

Schlussbericht zu 01RW0103

Zuwendungsempfänger: Hydro Aluminium Deutschland GmbH	Förderkennzeichen: BMBF 01 RW 0103
Vorhabensbezeichnung: Entwicklung von Recyclingkonzepten für Aluminium-Sonderwerkstoffe	
Laufzeit des Vorhabens: 26 Monate	
Berichtszeitraum: Oktober 2001 bis Dezember 2003	

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung,

Der steigende Einsatz und die Vielzahl verschiedener Aluminium-Sonderwerkstoffe führt dazu, dass die in den Recyclingkreislauf gelangenden Schrotte zunehmend durch metallische und nichtmetallische Fremdelemente verunreinigt sind, die zu Problemen im Verarbeitungsprozess führen und die Qualität der hergestellten Legierungen beeinflussen können. Gegenstand der Untersuchungen sind MMC/AMC, Aluminium-Schäume, Sonderlegierungen mit seltenen Legierungselementen, Schichtverbunde und auch Fe-haltige Rückläufe.

Um entscheiden zu können, mit welchem Recyclingkonzept die einzelnen Materialien verarbeitet werden sollten, müssen zunächst die Charakteristika in Bezug auf Aufbereitung und Schmelztechnik bestimmt werden. Grundsätzlich ist für alle genannten Arten von Sonderwerkstoffen anhand der jeweiligen Werkstoffcharakteristik sowie insbesondere der Art und Menge der eingesetzten Werkstoffkomponenten zu prüfen, ob bestehende Recyclingkonzepte unverändert oder modifiziert genutzt werden können, oder neue Verfahren entwickelt und erprobt werden müssen.

Hier gilt es die Werkstoffe in geschlossenen Kreisläufen zu verarbeiten oder die jeweiligen Komponenten ohne substanzielle Qualitätsverluste zurückzugewinnen. Dabei ist stets auch der Wert der Werkstoffe bzw. einzelner Komponenten für die wirtschaftliche Machbarkeit bei entsprechendem Aufwand zu betrachten.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projekt wurde von der VAW-Imco Guss & Recycling GmbH initiiert, einer Beteiligungsgesellschaft der ehemaligen VAW aluminium AG. Im Zuge des Verkaufs der VAW aluminium AG (Bonn) an die Hydro Aluminium ASA (Oslo) ist diese in die Hydro Aluminium Deutschland GmbH umgewandelt worden. Ende 2003 hat sich die frühere Beteiligungsgesellschaft VAW-Imco Guss & Recycling GmbH von Hydro Aluminium a.s. getrennt und führt das Projekt fort. Sie ist auf das Recycling von höher legierten und verunreinigten sekundären Vorstoffen spezialisiert, die überwiegend zu Gusslegierungen verarbeitet werden. Somit gehören auch die im Projekt untersuchten Sonderwerkstoffe zum gegenwärtigen und potenziellen Einsatzmaterial der VAW-Imco Guss & Recycling GmbH.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Projektarbeit der VAW aluminium AG bzw. der Hydro Aluminium Deutschland GmbH umfasste neben analytischen Aufgaben die Technikumsversuche im halbertechnischen Maßstab. Folgende Materialien standen zur Untersuchung:

MMC/AMC: Folgende Ansätze zur Verarbeitung von MMC-Schrott sind zu prüfen. Entfernung der Partikel aus dem flüssigen Al durch Filtration oder aufgrund der Dichteunterschiede, evtl. auch unter Schmelzsalz und gemeinsames Recycling des Werkstoffverbundes zu neuen MMCs. Für beide Wege sind hauptsächlich die Löslichkeit und das Absetzverhalten der Partikel während des Schmelzens. Gegenstand der theoretischen und praktischen Untersuchungen. Eine technische Umsetzung und die benötigte Modifikation der Versuchsanlagen wird sich dann am Erfolg der Abtrennung bzw. Homogenisierung der Partikel richten.

Schäume: Das Hauptaugenmerk beim Recycling von Aluminiumschäumen wird sich auf das Schmelzverhalten richten, das durch vorheriges Kompaktieren oder den Einsatz von Tauch- und Einrührverfahren, wie sie für die Legierungsherstellung genutzt werden, verbessert werden kann. Außerdem sind die Auswirkungen vorgeschalteter Aufbereitungsschritte und das Verhalten der Schäumer zu untersuchen.

Sonderlegierungen: Bei den Sonderlegierungen handelt es sich um konventionelle Knet- und Gußlegierungen, die durch Zusätze von Pb, Ni, Cr, Mn, etc. modifiziert werden und um unkonventionelle Aluminiumlegierungen mit Zusätzen von Li, Zr, C, Mo, Ce, V oder Sc. Aufgrund des untypischen Legierungszustandes solcher Schrotte und der damit verbundenen Einschränkungen für den Einsatz ist das Verhalten der Legierungselemente in Bezug auf An- oder Abreicherung in der Legierung zu untersuchen.

Eisenhaltiger Rücklauf: Die Behandlung Gußstücken mit Stahlkomponenten kann zunächst durch eine mechanische Anreicherung mittels bekannter Aufbereitungstechnologien (Shredder, Magnetscheider, Wirbelstromscheider) erfolgen, wobei die Aluminiumverluste um so größer werden je weitgehender Eisen abgetrennt werden soll. Hierbei gilt es die optimale Aufbereitungstiefe für nachfolgende Schmelzverfahren für derartige Vorstoffe herauszufinden. In Abhängigkeit von der Art der Vorbehandlung ist der Spannbreite möglicher Eisenaufnahme des Aluminium zu ermitteln. Bei den Schmelzversuchen steht das Abschmelzen der Vorstoffe unter Salz zur Vermeidung der Eisenanreicherung im Mittelpunkt.

4. Wissenschaftlich- technischer Stand

Vor Beginn des Projektes waren keine direkt vergleichbaren Ergebnisse bekannt, mit Ausnahme einiger älterer Arbeiten zur Behandlung MMC-haltiger Legierungen, siehe Jahresberichte IME.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben dem Projektpartner IME der RWTH Aachen wurden keine weiteren Stellen in das Projekt einbezogen.

II. Darstellung der Ergebnisse

1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ergebnisse

Die Schwerpunkte der Arbeiten im Berichtszeitraum 2002 lagen auf der Analyse der Aluminiumschäume und Umschmelzversuchen mit hochfesten Sonderlegierungen. Darüber hinaus wurden MMC-Proben chemisch und metallographisch analysiert.

Die Schwerpunkte der Arbeiten im Berichtszeitraum 2003 lagen auf der Bereitstellung und Untersuchung eisenhaltiger Vormaterialien und Schäume und der experimentellen Untersuchung des Umschmelzverhaltens unter produktionsnahen Bedingungen.

1.1. Al-Schaum

Aluminiumschäume zeichnen sich gegenüber massiven Aluminiumwerkstoffen besonders durch ihre geringe Dichte, ihre niedrige elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie durch ihre Fähigkeit zur Energieabsorption aus. Ferner haben sie gute Dämpfungseigenschaften und einen geringeren Elastizitätsmodul als massive Werkstoffe sowie ein günstiges Verhältnis von Masse zu Steifigkeit. Neben Reinaluminium können verschiedene Aluminiumlegierungen zur Schaumherstellung verwendet werden, z.B. AlSi12, AlCu4 oder aushärtbare Aluminium-Magnesium-Silizium-Legierungen. Die Verwendung von Schaumaluminium ist besonders bei großflächigen Sandwich-Konstruktionen und bei der Versteifung von Hohlräumen in einer Aluminium- oder seltener auch Stahlunggebung von Vorteil. Insgesamt ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten in der Automobil- und Bauindustrie, der Luft- und Raumfahrt und der Messtechnik.

Die Herstellung von Aluminiumschäumen geschieht heute durch eine Kombination von pulver- und schmelzmetallurgischen Verfahren. Ausgangspunkt sind Pulver aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen. In einem ersten Schritt werden die Pulver mit einem Treibmittel vermischt. Als Treibmittel dient Titanhydrid (TiH_2). Die zuzusetzende Menge richtet sich nach der gewünschten Porosität. Bereits ein Zusatz von 0,1 % TiH_2 ergibt eine Porosität von ca. 50 %. Maximal können - je nach verwendeter Legierung - Porositäten von 80 – 85 % erreicht werden. Nach dem Vermischen der Pulver werden diese entweder durch axiales Heißpressen zu runden Blöcken geformt oder durch Strangpressen zu Halbzeug verarbeitet. Halbzeuge können anschließend durch Verformung zu Blechen, Profilen, Hohlprofilen etc. weiterverarbeitet werden.

Der eigentliche Aufschäumvorgang wird danach eingeleitet, indem das Material bis kurz über seinen Schmelzpunkt erwärmt wird. Durch die Zersetzung des Treibmittels kommt es zur Gasfreisetzung und das Material bekommt beim Aufquellen eine

halbflüssige, schaumige Konsistenz. Durch vorzeitige Abkühlung kann die Porosität und damit auch die Dichte gezielt gesteuert werden.

Bei diesem Verfahren können sehr geringe Dichten und homogene Porenverteilungen erzielt werden. Die direkte Herstellung von Formen und von Halbzeug ist ebenso möglich, wie das Einbringen von Faser- oder Partikelverstärkungen.

Prinzipiell ist die Herstellung von Aluminiumschäumen auch über rein schmelz- oder pulvermetallurgische Verfahren möglich. Beim Sintern loser Pulver können Porositäten von 40-60 % erzielt werden. Alternativ können Schlicker aus Metallpulver und einem flüssigen Trägermedium durch mechanisches Rühren oder durch Zugabe von Treibmitteln aufgeschäumt werden. Bei der schmelzmetallurgischen Herstellung kommt es beim Einrühren von Viskositätserhöhenden Zusätzen und anschließender Treibmittelzugabe zu einer spontanen Gasfreisetzung.

Unter dem Aspekt des Recyclings von Aluminiumschäumen sind insbesondere die mögliche Verunreinigung durch den Treibmittelträger (Titan) und die Oxidbildung auf den erzeugten Oberflächen von Bedeutung. Beides sollte zunächst zur eindeutigen Charakterisierung der Versuchsmaterialien mittels chemischer und metallographischer Analyse untersucht werden.

1.1.1. Chemische Analyse der Schaumprobe

Die chemische Analyse zeigt Tabelle 1. Die Oxidation des Aluminiums durch den Schäumprozess ist unerwartet gering. Ein Vergleich des Gesamtgehaltes an Aluminium und dem metallisch vorliegenden Anteil zeigt, dass nur etwa 0,5 - 0,9 % der Gesamtmenge nichtmetallisch vorliegen.

Tabelle 1: Analysenergebnisse verschiedener Schaumproben

Probenbez.	Probe 1	Probe 2	Probe 3
% Al (ges)	93,3	89,5	90,4
% Al (met)	92,8	88,7	89,7
% Ti (ges)	0,50	0,73	0,51
% Ti (met)	0,50	0,72	0,50

Es ist jedoch weiterhin zu erkennen, dass der Treibmittelträger Titan nahezu quantitativ im Aluminium vorliegt. Keinen Aufschluss gibt die chemische Analyse allein aber darüber, ob metallisches Titan als Partikel oder in der Aluminiummatrix gelöst vorliegt. Der Gesamtgehalt von 0,5 bzw. 0,7 % liegt etwa um den Faktor 10 oberhalb der gängigen Legierungswerte und kann somit bei Vermischung mit anderen Knetlegierungsschrotten zu einem unerwünschten Titaneintrag führen.

Das binäre System Aluminium-Titan ist peritektisch aufgebaut. Bei hohen Aluminiumgehalten findet bei 665°C die Umwandlung der Schmelze und Al_3Ti zu Al mit einer maximalen Löslichkeit von 1,3 % Ti statt. Al_3Ti wird bei ca. 37 % Ti bei einer Temperatur von 1340°C aus der γ -Phase (einer Lösung von Aluminium in TiAl) gebildet. Auffällig ist die stark eingeschränkte Löslichkeit für Titan in flüssigem Aluminium unterhalb etwa. 1000°C, die bei der peritektischen Temperatur nur noch 0,12 % beträgt und eine frühzeitige Ausscheidung des Al_3Ti bewirkt. Die vorliegenden Titanphasen können dann zu einer Gefügeveränderung führen, sofern sie nicht durch eine geeignete Schmelzebehandlung isoliert werden können, bevor elementares Titan von der Aluminiumschmelze gelöst wird.

Dementsprechend wird Titan zusammen mit Bor zur Kornfeinung eingesetzt. Die kornfeinende Wirkung beruht auf Ausscheidungen von Titandiborid und Titanaluminid (Al_3Ti). In Verbindung mit Eisen und Mangan muss der Titangehalt jedoch kontrolliert werden, damit es beim Gießen nicht zur Grobkornbildung kommt. Der maximale Titangehalt einer AlMn1Mg0,5 -Legierung ist wegen der Bildung grober Magnesiumausscheidungen auf 0,05 % begrenzt. Bei der Kaltumformung ist die Verfestigungskurve bei höherem Titangehalt steiler. Beim Einsatz von Titan als Kornfeiner liegen die Gehalte aber deutlich niedriger.

Damit eignen sich Aluminiumschäume allein wegen des hohen Titangehaltes und weniger aufgrund ihrer Legierungszusammensetzung nicht zum problemlosen Einsatz bei der Herstellung von Knet- oder Gusslegierungen.

1.1.2. Metallographische Analyse der Schaumprobe

Neben der quantitativen Analyse ist die Art der vorliegenden Verunreinigung von Interesse, da sie meist Aufschluss über mögliche Gefügeveränderungen und damit Hinweise auf entsprechende Änderungen der physikalischen und mechanischen Werkstoffeigenschaften gibt. Aus diesem Grund wurden zunächst an den Schaumproben lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Größe, Form und Verteilung möglicher Ausscheidungen bzw. Einschlüsse in der Aluminiummatrix aufzuzeigen.

Von der Probe 3 wurden verschiedene Ausschnitte im Bild festgehalten, teils bei polarisiertem Licht, teils invertiert.

Abbildung 1 zeigt im unteren und rechten Randbereich die dunkel erscheinende Mg_2Si Phase in der hellen Al-Matrix. In der Bildmitte ist ein Einschluss von etwa 10 μm Größe zu erkennen, an dessen Randbereich verschiedene Anlagerungen zu finden sind.

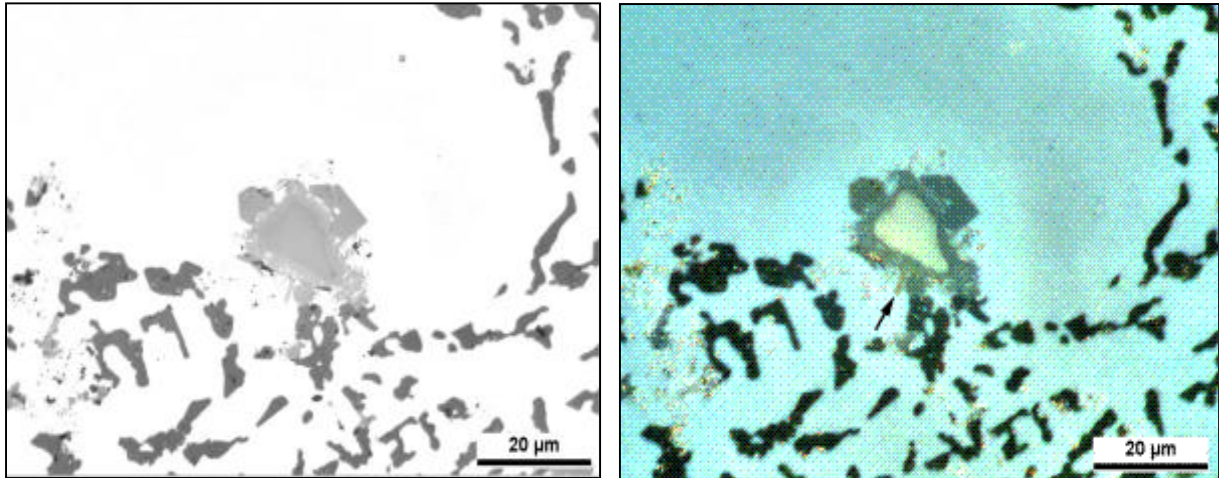


Abbildung 1: Ungeätzter Schliff 1 im Hellfeld (links) und im pol. Licht (rechts);
Vergrößerung: 1000:1

Abbildung 2 zeigt ebenfalls in beiden Aufnahmen die dunkle Mg_2Si Phase. Des weiteren sind im linken Teilbild die sogenannte „Chinesenschrift“ (Al_8Fe_2Si , unten links) und $Al_5Fe(Mn)Si$ -Nadeln (siehe Pfeil) zu erkennen, an denen auch die eutektische Resterstarrung der Schmelze stattgefunden hat.

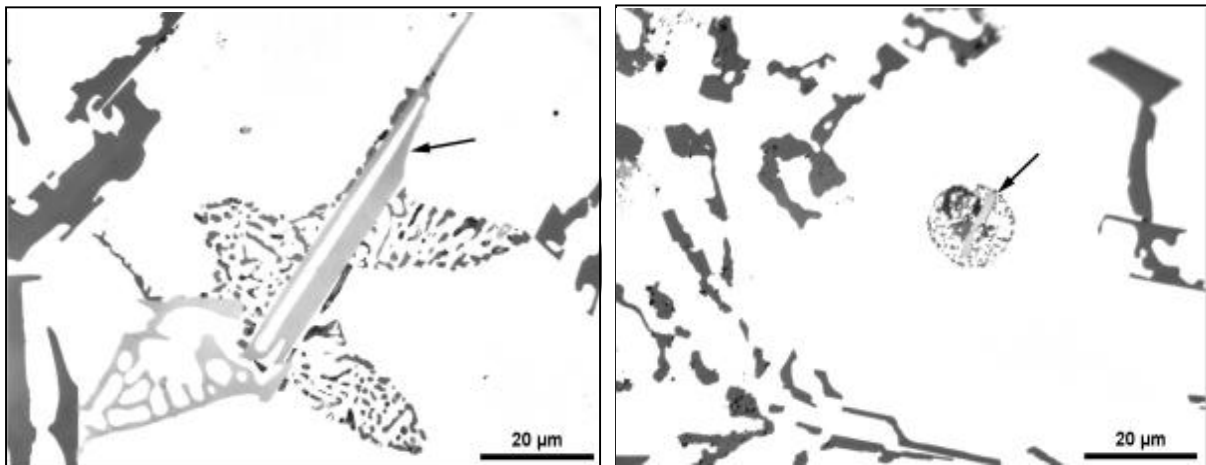


Abbildung 2: Ungeätzte Schliffe 2 (links) und 3 (rechts) im Hellfeld; Vergrößerung:
1000:1

Im rechten Teilbild ist der Anschlag einer plattenförmigen Ausscheidung zu sehen (Pfeil), ebenfalls mit verschiedenen Anlagerungen im Gefüge. Hierbei kann es sich um eine der üblichen Al_3Ti -Phasen handeln, die in einem großen Temperaturintervall bei der Abkühlung gebildet werden.

Unter dem Aspekt der Schmelzequalität sind besonders die gezeigten Einschlüsse interessant, da nur sie ein Raffinationspotenzial darstellen. Sind dagegen $AlTi$ -Phasen zu erkennen, hat bereits eine Lösung der Verunreinigungen durch Aluminium stattgefunden und sie sind mit üblichen Prozessen nicht mehr zu entfernen.

Daher wurden zur Bestimmung der vorhandenen Phasen folgende Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (REM) und die Auswertungen mithilfe der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt. Abbildungen 3 zeigt die poröse Struktur der gesägten Schaumprobe mit 3 markierten Einschlüssen.

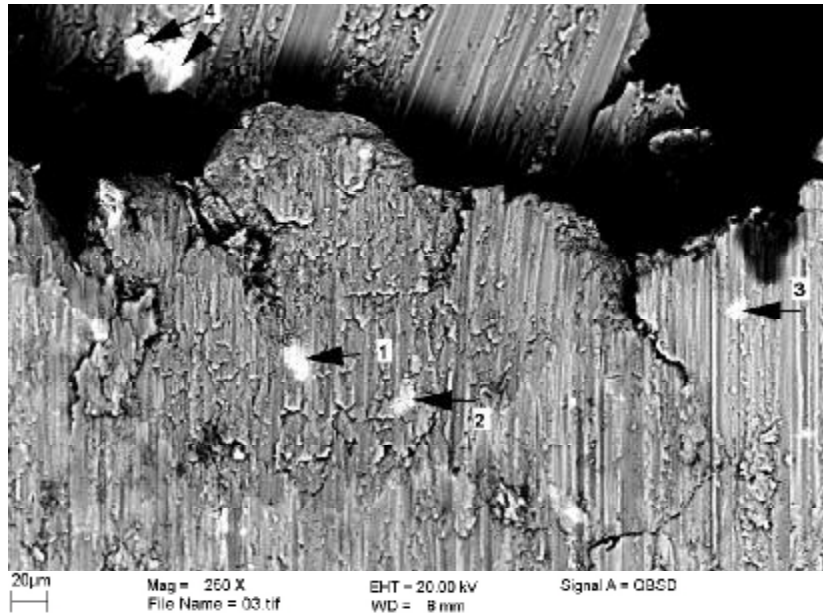


Abbildung 3: REM-Aufnahme einer Schaumprobe, 250-fache Vergrößerung, mit markierten Einschlüssen (1-3)

Es wurden relativ große, kompakte Ti-Partikel gefunden, die zum Teil an feinen Poren angelagert sind. Insgesamt liegen die titanhaltigen Partikel jedoch recht gleichmäßig verteilt vor, d.h. eine Anreicherung an den Poren ist nicht erkennbar. Die entsprechende Auswertung für Position 1 ist in Abbildung 4 zu sehen.

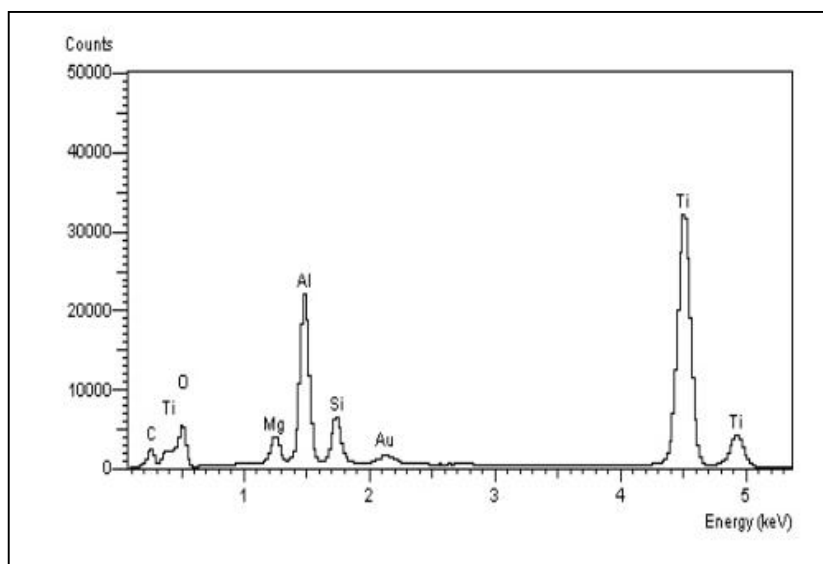


Abbildung 4: EDX-Punktanalyse auf kompaktem Partikel – Pos.1

Eine weitere REM-Aufnahme wurde an einer inneren Porenoberfläche der Schaumprobe vorgenommen, Abbildung 5. Hier sind mehrere Einschlüsse zu erkennen, von denen insbesondere die an Position 7 markierten Partikel eine hohe Titankonzentration aufweisen, wie die in Abbildung 6 aufgetragene EDX-Analyse beweist.



Abbildung 5: REM-Aufnahme einer Schaumprobe, 250-fache Vergrößerung, mit markierten Einschlüssen (6-8)

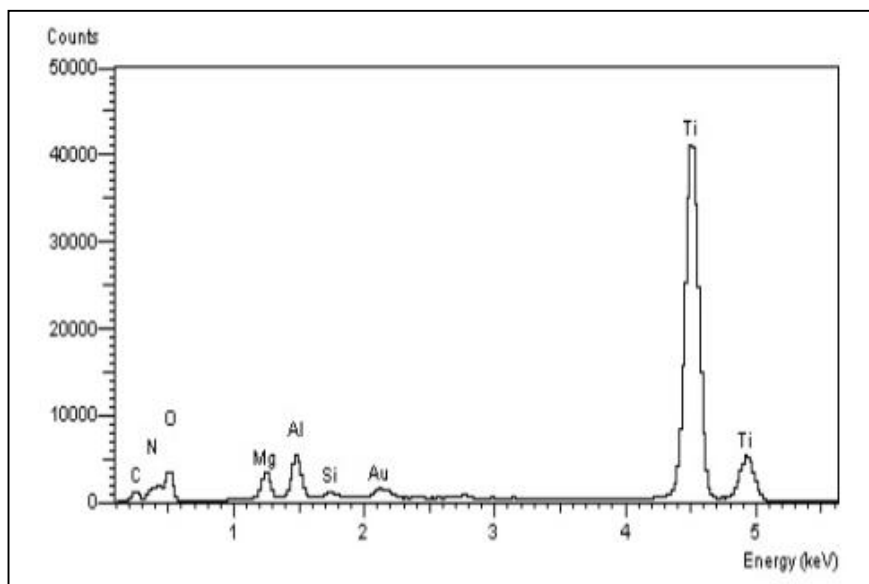


Abbildung 6: EDX-Punktanalyse auf kompaktem Partikel – Pos.7

Nach dem Umschmelzen der Schaumproben am IME in Aachen wurden die Untersuchungen wiederholt, um die Veränderungen der chemischen und mikroanalytischen Zusammensetzung des Schaummaterials zu bestimmen.

1.1.3. Chemische Analyse nach dem Umschmelzen

Von den am IME durchgeführten Umschmelzversuchen wurde eine Probe mit hoher Metallausbeute (Versuch 5) ausgewählt. Zunächst wurde eine Kontrollanalyse aus dem Probenbereich der mikroanalytischen Untersuchung vorgenommen, um Seigerungseffekte bei der Bildinterpretation auszuschließen (Tabelle 2). Die Werte zeigen eine ausreichende Übereinstimmung.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Umschmelzprobe

	%Al _{ox}	%Ti _{ges}	%Ti _{met}	%Si	%Mn	%Fe	%Mg
V5a	0,74	-	0,34	3,87	0,003	0,17	0,32
V5b	-	0,29	-	3,50	0,006	0,19	0,35

Gegenüber dem Ausgangsmaterial (Probe 3 in Tabelle 1) ist eine Abreicherung des Titangehaltes um etwa 40 % erkennbar. Titan wurde dementsprechend von der Salzschlacke aufgenommen, wobei die höchste Aufnahme bei Zugabe von Kalziumfluorid erzielt wurde. Die Fluoridzugabe verringert die Oberflächenspannung des Schmelzsalzes und es ist dann davon auszugehen, dass die vorliegenden Titanpartikel besser vom Salz benetzt werden als von der Aluminiumschmelze selbst und somit von dieser nur teilweise gelöst werden.

1.1.4. Metallographische Analyse nach dem Umschmelzen

Die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt zunächst bei 50-facher Vergrößerung (Abb. 7) ein feinkörniges globulitisches Gefüge mit primärer Aluminiumerstarrung. Darin sind größere Porositäten von bis zu 1mm Ausbreitung sowie fein verteilte kleine Einschlüsse deutlich erkennbar. Als Ursache für die Porosität sind die im Schaum gebildeten Oxidhäute zu vermuten, die nicht vom Schmelzsalz gelöst werden, insbesondere wenn ohne Fluoridzusatz gearbeitet wird. Diese Oxide lassen sich jedoch im technischen Umschmelzprozess durch eine entsprechende Spülgasbehandlung effektiv entfernen.

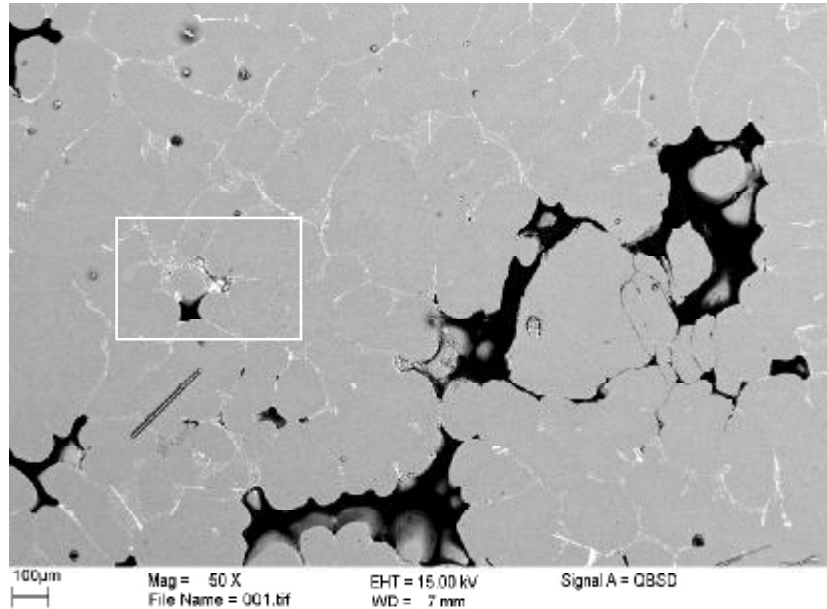


Abbildung 7: REM-Aufnahme umgeschmolzener Schäume, 50-fache Vergrößerung
Entscheidender für die Schmelzequalität sind jedoch die Einschlüsse, deren Verhalten im flüssigen Aluminium zu klären ist. Dazu wurde der weiß umrandete Bereich zur weiteren Vergrößerung ausgewählt und in Abbildung 8 dargestellt.

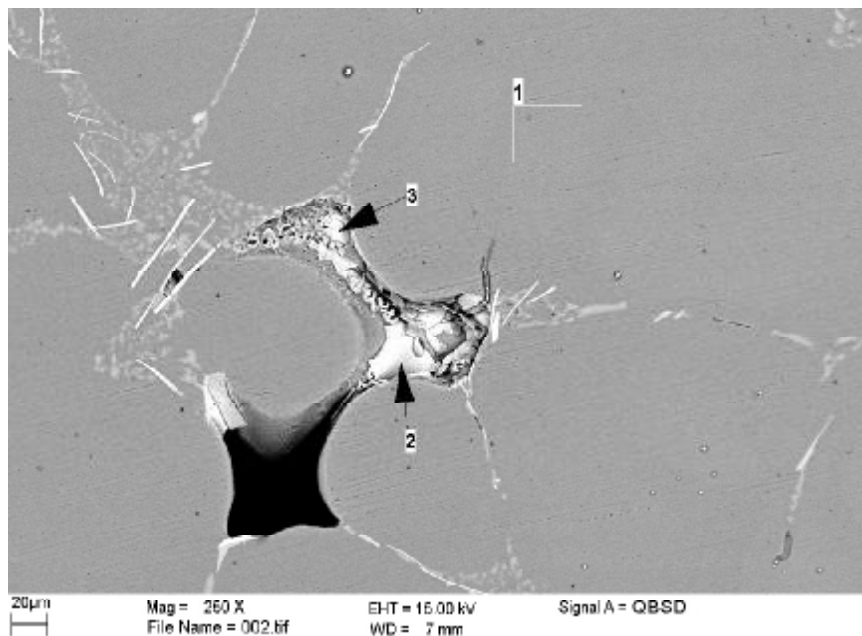


Abbildung 8: REM-Aufnahme umgeschmolzener Schäume, 250-fache Vergrößerung
Die EDX-Auswertung zeigt jedoch, dass es weder in den mit Position 2 und 3 markierten Partikeln noch in den links oben zu erkennenden hellen Nadeln um titanhaltige Phasen handelt. Zwischen den primären Aluminiummischkristallen (Pos. 1) ist darüber hinaus ein etwas helleres eutektisches AlSi-Gefüge zu sehen, das ebenfalls kein Titan enthält.

1.1.5. Fazit zum Stand der Schaumuntersuchungen

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich bei den Umschmelzversuchen der überwiegende Teil der im Schaum isoliert vorliegenden Titanpartikel im Aluminium löst, und sich in der untersuchten Probe aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit in einem übersättigten Mischkristall befindet. Somit kann nur im Randbereich der Probe eine AlTi-Phase nachgewiesen werden. Ist die Lösung des Titans im Aluminium erfolgt, besteht aus thermodynamischer Sicht keine Möglichkeit mehr zur Raffination. Es sollte also bereits während des Aufschmelzens gelingen, die Partikel quantitativ in eine geeignete Salzphase zu überführen, die den Kontakt mit dem flüssigen Aluminium verhindert. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig.

1.2. Sonderlegierungen

Gegenstand der Untersuchungen waren scandium- und zirkonhaltige hochfeste Legierungen der Serien 7xxx (AlMgZn) und 5xxx (AlMg). Die Legierungsgruppe AlMg besitzt eine natürliche Härte aufgrund der Mischkristallbildung mit Magnesium. AlMgZn-Legierungen sind dagegen aushärtbar und erreichen bei Zugabe von Kupfer bereits eine Zugfestigkeit von über 500 N/mm². Die durch den Scandiumzusatz erzielte Festigkeitssteigerung und die hohe thermische Stabilität sind auf die ausscheidungshärtende und vor allem auf die stark rekristallisationshemmende Wirkung der feindispersen kohärenten Al₃Sc-Ausscheidungen zurückzuführen. Auch Zirkon besitzt bereits bei niedrigen Legierungsgehalten eine rekristallisationshemmende Wirkung. Die folgende Tabelle 3 gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen:

Tabelle 3: Zusammensetzung der Sc- und Zr-haltigen Sonderlegierungen

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Sc	Zr
Legierung 1	<0,06	<0,12	0,29- 0,33	0,30- 0,35	1,90- 2,10	5,15- 5,4	0,03	0,12- 0,14	0,12- 0,14
Legierung 2	<0,08	<0,12	<0,01	0,16- 0,20	4,6- 4,9	<0,02	0,07- 0,10	0,25- 0,28	0,12- 0,14

Ziel der Untersuchung bei F+E der Hydro Aluminium Deutschland war es zunächst, die Legierungsherstellung aus Reinaluminium (99,8) mit den entsprechenden Legierungszusätzen und aus Produktionsabfällen (Rohrabschnitte) zu vergleichen, um einen möglichen Abbrand bzw. Verlust der teuren Legierungszusätze Scandium und Zirkon zu erkennen. Neben der Metallanalyse war deshalb auch eine Untersuchung der Krätze erforderlich, um den Austrag einzelner Elemente aus dem Produktionskreislauf nachvollziehen zu können.

Bei der „primären“ Legierungsherstellung konnte auf die Prozessdaten der forschungseigenen Produktion zurückgegriffen werden, wobei in einem Tiegel-Induktionsofen 600 - 800 kg der jeweiligen Legierung erschmolzen werden. Zum direkten Vergleich wurde der vom Presswerk Hannover zur Verfügung gestellte Produktionsschrott unter den gleichen Bedingungen umgeschmolzen. Die Analysenergebnisse der Metall- und Krätzeproben zeigt Tabelle 4:

Für die zink- und kupferhaltige Legierung 1 (Proben M1 - M4) zeigt sich, dass neben den Hauptlegierungselementen auch die Elemente Zirkon und Titan bei der Legierungsherstellung teilweise nachlegiert werden müssen (graue Felder). Dies ist auf ihre geringe Löslichkeit bzw. auf verstärkten Abbrand während des Legierens zurückzuführen. Die Scandiumanalysen sind dagegen stabil und lassen somit bereits auf ein positives Umschmelzverhalten schließen.

Bei der hoch magnesiumhaltigen Legierung 2 (Proben M5 - M6) zeigt sich gegenüber der Ausgangsanalyse ebenfalls ein geringer Verlust von Zirkon, der ein Nachlegieren erforderlich macht. Zirkon und Titan reichern sich zwar in den entnommenen Krätzeproben an, die geringe Krätzemenge, wenngleich sehr metallreich, ist jedoch so gering, dass keine messbaren Verluste in der Schmelze entstehen. Dagegen bleibt der Scandiumgehalt in Metall und Krätze nahezu konstant.

Tabelle 4: Analysenergebnisse der Metall- und Krätzeproben aus Produktion und Recycling von AlZrSc-Legierungen in Gew.-%

Probe	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Sc	Zr
M1 a	0,033	0,03	0,27	0,32	2,07	5,45	0,034	0,137	0,096
M1 b	0,032	0,03	0,31	0,31	1,93	5,12	0,038	0,133	0,145
M1 c	0,033	0,032	0,32	0,32	2,02	5,34	0,032	0,135	0,154
M2 a	0,044	0,051	0,31	0,31	1,91	5,16	0,021	0,129	0,126
M3 a	0,047	0,052	0,32	0,31	1,99	5,21	0,021	0,131	0,123
M4 a	0,029	0,032	0,3	0,26	2,04	5,27	0,007	0,126	0,107
M4 b	0,032	0,036	0,31	0,36	2,03	5,23	0,023	0,126	0,137
M5 a	0,032	0,083	0,001	0,18	4,97	0,008	0,085	0,26	0,091
M5 b	0,032	0,08	0,001	0,18	4,8	0,009	0,095	0,26	0,122
K5 a	0,016	0,08	0,001	0,17	5	0,001	0,13	0,26	0,26
K5 b	0,016	0,08	0,001	0,17	4,9	0,001	0,13	0,26	0,34
M6 a	0,032	0,082	0,001	0,17	4,72	0,009	0,085	0,27	0,101
M6 b	0,032	0,083	0,001	0,17	4,66	0,010	0,091	0,27	0,129
K6 a	0,018	0,08	0,0004	0,16	4,9	0,001	0,14	0,24	0,15
K6 b	0,016	0,08	0,001	0,15	4,7	0,001	0,14	0,23	0,15

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass sich die ausgewählten Sonderlegierungen problemlos umschmelzen lassen, sofern sie sortenrein vorliegen. In einem Gemisch verschieden legierter Schrotte wird es jedoch zu einer Verdünnung der speziellen Legierungselemente kommen, die zum Verlust dieser bzw. bei entsprechendem Mengenverhältnis zu einem unzulässig hohen Gehalt in der Gesamtschmelze führen. Dies kann nur durch das angesprochene sortenreine Rückführen von Sonderlegierungsschrotten in den Recyclingkreislauf vermieden werden.

Im Bereich der Sonderlegierungen sind ebenfalls weitere Untersuchungen zum Verhalten anderer Legierungselemente geplant

1.3. Charakterisierung von MMC-Proben

Ergänzend zu den Schmelzversuchen am IME mit Metal-Matrix-Composites wurden bei Hydro Aluminium einige Proben chemisch und metallographisch charakterisiert.

Die chemische Analyse des Ausgangsmaterials zeigt einen hohen Siliziumkarbidanteil von 22 %. Darüber hinaus sind über 5 % Silizium in metallischer Form in der Legierung enthalten.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der MMC-Probe

%Al	%Mg	%Fe	%Ti	%Cu	%Mn	%Si _{met}	SiC
72,0	0,33	0,11	0,059	0,014	0,0067	5,37	22,0

Durch die Schmelzsatzbehandlung des MMC-Materials am IME konnte der Gehalt der SiC-Partikel beachtlich gesenkt werden. Es konnten nur noch 0,03 % Kohlenstoff nachgewiesen werden, was einem SiC-Gehalt von 0,1 % entspricht. Bei der vorliegenden Gussprobe sollte die Anzahl und die Größe der SiC-Partikel metallographisch ausgewertet werden.

In der angefertigten Schliifffläche treten entsprechend der Analyse nur sehr vereinzelt Agglomerate bestehend aus dunkelgrauen Einzelpartikeln, bei denen es sich um SiC-Partikel handelt, auf (Abbildung 9). Die maximale Ausdehnung dieser Agglomerate beträgt 40 µm. Größe und Verteilung der Partikel sind jedoch sehr unterschiedlich.

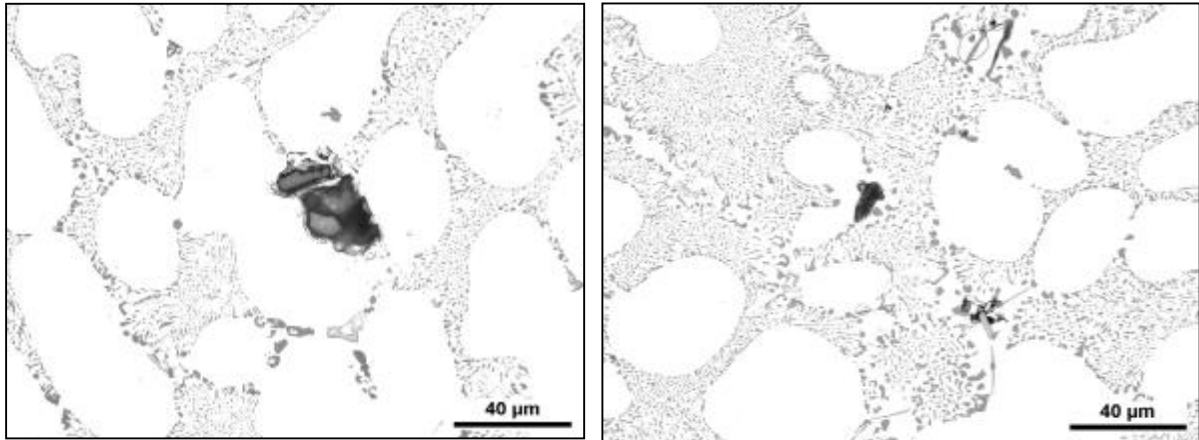


Abbildung 9: Schliffbild der umgeschmolzenen MMC-Probe, Vergrößerung: 500:1

Zur genauen Identifikation der Agglomerate und Partikel wurde die Probe in der Mikrosonde weitergehend untersucht. In Abbildung 10 ist das Gefüge bei gleicher Vergrößerung zu sehen, wobei die primäre Aluminiumphase hier dunkel abgebildet wird. In der qualitativen Analyse konnte für die markierten Bereiche 1-3 sowie 11 und 12 eindeutig SiC nachgewiesen werden.

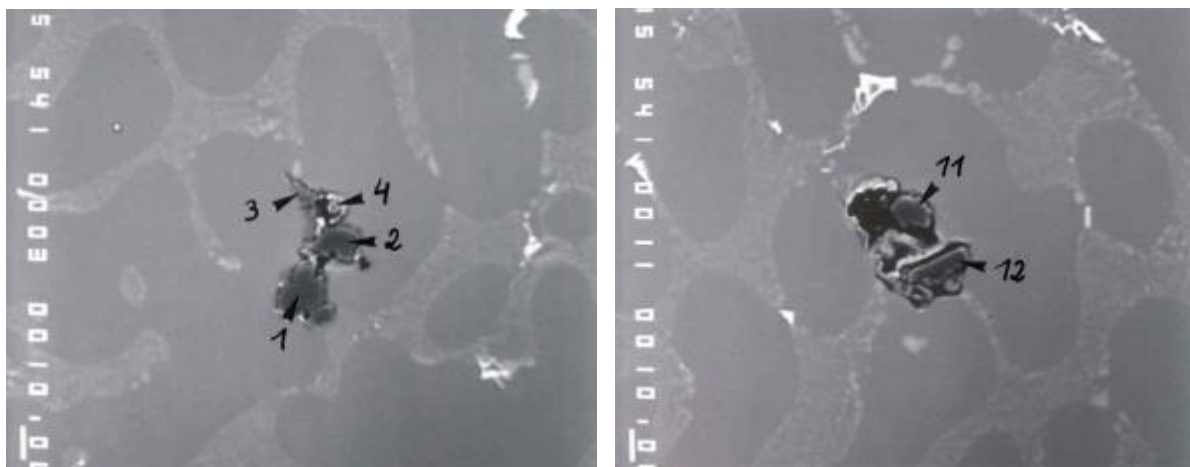


Abbildung 10: Mikrosonden-Aufnahmen der umgeschmolzenen MMC-Probe, Vergrößerung: 500:1

Insgesamt stellt die erzielte Reinigung der Aluminiumschmelze von den enthaltenen SiC-Partikeln ein unerwartet gutes Ergebnis der Untersuchung dar, da in einem einstufigen Schmelzprozess ohne mechanische Vorbehandlung eine Abreicherung der Partikel um 99,5 % erreicht wurde. Es bleibt aber bisher unbeantwortet, welche Auswirkungen der vorhandene Restgehalt auf die Verarbeitung und Nutzung dieses Materials hat.

1.4. Umschmelzversuche mit eisenhaltigen Legierungen

1.4.1. Einleitung

Das Umschmelzverhalten von Aluminiumgusslegierungen ist stark durch die Anwendung im Automobilbereich geprägt, wobei der Eisengehalt der Recyclinglegierungen oft den begrenzenden Faktor für einen qualitativ hochwertigen Werkstoffeinsatz darstellt. Dieses Problem ist nicht neu, aber Eisenteile reichern sich in zunehmendem Masse im Sekundärrohstoff an, da insbesondere moderne Aluminium-Motorblöcke für hoch belastete Dieselmotoren sogenannte Gusseisen-Liner zur Verstärkung der Zylinderlauffläche enthalten und in den Recyclingprozess einbringen.

Wichtig in diesem Zusammenhang sind die reaktionskinetischen Bedingungen der Eisenaufnahme im Aluminium, die maßgeblich durch die Prozesstemperatur bestimmt werden. Hier ist eine Verknüpfung zu den theoretischen Arbeiten am IME gegeben, die zu Hinweisen auf eine optimale Verfahrensweise führen soll. Es ist davon auszugehen, dass der überwiegende Teil der Eisenaufnahme des Aluminiums bereits während der Einschmelzphase erfolgt.

1.4.2. Umschmelzversuche ohne Vorabtrennung

Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Eisenaufnahme des Aluminiums während des Umschmelzens. Die Versuche wurden in einem Salzbad-Drehtrommelofen (DTO) durchgeführt, dem vorherrschenden Schmelzaggregat für gemischte, verunreinigte Aluminiumschrotte sowie für Krätzen und Späne. Der Versuchsofen im Recycling-Technikum der Hydro Aluminium Deutschland GmbH ist ein erdgasbeheiztes Aggregat im Pilotmaßstab und hat ein Fassungsvermögen von ca. 250 l. Der Drehtrommelofen besteht aus einem feuerfest ausgekleideten zylindrischen Drehrohr, das einseitig mit einem Erdgas/Luft- oder Erdgas/Sauerstoff-Brenner befeuert werden kann. Der Brenner befindet sich gegenüber des Abgaskanals (durchschlägige Befeuerung). Das Einsatzmaterial wird bei konventioneller Fahrweise unter einer flüssigen Salzdecke eingeschmolzen, wobei die Rotation eine Durchmischung des Ofeninhaltes bewirkt. Das Schmelzsalz hat die Aufgabe die Oxidation des flüssigen Metalls zu vermindern, sowie nichtmetallische Schrottanhaftungen zu binden. Das schmelzflüssige Salz besitzt eine geringere Dichte als das flüssige Aluminium, so dass sich im Ofen eine Schichtung nach den Komponenten ergibt. Der Ofen ist in einem Kippgestell auf Lauf- und Gegenrollen gelagert. Die Schmelzleistung beträgt etwa 100 kg/h bei einer Brennerleistung zwischen 30 und 250 kW.



Abbildung 11: Pilot-Drehtrommelofen der F&E Bonn bei der Beschickung

Eine genaue Charakterisierung und Analyse der Vorstoffe ging den Versuchen voraus, siehe Tabelle 6. Es handelt sich bei dem Material um überwiegend unzerkleinerte demontierte Altfahrzeugschrotte unterschiedlicher Legierungen.

Anhand der Gewichte und der chemischen Zusammensetzung der Einzelbauteile konnte der Ausgangsgehalt der Charge für die angegebenen Elemente ermittelt werden. Er betrug für Eisen 0,73 %, für Kupfer 2,71 % und für Magnesium 0,16 %, wobei letztere als Referenzwerte zur Fehlerabschätzung berechnet wurden.

Neben der möglichen Abweichung der chemischen Analyse einzelner Probestücke von der chargierten Gesamtmenge einer Bezeichnung bestand eine weitere Ungenauigkeit in der Abschätzung des Eiseneintrags über An- und Einbauteile. So betrug die Differenz zwischen geschätztem Eiseneintrag in die Schmelze und dem Austrag unaufgelöster Einzelstücke nur ca. 3 kg, es wurden jedoch im Vergleich zur Ausgangsanalyse 5,23 kg von der Schmelze aufgenommen.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der demontierten Fahrzeugschrotte (alle Angaben in Gew.-%)

Bezeichnung	Si	Fe	Cu	Mn	Mg
Kupplungsgehäuse mit Einsatz	8,83	0,843	3,127	0,242	0,219
Kupplungsgehäuse	7,07	0,628	2,87	0,408	0,117
Zylinderkopf	7,05	0,828	2,288	0,254	0,088
Gussrad	12,46	0,541	0,588	0,355	0,154
Gussteil	10,51	0,667	0,048	0,253	0,241
Felge	9,77	0,708	0,215	0,449	0,293
Ansaugkrümmer mit Rohr	7,29	0,555	3,396	0,362	0,13
Ventildeckel a	9,45	0,9	2,48	0,193	0,118
Ventildeckel b	8,74	0,681	3,082	0,221	0,072
Bruchstück	9,44	0,28	3,866	0,057	0,282
Ölwanne	11,65	0,883	2,058	0,23	0,232
Gussteil	7,21	1,002	2,276	0,203	0,606
Krümmer	10,71	0,245	0,008	0,287	0,266
Gehäuse	8,33	0,9	2,653	0,199	0,153
Gehäuse	11,89	0,44	0,082	0,197	0,011

Die Ofencharge bestand insgesamt aus 163 kg eisenhaltigen Aluminiumlegierungsschrotten (incl. ca. 5 kg Eisenteilen) und 150 kg Schmelzsalz. Es wurde handelsübliches Salz folgender Zusammensetzung eingesetzt, Tabelle 7.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung des Schmelzsalzes

Element	Na	K	Ca	Al	Cl	F
Gew.-%	26,8	14,3	0,68	0,11	55,2	0,53

Aus Sicherheitsgründen wurde das Material zusammen mit dem kalten Salz in den vorgeheizten Ofen eingesetzt und aufgeschmolzen. Nach Erreichen einer Badtemperatur von 800°C begann die dreistündige Haltezeit, wobei die Probennahme alle 30 Min. erfolgte. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 83: Probennahmedaten Versuch 1 und Teilanalyse des Metallbads

	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Fe [%]	Mg [%]	Cu [%]	Cr [%]	Ni [%]
Berechnete Ausgangsanalyse	0	-	0,73	0,17	2,75	-	0,072
Probe 1	1,8	805	2,52	0,8	2,15	0,047	0,114
Probe 2	2,3	760	3,36	0,73	2,13	0,071	0,117
Probe 3	2,8	780	3,49	0,68	2,16	0,082	0,121
Probe 4	3,3	770	3,8	0,64	2,18	0,096	0,123
Probe 5	3,8	790	4,3	0,58	2,22	0,126	0,126
Probe 6	4,3	800	4,14	0,5	2,16	0,116	0,124
Probe 7	4,8	750	4,4	0,43	2,16	0,125	0,125

Der Versuchsbedingungen werden in den Aufnahmen der Abb. 12 deutlich. Gezeigt sind der Metallabguss, der umgeschmolzene Block bei der Erstarrung, die unaufgelöste Ölwanne im Salzbad und der Salzabguss.



Metallabguss



Umgeschmolzener Block



Ölwanne im Salz



Salzabguss

Abbildung 12: Bilderserie Versuch 1

Die grafische Auftragung der Analysenergebnisse in Abb. 13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Eisenanreicherung, die bis über 4 % am Ende der Haltezeit ansteigt. Der Kupfergehalt bleibt bei ca. 2,2 % konstant und Magnesium brennt etwa zur Hälfte von 0,8 auf 0,4 % ab. Die Metallausbeute betrug 92 %.

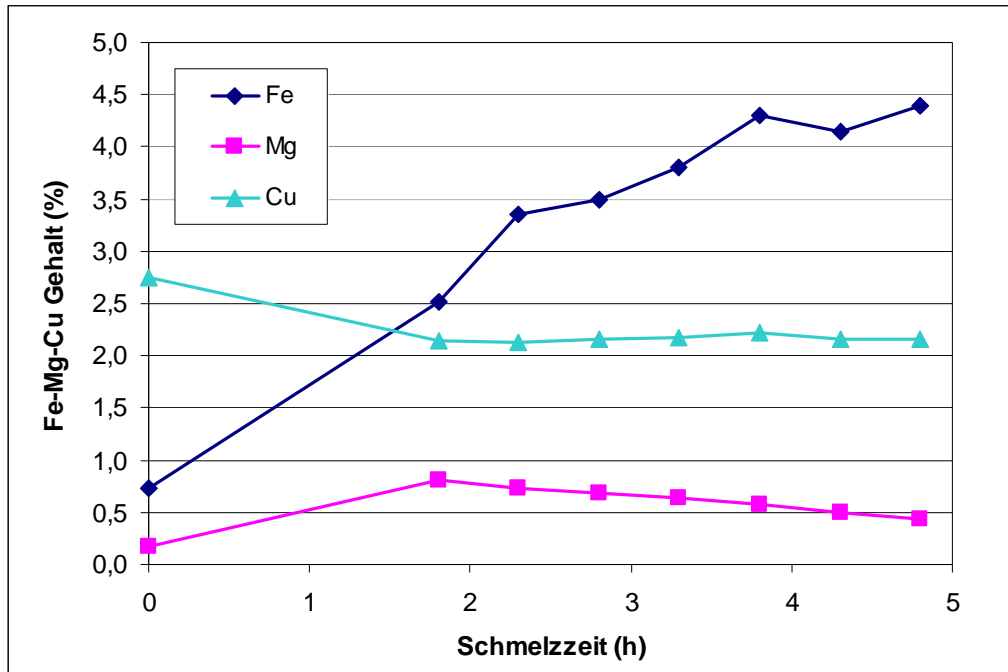


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Eisen, Kupfer und Magnesium während der Schmelz- und Haltezeit im DTO, Versuch 1

Die Auftragung zeigt weiterhin die großen Abweichungen der berechneten mittleren Ausgangskonzentration und dem Analysewert der ersten Probe. Hier ergeben die beiden Vergleichswerte für Kupfer und Magnesium eine absolute Abweichung von ca. 0,5 %. Um diesen Betrag kann folglich auch die Eisenkonzentration aufgrund ungenauer Zuordnung der Analysen zu den einzelnen Schrottstücken abweichen. Weitaus größer ist die resultierende Abweichung in der Eisenbilanz von Eintrag, Austrag und angereicherter Menge. Hierbei fehlen etwa 2 kg eingetragener Menge, sodass die Endkonzentration um 1,4 % niedriger liegen müsste. Ein Teil dieser Eisendifferenz konnte bereits während des Versuchs als unaufgelöste Stahl-Ölwanne identifiziert werden, die unerkannt mit dem Schrottgemisch chargiert wurde, siehe Abb. 12 unten links. Das Ausgangsgewicht dieses Bauteils ist nicht bekannt.

Die hohe Eisenanreicherung ist aufgrund der Versuchsbedingungen als Extremwert zu interpretieren, da der Ofen leistungsbedingt fast 2 Stunden benötigte, bis die Probennahmetemperatur von 800°C erreicht war. Somit wurde die Eisenaufnahme durch die Parameter Zeit und Temperatur begünstigt. Ungeachtet der Ungenauigkeit der Ausgangsanalyse kann der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung von Probe 1 bis 5 als nahezu linear bewertet werden. Das bedeutet, die Lösungskinetik wird nicht durch weitere physikalisch-chemische Parameter beeinflusst. Danach zeigt

der Verlauf eine leichte Sättigung, die auf das dann bereits verminderte Eisenangebot schließen lässt.

Interessant ist neben Eisen auch das Verhalten weiterer Begleitelemente, die aus den Legierungselementen der eingesetzten Stähle stammen. So zeigt Abb. 14 beispielsweise die Anreicherung von Chrom und Nickel im Aluminium. (Für Chrom liegt keine Ausgangsanalyse vor.)

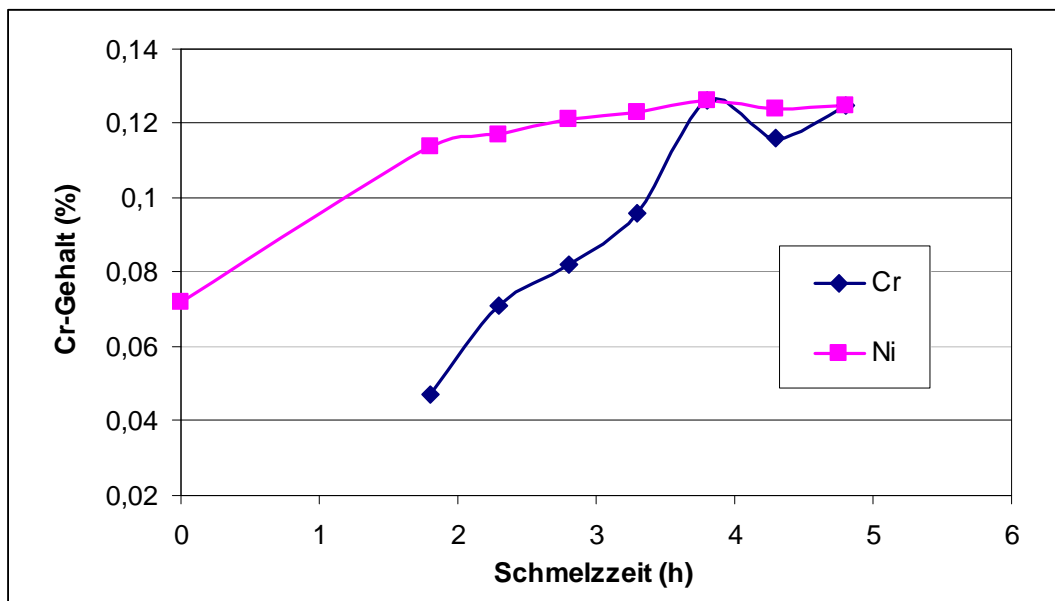


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Chrom- und Nickelkonzentrationen während der Schmelz- und Haltezeit im DTO, Versuch 1

Während Nickel mit 0,01 % Zunahme nur geringfügig in die Aluminiumschmelze eingetragen wird, steigt der Chromgehalt um den Faktor 3 an. Die Abflachung des Kurvenverlaufs ist hier wesentlich stärker ausgeprägt. In der vorliegenden Versuchsschmelze liegen beide Elemente in einer Größenordnung, die im Bereich der zulässigen Höchstkonzentrationen für Gusslegierungen liegt. Die Maximalwerte liegen je nach Anwendung und Spezifikation zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-%.

1.4.3. Umschmelzversuche mit Eisen-Vorabtrennung

In einem zweiten Versuch wurde die Auswirkung einer mechanischen Vorbehandlung auf das Schmelzverhalten untersucht. Dazu wurden die Motorblöcke in einem industriellen Großshredder zerkleinert und erneut bei verlängerter Haltezeit umgeschmolzen. Ausgangsmaterial war in diesem Fall Ausschuss der Motorblockproduktion im Sandgussverfahren mit eingegossenen Gusseisen-Linern zur Verstärkung der Zylinderlauffläche. Der ursprüngliche Eisenanteil dieser Bauteile lag bei ca. 20 %. Nach der Zerkleinerung im Shredder war das Material augenscheinlich frei von Eisenteilen. Es wurde in diesem Versuch ebenfalls mit einem Salzverhältnis von 1:1 geschmolzen, wobei jedoch das kleinstückige Material in das schmelzflüssige

Salzbad chargiert wurde. Es wurden jeweils 150 kg eingesetzt. Tabelle 9 zeigt die Versuchparameter und vergleicht die Ausgangsanalyse mit den Proben während der Haltezeit im Ofen.

Tabelle 9: Probennahmedaten Versuch 2 und Materialanalyse.

	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Fe [%]	Mg [%]	Cu [%]	Cr [%]	Ni [%]
Ausgangs- analyse	0	-	0,46	0,237	3,058	0,018	0,037
Probe 1	2,58	700	0,573	0,024	3,06	0,027	0,042
Probe 2	3,08	720	0,573	0,013	3,072	0,026	0,042

Der Verlauf der Konzentrationsänderung in Abbildung 15 zeigt ebenfalls, dass bereits nach der Einschmelzphase von ca. 2,5 Stunden die vorhandene Menge an Eisen Chrom und Nickel im Aluminium gelöst war. Nach 30 Minuten Haltezeit war keine weitere Anreicherung festzustellen. Wie zu erwarten liegt die Eisenanreicherung nach Abtrennung der Verbundmaterialien mit nur 0,1 % deutlich unter der im ersten Versuch. Hier ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die gemessenen Ausgangsgehalte insofern nur schwer zu interpretieren sind, da sie von einem Einzelstück der Schrottcharge stammen. Oft kommt es aber produktionsbedingt innerhalb der gleichen Gussreihe zu Konzentrationsschwankungen, die in der gleichen Größenordnung liegen können wie die gefundene Anreicherung.

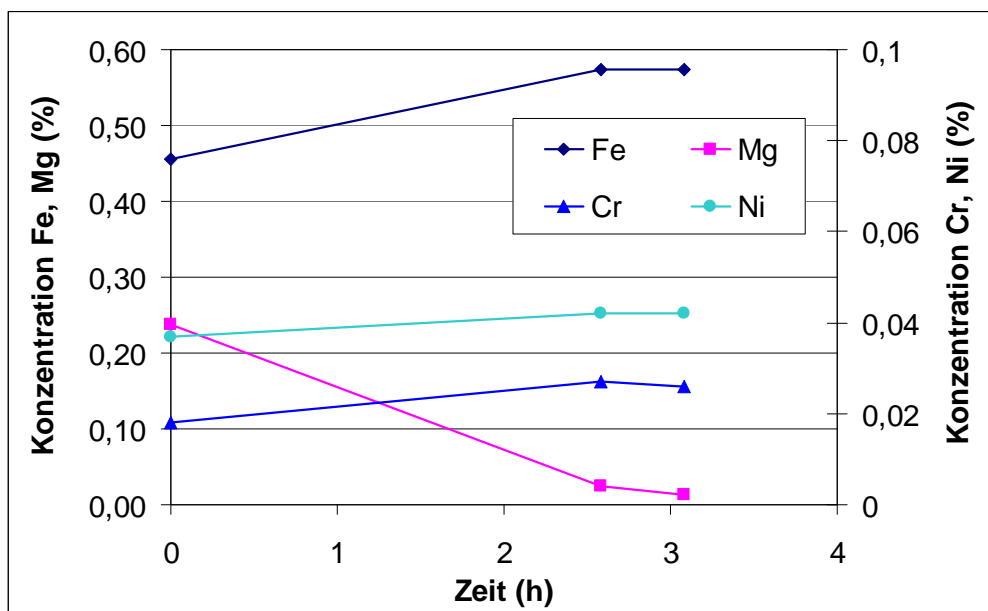


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Eisen, Magnesium, Chrom und Nickel während der Schmelz- und Haltezeit im DTO, Versuch 2

1.4.4. Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen die Spannbreite einer möglichen Eisenaufnahme der Aluminiumschmelze durch Eisen- und Stahlbauteile. Der in der Praxis tatsächlich erreichte Wert wird hauptsächlich durch die Schmelzzeit bestimmt, längere Haltezeiten werden dort üblicherweise vermieden. In dieser Zeit wird aber bereits der Großteil der eingetragenen Begleitelemente im Aluminium gelöst. Die Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit ist bekannt und wurde auch in den Laborversuchen am IME untersucht. Sie kann jedoch bisher aus den Technikums-Versuchen nicht abgeleitet werden, da im teilflüssigen Zustand während des Einschmelzens nur bedingt Proben genommen werden können. Hier sind weiteren Untersuchungen notwendig.

Wird eine mechanische Aufbereitung dem Schmelzprozess vorgeschaltet, findet wenn überhaupt, nur eine sehr geringe Anreicherung statt. Über den Einsatz solch eines zusätzlichen Verfahrensschrittes entscheiden dann ökonomische Kriterien, da neben den Betriebskosten ein zusätzlicher Aluminiumverlust in der abgetrennten Eisenfraktion einkalkuliert werden muss. Kann also durch entsprechende Schmelzführung ein Eintrag an Verunreinigungen vermindert werden und steht außerdem ausreichend Material zum Verschneiden bestimmter Elemente zur Verfügung, wird ein rein metallurgisches Recyclingkonzept sicherlich bevorzugt.

1.5. Umschmelzversuche mit Aluminium-Schaum

Zur Ergänzung der Laborversuche mit geschäumten Aluminium-Werkstoffen wurde eine Menge von 115 kg verschiedener Verarbeitungsabfälle dieser Materialien ebenfalls im Drehtrommelofen umgeschmolzen. Hierbei stand die Untersuchung des Schmelzverhaltens im Vordergrund. Zum Vergleich mit anderen Versuchsreihen im DTO wurde erneut die gleiche Salzmenge chargiert, geschmolzen und auf 830°C überhitzt. Das anschließende Chargieren der überwiegend als Blechstreifen vorliegenden Schaumwerkstoffe erfolgte aus Sicherheitsgründen in kleinen Portionen, da wie zu erwarten der aus dem TiH-Schäumer stammende Wasserstoff in den Poren des Materials im Ofen freigesetzt wurde und spontan verbrannte.

Nach dem vollständigen Aufschmelzen der Charge wurde bei ca. 720°C abgegossen, wobei das Metall folgende Zusammensetzung aufwies, Tab. 10. Das Metallausbringen lag aufgrund des erhöhten Oxidanteils bei nur 93,2 %.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Schaumsmelzprobe in Gew.-%

Element	Ti	Si	Fe	Mg	Cu	Mn
Konzentration im Abguss	0,098	2,78	0,38	0,16	0,32	0,57

Im Vergleich zu den Schaumsmelzversuchen am IME (0,3 %) wurden im Drehtrommelofen bei ähnlich hohem Salzeinsatz deutlich geringere Titankonzentrationen um 0,1 % im Aluminium ermittelt. Der Ausgangsgehalt der im DTO eingesetzten Schäume lag für Titan bei ca. 0,2 –0,5 %, je nach Herkunft des Materials. Eine genaue Bestimmung ist aufgrund des wechselnden Anteils des verwendeten TiH-Schäumers nicht möglich. Festzustellen ist jedoch, dass sich entgegen der thermodynamisch zu erwartenden Reduktion bzw. des Auflösens metallischer Titanpartikel ein ähnlich hoher Titangehalt in der Salzschlacke einstellt, Tab. 11.

Tabelle 11: Oxidkonzentrationen in der Salzschlacke

Verbindung	Gehalt im Salz (Gew.-%)
Al ₂ O ₃	6,3
CaO	0,86
Fe ₂ O ₃	0,08
MgO	0,82
Na ₂ O	0,32
SiO ₂	1,61
TiO ₂	0,10

Dies bestätigt auch die in den zuvor metallografisch ausgewerteten Laborproben gefundene Resistenz ungelöster Titanpartikel. Das bedeutet, dass selbst bei Anwesenheit oderflächenaktiver Fluoride die mechanische Stabilität der meist von Aluminiumoxid umschlossenen Partikel nur teilweise zerstört wird. Niedrige Temperaturen und kurze Verweilzeiten im Ofen erschweren die Titanaufnahme im Metall zusätzlich.

2. Erfolgte Veröffentlichungen:

- Jessen, K.; Friedrich, B.; Rombach, G.: Al-foam – Production, Properties and Recycling Potential. 7th International Aluminium Recycling Congress. 17-18 March 2003, Munich, Germany
- Jessen, K.; Friedrich, B.; Rombach, G.: Al-Foam – Production Scrap - Source for Recycling? MetFoam, Berlin, 23-25 June 03
- Jessen, K.; Friedrich, B.; Rombach, G.: Recycling of AMCs and Aluminium Foams. Proceedings of EMC 2003, European Metallurgical Conference, 16 to 19 September 2003 in Hannover, Germany
- Jessen, K.; Friedrich, B.; Rombach, G.: Al-foam – Production, Properties and Recycling Possibilities. Erzmetall 56 (2003) Nr. 11, S 658