Anlage 1
(zu Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98)

Schlussbericht zu Nr. 3.2

ZE: TU Clausthal, Institut für Metallurgie, AG Extraktive Metallurgie, Dr.-Ing. C. Scharf, Robert-Koch-Strasse 42, 38678 Clausthal-Zellerfeld	Förderkennzeichen: 033R115B
Vorhabenbezeichnung: KMU-innovativ – Verbundvorhaben Ressourceneffizienz: Innovatives Verfahren zur hochwertigen Verwertung von Magnesiumspänen (HOVEMAS), TV 2	
Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2012 – 30.09.2014	
Berichtszeitraum: ZB 01.01.2013 bis 31.12.2013	

Fachlicher Abschlussbericht

Die am IMET erzielten Ergebnisse betreffen die Charakterisierung und Gefügeermittlung des vorhandenen Spänematerials und das Schmelzverhalten der Späne sowie die Entölung der Späne mittels Vakuumdestillation, das Schmelzverhalten der kalkhaltigen Späne, das Schmelzverhalten der Späne im Subliquidusbereich und die Vorgabe von Spänemischungen für die Entschwefelung von Gusseisen.

Die Bestimmung der Wasser- bzw. Emulsionsgehalte der Späne (Probenmaterial der Firmen Magrec und MSE) erfolgte mittels Aceton-Waschung und Temperierung bei 110 °C. Die Wassergehalte der Fa. Magrec liegen zwischen 0,3 und 20 Mass%, die Ölgehalte liegen zwischen 1 und 16 Mass%. Die Wassergehalte der Fa. MSE liegen zwischen 0,3 und 0,8 Mass% und die Ölgehalte zwischen 1,9 und 9 Mass%. Der Einsatz der Lösungsmittel n-Hexan und Chloroform zur Bestimmung der Fettgehalte ergab keine nennenswerten Abweichungen. Die technologische Umsetzung der Entfettung mittels Lösungsmittel erfolgte mittels einer Soxleth-Apparatur. Als Lösungsmittel diente Aceton (150 ml), es wurden 7 Zyklen über einen Zeitraum von 4 Stunden an Spänen durchgeführt, die zuvor 12 Stunden lang bei 110 °C getrocknet wurden. Es konnten bis zu 87 Mass% des zuvor bestimmten Fettgehaltes von den Spänen entfernt werden. Umfangreiche Experimente zur Entölung von technischen als auch von Modellspänen mit 3 verschiedenen Kalksorten zeigten eine erfolgreiche Ölentfernung auf. Auf diesen

Spänen bleibt ein Rest an Kalk haften, (Abb. 1). Das Einschmelzen solcher Späne wird noch untersucht.

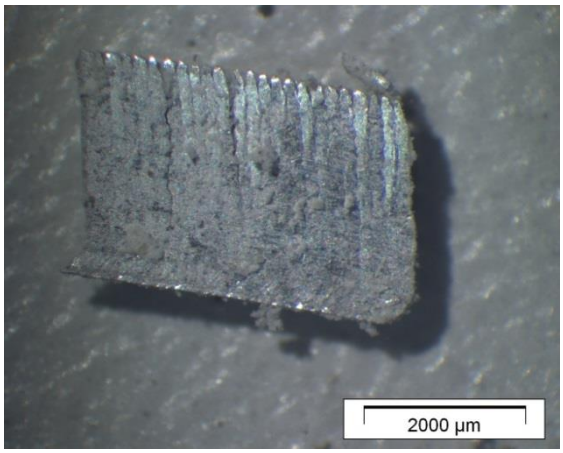

Abb. 1: Mit Kalk entölter Span mit Restanhaftung an Kalk.

Ein Rotationsverdampfer der Fa. Heidolph wurde käuflich erworben, Experimente zur Entfettung mittels Vakuumdestillation wurden begonnen.

Die chemische Analyse (Späne Fa. Magrec) mittels ICP-OES erfolgte auf die Elemente Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sr, Ti und Zn. Als Resultat ergab sich, daß die meisten Späne die Zusammensetzung AZ91 besaßen, daneben fand sich aber auch AS31, AM50, AM60 und AJ62. Unter dem Lichtmikroskop ergibt sich ein einheitliches Bild: Alle Späne zeigen eine ausgefranste Form. Unter dem Immersionsmittel erkennt man ein lamellares Gefüge, was auf die Bearbeitung zurückzuführen ist (Abb. 1). Die elektronenmikroskopischen Auswertungen ergeben zwei Hauptphasen α-Mg und β-Phase ($Mg_{17}Al_{12}$). In allen Spänen befinden sich Übergangsmetalle, die aber, an intermetallische Phasen gebunden, inhomogen im Gefüge der Späne verteilt sind.

Die vorliegenden Spänesorten wurden einer Partikelgrößenanalyse unterzogen und anhand einer Apparatur mit übereinandergestapelten Sieben unterschiedlicher Maschengröße die Summenverteilung ermittelt. Theoretische Grundlage der Analyse ist die RRSB-Verteilungsfunktion (Rosin Rammler Sperling).

$$D(d) = 1 - \exp[-\left(\frac{d}{d'}\right)]^n$$

Hinsichtlich der mittleren Korngröße dargestellt durch den Parameter d‘ ergeben sich Schwankungen zwischen 0.8 und 4.0. Die Werte für den zweiten Weibull-Parameter n liegen im Bereich zwischen 0.5 und 2.9. Es ist festzustellen, daß mit zunehmendem d‘

ein Zuwachs an n erfolgt, d. h. mit zunehmender durchschnittlicher Partikelgröße ergibt sich eine größere Homogenität. Kleine Fehler in der Analyse ergaben sich durch relativ hohe Emulsions- und Fettgehalte, die vor allem bei kleinen Partikeln eine Adhäsion verursachen und so die Analyseergebnisse an dieser Stelle etwas verzerren. Trotzdem läßt die Siebanalyse vernünftige Aussagen bei emulsions- und fetthaltigen Spänen zu.

Ein Späneverdichter der Fa. Rauch (Gmunden, Österreich) wurde käuflich erworben und erfolgreich am hiesigen Standort (CUTEC) in Betrieb genommen. Mit dieser Presse wurden zylindrische Pellets mit einer Presskraft von 70 Tonnen und einem Durchmesser von 4,5 cm hergestellt. Das Ausgangsmaterial stammte von den Firmen Georg Fischer (GF), MSE, Rauch und Magrec. Die chemische Analyse ergab AM50 für die Probe der Fa. GF, AZ91 für die Späne der Fa. Magrec und AJ62 für die Probe der Fa. MSE. Die Presslinge wurden einer AZ91 Schmelze mit einer Masse von 25 kg und einer Temperatur von 680 °C wenige Minuten ausgesetzt. Das Ausbringen der Probe der Fa. Rauch erfolgte in einem Al_2O_3 Tiegel (200 g-Maßstab). Nur die Presslinge der Firmen GF und Rauch ließen sich erfolgreich in der Schmelze ausbringen, wobei bei der Probe der Fa. GF Rühren der Schmelze erforderlich war. Die auflichtmikroskopische Analyse der Hohlräume der Schmelzprodukte ergab Hohlraumanteile von 22 Vol% - 23 Vol% für die Proben der Fa. MSE und Magrec, 11,5 % für die Probe der Fa. GF und 1 % für die gepressten Späne der Fa. Rauch. Auch ist der Deformationsgrad der Späne der Proben von GF und Rauch größer als bei den anderen beiden Proben. Die elektronenmikroskopische Phasenanalyse der Späne der Fa. Magrec und MSE zeigt Späne die deutlich räumlich voneinander getrennt sind und neben den Hauptphasen α-Mg und β-Mg eine Vielzahl von intermetallischen Übergangsmetallverbindungen zeigen. Deutlich geringere Anteile an Nebenphasen zeigten die Späne der Firmen Rauch und GF. Die Elementanalyse ergab für die Späne der Firmen GF und Rauch eine gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs über die Proben, während sich der Sauerstoff bei den Spänen der Firmen MSE und Magrec besonders an den Rändern der Späne ansammelte. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß für das erfolgreiche Ausbringen von Magnesiumpresslingen in einer AZ91 Schmelze eine Kompaktierung erforderlich ist, die den Hohlraumanteil auf ca. 10 Vol % reduziert, sowie eine möglichst geringe Ansammlung von Sauerstoff an der Oberfläche.

Künstlich hergestellte Späne mit der Zusammensetzung AZ91 mit den Abmessungen von 1 cm x 1cm und Dicken von 0,5, 0,3 und 0,1 cm wurden daher im Erhitzungsmikroskop untersucht. Es handelt sich dabei um eine Untersuchungsapparatur, bei der im Röhrenofen die Probe bis über den Schmelzpunkt erhitzt wird, und das Verhalten der Probe durch eine von außen angebrachte Kamera im Schattenwurf photographisch erfaßt wird. Die Versuche erfolgten unter einer SF_6-Luft Atmosphäre und die Erhitzung mit 4 °C pro Minute. Sobald das Innere der Probe geschmolzen ist und teilweise in sich zusammenfällt, bildet sich eine äußere dünne Oxidschicht, die sich schon bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-54} bar bildet und vermutlich das Zusammenlaufen einzelner Späne zu einer Schmelze verhindert. Diese dünne Schicht läßt sich auch bei Temperaturen oberhalb 850 °C nicht erweichen. Das genaue Aussehen der Proben ist in Abb. 2 dargestellt. Sehr gut lassen sich ausgedehnte Formen erkennen, in denen das Innere aufgeschmolzen ist, jedoch von der äußeren Schicht stabilisiert wird.

Abb. 2: Bilder der AZ91 Proben nach dem Schmelzen. Oben: Ursprüngliches Aussehen der Probe vor dem Schmelzen; unten von links nach rechts: Proben mit den Dicken 0,1, 0,3 und 0,5 cm.

Ausgehend von diesen Ergebnissen, wurden Magnesiumspäne mit Kaliumdichromat (KDC) behandelt und anschließend einer AZ91-Schmelze hinzugefügt (Umschmelzung). Bei der Schutzschichtbildung durch KDC findet vermutlich eine Reaktion statt, bei der die Metalloberfläche aktiviert und Metallionen als Reaktionspartner gebildet werden. In saurer Lösung wird Magnesium gelöst und Wasserstoff entweicht. Dabei wird ein Teil des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem reduziert. Es entsteht Chromhydroxid, daß

mit vorhandenen Chromationen zu einer durchsichtigen Chromatschicht reagiert. Die Oxidschicht wird gelöst:

$K_2Cr_2O_7 + MgO = MgCrO_4 + K_2CrO_4$

Für die Experimente wurden Späne des Typs D (AZ91) der Firma Magrec ausgewählt, weil diese erstens einen sehr geringen Fettanteil aufwiesen und zweitens die Siebanalyse eine relativ breite Streuung der Spangröße ermittelte. In einem Becherglas wurden Späne in kochende 20% KDC-Lösung gegeben und diese ca. 20 Minuten darin belassen. Anschließend wurden die Späne gefiltert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die anschließende Trocknung fand bei 110 °C statt. Eine AZ91 Schmelze (680 °C) unter Schutzgas (SF_6) wurde in einem Tiegel hergestellt. Die sukzessive Hinzugabe von behandelten Spänen führte zu heftiger Oxidation, sodass eine Zugabe von Schmelzsalzen zur Unterbindung der Reaktion erforderlich war. Letztlich ließ sich nur wenig Metall ausbringen. Aus diesem Grund wurden weitere Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Dies führte zur sukzessiven Verbesserung (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der Einschmelzversuche der Späne vom Typ D (AZ91) der Firma Magrec. KDC=Kaliumdichromat, Ausbringen [%] bezieht sich auf die gesamte eingesetzte Metallmenge.

T[°C]	AZ91 [g]	Späne [g]	Resultat [g]	Ausbringen [%]	Behandlung der Späne
680	76.3	28.9	18.9	18.0	-
660	75.6	34.8	45.9	41.6	KDC
640	78.2	31.9	59.3	53.9	KDC
620	79.2	42.0	74.5	61.5	KDC
585	81.2	68.8	145.3	96.9	KDC
585	80.4	56.4	129.2	94.4	getrocknet
585	70.3	50.5	-	-	$CeCl_3$

Die Schmelzen erfolgten unter SF_6-haltigem Schutzgas. Der höchste Ertrag (94-97%) ließ sich bei einer Temperatur von 585 °C erreichen. Die hinzugefügte Menge Mg-Späne zur Schmelze betrug bis zu 85 Gew%. Abweichungen im Ertrag zwischen unbehandelten und mit KDC versetzten Spänen konnten im Rahmen der Fehlergenauigkeit nicht ermittelt werden. Die sehr positiven Ergebnisse des Einschmelzens der ungepressten Späne erfordert eine Bestätigung durch weitere Schmelzuntersuchungen für unterschiedliches Spänematerial.

1.1 Entölung der Späne

Für die Verwertung der Späne ist eine Entfernung der anhaftenden Emulsionen aus der spanenden Bearbeitung von Magnesiumprodukten erforderlich. Es kommen die Methoden a) Trocknung und Waschen mit Aceton, b) Entfernung der Emulsion nach Soxhlet c) Entfernung der Emulsion mit Kalk, d) Entfernung von Öl und Wasser durch Vakuumdestillation, e) Abschwelen und f) alkalisches Waschen infrage. a) und b) dienen vor allem zur Bestimmung des Anteils der anhaftenden Emulsionen. Die Methoden c), d), e) und f) sind darüberhinaus geeignet, den größten Teil der Emulsionen von den Spänen für die weitere Verwertung zu entfernen. Im Berichtszeitraum wurde die Entölung durch Vakuumdestillation mittels eines Rotationsverdampfers der Firma Heidolph untersucht. Tabelle 2 zeigt die Entölung von Magnesiumspänen unter verschiedenen Bedingungen der Vakuumdestillation.

Tabelle 2: Entfernung von Emulsion von Magnesiumspänen durch Vakuumdestillation bei 250°C und einer Drehzahl des Rotationsverdampfers von 85 1/min. Späne Typ A.

Öl/Wasser Start [%]	Einwaage [g]	Öl/Wasser %	Zeit (h)	Druck (mbar)
17.2	41.9	10,8	24	2
17.2	41.3	8,5	12	3
17.2	54.9	7,0	8	3
17.2	53.3	6,1	7	2
17.2	41.8	5,9	6	3
17.4	33.2	5,8	3	3

Eine befriedigende Entfernung durch Vakuumdestillation ist gemäß Tabelle 2 nicht festzustellen. Es sind sehr lange Zeiten erforderlich, um das anhaftende Öl zu entfernen. Die genaueste Methode zur Analyse ist das 2-stufige Verfahren durch Trocknung und

Waschung mit Aceton. Die Soxhlet-Methode liefert zwar bessere Ergebnisse als die Vakuumdestillation, erreicht jedoch nicht die Genauigkeit der Methode a). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Tabelle 3: Vergleich der Wasser- und Ölbestimmung durch Trocknung + Acetonwaschen, Soxhlet und Vakuumdestillation (24 h, 250°C, 2 mbar).

	Trocknung + Aceton			Soxhlet	Vakuum
Späneart, Legierung	%Wasser	%Öl	%Wasser+Öl	%Wasser+Öl	%Wasser+Öl
A, AS31	0,80	16,60	17,4	15,3	10,9
B, AZ91	0,27	9,83	10,1	8,9	
C, AM50	0,27	1,75	2,02	1,7	
D, AZ91	0,75	1,00	1,75	1,4	
E, AZ91	12,00	4,95	16,95	13,5	
F, AM60	15,38	1,15	16,53	14,8	
G, AS31	20,25	1,10	21,35	16,4	

Aus den ermittelten Anteilen Wasser + Öl, die den Spänen anhaften, kann die erforderliche Kalkmenge zur Entfernung bestimmt werden. Auch für eine Entfernung durch Abschwelen oder alkalisches Waschen sind die Daten erforderlich. Die weitere Verwertung kann das Einschmelzen oder die Nutzung der Späne für die Entschwefelung von Gusseisen und Roheisen sein.

1.2 Einschmelzen loser und gepresster Späne

Wie bereits im Zwischenbericht für die Zeit vom 01.01.2013 – 31.12.2013 dargestellt wurde, können entölte und gut gepresste Späne mit einem Hohlraumvolumen unter 10% durch Zugabe zu einer Magnesium-Legierungsschmelze von AZ91 bei 680°C, der normalen Temperatur für eine solche Schmelze, mit gutem Ausbringen verwertet werden. Sind die Hohlraumanteile jedoch größer, so sinkt das Ausbringen dramatisch ab (z.b. nur 18% Ausbringen bei 23% Hohlraumanteil). Daher wurde eine neue Methode zum Schmelzen loser Späne entwickelt. Sauerstoff in Hohlräumen führt zu Oxidation und die Oxidschichten auf den Spänen verhindern das Zusammenlaufen des unter der

Oxidschicht flüssigen Metalls der Späne. Selbst der Einsatz von Schmelzsalz ergab keine wesentliche Verbesserung. Eine hohe Temperatur wie z.B. 680°C, begünstigt die Oxidation und das Abbrennen der Späne. Durch Absenken der Temperatur in den Solid-Liquid-Bereich der Legierung verringert dagegen stark die Oxidationsneigung der Späne und führt vermutlich zu einem mechanischen Aufbrechen der Oxidschichten auf den Spänen durch die auftretende feste Phase in der heterogenen Schmelze.

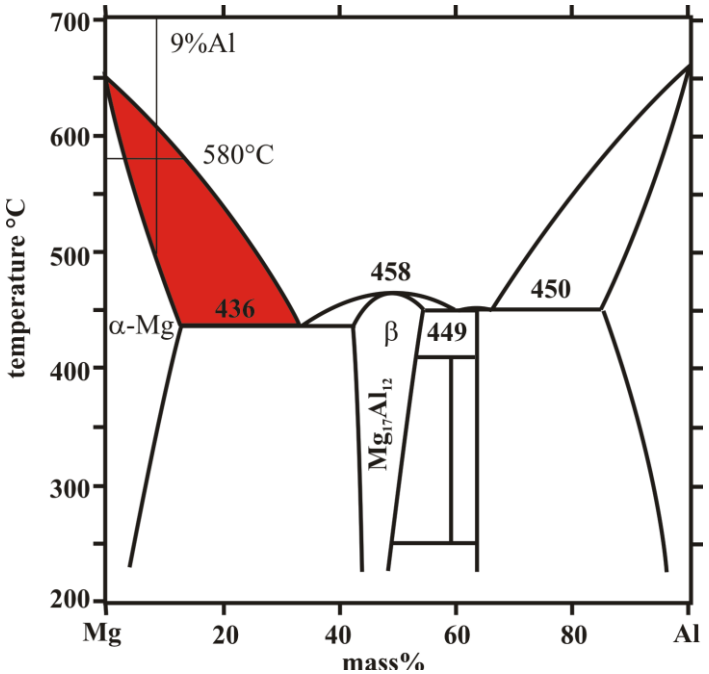

Abb. 3: Phasendiagramm Mg-Al. [Magnesium Taschenbuch 2000, ISBN 3-87017-264-9].

Abb. 3 zeigt das Phasendiagramm Mg-Al und hervorgehoben den heterogenen Bereich für eine Legierung mit 9% Al (AZ91). Bei einer Temperatur von 580°C tritt ein Anteil fester Phase von etwa 30% auf. Damit die heterogene Schmelze noch zu rühren ist, muss der Anteil an Feststoff kontrolliert werden. Werden bei einer solchen Temperatur lose Späne eingerührt, steigt das Ausbringen im Vergleich zu einer Verfahrensweise bei 680°C sprunghaft an. In Abb. 4 ist das Ausbringen der zugegebenen Späne im Metall in Abhängigkeit von der Temperatur der Schmelze dargestellt.

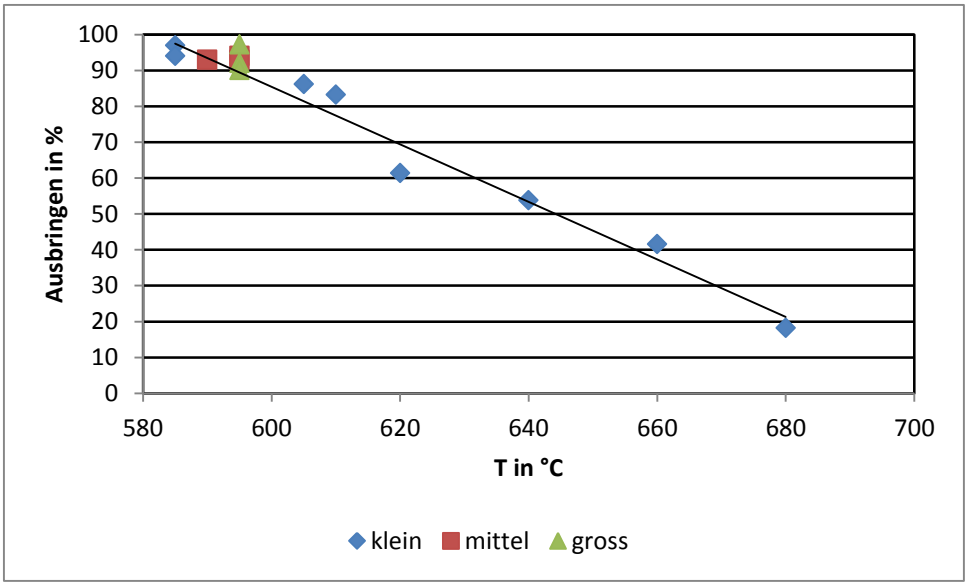

Abb. 4: Ausbringen der zugegebenen Späne in einer AZ91 Schmelze in Abhängigkeit der Temperatur. Blau-klein=100 g Massstab, rot-mittel=500 g Massstab, grün-gross=25 kg Massstab. Lose Späne d‘=0,8 mm gemäss RRSB-Verteilung.

Die in unterschiedlichen Massstäben durchgeführten Experimente zeigen deutlich den Temperatureinfluss. Im 25 kg Massstab wurden auch gepresste Späne eingesetzt. Das Ausbringen stieg dadurch von 92% auf 97% bei 595°C. Das erzielte Ausbringen war vom Anteil der eingerührten Späne weitgehend unabhängig. Im kleinen Massstab lagen die Anteile zwischen 37 und 87%, im mittleren Massstab zwischen 47 und 77% und im großen Massstab zwischen 10 und 21% Späne bezogen auf das Badmetall. Der Einfluss der Spangröße auf das Schmelzverhalten wurde im 100 g-Massstab untersucht. Durch Siebanalyse wurden die d‘-Parameter der RRSB-Verteilung ermittelt. Die Einschmelzzeit von 10% eingeschmolzener Späne, bezogen auf die vorgelegte Metallschmelze AZ91, zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Spangröße, Abb. 5.

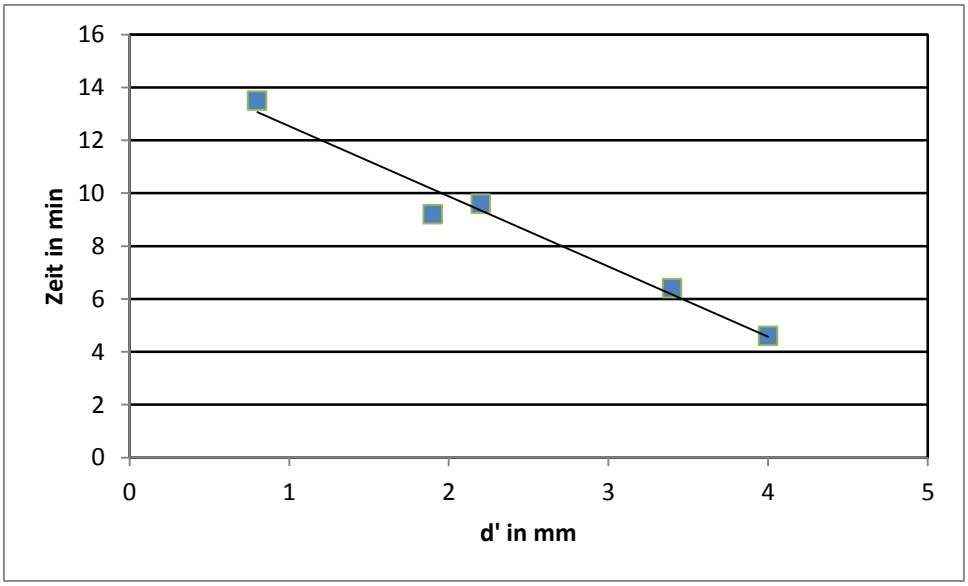

Abb. 5: Einschmelzzeit von 10% Spänen in Abhängigkeit von der Spangröße. T=585-590°C, AZ91. Späne: 2,2 und 4 mm AM50/60, 0,8, 1,9 und 3,4 mm AZ91.

Große Späne ließen sich schneller einschmelzen als kleine Späne. Der Grund dafür ist in dem größeren Oxidanteil der kleinen Späne zu vermuten.

1.3 Einschmelzen kalkhaltiger Späne

Durch Zugabe von Kalk (CaO) können Öl und Wasser, die den Spänen anhaften, entfernt werden. Durch Sieben wird der beladene Kalk von den Späne getrennt. Allerdings bleibt ein Teil des Kalks auf den Spänen zurück. Verwertet man die Späne im Bereich der Entschwefelung von Roheisen oder Gusseisen, stört der anhaftende Kalk nicht. Kalk kann in unterschiedlicher Form, als Weichbrand (900°C Brenntemperatur, reaktionsfreudig beim Löschen) oder Hartbrand (1400°C Brenntemperatur, reaktionsträge beim Löschen) eingesetzt werden. Während das Ausbringen beim Schmelzen der kalkfreien Späne im solid-liquid-Bereich weitgehend von der Spangröße (nur die Einschmelzzeit ändert sich) und dem eingesetzten Späneanteil unabhängig sind, ist ein deutlicher Einfluss bei kalkhaltigen Spänen festzustellen. Das Einschmelzen wurde mit Spänen der Nummer 3 nach Klassierung in grob, mittel und fein mit einer Zusammensetzung nach Tabelle 4 vorgenommen.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Fraktionen grob d‘=0,64mm, mittel d‘=0,32mm und fein d‘=0,14mm der Spänesorte 3.

Nummer /Korngröße	%Al	%Ca	%Cu	%Fe	%Mn	%Ni	%Si	%Sr	%Zn
3/grob	15,9	0,66	0,47	0,26	0,25	0,007	1,16	2,11	0,09
3/mittel	16,6	0,71	0,55	0,22	0,25	0,012	1,48	2,13	0,09
3/fein	20,8	2,24	0,96	0,52	0,24	0,012	2,21	1,81	0,23

Es handelt sich um eine Mischung aus der Magnesiumlegierung AJ62, der Aluminiumlegierung AlSi17Cu4 und etwas Stahl. Der Ca-Gehalt ist ein Maß für den auf der Oberfläche der Späne anhaftenden Kalk. Das Einschmelzen der Späne Nummer 3 im Vergleich mit der Spänesorte D (d‘=0,8mm) ohne Kalk zeigt einen deutlichen Unterschied in der Abhängigkeit des Ausbringens von der zugegebenen Spänemenge, Abb. 6.

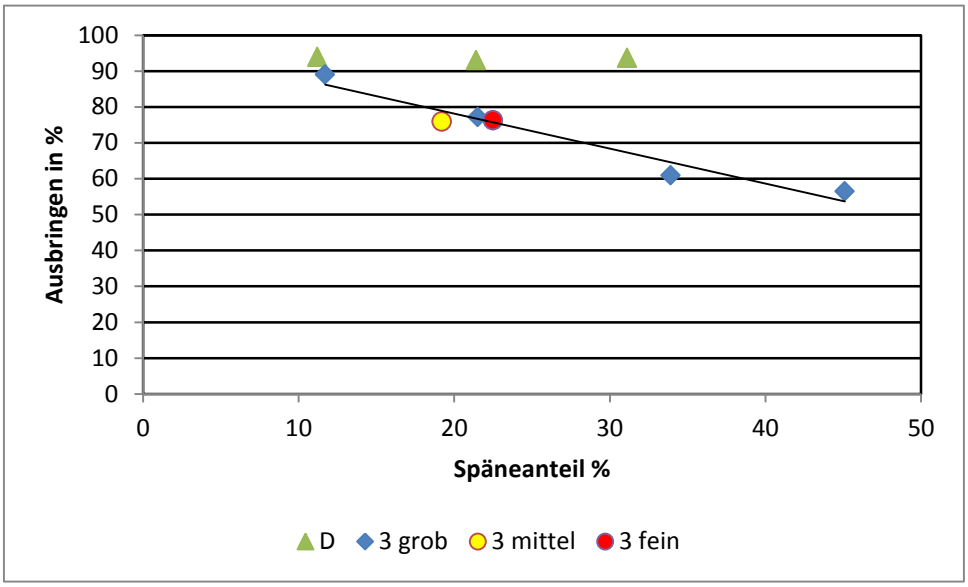

Abb. 6: Ausbringen in Abhängigkeit des zur Schmelze zugegebenen Späneanteils. Vergleich kalkhaltige Späne (3, T=575°C) und kalkfreie Späne (D, T=585°C).

Die mit Kalk behafteten Späne Nummer 3 zeigen ein deutlich absinkendes Ausbringen mit dem zugegebenen Späneanteil, während das Ausbringen der Späne D davon unabhängig ist. Der anhaftende Kalk enthält durch die Entwässerung und Entölung Wasser und Öl, das durch die Temperatur des Schmelzvorgangs entweicht und für zusätzliche Oxidation sorgt. Die entweichenden Gase (H_2O, H_2, CO_2) führen zusätzlich

zu einer Art Schaum, der sich auf der Schmelze ausbildet. Je mehr Späne zugegeben werden, umso stärker tritt dieser Effekt auf. Das Einschmelzen kalkhaltiger Späne ist also mit einem geringeren Ausbringen verbunden und erfordert vor dem Gießen der Schmelze eine Entgasung. Diese Entölungsmethode ist bei einem Einsatz der Späne zum Einschmelzen nicht geeignet.

1.4 Spänemischungen für die Entschwefelung von Gusseisen

In Zusammenarbeit mit dem Vorhabenspartner Fritz Winter Eisengießerei GmbH & Co. KG wurden Spänemischungen zur Entschwefelung von Gusseisen im 100 kg Maßstab entwickelt (Ergebnisse siehe Bericht Fritz Winter). Der Einsatz von Spänepresslingen (erstellt von der Cutec GmbH) aus 100% Magnesiumlegierungsspänen führte zu einer heftigen und nicht beherrschbaren Reaktion beim Übergießen mit der Eisenschmelze. Desweiteren sind die hohen Al-Gehalte im Gusseisen unerwünscht. Durch Anwendung einer Mischung aus 83% FeSi, 12% CaO und 5% Späne konnte die Reaktion kontrolliert und eine Entschwefelung erreicht werden.