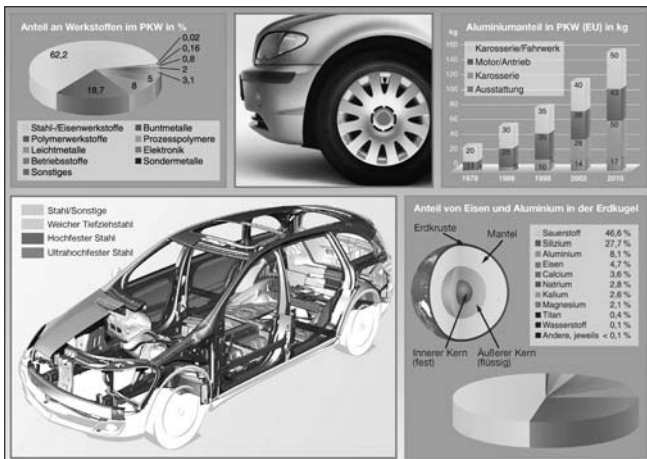


Eisen und Aluminium, zwei unverzichtbare Metalle im Autobau



Folie 1: Eisen, Stahl und Aluminium am Auto

Folie 1 zeigt das Vorkommen von Eisen und Aluminium in der Natur sowie die Verbreitung und den Einsatz der Metalle als Werkstoffe im Automobilbau.

Abbildungen oben und links unten: Schon in der siebten Klasse bei der Beschreibung der Stoffeigenschaften können diese Beispiele aus der Alltagswelt eingesetzt werden.

Die Abbildung oben links zeigt, in welchen Anteilen verschiedene Werkstoffe im PKW eingebaut werden. Vergleicht man die Gewichtsanteile von Eisen und Aluminium im Auto, fällt zuerst der sehr viel höhere Eisenanteil auf. Bei einem Gesamtgewicht eines Mittelklasse-PKW von etwa 1,5 t und einem Aluminiumanteil von 140–150 kg für 2008 macht der Aluminiumanteil annähernd 10 % aus.

Bezogen auf das Gewicht enthält ein Auto etwa sechsmal so viel Eisen wie Aluminium, bezogen auf das Volumen nur etwa doppelt so viel. Hier lassen sich die Stoffeigenschaft der Dichte anwenden und dabei erste Überlegungen anstellen, welche Bedeutung das Gesamtgewicht und damit die Materialauswahl für die PKW-Produktion hat. Ein Grund, warum der Anteil von Aluminium stetig steigt.

Eisen und Aluminium finden heutzutage in fast allen Bereichen unseres täglichen Lebens Verwendung. Indem die Schüler sich darüber Gedanken machen, ergibt sich ganz selbstverständlich die Frage nach der Herkunft dieser Stoffe.

Abbildungen rechts unten: Aus diesen beiden Grafiken kann man entnehmen, in welcher Menge Eisen und Aluminium jeweils in der Erdkruste vorkommt. Dabei „verstecken“ sich die Reinstoffe in Gesteinen oder Erzen, also Verbindungen, und sind vermengt mit anderen Bestandteilen der Erdoberfläche. Wenn die unterschiedliche Reaktivität der Metalle bereits besprochen wurde, können die Schüler schon aus dem unedlen Charakter der Metalle schließen, dass diese nur in gebundener Form und nicht wie die Edelmetalle gediegen in der Natur vorkommen können.

Die metallhaltigen Verbindungen müssen also zuerst mit physikalischen Methoden von den anderen Gemengebestandteilen getrennt und anschließend die Metalle auf chemischem Wege aus der Verbindung reingewonnen werden.

Der Name „Magnetit“ für eines der Eisenerze weist auf die magnetischen Eigenschaften hin und führt so zu Überlegungen, mit welchen Trennverfahren man die Metallverbindungen von den übrigen Beimengungen trennen kann, was natürlich aus Gründen der Kostenersparnis direkt vor Ort geschieht. Hier wird nur an allgemeine Verfahren gedacht: Sieben, Ausschütteln (hohe Dichte von Eisenverbindungen) etc.

Wichtigste Eisenvorkommen

Magnetit (Magnetisenstein) ist das schwarze, stark magnetische Eisen(II, III)-oxid (Fe_3O_4) mit einem zweiwertigen und zwei dreiwertigen Eisenionen auf vier Sauerstoffionen im Gitter. Seine Dichte beträgt $5,2 \text{ g/cm}^3$.

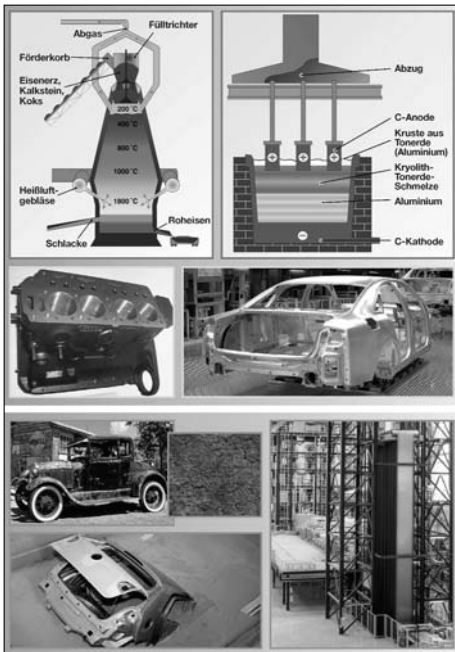
Hämatit (Roteisenstein, Bluteisenstein) ist das grauschwarze bis rotbraune, in reiner Form unmagnetische Fe_2O_3 . Das Schleifwasser ist immer blutrot und erklärt den Namen des Erzes.

Wichtigste Aluminiumvorkommen

Bauxit besteht zu 35–65 % aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie Sand und Eisenoxid. Es ist der Ausgangsstoff für die Aluminiumindustrie. Dabei enthält das Aluminiumoxid stets Wasser und bildet im Mengenverhältnis unterschiedlich zusammengesetzte Kristalle, die Sauerstoffatome und OH-Gruppen enthalten: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$. $\text{Al}(\text{OH})_3$ kommt in der Natur vor als Gibbsit [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$] und als Bayerit [$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$]. $\text{AlO}(\text{OH})$ kommt in der Natur vor als Diaspor [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] und als Böhmit [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$].

Feldspat, Glimmer und Kaolin (Porzellanerde, reiner Ton) sind Alumosilikate. Korund ist natürliches Al_2O_3 , als Rubin bekannt, wenn es durch Chromionen rot gefärbt ist, als Saphir durch Eisen(II, III)-Ionen und durch Titan(IV)-Ionen blau gefärbt.

Eisenerz wird mit physikalischen Methoden von Gesteinsbeimengungen getrennt. Bauxit wird im BAYER-Prozess vorbereitet. Dabei wird das Bauxit unter Druck und Hitze mit Natronlauge zu Aluminiumhydroxid umgesetzt, das durch Glühen zu Aluminiumoxid gebrannt wird. Pro Tonne gebildetem Aluminiumoxid fallen dabei etwa 700 kg Rotschlamm an. Dieser hat seine Farbe vom Eisen(III)-oxid und enthält außerdem Titanverbindungen, Reste ungelöster Aluminiumverbindungen sowie fast 50 % Wasser. Reste von Natronlauge werden zurückgewonnen und erneut in den BAYER-Prozess eingespeist, die Erzurückstände können deponiert werden.



Folie 2: Eisen, Aluminium: Trennung, Verarbeitung, Korrosionsschutz

Folie 2 zeigt die chemische Gewinnung und Aufbereitung sowie einige technische Bearbeitungsverfahren der Metalle.

Abbildung oben links: Beide Metalle müssen also schließlich aus ihren Oxiden gewonnen werden, d. h. sie müssen reduziert werden.

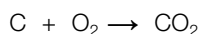
Der Hochofenprozess zur Eisengewinnung

Hochofenanlagen sind riesig. Außer dem bis zu 85 m hohen Hochofen selbst gehören dazu eine Gruppe von Winderhitzern, die Gichtgasreinigungsanlagen, ein bis zwei Abstichhallen, Kühlkreisläufe etc. Sie erzeugen pro Tag je nach Größe zwischen 6.000 und 13.000 t Roheisen aus 8.600 bis 18.600 t Eisenerz.

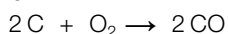
Hochöfen sind über etwa 10 Jahre Tag und Nacht in Betrieb, ein Abschalten und Wiederauffahren ist nicht möglich. Der Hochofen wird aber nach dieser Zeit nicht komplett ausgemustert, sondern entsprechend der aktuellen Technik gründlich überarbeitet und teilweise erneuert.

Der Hochofen wird von oben abwechselnd mit Koks und einem Gemisch („Möller“) aus Eisenerz, in Form von Pellets, und bestimmten Zuschlägen beschickt. Die Zuschläge (Kalk, Feldspat) senken die Schmelztemperatur der verunreinigenden Gesteinsbeimengungen im Erz.

Die chemischen Vorgänge beschreibt man am besten von unten nach oben. In dieser Richtung führt auf etwa 800 °C erhitzte Luft („Heißwind“) der untersten Koksschicht Sauerstoff und Energie zu. Der Kohlenstoff oxidiert zu Kohlenstoffdioxid:

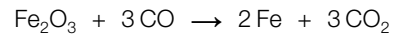


Diese exotherme Reaktion erzeugt Temperaturen bis zu 2000 °C. Die darüber liegende Koksschicht reduziert bei dieser Temperatur das Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid:



Kohlenstoffmonoxid ist ein starkes Reduktionsmittel,

das das darüber liegende Eisenerz (Eisenoxid) zu Eisen reduziert:



Das flüssige Roheisen sickert in den untersten Teil des Hochofens und wird dort etwa alle 6 Stunden abgestochen, d. h. über Sandrinnen in Spezialbehälter und von dort zu den Stahlwerken geleitet. Die ebenfalls flüssige Schlacke schwimmt wegen ihrer geringeren Dichte auf dem Eisen und wird separat abgezogen.

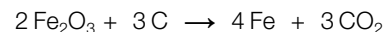
Nach dem Durchströmen der verschiedenen Reaktionszonen verlässt die Heißluft nun als Gichtgas den Ofen. Ihre Zusammensetzung hat sich durch die beschriebenen und einige zusätzliche Reaktionen erheblich verändert.

Neben Stickstoff und Kohlenstoffdioxid enthält das Gichtgas etwa 30 % brennbare Gase, Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Methan. Es wird durch einen Staubabscheider geleitet und unter Luftzufuhr verbrannt, die frei werdende Wärmeenergie wird zum Erhitzen der Heißluft verwendet (Kreislauf).

Wichtig ist v. a. die Unterscheidung zwischen den Verfahren: Eisenoxid wird durch Kohlenstoff (bzw. Kohlenstoffmonoxid) reduziert, Aluminiumoxid durch Schmelzflusselektrolyse.

Das Prinzip der Reduktion eines Metalloxides mit dem Nichtmetall Kohlenstoff lässt sich im Schulversuch nur mit Kupferoxid statt Eisenoxid durchführen, weil die zur Reduktion des Eisenoxids nötige Energie zu hoch ist (s. *Kopiervorlage 2, Versuch 1*).

Man kann in Analogie zu diesem Versuch die Reduktion des Eisenoxids vereinfacht beschreiben:



Im Zusammenhang mit Eisen bzw. Stahl als Werkstoff kommt es hier in erster Linie darauf an deutlich zu machen, dass das entstehende Roheisen mit Kohlenstoff und anderen Begleitstoffen aus der Kohle oder dem Erz, wie Silizium, Phosphor, Mangan und Schwefel, verunreinigt ist.

Abbildung oben rechts: Bei der *Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid* ist die Graphitwanne des Elektrolyseofens als Kathode geschaltet, so dass sich hier das flüssige Aluminium sammelt, das von Zeit zu Zeit abgezogen wird.

Die mit 2045 °C sehr hohe Schmelztemperatur des Aluminiumoxids wird durch Zugabe von Kryolith (Na_3AlF_6) auf 950 °C erniedrigt. Die in die Schmelze tauchenden anodischen Graphitblöcke reagieren mit dem hier entstehenden Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, werden also verbraucht. Aus 2 kg Aluminiumoxid (für dessen Gewinnung 4 kg Bauxit nötig sind) gewinnt man etwa 1 kg Primäraluminium, außerdem werden 0,5 kg Anoden-Graphit verbraucht. Der Prozess ist sehr energieaufwendig und deshalb teuer.

Voraussetzung für das chemische Verständnis der Prozesse ist die Ionenbindung. Die Reduktion von Eisenoxid im Hochofen lässt sich mit dem eingengten Begriff der Reduktion als Sauerstoffabgabe erklären, im Vergleich mit der Schmelzelektrolyse aber erweitern auf die Beschreibung als Elektronenaufnahme.

Abbildungen Mitte rechts und links: Die Härte von Eisen und Aluminium (wenn man sie für die Reinstoffe überhaupt findet, s. *Kopiervorlage 1, Aufgabe 1*) wird

als ziemlich gering angegeben. Hieraus ergibt sich die Frage, wie aus den eigentlich ungeeigneten Metallen so leistungsfähige Werkstoffe werden.

Die Stoffeigenschaften der Metalle werden durch Legierungsbestandteile erheblich beeinflusst. Das Roheisen aus dem Hochofen enthält noch Mangan, Phosphor, Silizium und Schwefelbeimengungen sowie 3–4 % Kohlenstoff. Es kann nur als Gusseisen verwendet werden, indem es geschmolzen und in Formen gegossen wird. Bei der Stahlherstellung werden die Beimengungen entfernt, insbesondere Kohlenstoff durch Oxidation (Frischen). Die Verfahren werden im Kapitel „Altfahrzeug-Recycling“ auf Seite 18 beschrieben.

Die unterschiedlichen Eigenschaften des **Stahls** werden durch Beimengung verschiedener Legierungsbestandteile erzielt. Stahl enthält definitionsgemäß **weniger als 1,7 % Kohlenstoff**.

Im Wesentlichen beeinflussen bestimmte Metalle wie Chrom, Nickel, Wolfram, Molybdän, Vanadium und Mangan das Verhalten des Stahls. Nickelzusatz erhöht z. B. die Zähigkeit von Stahl, Chrom macht ihn härter. Der genaue Kohlenstoffgehalt spielt ebenfalls eine wichtige Rolle.

Aus Gusseisen wurden im Autobau klassischerweise Motorblöcke gegossen, wenngleich auch hier heute Leichtmetalle auf dem Vormarsch sind. Wegen der hohen Vibrations- und Schalldämpfung ist Gusseisen bei Dieselmotoren, besonders im LKW-Bereich, nicht so leicht zu ersetzen.

Für die einzelnen Bauteile der Karosserie verwendet man heute verschiedene Stahlsorten (s. Folie 1, Abb. links unten). Durch Kombination der verschiedenen Stahlsorten kann eine Autokarosserie bei geringst möglichem Gewicht optimal den mechanischen und chemischen Belastungen standhalten. So muss z. B. bei einem Zusammenstoß das Material einerseits dehnbar sein, um einen möglichst großen Anteil der Aufprallenergie in Verformung umwandeln zu können, andererseits muss es fest genug sein, um die Fahrgastzelle zu stabilisieren. Zunehmend kommen hoch- und höchstfeste Stähle zum Einsatz, die hohe Festigkeit mit relativ guten Umformeigenschaften verbinden. So können einzelne Bauteile ohne Einbußen bei der Sicherheit dünner, also leichter (Kraftstoffeinsparung) gebaut werden.

Aluminium wird überwiegend mit Eisen, Kupfer, Magnesium, Mangan, Zink oder Silizium legiert.

Kupfer erhöht die Festigkeit, verringert aber die Korrosionsbeständigkeit. Magnesium und Mangan erhöhen die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Nickel erhöht die Festigkeit bei höheren Temperaturen. Silizium erniedrigt den Schmelzpunkt (bessere Gießbarkeit), beeinträchtigt aber das Umformen.

Abbildungen links unten: Rostlöcher, wie man sie an sehr alten Autos findet, kommen bei modernen PKW kaum noch vor, obwohl Eisen erfahrungsgemäß rostet. Erst recht erstaunt es, dass das noch erheblich unedlere Aluminium so schön glänzend aussieht, wie bei der in Folie 1 abgebildeten Felge (oder bei der Haushaltsfolie).

Abbildungen unten links und rechts: Stahl ist unverändert das preiswerteste Material zur Karosserieherstellung, hat aber den großen Nachteil, dass es rosten kann. Darum spielen Korrosionsschutzmaßnahmen im Karosseriebau eine wichtige Rolle. Durch weitgehenden Luft- und Feuchtigkeitsabschluss der Eisenteile kann man die Korrosion deutlich vermindern. Dazu dient eine dichte Zinkschicht ebenso wie die darüber aufgebrachte Lackierung.

Für die Verzinkung gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder werden die Karosserien durch **Feuerverzinkung** vollständig verzinkt. Dabei werden beispielsweise ganze PKW-Karosserien oder Anhängerfahrgestelle von LKWs in ein Bad geschmolzenen Zinks getaucht und dadurch rundum mit metallischem Zink überzogen (s. Abb. unten links). Oft werden aber nur einzelne, besonders beanspruchte Fahrzeugkomponenten zur Erzeugung besonders haltbarer Überzüge am Stück feuerverzinkt.

Im größerem Stil ist heute inzwischen die kontinuierliche **Bandverzinkung** (s. Abb. unten rechts) in der Anwendung, bei der Stahlblech vor der Verarbeitung zu Karosserieteilen mit einer Zinkschicht überzogen wird. Bei der Bandverzinkung wird das Stahlband in einer Schutzatmosphäre aus 5 % Wasserstoff und Stickstoff kontinuierlich geglüht, um die mechanischen Eigenschaften des Stahl zu optimieren, danach wird es durch das 460 °C heiße Zinkbad geleitet. Spezielle Abblasdüsen („Air Knives“) streifen überschüssiges Zink ab, so dass die Überzugsdicke weniger als 7 µm beträgt.

Auch die häufig angewendete **elektrolytische Verzinkung** erfolgt heute überwiegend in Bandverzinkungsanlagen. Diese überziehen das gereinigte Stahlband in einem meist sulfatsauren Elektrolyten mit einer Zinkschicht (s. Kopiervorlage 4, Versuche 3a und 3b), die in der kontinuierlich arbeitenden Anlage anschließend auf verschiedene Weisen nachbehandelt wird.

Lösungen zu den Kopiervorlagen

Kopiervorlage 1: Eisen und Aluminium

1. Eigenschaften der beiden Metalle:

	Aluminium	Eisen
Dichte	2,7 g/cm ³	7,86 g/cm ³
Härte	weich	weich
Schmelzpunkt	660 °C	1535 °C
Magnetisierbarkeit	keine	gut

- ca. 900 kg (bei 60 %)
 - 150 kg Al entsprechen $\frac{1}{6}$ der Eisenmenge.
 - 900 kg Fe \rightarrow 1,15 m³ / 150 kg Al \rightarrow 0,56 m³
Betrachtet man das Volumen der Metalle, so ist der Eisenanteil ungefähr doppelt so hoch wie der Aluminiumanteil.
- Eisen/Stahl: Schiffe, Brücken, Maschinen, Hochhäuser, Werkzeuge, Töpfe
Aluminium: Verpackungsfolien, Fensterprofile, Flugzeugbau, Fahrradrahmen, Haushaltswaren
- Eisen kommt überwiegend als Magnetit (Magnetisenstein) und Hämatit (Roteisenstein) vor. Beide Erze bestehen überwiegend aus Eisenoxid.
Aluminium als Bauxit, es besteht aus wasserhaltigem Aluminiumoxid und Sand.

5. Reduktionsverfahren:

Eisenoxid

Prozess: Hochofenprozess

Reaktionen: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ oder
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

Aluminiumoxid

Prozess: Schmelzflusselektrolyse

Reaktionen: Kathode: $2\text{Al}^{3+} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Al}$
Anode: $3\text{O}^{2-} - 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{O}$
 $3\text{O} + 2\text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$

- In beiden Fällen nehmen die positiv geladenen Metallionen Elektronen auf. Im weiteren Sinne bezeichnet man die Reduktion als Elektronenaufnahme.
- Die Metalle werden nicht als Reinstoffe verwendet, sondern sie werden durch Legierung mit anderen Stoffen in ihren Eigenschaften an die jeweilige Verwendung angepasst.
Stahl ist eine Eisenlegierung, die weniger als 1,7 % Kohlenstoff enthält.
- Aluminium bildet eine hauchdünne, durchsichtige und luftundurchlässige Oxidschicht, die das darunter liegende Metall vor Korrosion schützt.
Eisen bildet sehr porösen, gut luftdurchlässigen Rost, der keinerlei Schutzwirkung hat, so dass das Metall vollkommen durchrosten kann.
- Beim Aluminium wird die natürliche Oxidschicht durch elektrolytische Oxidation verstärkt.
Eisen wird elektrolytisch (Galvanisieren) oder durch ein Schmelztauchbad (Feuerverzinken) mit einem Zinküberzug versehen, der sowohl eine Barriere Wirkung gegenüber Luft und Wasser bildet, als auch einen elektrochemischen Schutz bietet.

Kopiervorlage 2: Versuch: Reduktion von Kupferoxid

Versuch 1: Reduktion von Kupferoxid mit Kohlenstoff

Beobachtungen: Kupferoxid und Kohlenstoff reagieren miteinander. Es entstehen rotes, metallisches Kupfer und Kohlenstoffdioxidgas, das durch die Kalkwassertrübung nachgewiesen wird.

Auswertung: Kupferoxid wird durch Kohlenstoff reduziert. Da das CO_2 gasig ist, bleibt das reine Metall zurück, sofern das Mengenverhältnis genau stimmt.

Kopiervorlage 3: Versuche zu Eigenschaften von Aluminium

Versuch 2a: Schmelzen von Aluminium

Beobachtungen: Das Aluminium bildet einen Tropfen, der in einer „Haut“ festgehalten wird.

Auswertung: Die Haut müsste aus Aluminiumoxid bestehen.

Versuch 2b: Leitfähigkeit von Aluminium

Beobachtungen: Am Anfang leitet das Aluminiumblech nicht, erst wenn man die Oberfläche abkratzt leitet es Strom.

Auswertung: Die Oxidhaut auf der Aluminiumoberfläche leitet keinen Strom, kratzt man diese ab, erkennt man die Leitfähigkeit des Metalls.

Im Gegensatz zu dem sehr porösen, luftdurchlässigen Rost beim Eisen ist die nur 2/10.000 mm dicke Aluminiumoxidschicht luftdicht und durchsichtig, so dass man das reine glänzende Aluminium zu sehen meint. Diese Passivierung wird durch die **elektrolyti-**

sche Oxidation noch erheblich verstärkt. Jedoch wird die Oxidschicht durch Säuren und Laugen angegriffen.

Versuch 2c: Elektrolytische Oxidation von Aluminium (Eloxalverfahren)

Beobachtungen: An der Kathode (Graphitelektrode) steigt ein farbloses und geruchloses Gas auf. Die Aluminiumoberfläche wirkt wenig verändert, lässt sich aber schlechter zerkratzen.

Auswertung: Die Oxidhaut des Aluminiums wurde durch das Verfahren verstärkt.

Erklärung: Durch die Ansäuerung mit Schwefelsäure wird das Wasser gespalten und der an der Aluminiumanode entstehende Sauerstoff verbindet sich direkt mit dem Aluminium zu einer stärkeren, fest mit dem Metall verbundenen Oxidschicht. An der Graphitkathode steigt Wasserstoff auf.

Das technisch auf diese Weise **elektrisch oxidierte Aluminium** erhielt den Namen **Eloxal**, das Verfahren bezeichnet man als Eloxieren oder Eloxalverfahren.

Kopiervorlage 4: Versuche: Eisen rostet, ein Überzug aus Zink kann schützen

Versuch 3a: Elektrolytisches Verzinken

Ergebnisse: Das Eisen ist von einem Zinküberzug bedeckt. Wenn der Zinküberzug dicht ist, kann er das Eisen durch Luftabschluss vor dem Verrosten schützen.

Versuch 3b: Feuerverzinken

Beobachtung: Es entsteht eine dichte Zinkschicht, die den Nagel schützt.

Kopiervorlage 5: Versuch: Korrosionsschutz von Eisen

Versuch 4: Rostet die Karosserie bei Beschädigung sofort, weil der Zinküberzug nicht mehr dicht ist?

Beobachtungen: Beim Eisen steigt der Wasserspiegel im Steigrohr etwas an, die Glaswolle ist durch Rostspuren deutlich gelblich-rot gefärbt.

Beim unvollständig verzinkten Eisen steigt der Wasserspiegel im Steigrohr deutlich höher. Man sieht keine Rostspuren.

Beim Kupfer sieht man keine Veränderung.

Erklärung: Das feuchte, unedle Eisen rostet und verbraucht dabei Sauerstoff aus der Luft.

Beim verzinkten Eisen findet eine noch stärkere Reaktion statt, denn es wird mehr Sauerstoff verbraucht. Dennoch wird das Eisen nicht durch Rosten zerstört, denn es entsteht nicht der typische rote Rost. Offensichtlich reagiert das unedlere Zink, das Eisen bleibt erhalten. Selbst eine beschädigte Zinkschicht kann das Eisen noch vor Zerstörung (Korrosion) schützen.

Das edle Kupfer wird nicht angegriffen.