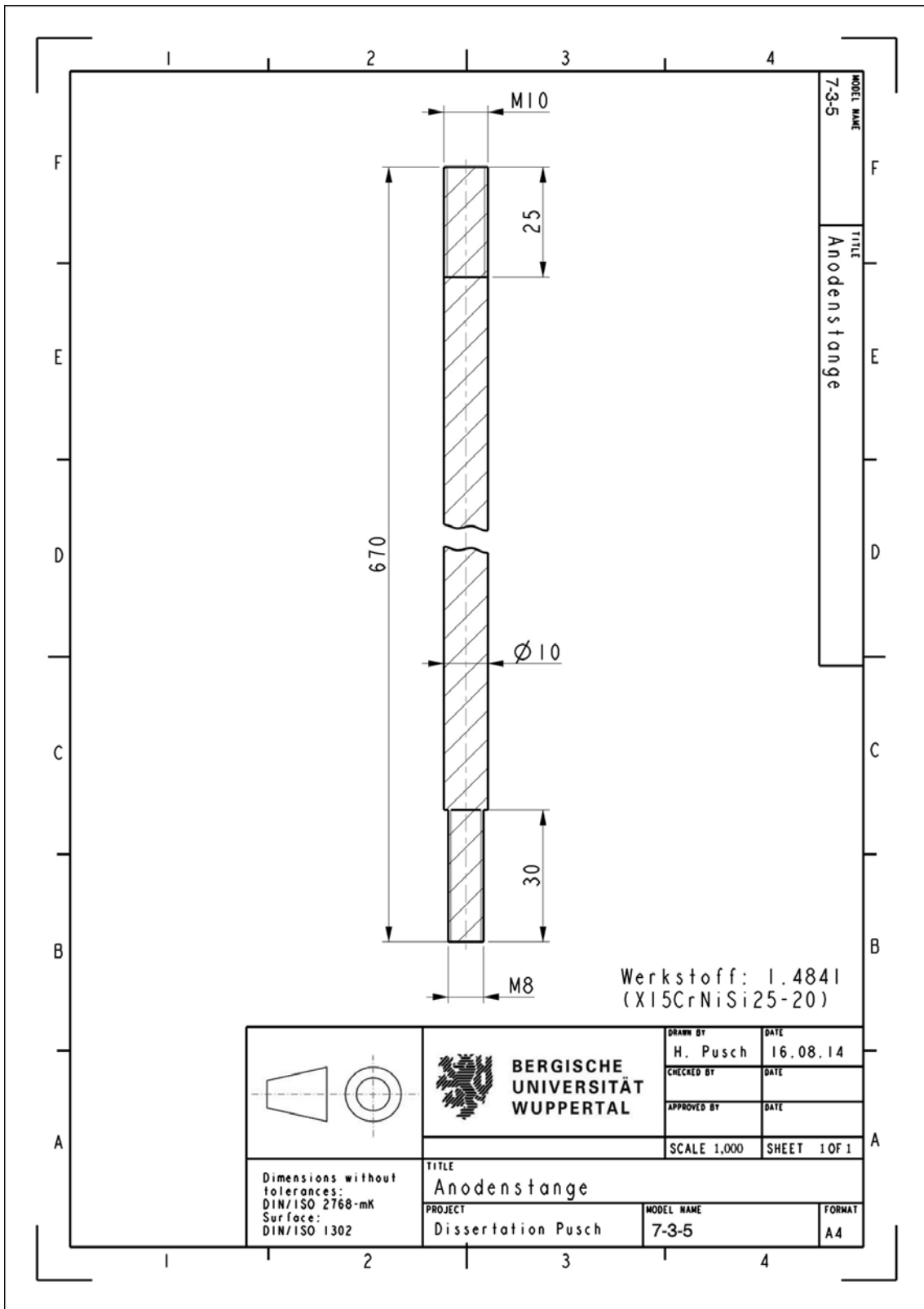


Abbildung 7.3.5: Zeichnung der Anodenstange

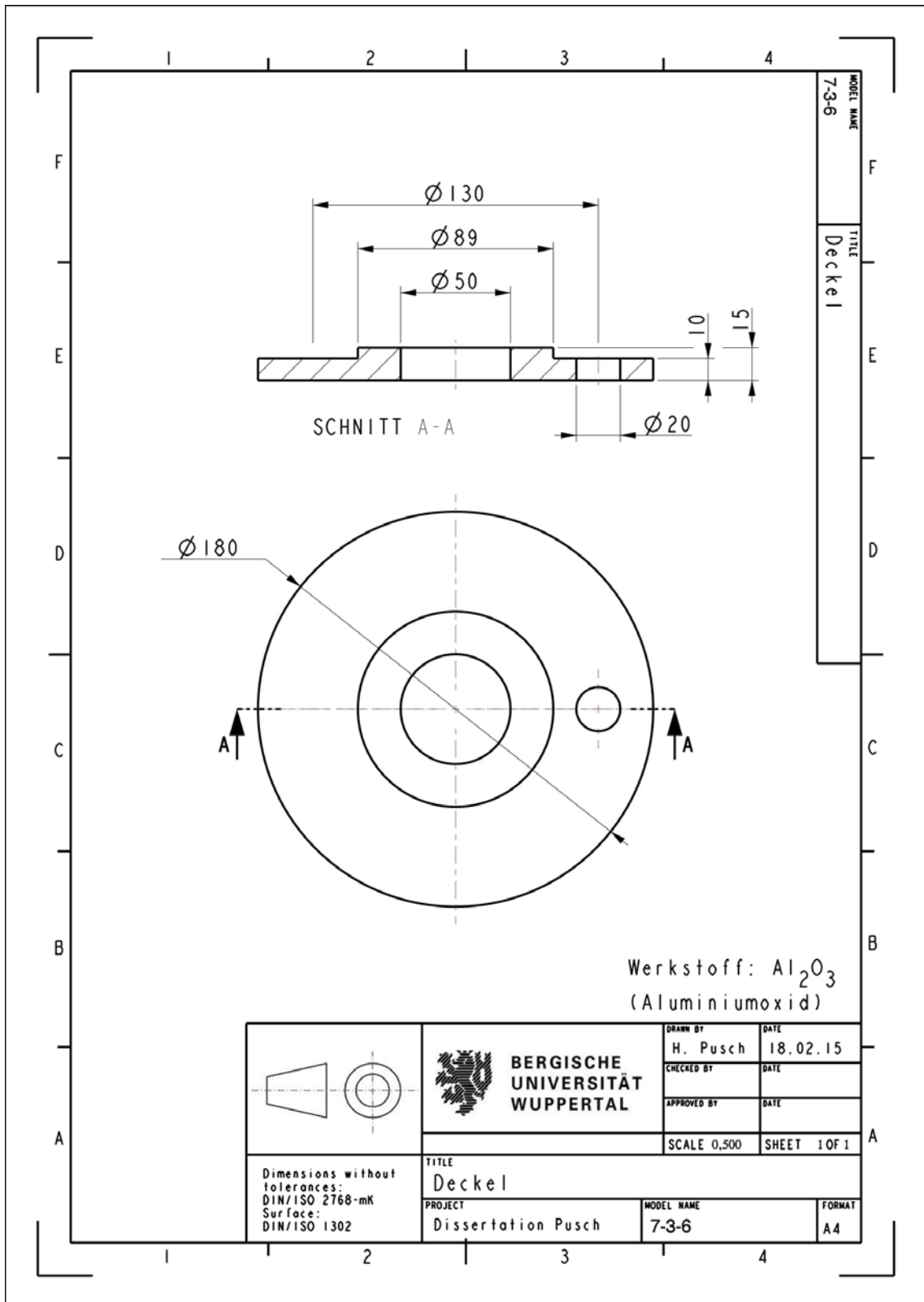


Abbildung 7.3.6: Zeichnung des Deckels

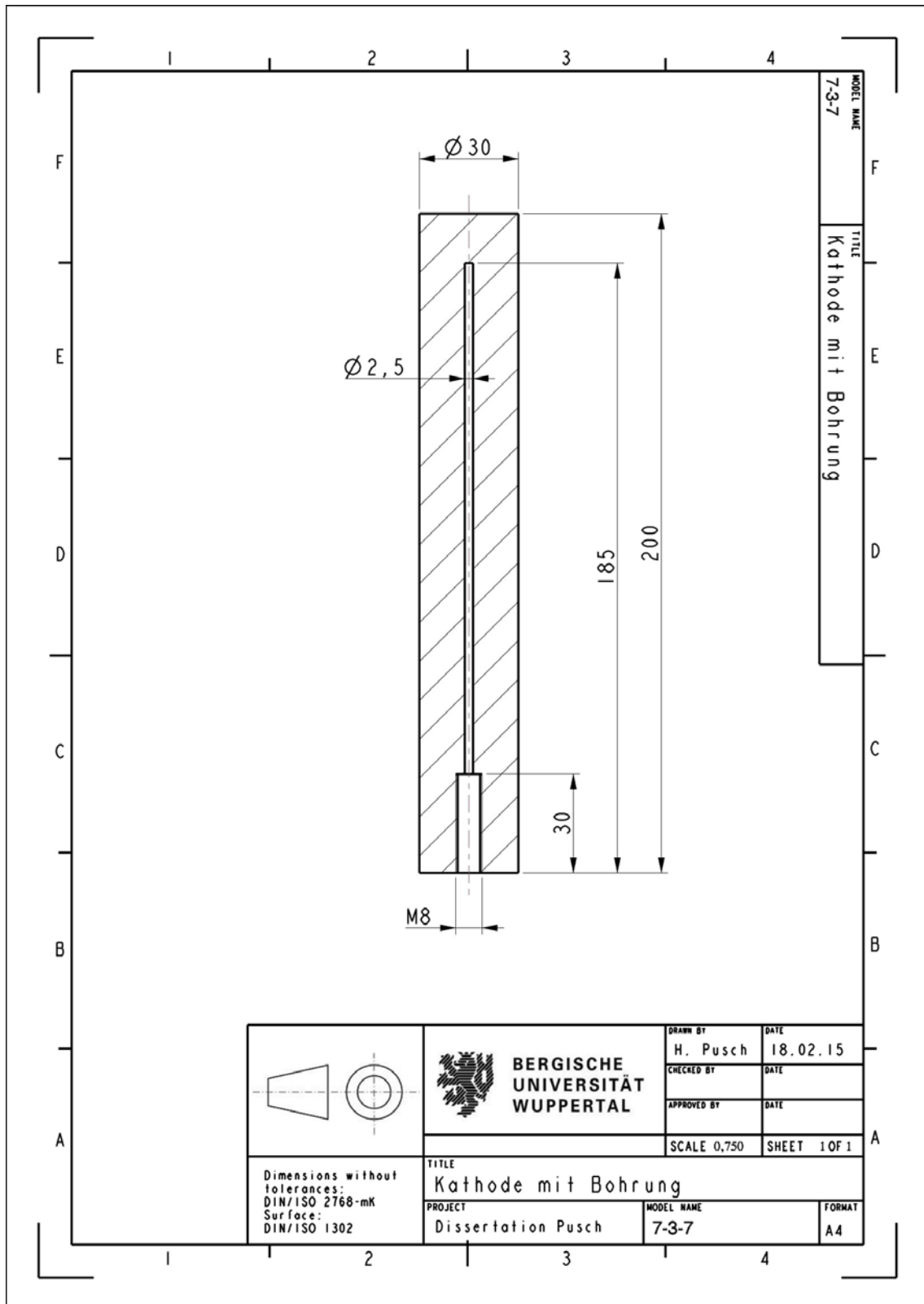


Abbildung 7.3.7: Zeichnung der Kathode mit Bohrung für TE

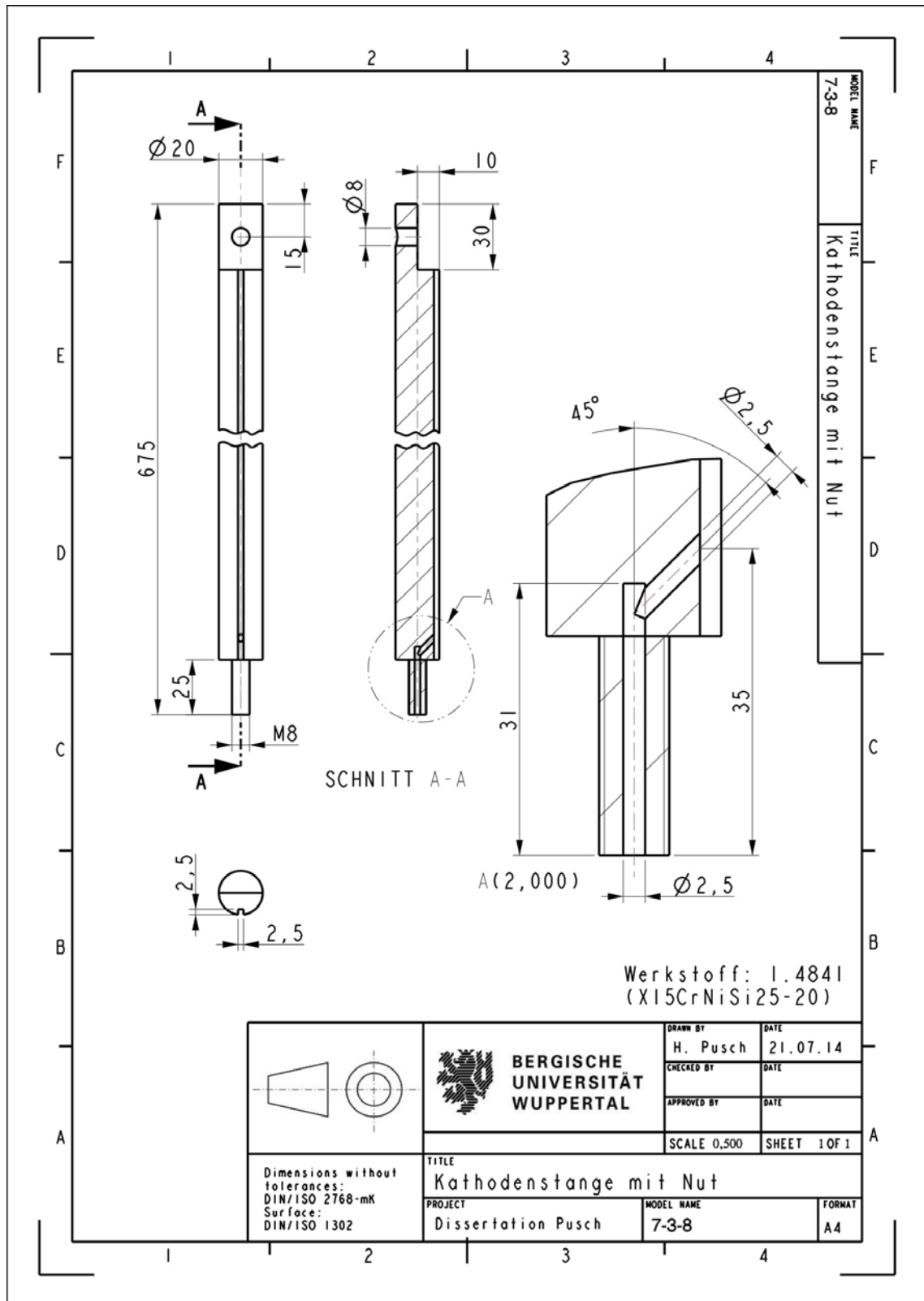


Abbildung 7.3.8: Zeichnung der Kathodenstange mit Nut zur Verlegung der TE

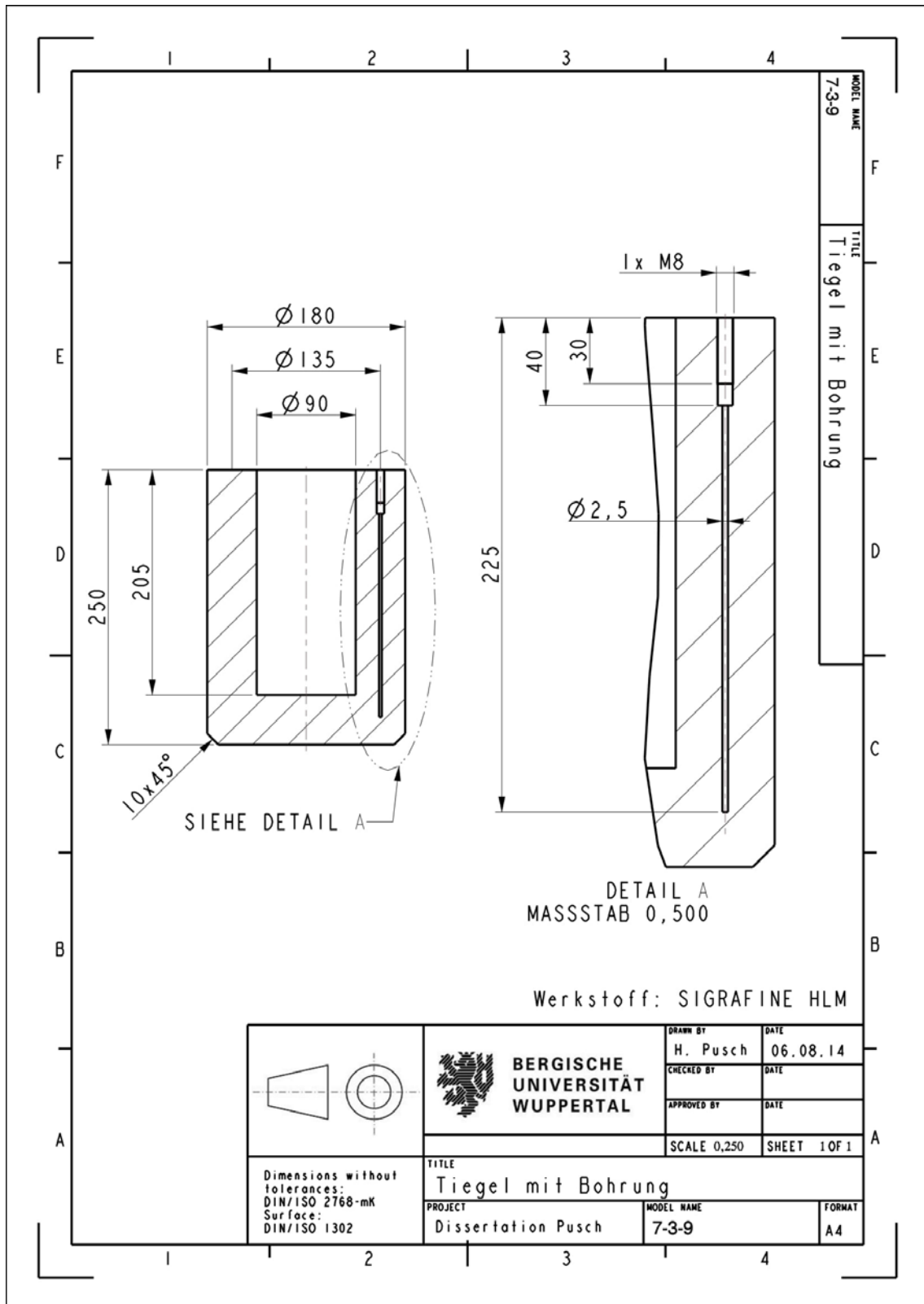


Abbildung 7.3.9: Zeichnung des Tiegels mit Bohrung für TE

In der gedruckten Ausgabe der Arbeit befindet sich auf dieser Seite der Lebenslauf. Aus datenschutzrechtlichen Gründen ist er in der digitalen Fassung nicht enthalten.

In der gedruckten Ausgabe der Arbeit befindet sich auf dieser Seite der Lebenslauf. Aus datenschutzrechtlichen Gründen ist er in der digitalen Fassung nicht enthalten.