

Untersuchungen zum Recycling von Aluminiumbronze in der metallverarbeitenden Industrie

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor - Ingenieur

Dr. - Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Krzysztof Jablonski

geboren am 24.11.1975 in Glogow / Polen

Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter für die Hilfe und Unterstützung bei der Promotion sehr herzlich danken,
Herrn Dr.-Ing. G. Morgenstern, Herrn Dr.-Ing. H. Bombach und Frau Dr. E. Niederschlag für zahlreiche Diskussionen und Ratschläge, die sie mir während der Entstehung der Arbeit gegeben haben, sowie allen Mitarbeitern des Institutes für NE – Metallurgie und Reinstoffe für die Hilfe und sehr gute Zusammenarbeit, den Projektpartnern - Herrn Dr. W. Vogel, Herrn Dr. O. Krause und Herrn E. Händler - für die Hilfe bei der Durchführung der Experimente und sehr gute Zusammenarbeit bei der Bearbeitung des Projektes.

Diese Arbeit ist im Rahmen des durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung finanzierten Projektes „Innovatives Schrottcleaning für Kupferlegierungen zur Erweiterung des Einsatzspektrums von Schrotten“ in Kooperation zwischen der TU Bergakademie Freiberg (Institut für NE – Metallurgie und Reinstoffe), „Schäfer Chemische Fabrik“ in Hennef / Sieg, „Mecklenburger Metallguss in Waren /Müritz“ und „Dörentrup Feuerfestprodukte“ entstanden.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr.-Ing. M. Stelter

Dr.-Ing. G. Morgenstern

Dr. E. Niederschlag

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Krzysztof Jablonski

Inhaltsverzeichnis:

1. EINLEITUNG	6
2. AUFGABENSTELLUNG	8
3. LITERATURAUSWERTUNG	10
3.1 EINTEILUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ALUMINIUMBRONZEN	10
3.1.1 Phasen komplexer Aluminiumbronzen	11
3.1.2 Physikalische Eigenschaften von Aluminiumbronzen	13
3.2 RAFFINATION VON ALUMINIUMBRONZE	14
3.2.1 Schrottnormen und Schrottklassifizierung	14
3.2.2 Möglichkeiten der Aluminiumbronzeraffination	18
3.2.3 Grenzen der Einsetzbarkeit der Aluminiumraffinationstechnologien für Aluminiumbronze	19
4. PRÄZISIERUNG DER AUFGABENSTELLUNG	23
5. UNTERSUCHUNGEN ZUR SCHLEIFSTAUBAUFBEREITUNG	24
5.1 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE CHARAKTERISTIK VON SCHLEIFSTAUB	24
5.1.1 Korngrößenbestimmung	25
5.1.2 Chemische Analyse vom Schleifstaub	25
5.2 BESTIMMUNG DES ZIRKONIUMGEHALTES IM SCHLEIFSTAUB	27
5.3 UNTERSUCHUNGEN ZUR REINIGUNG VOM SCHLEIFSTAUB	27
5.4 REINIGUNG MIT EINEM TROMMELSCHIEDER	32
5.4.1 Reinigung von Grobschleifstaub (Probe 1)	34
5.4.2 Reinigung von gekauftem Schleifstaub (Probe 3)	35
5.4.3 Reinigung von Feinschleifstaub (Probe 2)	36
6. UNTERSUCHUNGEN ZUR CHEMISCH-METALLURGISCHEN RAFFINATION VON ALUMINIUMBRONZEN	38
6.1 GASRAFFINATION	39
6.1.1 Vorbereitung und Versuchsdurchführung	39
6.1.2 Raffination mit Stickstoff	41

6.1.3 Raffination mit Argon-----	46
6.1.4 Raffination mit Stickstoff / Ammoniak und Argon / Ammoniak -----	48
6.1.5 Untersuchungen zum Verhalten von Silicium bei der Gasraffination-----	59
6.2 INTERMETALLISCHE FÄLLUNG-----	60
6.3 SALZRAFFINATION -----	64
6.3.1 Schmelzpunktbestimmung von Raffinationssalzgemischen-----	67
6.3.2 Raffination mit Schmelzsalzen -----	68
6.3.3 Schmelzversuche mit einzelnen Salzkomponenten -----	74
6.3.3.1 Silicium- und Aluminiumgehalt in der Legierung vor und nach der Raffination mit Einzelkomponenten-----	75
6.3.3.2 Natrium- und Calciumkonzentration in der Legierung vor und nach der Salzraffination-----	77
6.3.3.3 Einfluss des Fluoridgehaltes im Salz auf die Schmelze-----	78
6.3.3.4. Charakterisierung der eingesetzten Salzmischungen -----	80
6.3.3.5 Verwendung von K_3AlF_6 als Hauptkomponente neuer Salze-----	81
6.3.3.6 Untersuchungen mit neu entwickelten Raffinationssalzen -----	82
7. FEHLERBETRACHTUNG BEI DER VERSUCHSDURCHFÜHRUNG -----	86
8. BEWERTUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION-----	88
9. LITERATURVERZEICHNIS -----	92

1. Einleitung

Bronzen gehören zu den ältesten bekannten Legierungen in der Geschichte. Die ältesten Bronzeerzeugnisse, die heutzutage bekannt sind, werden auf ca. 3500 Jahre v. Chr. datiert und wurden in ägyptischen Gräbern gefunden. Auf ca. 3000 Jahre v. Chr. wurden die ältesten gefundenen Gegenstände aus Bronze in Mitteleuropa sowie aus Indien eingeschätzt. Wegen der Bedeutung dieser Legierungen in der Entwicklung der Menschheit wurde sogar eine Epoche in den Zeitaltern zwischen 2200 v. Chr. - 800 v. Chr. als Bronzezeit benannt. Über 1000 Jahre war Bronze dominierendes Material in fast allen Kulturen in dieser Zeit.

Als Bronze werden vor allem Kupfer-Zinnlegierungen bezeichnet. Die Entdeckung des Aluminiums im XIX. Jahrhundert ergab neue Möglichkeiten, die Palette der Legierungen mit Aluminiumzusatz zu entwickeln. So wurden auch Kupfer-Aluminiumlegierungen entwickelt, die als Bronzeersatz die Bezeichnung „Aluminiumbronze“ erhielten und die teuren Zinnbronzen zum Teil ersetzten. Heutzutage werden als Aluminiumbronze technisch wichtige zinnfreie Kupfer- Aluminiumlegierungen mit Zugabe von anderen Elementen wie Eisen, Mangan oder Nickel bezeichnet.

Unter allen Kupferlegierungen haben Aluminiumbronzen die beste Kavitationsbeständigkeit und Korrosionsresistenz gegen Meerwasser. Mit der Dichte von $7,6 \text{ g/cm}^3$ und mit der Streckgrenze von 275 N/mm^2 sowie mit hoher Beständigkeit gegen Erosion und Kavitation finden diese Legierungen heutzutage vor allem in der Marineindustrie, Energetik und im Maschinenbau Anwendung. Sie werden zum Gießen von Schiffspropellern, Wärmeaustauscherteilen oder Meereswasserverdampfern eingesetzt. Aus diesem Legierungstyp werden auch Teile der Turbinen in Wasserkraftwerken, Teile im Motoren- und Getriebebau, Bolzen, hochfeste Schrauben und Muttern, Wellen, Spindeln, Schnecken- und Zahnräder, Radkränze sowie Lager und Gleitelemente hergestellt. Wegen des goldähnlichen Aussehens und der relativ leichten Oberflächenbearbeitung finden Aluminiumbronzen Verwendung im Kunstguss (Goldbronze), als Material für Münzen, Medaillen usw.

Ein so breites Spektrum an Produkten bedingt, dass die Produktion von Aluminiumbronze jährlich steigt. Sie wird nur minimal durch die Verwendung von Primärmetallen abgedeckt. In hohem Masse wird sie vor allem in der Gießereiindustrie

durch die Verwendung von Recyclingmaterial abgedeckt. Die steigenden Anforderungen an die Qualität der Produkte einerseits und die Schwierigkeiten beim Einkauf von sauberem Recyclingmaterial andererseits haben jedoch die Gießereiindustrie gezwungen nach Möglichkeiten zu suchen, durch die Raffination der Legierungsschmelze direkt in der Gießerei oder durch mögliche Aufbereitungsprozesse der eingesetzten Materialien vor dem Einschmelzen das Spektrum der eingesetzten Recyclingmaterialien zu vergrößern.

2. Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist es, das mögliche Einsatzspektrum von Sekundärmaterialien im Prozess der Herstellung von Bauteilen aus Aluminiumbronzen zu erweitern, um das Werkstoffrecycling in der Gießerei auf höchstmöglichem Niveau einzusetzen. Es soll überprüft werden, welche Raffinationsprozesse mit geringem technischem Aufwand direkt in der Gießerei einsetzbar sind, um die Gehalte an störenden Elementen im Material bzw. in der Schmelze zu reduzieren. Die technisch wichtigen Aluminiumbronzen beinhalten bis zu 15 Massen% Aluminium sowie bis zu 5 Massen% Eisen und bis zu 2 Massen% Mangan und Nickel. Eine Verwertung dieses Sekundärmaterials im klassischen metallurgischen Verfahren in Sekundärhütten lässt alle diese Elemente verschlacken und nur Kupfer als Hauptbestandteil zurückgewinnen. Bei Verwendung von Sekundärmaterial direkt in der Gießerei dagegen bleiben diese Metalle in der Legierung schonend erhalten und können mit nur geringen Verlusten, vor allem wegen der hohen Sauerstoffaffinität des Aluminiums, wiederverwendet werden. Das führt zu deutlichen Energieeinsparungen bei gleichzeitiger Reduzierung der Transportkosten des Rücklaufmaterials zur Verhüttung. Je nach Herkunft des Rücklaufmaterials wird es als intern und extern klassifiziert. Zum internen Rücklaufmaterial werden die Abfälle gerechnet, die durch Bearbeitung von Gusstücken als Späne und Schleifstäube entstehen. Die chemische Zusammensetzung entspricht im Wesentlichen der bearbeiteten Legierung. Da sie jedoch auch störende Bestandteile der Schleifmittel enthalten (wie z. B. SiO_2), wurden sie bisher extern verhüttet. Aus wirtschaftlichen Gründen ist jedoch ein internes Recycling bei der Herstellung von Gussteilen anzustreben. Zu den externen Materialquellen werden die Schrotte der Aluminiumbronze eingeordnet, die der gewünschten Zusammensetzung entsprechen. Dazu werden noch am Markt erhältliche externe Schrotte mitgezählt, die jedoch unerlaubte Mengen an Silizium, Zink oder Blei enthalten, sowie deren Späne und Schleifstaub, die gleiche Verunreinigungen aufweisen wie die internen Materialien. Es war daher notwendig zu überprüfen, wie sich die Hauptbestandteile einer typischen Aluminiumbronzelegierung bei allen denkbaren Raffinationsverfahren verhalten und wie groß die Verluste an diesen Elementen sind. Vor allem jedoch wird getestet, welche

Störelemente aus der Legierung entfernbar sind. Dadurch werden die Grenzen des Recycling von Aluminiumbronze neu definiert.

3. Literaturlauswertung

3.1 Einteilung und Eigenschaften von Aluminiumbronzen

Aluminiumbronzen werden je nach Aluminiumgehalt [5] in zwei Gruppen unterteilt - Legierungen mit bis zu 8 % Aluminium (homogene Bronzen) und Legierungen mit etwa 8 bis 14 % Aluminium (Mehrstoffbronzen). Zur ersten Gruppe zählen die binären Cu-Al-Legierungen. Sie enthalten intermetallische Phasen, bei denen durch verschiedene Wärmebehandlungsprozesse metastabile Umwandlungen entstehen können [4]. Durch die Art der Wärmebehandlung können vielfältige Abwandlungen der mechanischen Eigenschaften modelliert werden. Trotzdem werden die binären Bronzen aus Kostengründen immer öfter durch andere Legierungen ersetzt und verlieren somit an wirtschaftlicher Bedeutung [1]. Zur zweiten Gruppe zählen Legierungen mit einem größeren Aluminiumgehalt. Die mechanischen und korrosionschemischen Eigenschaften werden durch Zulegieren weiterer Elemente beeinflusst [4] [5] [6] [27]. Die so entstehenden Mehrstofflegierungen enthalten bis zu jeweils 5 Massen% Eisen und Nickel sowie bis zu 2 Massen% Mangan. Spezielle Legierungen mit deutlich höheren Mangangehalten werden hier nicht berücksichtigt. Durch den Zusatz von Eisen und Nickel wird eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit gegen Meerwasser, Säuren und Salzlösungen (mit Ausnahme von cyanid- und ammoniakhaltigen Medien) erreicht [4] [5]. Die Kavitationsbeständigkeit solcher Legierungen ist mit Chromstahl vergleichbar. Aufgrund dieser Eigenschaften sind die Mehrstofflegierungen für Anwendungen in der Tieftemperaturtechnik, im Maschinenbau und als Schiffspropellermaterial geeignet, wo Bauteile für korrosive Medien benötigt werden [2] [3] [4] [60] [47]. Süry [4] hat nach Angaben von Brezina [3] und Weill-Couly [2] eine Tabelle mit physikalisch-chemischen Eigenschaften und Anwendungen von Mehrstoffaluminiumbronzen zusammengestellt.

Tab. 1. Eigenschaften und Anwendungen von Mehrstoffaluminiumbronze nach Sürý [4]

Zusammensetzung	Eigenschaften	Anwendungen
CuAl9Mn2	Konstanz der mechanischen Eigenschaften zwischen -200°C und +300°C	Tieftemperaturtechnik
CuAl10Fe3Ni5	Beständigkeit in kaltem und heißem Meerwasser	Schiffspropeller, Wärmeaustauscherteile, Meerwasserverdampfer
CuAl10Fe5Ni5	gute Kavitationsbeständigkeit, gute Dauerfestigkeit unter Korrosionsbeanspruchung	Peltonlaufräder, Kaplanschaufeln, Schiffspropeller
CuAl13Fe5Ni5	große Härte, niedrige Bruchdehnung	Tiefziehwerkzeug für rostfreie Stahlbleche u. a. Legierungen

3.1.1 Phasen komplexer Aluminiumbronzes

Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt des Phasendiagramms Kupfer – Aluminium an der kupferreichen Seite. Die Hochtemperaturphase β wandelt sich unterhalb von 565°C in eine Mischung der Phasen α und γ_2 , um schließlich die lamellare eutektische Zusammensetzung zu erreichen.

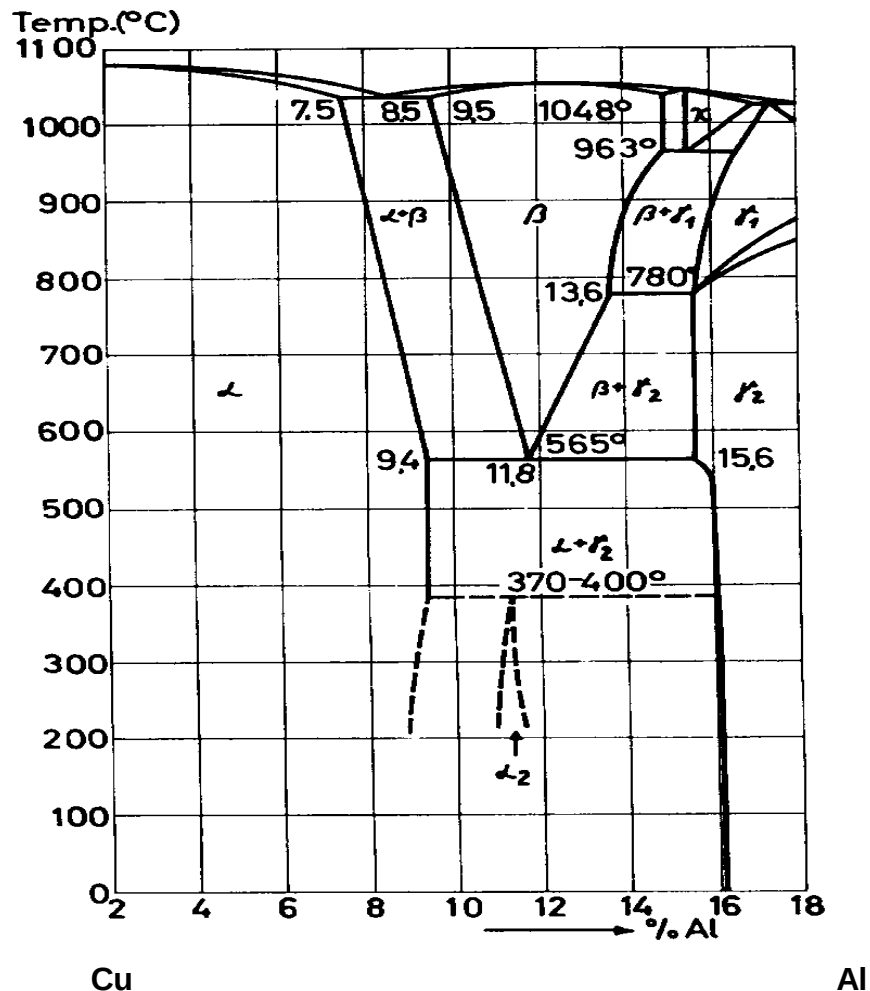


Abb. 1. Cu-Al Phasendiagramm Cu-Al Abschnitt bis 18 Massen% Al [4]

Unter idealen Gleichgewichtsbedingungen sollten die binären Bronzen bis zu einem Gehalt von ca. 9,4 Massen% Al homogen auftreten [3] [62]. Die Umwandlung β - α verläuft jedoch in Legierungen mit geringerem Al-Gehalt sehr langsam, sodass die homogenen α -Legierungen praktisch auf bis zu 7,5 - 8 Massen% Al begrenzt sind. Die unterhalb von 370°C liegende peritektische α -Phase wird aus α und γ_2 gebildet [4]. Brettschneider [6] hat festgestellt, dass diese Reaktion bei Raumtemperatur nicht oder nur sehr langsam abläuft. Aluminiumbronzen, die sich aus der β -Phase gebildet haben, enthalten außer den im Gleichgewicht auftretenden Phasen eine Anzahl metastabiler Phasen. Sürý [4] berichtet über die bisher bekannten stabilen und metastabilen Phasen. Bislang wurden in der Literatur drei verschiedene Nebenphasen definiert.

Die Mehrstofflegierungen enthalten außer den o. g. Phasen α , β , γ eine weitere, die in der Literatur als χ -Phase bezeichnet wird [3] [5]. Diese Phase entsteht durch die Ausscheidung von intermetallischen Fe-Ni- bzw. Fe-Mn-Verbindungen. Brezina [3] hat festgestellt, dass die beiden Ausscheidungen sich nach Ausmaß, Größe und Form unterscheiden, obwohl oder gerade weil sie vollkommen mischbar sind. Weiterhin berichtet er, dass sie sich aus der Legierungsstruktur ausscheiden und als eisenreiche Phasen gleichmäßig in einem Gussstück verteilt sind.

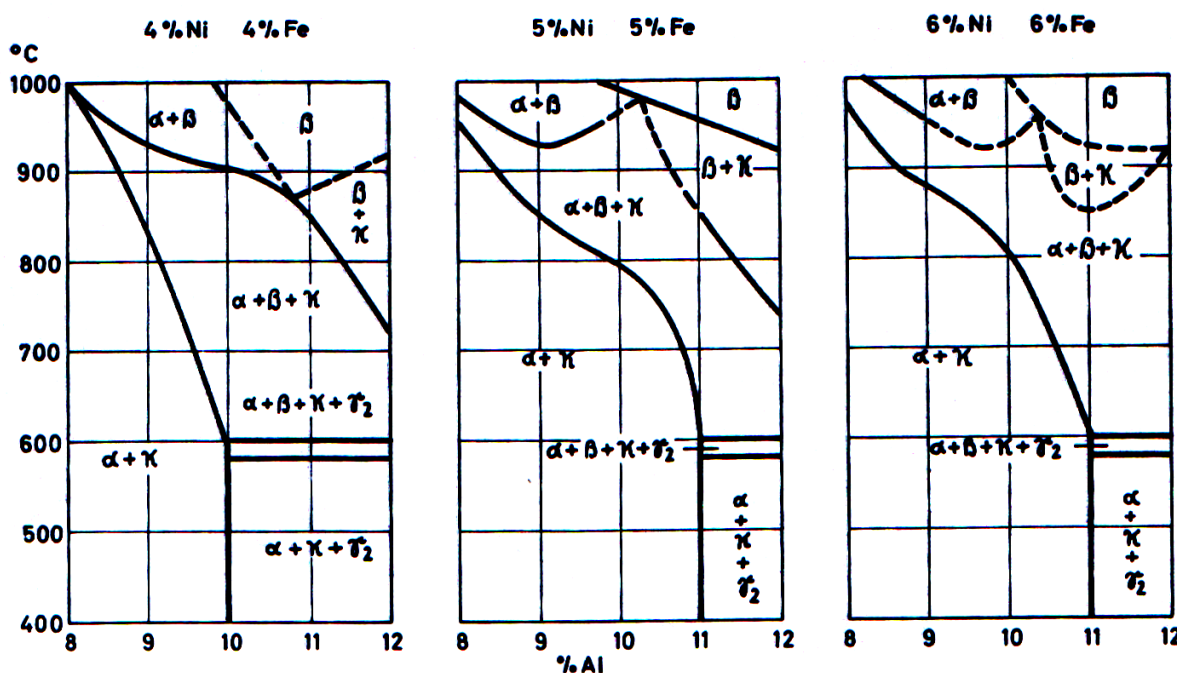


Abb. 2 Cu-Al-Fe-Ni Phasendiagramme nach Cook et al. [102]

Cook et al. [102] haben das Vierstoffsystem für die Propellerlegierung graphisch dargestellt (Abb. 2) und bestätigen, dass die Existenz der neuen eisen- und nickelreichen Phase thermodynamisch begründet ist. Sürý beobachtete bei rascher Abkühlung, wie im binären System, martensitische Gefügebereiche. Sowohl diese als auch die α -Phase enthalten praktisch immer submikroskopische Ausscheidungen welche als χ anzusehen sind.

Die Eigenschaften der Legierung je nach Typ der Wärmebehandlung sowie nach Formgebungsmethode (Sandformguss und vorgewärmte Stahlform) wurden durch Kaplan et al. [120] genauer untersucht. Ziel der Untersuchung war die mechanischen Eigenschaften der Aluminiumbronze zu erhöhen sowie den Einfluss der Wärmebehandlungsprozesse auf die Legierungsmikrostruktur zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass sich in Sandform gegossene Aluminiumbronze die $\alpha + \beta$ Phase formte, und in auf 450°C vorgewärmter Stahlform die Phase $\alpha + \beta_1$ (als β_1 in dieser Publikation ist die kubisch – flächenzentrierte, irreguläre A1 Phase genannt) was auf die Unterschiede bei der Formtemperatur vor dem Gießprozess zurückzuführen ist. Genaue Untersuchungen der Wärmebehandlung der Aluminiumbronze und die dadurch entstandenen mechanischen Eigenschaften hat A. Gazda et al. durchgeführt [117]. Es wurde dabei die Phasenzusammenstellung für die Aluminiumbronze je nach Typ der Wärmebehandlung der Legierung tabellarisiert.

3.1.2 Physikalische Eigenschaften von Aluminiumbronzen

Die magnetischen Eigenschaften von technischen Kupferlegierungen wurden durch Rininsland [108] grundlegend untersucht. Binäre Kupfer-Aluminiumlegierungen sind im kupferreichen Konzentrationsbereich diamagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität nimmt ausgehend von reinem Kupfer mit zunehmendem Aluminiumgehalt ab. Die Tendenz wird durch Claußen [48] bis etwa 10 Atom% Al bestätigt. Die Kupferionen sind im Metallverband diamagnetisch. Erst durch Zulegieren des ferromagnetischen Eisens oder stark paramagnetischen Mangans kann eine Kupferlegierung paramagnetische Eigenschaften erhalten. Sie haben aufgrund ihrer nicht voll gefüllten d-Schale ein magnetisches Moment, das paramagnetisches

Verhalten verursacht [108]. Von Bedeutung ist dabei der Anteil des sich in der α -Phase befindlichen Eisens, was sich in einer feldstärkeabhängigen Massenssuszeptibilität äußert. Die Massenssuszeptibilitäten der wichtigsten Kupferlegierungen wurden tabellarisch verglichen (Tab. 2) [48]. Man kann erkennen, dass die Aluminiumbronzen mit 2,5 % - 3,5 % Eisen (Propellerlegierungen) die höchsten Suszeptibilitäten unter den Bronzen haben. Diese Eigenschaft wurde schon bei der Spänentrennung zwischen Messing und Al-Bronze erfolgreich eingesetzt [48].

Tab. 2. Massenssuszeptibilitätswerte für die wichtigsten Kupferlegierungen [48]

Kupfergusslegierungen	Fe – Gehalte [Massen -%]	Suszeptibilität X_m bei 500 kA/m [m^3/kg]
Mn – Mehrstoffbronzen	1,5 – 3	0,7 – 1,8
Al – Mehrstoffbronzen	2,5 – 3,5	4,5 – 8,1
Messing, eisenhaltig	0,7 – 1,2	2,2 – 4,2
Messing, eisenfrei	<0,2	0,0005
Zinn- und Bleibronze	<0,2	-0,002 – 0,2

3.2 Raffination von Aluminiumbronze

3.2.1 Schrottnormen und Schrottklassifizierung

Bei der Auswahl der richtigen Schrottarten sowie den Prüfmöglichkeiten der Schrottqualität helfen Handelsbedingungen und Normen für NE-Metallschrotte [105]. Diese Normen bestimmen die Minimalgehalte an Hauptmetallen wie z. B. Kupfer oder Aluminium und nur sehr allgemein die Maximalgehalte der Verunreinigungen, wie z. B. Pb, Zn oder Sn. In Tab. 3 ist eine Kurzcharakteristik der bisherigen Klassifizierungen zusammengestellt. In der EN-12861 Norm [104] wurden außer der chemischen Zusammensetzung der Schrottsorte auch andere Eigenschaften wie Feuchtigkeit, Metallgehalt sowie die Größe einzelner Schrottstücke definiert. Die maximalen Werte für Beimengungen in Kupferschrott aus der EN-12861 und in Aluminiumschrott gemäß VDI-Klassifizierung [103] sowie die maximal erlaubten Beimengungen in Aluminiumbronzenschmelzen für die gleichen Elemente werden in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab. 3. Kurze Charakteristik für die Schrottnormen

Norm	Jahr	Charakteristik
Verein Deutscher Metallhändler	1988	- Schrott wird durch Nummer und Name bezeichnet - Maximalwerte an Fremdelementen werden nur für einige Metalle in Massen -% angegeben - einfache und klare Bezeichnung von Schrotten - ungenaue Charakteristik der chemischen Zusammensetzung
VDM - Neue Nummerierung	1999	- neue Schrottnummerierung für VDM Klassifizierung - keine genaueren Beschreibungen - Norm enthält alte und neue Bezeichnungen
EN-12861	1999	- neueste, überall in Europa anerkannte Norm - Maximalwerte schädlicher Elemente werden nur für einige Metalle in Massen -% angegeben - jeder Schrott wird durch eine Nummer bezeichnet - kurze Charakterisierung des Schrotts (Größe, Durchmesser, Länge, Zustand, chemische Zusammensetzung, Feuchtigkeitsgrad)

Tab. 4. Maximalwerte für schädliche Komponenten in Schrott im Vergleich zu maximal tolerierbaren Gehalten in der Aluminiumbronzeschmelze [104] [103] [102]

Element	Maximale Schadstoffgehalte im Schrott [Massen -%]	Akzeptable Beimengungen in der Schmelze [Massen -%]
Fe	0,5 bis 3	3,5
Pb	bis 0,5	0,1
Sn	bis 0,5	0,1
Zn	bis 0,5	0,2
P	bis 0,6	0,6
Cr	bis 0,3	0,3
Mg	ca. 2	0,04
Si	bis 5	0,03

Tab. 4 gibt ebenfalls die maximal erlaubten Beimengungen in Aluminiumbronzeschmelzen für die gleichen Elemente an. Aus dem Unterschied kann man die Elemente identifizieren, die zu entfernen sind. Dies trifft insbesondere auf Blei, Zinn, Zink, Magnesium und vor allem Silicium zu. Welche Verunreinigungen in Aluminiumbronzen durch Oxidieren relativ einfach und welche schwer zu entfernen sind, kann aus dem Vergleich der freien Energien für die Oxidbildung sowie aus den Partialdrücken bei der Prozesstemperatur festgestellt werden. Tab. 5 stellt diese Werte für einige Begleitelemente vor, die sich in Aluminiumbronzen befinden.

Tab. 5. Partialdruck und freie Enthalpie der Oxidbildung [115]

Element	Partialdruck [atm] bei 1200°C	Reaktion	ΔG^0 [kcal] bei 1200°C
Cu	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \text{ Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{ Cu}_2\text{O}$	-28,619
Pb	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \text{ Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{ PbO}$	-38,648
Ni	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \text{ Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO}$	-51,567
Sn	$7 \cdot 10^{-6}$	$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$	-64,637
Fe	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}$	-80,172
Zn	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \text{ Zn} + \text{O}_2 = 2 \text{ ZnO}$	-94,105
Si	$1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	-155,146
Mg	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO}$	-191,951
Al	$1 \cdot 10^{-5}$	$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	-186,274

Es wird festgestellt, dass Zink leicht aus einer Kupferschmelze mit Aluminiumgehalten durch Abdampfen zu entfernen ist. Eisen kann aus geschmolzenem Kupfer oxidiert werden, nicht jedoch aus Kupferlegierungen mit Aluminium. Blei und Zinn sind nicht leicht zu oxidieren. Die Dampfdrücke von Pb, PbO und SnO sind relativ groß und die

beiden Metalle können eventuell durch Verdampfen entfernt werden. Silizium kann aus der Kupferschmelze als Oxid verschlackt werden, aus aluminiumhaltigen Legierungen jedoch nicht. Nickel oxidiert nicht ohne vorher Kupfer zu oxidieren.

Entsprechend diesem Verhalten können die Komponenten der Schrottzusammensetzung (Tab. 6) folgendermaßen in Gruppen je nach thermodynamischem Verhalten der Aluminiumbronzeschmelze gegenüber klassifiziert werden. Da die Grundstoffe der Legierung wie Al oder Cu nicht entfernen werden sollen, werden sie in Tab. 6 nicht berücksichtigt. Die Gruppe 1 beinhaltet die Nebenkompente der Propellerlegierung wie Fe oder Mn, die nur im Überschuss als Störfaktor in der Schmelze gesehen werden.

Tab. 6. Gruppenklassifizierung der Störelemente in der Aluminiumbronze

Gr.	Element	Charakteristik
1	Ni, Mn, Fe	Grundstoffe der Legierung, brauchen nicht entfernt zu werden
2	Oxide	Al_2O_3 – Bildung ist beim Schmelzen zu unterbinden
3	Si, Pb	beeinflussen die mechanischen Eigenschaften und sind zu entfernen
4	Mg	dieses Metall erniedrigt das Raffinationsvermögen von Salzen
5	Gase (H_2 , O_2)	beeinflussen die Qualität von Gussstücken negativ und sind zu entfernen
6	Zn, Sn	in geringen Konzentrationen akzeptiert, Überschuss muss entfernt werden

Die Sauerstoffaffinität des Aluminiums ist hoch, deshalb besteht die zweite Gruppe praktisch nur in der Al_2O_3 -Bildung, weil es beim Schmelzen zu einer oberflächlichen Oxidschichtbildung kommt. Das geschmolzene Metall reagiert mit dem Luftsauerstoff zu Al_2O_3 . Diese sehr stabile Verbindung wird an die Oberfläche transportiert. Um diese Oxidation zu unterbinden, werden verschiedene Raffinationssalze eingesetzt; deren Auswirkung auf die Schmelze reduziert Magnesium, weshalb dieser Störfaktor als Gruppe 3 mit berücksichtigt werden muss.

Gase beeinflussen die Qualität von Gussstücken negativ und sind deshalb zu entfernen. Die wichtigsten Elemente, deren Entfernung die Ausweitung des Schrotteinsatzes bei der Verarbeitung auf eine höherwertige Legierung ermöglicht, sind Zink, Zinn, Blei und Silicium. Vor allem Silicium, dessen Gehalt im Schrott bis zu 5 Massen% (Tab. 4) beträgt, soll im potentiellen Raffinationsprozess entfernt werden. Alle diese Elemente sind für einen begrenzten Einsatz des Schrottes bei der Aluminiumbronzeherstellung verantwortlich. Aus dem Richardson-Ellingham-Diagramm (Abb. 3) für die freien Enthalpiewerte der Oxidationsreaktionen [116] lässt sich ableiten, dass eine Raffination durch selektive Oxidation von Verunreinigungen, wie sie z. B. bei den edleren Metallen Kupfer, Eisen und Blei möglich ist und durchgeführt wird, aus thermodynamischen

Gründen bei aluminiumhaltigen Schmelzen nur sehr eingeschränkt möglich ist. Im Folgenden sollen mögliche Raffinationsverfahren zur Entfernung gelöster Verunreinigungen aus Aluminiumbronzeschmelzen dargestellt werden.

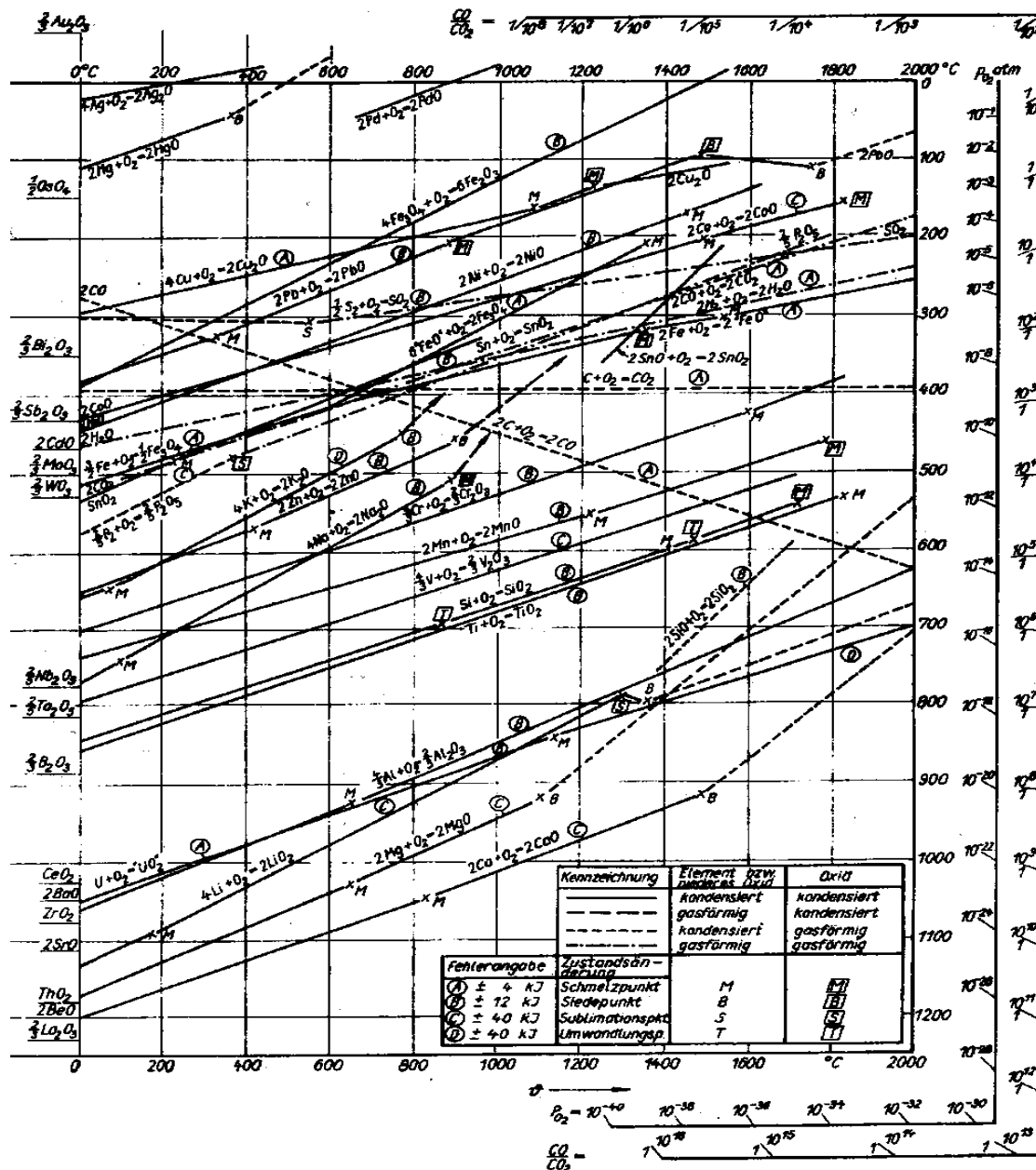


Abb. 3. Richardson – Ellingham – Diagramm für Metall – Metalloxid – Reaktionen [116]

3.2.2 Möglichkeiten der Aluminiumbronzeraffination

Über die Beständigkeit der Legierung im Meerwasser liegen zahlreiche Publikationen vor [2], [3], [4], [28], [47], [60]. Die Raffination von Kupfer-Aluminiumlegierungen wurde bisher wenig grundlegend untersucht. Die Fachliteratur befasst sich in erster Linie mit der getrennten Sekundärverarbeitung von Kupfer- und Aluminiumschrotten. Bei der Auswertung der Literatur über die Kupferverarbeitung lässt sich feststellen, dass alle schädlichen Beimengungen aus Kupfer oxidiert und verschlackt werden können, was thermodynamisch in Tab. 5 zu erkennen ist. Deshalb konzentrieren sich die Arbeiten auf die Kostenminimierung und bessere Umweltverträglichkeit des Verhüttungsprozesses. Die ersten Arbeiten, die sich mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Aluminiumbronze nach der Gasraffination der Schmelze befassten, wurden schon zum Anfang der 60er Jahren von Adamski u. a. [47] publiziert. Es wurde festgestellt, dass die Raffination mit Stickstoff und gleichzeitige Salzauffreinigung der Schmelze mit Chloriden die Erhöhung des Schrotteinsatzes von 20 % auf 40 % in der Schmelze ermöglicht.

Die Erfahrungen der Gießer in diesem Bereich wurden in dem Gesamtwerk des Deutschen Kupferinstitutes „Aluminiumbronze“ publiziert [5]. Es wurde festgestellt, dass Aluminiumbronze, die mit Lithiumchlorid desoxidiert wurde, bessere mechanische Eigenschaften aufweist und die Schmelzeigenschaften des Aluminiumeinsatzes verbessert, sodass die Homogenisierung der Schmelze schneller verlaufen kann. Es wurde auch bestätigt, dass verstärkter Salzeinsatz die Oxidationsprozesse in der Legierung reduzieren kann.

Der Einfluss der Ofenatmosphäre auf die Schmelze sowie die Analyse der Sauerstoffentfernung in reduzierenden Bedingungen des Ofens hat Bydalek analysiert [28] [34]. Er stellte fest, dass die Kohlenstoffanreicherung der fluorid- chloridischen Schlacke nur begrenzt positive Auswirkung auf die Sauerstoffkonzentration in der Schmelze zeigt. Viel bessere Ergebnisse wurden mit Karbiden erreicht. Die Behandlung mit Karbiden hat aber keinen Einfluss auf die anderen Elemente der Schmelze gezeigt.

J.-L. Roberge und L. Coron [54] untersuchten den Einfluss von Beimengungen auf die mechanischen Eigenschaften von Aluminiumbronze. Sie stellten fest, dass die schädlichste Beimengung für diese Legierung Thallium ist. Nach der Zugabe von 0,005

Massen% sanken die R_m -Werte um 90 %, sodass die Legierung praktisch alle wichtigen Eigenschaften verloren hat. Andere Elemente wie Titan, Zink oder Zinn beeinflussen die R_m -Werte in geringerem Umfang (um ca. 5 Massen% negativ).

3.2.3 Grenzen der Einsetzbarkeit der Aluminiumraffinationstechnologien für Aluminiumbronze

Die Raffinationsmöglichkeiten der Aluminiumbronze werden durch Aluminium beeinflusst. Der Schwerpunkt der Raffination liegt in der Entfernung von Störelementen wie Zinn, Zink, Blei und Silicium aus der Legierung. Vor allem die Entfernung von Silicium direkt aus Aluminiumbronze bzw. aus Aluminium vom Einschmelzen spielt eine wesentliche Rolle. Deshalb wurden die Arbeiten über Möglichkeiten der Entfernung von Silicium aus Aluminium besonders gründlich überprüft. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Analyse der Grenzen des Aluminiumrecyclings und der Einsetzbarkeit jedes potenziellen Raffinationsverfahrens in der Metallindustrie.

Aluminium ist ein elektropositives, d. h. unedles Metall und steht in der elektrochemischen Spannungsreihe zwischen Mangan und Magnesium. Seine Oxidationsneigung sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand wird bei den Gebrauchsmetallen nur noch vom Magnesium übertroffen. Aluminium erstarrt bei 660°C und kristallisiert in der kubischen Gitterstruktur A1 mit dem Gitterparameter $a = 4,0414 \text{ \AA}$. Silicium kristallisiert in der kubischen Gitterstruktur A4 mit dem Gitterparameter $a = 5,4199 \text{ \AA}$. Die Dichte des Aluminiums beträgt $2,6984 \text{ g/cm}^3$, die des Siliciums $2,3283 \text{ g/cm}^3$ [22]. Die Elemente bilden keine intermetallische Verbindung (Abb. 4). Am eutektischen Punkt beträgt die Siliciumkonzentration 12,5 Massen -%. Bei der eutektischen Temperatur (577°C) erreicht die Si-Löslichkeit im Aluminium einen Maximalwert von 1,65 Massen% [22]. Die Al-Löslichkeit im Silicium beträgt bei 997°C 1,2 Massen% und bei der eutektischen Temperatur (577°C) ca. 0,5 Massen%. Mit der Temperatursenkung sinkt die Löslichkeit praktisch auf Null [22].

Auf diesem Prinzip der Abtrennung durch Dichteunterschied bei der intermetallischen Fällung oder Seigerung basiert eine mögliche Trennung von verschiedenen Phasen. Die schweren, nicht gelösten Metalle konzentrieren sich im

unteren Bereich des Aluminiums. So entstehen zwei Schichten - eine schwermetallarme obere Schicht und eine schwermetallreiche untere Schicht - die nach der Abtrennung unterschiedliche Metallkonzentrationen aufweisen. Um diese Prozesse zu beschleunigen, beziehen sich die bisherigen Verfahren zur Entfernung von Silicium aus Aluminiumschmelzen auf die Zugabe eines weiteren Metalls mit dem Silicium Mischkristalle bildet, wie z. B. Magnesium. Dadurch verschieben sich die Löslichkeitsverhältnisse in der Weise, dass die Elemente Fe, Mn, Cr, Ce, Ti, Zr, V und Mo als Aluminide aus dem Aluminium entfernt werden können [5].

Über weitere Untersuchungen in diesem Bereich berichtet Kucharski [60] [61]. In eine Aluminiumlegierung mit 12,9% Silicium wurde 2% Eisen sowie W, Cr und Mn zulegiert und bei 700°C 24 Stunden gehalten. Danach erstarrte die Legierung. Die Analyse zeigte, dass während des Prozesses Silicium um ca. 2 Massen% reduziert wurde. Es wurde festgestellt, dass die Verbindung $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ entstand und sich als schwer löslicher Mischkristall im unteren Teil der Probe konzentrierte. So wurde die Siliciumkonzentration abgesenkt. Daraus lässt sich schließen, dass durch die intermetallische Mischkristallbildung und anschließende Sedimentation die Siliciumsenkung in der Schmelze möglich ist.

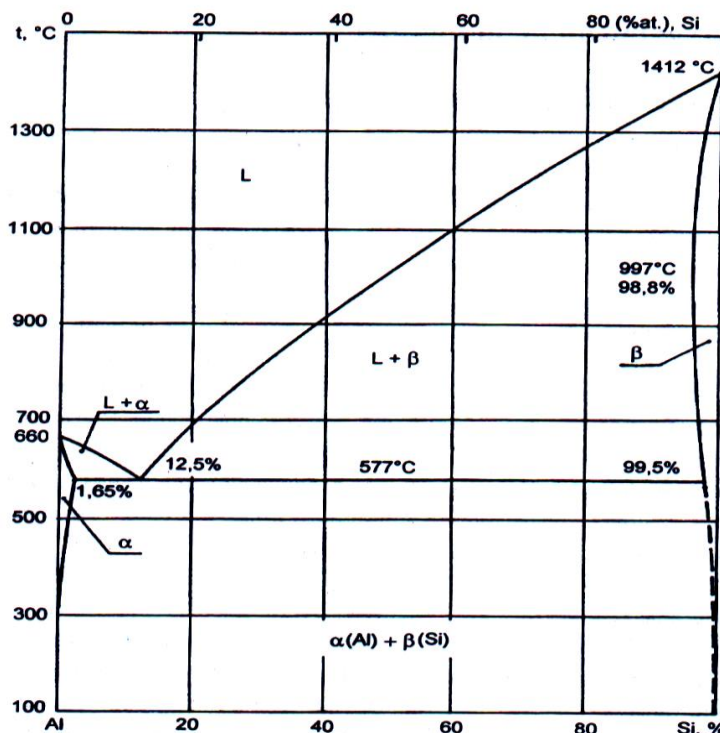


Abb. 4. Binäres Phasendiagramm Aluminium – Silicium [2]

Da die entstehenden Mischkristalle eine größere Dichte besitzen, erfolgt ihre Seigerung gemäß dem Stokesschen Gesetz. Die Kristalle mit der höheren Dichte werden sich im unteren Bereich der Probe konzentrieren. Eine neue Möglichkeit in diesem Bereich bietet Nagao et al. [114]. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Entstehung der Verbindung Ca_2Si , wodurch dieses Element aus der Aluminiumschmelze entfernt wird. Es wurde gezeigt, dass dadurch Silicium von 9 Massen% auf ca. 3 Massen% nach 2,5 Stunden abgesenkt werden konnte.

Eine zweite Möglichkeit bietet die Gasraffination. Dafür werden hauptsächlich Stickstoff, Argon und Chlor bzw. Ammoniak als Spülgas verwendet. Die beiden Inertgase Stickstoff und Argon wirken rein physikalisch bzw. mechanisch, indem die in der Schmelze aufsteigenden Spülgasblasen die vorhandenen Verunreinigungen durch Flotationseffekte an die Oberfläche transportieren bzw. durch starke Schmelzbewegungen den Verdampfungseffekt des betreffenden Elementes verstärken. Die vorhandenen Oxidhäute werden in einem erheblichen Ausmaß durch den Spüleffekt an die Badoberfläche gebracht [1] [61].

Die Chlor- bzw. Ammoniakspülung ist viel wirksamer, weil sie physikalisch und chemisch wirkt. Das sich bildende Aluminiumchlorid sublimiert bei 183°C und wirkt sekundär weiter auf die Schmelze als Spülgas. Ammoniak dagegen wirkt durch Aluminiumnitrid sekundär. Dadurch lassen sich Natrium, Calcium, Lithium und Magnesium (durch Chlorierung) aus der Schmelze fast vollkommen entfernen; Silicium dagegen nicht.

Bei der Vakuumraffination wird der Entgasungseffekt durch eine Badbewegung z. B. durch aufsteigende Blasen von Stickstoff durchgeführt. Durch die Vakuumraffination lässt sich Zink, Magnesium, Blei, Natrium, Calcium und Lithium entfernen. Silicium, Eisen oder Kupfer sind durch dieses Verfahren auch in Aluminiumbronze nicht entfernbar. Deshalb werden weitere Untersuchungen in diesem Bereich nicht durchgeführt.

Eine der Möglichkeiten der Raffination stellen die Raffinationssalze dar. Im Wesentlichen beruht die Wirkung auf der Summe der Grenzflächenspannung Metall - Flussmittel und Oxid - Flussmittel. Falls diese kleiner ist als die Grenzflächenspannung Metall – Oxid, dringt das Flussmittel zwischen das Metall und den Oxidfilm, sodass dieser reißt und von dem Flussmittel aufgenommen wird. Dabei erfolgt keine

Siliziumentfernung, durch die optimierte chemische Zusammensetzung jedoch lässt sich die Wirkung von anderen Raffinationsverfahren beschleunigen.

Die thermodynamischen Berechnungen mit dem HSC Programm haben gezeigt, dass in der Temperatur über 1400°C eine neue Si_3N_4 -Phase entstehen kann, die Silicium von der Legierung trennt und in die Schlacke transportiert. Dieser Vorgang soll weiter untersucht werden.

Es wurden in der Literatur keine Angaben über fraktionierte Kristallisation in der Aluminiumbronze gefunden. Deshalb sollte überprüft werden, ob diese Methode als potentielltes Raffinationsverfahren für diese Legierung einsetzbar ist.

Man kann feststellen, dass nicht alle Methoden, die der Aluminiumraffination dienen, für eine komplexe Legierung wie Aluminiumbronze direkt einsetzbar sind. Sie bieten nur sehr begrenzte Möglichkeiten, die Raffination von Aluminiumbronze durchzuführen. Nach diesen Erkenntnissen aus der Literatur sowie nach der Identifizierung der Störelemente, die aus der Aluminiumbronze entfernt werden sollen, können die Ziele der Untersuchungen präzisiert werden.

4. Präzisierung der Aufgabenstellung

Die Literaturrecherchen haben gezeigt, dass im Bereich der Raffination von Aluminiumbronzen nur wenige Untersuchungen bisher durchgeführt wurden. Diese Arbeit soll die Raffinationsverfahren bezüglich der Einsetzbarkeit in der Gießereiindustrie klassifizieren und bewerten mit dem Ziel, aus minderwertigen Schrotten hochwertige Legierungen herzustellen und gleichzeitig die Abfallprodukte wie Schleifstaub wieder einsetzbar zu machen. Die Ziele lassen sich in vier Punkten definieren:

1. Die Methoden der Aufbereitung des Schleifstaubes und der Wiederverwendung in der Gießerei sollen entwickelt, überprüft und angewendet werden. Dabei ist die Minimierung des Verlustes des Materials in jedem möglichen Verfahren zu berücksichtigen.
2. Die Gasraffination mit Argon und Stickstoff als Spülgase und Ammoniak bzw. Chlor als Raffinationsgase soll beantworten, welche Elemente sich von der Mehrstofflegierung entfernen lassen. Die Experimente werden bei 1300°C und 1500°C durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Raffinationsgeschwindigkeit feststellen zu können.
3. Durch die Optimierung der Zusammensetzung des Raffinationssalzes soll die Benetzbarkeit des Fluxes verbessert werden, und dadurch die Verluste an Aluminium in der Schmelze während des Raffinationsprozesses minimiert werden. Dabei sollen neue (wenn möglich weniger toxische) Salzgemische gefunden werden, die im Vergleich zu den handelsüblichen Mischungen bessere Eigenschaften aufweisen.
4. Durch die Untersuchungen zum Verhalten von Silicium im Prozess der intermetallischen Fällung soll festgestellt werden, ob diese Methode die Senkung des Si-Gehaltes auch in der Aluminiumbronzeschmelze ermöglicht.

5. Untersuchungen zur Schleifstaubaufbereitung

5.1 Physikalisch–chemische Charakteristik von Schleifstaub

Schleifstaub entsteht beim Polieren von Gussstücken in Schleifanlagen unter Verwendung von Schleifmitteln (Abb. 5). Dieses Material wurde bis jetzt in der Kupferhütte mit reinem Kupfer verarbeitet mit gleichzeitiger Verschlackung von Zusatzstoffen, die in der Kupferlegierung zulegiert wurden. Als wertvolles Material sollte es wieder direkt in den Produktionsprozess der Gießerei zurückgeführt werden. Die im Schleifprozess eingesetzten Schleifmittel und Schleifpapiere tragen aber störende Verunreinigungen wie Silicium und Siliciumverbindungen in den Schleifstaub ein, die schädlich für die Legierung sind.



Abb. 5 Durch Polieren mit einer Schleifanlage (Schleifpapier) und Schleifmittel bekommt ein Gussteil die gewünschte Endform. Dabei entsteht Schleifstaub, der als wertvolles Material wieder in den Produktionsprozess zurückgeführt werden soll.

Ziel der Untersuchungen war es demnach, Verfahren zur selektiven Abtrennung störender Verunreinigungen aus Schleifstaub von aluminiumhaltigen Bronzen zu finden. Beim Polieren der Propeller entstehen zwei Sorten von Staub, die abhängig von der Korngröße in Grobschleifstaub (Probe 1) und Feinschleifstaub (Probe 2) aufgeteilt werden. Es wurde auch die Möglichkeit genutzt, Schleifstaub auf dem Schrottmarkt zu kaufen (Probe 3). Da alle Proben potentiell unterschiedliche Korngrößen aufweisen, wurde die Korngrößenbestimmung als erstes durchgeführt.

5.1.1 Korngrößenbestimmung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung in allen drei Proben wurde mit dem Partikelanalysator SYMPATEC HELOS durchgeführt, wobei ein Korngrößenspektrum im Bereich von 0,5 bis 1200 μm bestimmt werden kann. Für die Untersuchungen wurden die Proben über einen Rütteltisch dem Analysator zugeführt und dort die Korngrößenverteilung über ein laseroptisches System ermittelt. In Tab. 7 sind die Korngrößenverteilungswerte der drei untersuchten Proben zusammengestellt. Bei den Untersuchungen kam es allerdings teilweise zu Störungen bei der Probenzufuhr durch Verklumpung des Materials. Bei diesen Untersuchungen konnte in Probe 1 kein Feinanteil $< 10 \mu\text{m}$ ermittelt werden. Nur 10 % des Materials hatten eine Korngröße $< 70 \mu\text{m}$, die mittlere Korngröße betrug ca. 200 μm . 90 % des Materials hatten eine Korngröße $< 420 \mu\text{m}$. Probe 2 ist im Vergleich zu Probe 1 deutlich feiner. Der Feinanteil $< 10 \mu\text{m}$ beträgt hier 1,4 % und die mittlere Korngröße ca. 100 μm . Durch die teilweise Verklumpung des Materials ergaben sich bei Mehrfachbestimmungen erhebliche Differenzen in dem Anteil sehr groben Materials, sodass der Wert zwischen 240 und 420 μm schwankte. Es wird vermutet, dass es durch diese Verklumpungen auch zu Minderbefunden bei der Bestimmung des Feinanteils kam. Probe 3 ist im Vergleich zu Probe 1 feiner. Die mittlere Korngröße beträgt hier ca. 120 μm und 90% des Materials ist kleiner als 350 μm . Die Größe zeigt aber auch, dass die Probe 3 eine Mischung aus Grob- und Feinschleifstaub ist. Man kann feststellen, dass dieses Material ohne vorherige Trennung auf Grob- und Feinfraktion gesammelt wird.

Tab. 7. Korngrößenverteilung im Kupferschleifstaub

Probe	Korngröße in % des Materials		
	10 %	50 %	90 %
Probe 1	$<70 \mu\text{m}$	200 μm	$<420 \mu\text{m}$
Probe 2	$<30 \mu\text{m}$	100 μm	240 – 420 μm
Probe 3	$<41 \mu\text{m}$	122 μm	$<350 \mu\text{m}$

5.1.2 Chemische Analyse vom Schleifstaub

Es wurde die chemische Zusammensetzung aller drei Proben ermittelt (Tab. 8). Für die Bestimmung der Elemente wurden 10 g Probe in heißer, verdünnter Salpetersäure gelöst und der unlösliche Rückstand über einen PTFE-Membranfilter

(1,2 µm) abgetrennt. Die Bestimmung der gelösten Elemente erfolgte mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Der Rückstand wurde mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Deshalb wurden die über die Schleifmittel zusätzlich eingebrachten Mengen an Silicium und Aluminium als Fehler bezüglich der reinen Schleifstäube berücksichtigt.

Silicium befindet sich als Legierungselement im Schleifstaub. Es wird aber auch als Hauptbestandteil der keramischen Verbindungen aus Schleifmittel wie z. B. unlösliche SiO₂-Verbindung festgestellt, das fast vollkommen als Rückstand aus der Probe entfernt wird, sowie als Bestandteil der nicht definierten anderen Substanzen, deren Verhalten beim Auflösen unbekannt ist. Alle diese Faktoren wurden bei der Analyse der Ergebnisse mit berücksichtigt.

Tab.8. Schleifstaub - chemische Zusammensetzung [Massen%]

Element	Probe 1	Probe 2	Probe 3
<i>Cu</i>	78,91	74,74	63,92
<i>Al</i>	8,27	7,558	7,06
<i>Ni</i>	4,58	4,335	3,96
<i>Fe</i>	3,83	3,664	3,89
<i>Mn</i>	0,63	0,613	0,41
<i>Zn</i>	0,095	0,109	0,003
<i>Pb</i>	0,015	0,025	0,0001
<i>K</i>	0,176	0,03	0,002
<i>Na</i>	0,080	0,116	0,013
<i>Si</i>	0,31	0,61	0,67
<i>Sn</i>	0,01	0,01	0,10

Gleiche Probleme wurden auch bei der Bestimmung des Aluminiumgehaltes festgestellt. Aluminium kann dabei als Hauptbestandteil der Legierung auftreten, wird aber auch als Al₂O₃ im Schleifmittel festgestellt. Oxidiertes Aluminium wird auch als Rückstand aus der Probe entfernt. Man geht aber davon aus, dass, anders als bei Silicium, eine Aluminiumbestimmung wegen der hohen Konzentration dieses Elementes in der Legierung genauer möglich ist. Die anderen analysierten Elemente lassen sich vollkommen in heißer Salpetersäure lösen und sind dadurch mittels AAS messbar.

Die chemische Analyse zeigte, dass die Kupfer- und Aluminiumkonzentrationsschwankungen zwischen Probe 1 und Probe 2 auf die Reinheitsunterschiede zurückzuführen sind. Außerdem ist die Siliciumkonzentration doppelt so hoch wie bei der Probe 1. Die Probe 2 enthält mehr prozessschädliche Beimengungen als die Probe 1.

5.2 Bestimmung des Zirkoniumgehaltes im Schleifstaub

Nach der chemischen Analyse aller 3 Proben (wo die Beimengungen sehr stark die chemische Analyse beeinflussten) wurden dann die Analysen durchgeführt, um die Quellen der störenden Verunreinigungen im Produktionsprozess zu identifizieren. Dabei wurden die Sicherheitsdatenblätter für Schleifbänder und eingesetzte Schleifmittel analysiert. Es wurde festgestellt, dass das Schleifmittel aus Zirkonkorund (Zirkoniumoxid + Aluminiumoxid) besteht, was in den bisherigen Untersuchungen noch nicht berücksichtigt wurde. Deshalb erfolgte eine separate Analyse des Zirkoniumgehaltes im Schleifstaub zuerst qualitativ mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und danach quantitativ durch einen chemischen Aufschluss mittels AAS. Entsprechend den Ergebnissen in Tab. 9 sind die Zirkoniumgehalte in allen Proben sehr niedrig. Deshalb besteht nur eine geringe Gefahr, dass die Schmelze durch Zirkonium verunreinigt wird.

Tab. 9. Zirkoniumgehalt im Schleifstaub.

<i>Probe</i>	<i>Zirkoniumgehalt [Massen%]</i>
1	0,015
2	<0,001
3	0,022

5.3 Untersuchungen zur Reinigung vom Schleifstaub

Schleifstaub kann als wertvolles Material wieder im Produktionskreislauf eingesetzt werden, wenn es von schädlichen Stoffen getrennt wird. Die chemische Analyse weist darauf hin, dass vor allem Silicium als Verunreinigung abgetrennt werden muss. Um die Trennmöglichkeiten zu analysieren, wurden die Suszeptibilitätswerte der Legierung mit denen von Silicium und dessen Verbindungen verglichen. Die Aluminiumbronzen mit 2,5 % - 3,5 % Eisen (Propellerlegierungen) weisen die höchsten Suszeptibilitätswerte bei Bronzen auf [Kapitel 3.1.2]. Es besteht also die Möglichkeit, im Magnetfeld die beiden Fraktionen zu trennen. Die magnetische Trennung bietet die Möglichkeit, Schleifstaub zu reinigen und in physikalisch unveränderter Form einzuschmelzen. Es wurden zwei Magnetscheideanlagen zur weiteren Untersuchung ausgewählt – Magnetbandringscheider und Trommelscheider.

Die Experimente erfolgten im Institut für Aufbereitungstechnik der TU BAF mit einem Laborbandringscheider mit einstellbarem Abstand zwischen Magnet und Band. Die Stromstärke, die bei der eingesetzten Anlage auch einstellbar war, variierte zwischen 0,1 und 0,5 A und der Abstand zwischen Magnet und Band wurde zwischen 2 mm und 5 mm eingestellt. Die Untersuchungen konzentrierten sich vor allem auf die Reduzierung von Verunreinigungen im Schleifstaub und auf eine Optimierung des Prozesses. Dabei sollte das Optimum von Stromstärke und Abstand zwischen dem Magnet und dem Band des Magnetbandringscheiders gefunden werden. Der Magnet, der über dem Band vibriert, nimmt magnetische Teilchen von dem Band ab und schiebt sie auf die Seite. Unmagnetische Teilchen bleiben auf dem Band liegen. Wenn also viel unmagnetisches Material auf dem Band bleibt, wird die Separation ungenauer. Um dieses Risiko zu minimieren, wurde der Rütteltisch immer auf gleichem Vibrationsniveau gehalten, damit die gleiche Menge in jeder Zeit auf dem Band eingesetzt werden konnte.

Der Verlauf der Siliciumgehalte für Probe 1 (Grobschleifstaub) zeigt Abb. 6. Die Siliciumwerte variierten bei 0,1 Massen% und blieben praktisch während des Reinigungsprozesses unverändert. Ein anderes Verhalten wurde bei der Probe 2 (Feinschleifstaub) beobachtet. Das Optimum lag bei 4 mm Abstand (Abb. 7). Die Unterschiede bei der Siliciumkonzentration sind jedoch so minimal, dass sie sich im Fehlerbereich befinden. Durch die Beobachtung der Probe bei der magnetischen Trennung wurde aber festgestellt, dass die Verunreinigungen von unmagnetischen Produkten aussortiert worden sind. Nach der ersten Trennung wurde in keiner Probe ein unlöslicher Rückstand festgestellt. Gleiches Verhalten wurde auch bei der Probe 3 (gekaufter Schleifstaub) beobachtet. Jede Probe wurde 3mal im Bandringscheider gereinigt und die graphisch dargestellten Siliciumgehalte nach der dritten Reinigung lassen vermuten, dass sie nur der Siliciumkonzentration in der Legierung entsprechen und so keine größeren Schwankungen nachweisen. Die zurückgehenden Rückstandsgehalte in jeder Probe nach der Trennung bestätigen, dass dadurch die unlöslichen Verunreinigungen abgetrennt wurden. Das Verhalten anderer Elemente der Legierung im Magnetfeld zeigt Tabelle 10. Man konnte feststellen, dass die Verluste an Material während des Prozesses relativ groß waren.

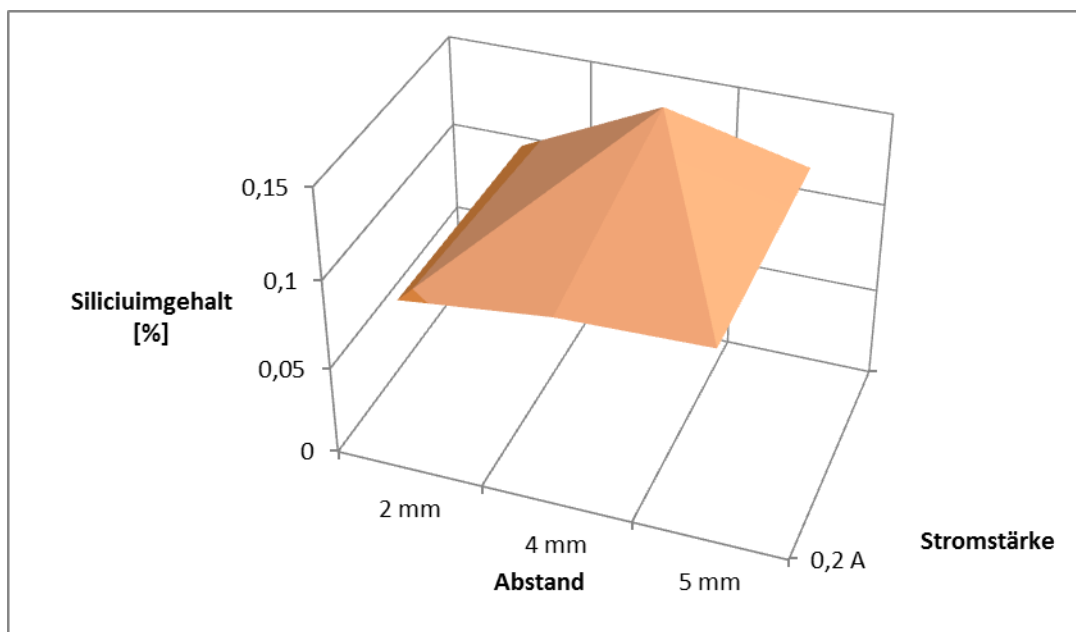


Abb. 6. Siliciuimgehalt in der Probe 1 (Grobschleifstaub) in Abhängigkeit vom Abstand und der Stromstärke im Magnetbandringscheider.

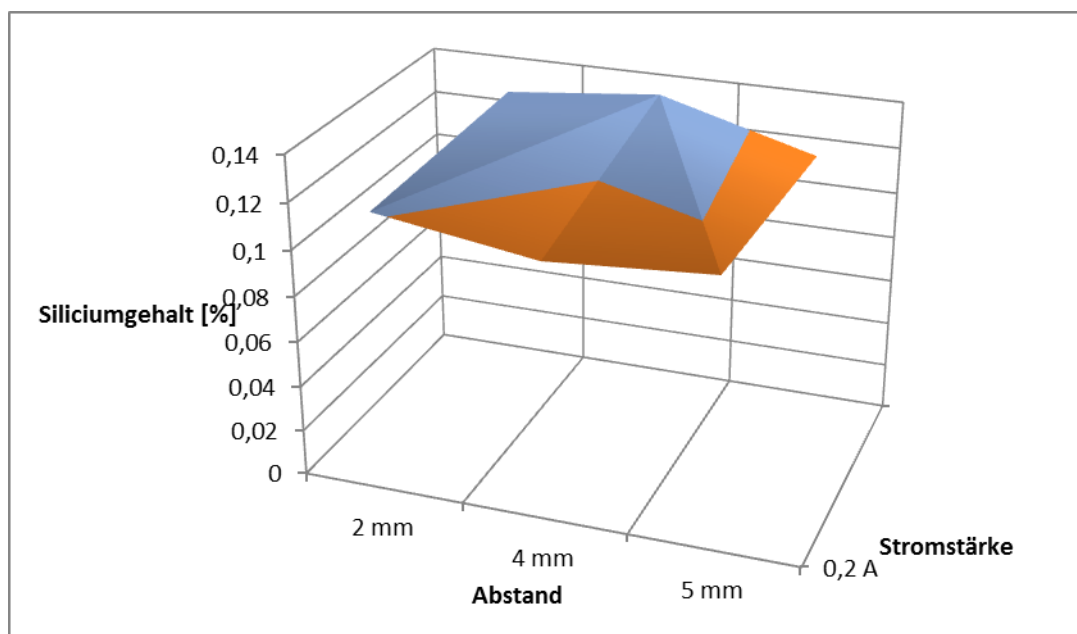


Abb. 7. Siliciuimgehalt in Probe 2 (Feinschleifstaub) in Abhängigkeit vom Abstand und der Stromstärke im Magnetbandringscheider.

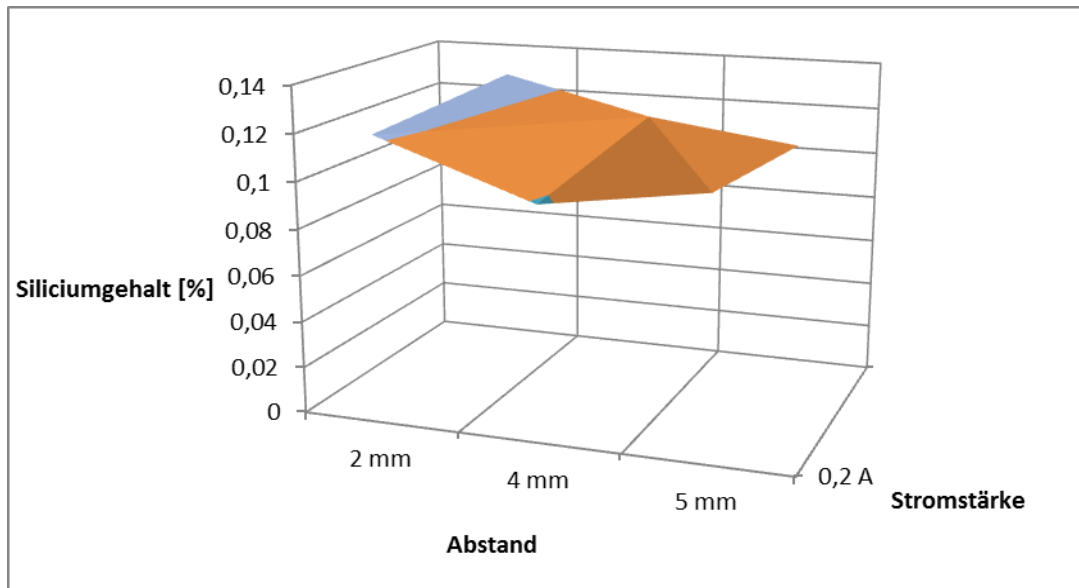


Abb. 8. Siliciumgehalt in der Probe 3 (gekaufter Schleifstaub) in Abhängigkeit vom Abstand und der Stromstärke im Magnetbandringscheider.

Dies hängt damit zusammen, dass die gereinigten Proben sehr klein (200 g je Probe) waren und die dabei entstehenden Fehler dementsprechend größer wurden. Aus der Tab.10 lässt sich ablesen, dass die erste Reinigung am wirksamsten war. Nach dem ersten Prozess wurden die meisten unmagnetischen Produkte von der Gesamtmasse der Probe entfernt - in der Probe 3 waren es sogar 18,1 % der Probe. Nach der zweiten und dritten Reinigung waren die Trennwirkungen deutlich kleiner. Die Verluste an Kupfer in dem unmagnetischen Produkt waren am Beispiel der Probe 3 deutlich. Als Beispiel für das Verhalten von Legierungsbestandteilen während der magnetischen Reinigung wurden hier die Ergebnisse der Reinigung von Schleifstaub bei 0,1 A und 2 mm Abstand zwischen Magnet und Band graphisch dargestellt. Man kann feststellen, dass der Siliciumgehalt reduziert wurde. Andere Elemente, wie z. B. Aluminium oder Eisen, steigen dagegen leicht an. Sehr wichtig ist auch die Fehlerbetrachtung bei allen Analysen der chemischen Zusammensetzung des Materials. Vor allem handelt es sich dabei um die Betrachtung der Spurenelemente im Schleifstaub während des Prozesses der Reinigung. Die Ausgangskonzentration von Mn, Zn, Pb, K, Na und Sn lag unter 1 Massen%, sodass das Verhalten dieser Elemente während der magnetischen Trennung schwer einzuschätzen war.

Tab. 10. Verhalten der wichtigsten Elemente der 3 Schleifstaubproben nach der magnetischen Reinigung mit dem Labormagnetbandringscheider bei 0,1 A Stromstärke und 2 mm Abstand zwischen dem Magneten und dem Band.

Probe	vor der Reinigung		1. Reinigung				2. Reinigung				3. Reinigung			
	Zusammensetzung		magnetisches Produkt		unmagn. Produkt		magnetisches Produkt		unmagn. Produkt		magnetisches Produkt		unmagn. Produkt	
	Massen %	[g]	Massen %	[g]	Massen %	[g]	Massen %	[g]	Massen %	[g]	Massen %	[g]	Massen %	[g]
Probe 1	100	200	97,5	195	2,5	5,1	99,40	193,8	0,60	1,1	99,5	192,8	0,5	1,0
Cu	78,9	157,8			34,3	1,7			71	0,8	78,7	151,1	76,2	0,7
Al	8,20	16,5			4,23	0,2			8,73	0,1	8,5	16,4	8,8	0,08
Ni	4,58	9,16			1,79	0,1			4,39	0	4,7	9,1	4,5	0,04
Fe	3,83	7,67			1,74	0,1			3,78	0	4,5	8,7	3,9	0,04
Mn	0,63	1,27			0,51	0			1,04	0	1,0	1,9	1,0	0
Zn	0,09	0,19			0,06	0			0,12	0	0,1	0,2	0,1	0
Pb	0,01	0,03			0,01	0			-	-	0,2	0,5	-	-
K	0,17	0,35			2,43	0			-	-	0,6	1,1	-	-
Na	0,08	0,16			1,33	0			-	-	0,6	1,2	-	-
Sn	0,01	0,02			0,14	0			-	-	0,1	0,2	-	-
Probe 2	100	200	94,3	188,6	5,7	11,4	98,5	185,7	1,5	2,83	98,8	183,5	1,2	2,4
Cu	74,7	149,4			20,6	2,3			63,3	1,7	77,2	139,4	69,6	1,3
Al	7,55	15,13			2,0	0,2			5,9	0,1	8,6	15,6	6,6	0,1
Ni	4,33	8,67			1,1	0,1			3,8	0,1	4,9	8,9	4,2	0
Fe	3,66	7,32			1,1	0,1			2,8	0	4,6	8,4	3,0	0
Mn	0,61	1,22			0,4	0			1,0	0	0,4	0	1,0	0
Zn	0,10	0,21			0,1	0			0,2	0	0,1	0	0,1	0
Pb	0,02	0,05			3,4	0			0,0	0	0	0	0	0
K	0,03	0,06			-	-			-	-	-	-	-	-
Na	0,11	0,23			-	-			-	-	-	-	-	-
Sn	0,01	0,02			-	-			-	-	-	-	-	-
Probe 3	100	200	81,9	163,8	18,1	36,2	98,2	160,8	1,8	2,95	98,7	158,7	1,3	2,6
Cu	63,9	127,8			10,6	3,8			58,3	1,7	78,2	122,8	70,7	1,4
Al	7,06	14,1			0,4	0,1			5,1	0,1	7,3	11,5	6,4	0,1
Ni	3,96	7,9			0,4	0,1			3,6	0,1	4,9	7,8	4,3	0,1
Fe	3,89	7,7			0,6	0,2			3,0	0,1	5,1	8,0	3,5	0
Mn	0,41	0,8			0,1	0			0,9	0	1,1	1,7	1,0	0
Zn	0,007	0			0	0			0	0	0	0	0	0
Pb	0,001	0			0	0			0	0	0	0	0	0
K	0,003	0			-	-			-	-	-	-	-	-
Na	0,01	0			-	-			-	-	-	-	-	-
Sn	0,10	0			-	-			-	-	-	-	-	-

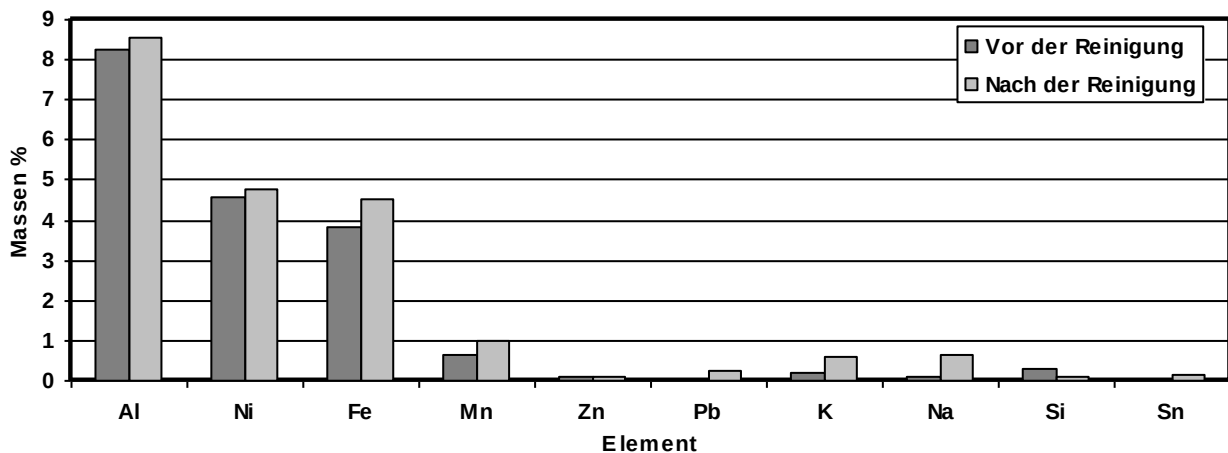


Abb. 9. Magnetische Trennung von Schleifstaub mit Labormagnetbandringscheider bei 0,1 A und 2mm Abstand – Ergebnisse für die wichtigsten Elemente in der Probe 1

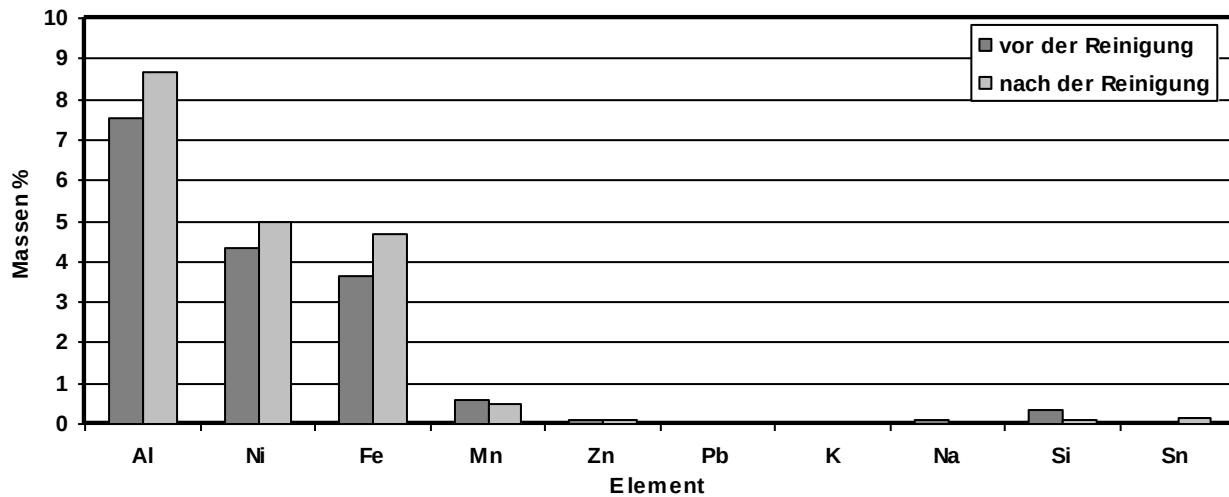


Abb. 10. Magnetische Trennung von Schleifstaub mit Labormagnetbandringscheider bei 0,1 A und 2 mm Abstand – Ergebnisse für die wichtigsten Elemente in der Probe 2.

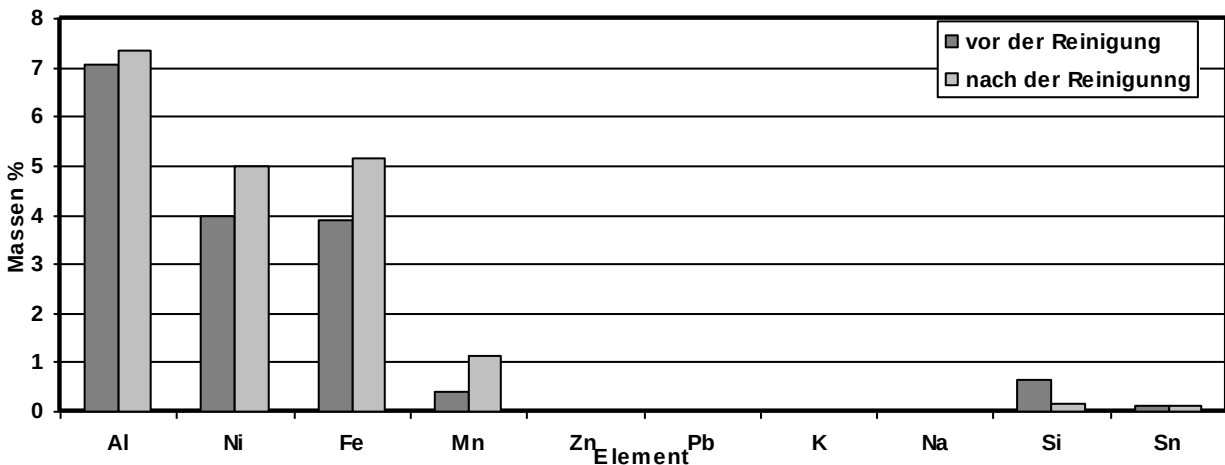


Abb. 11. Magnetische Trennung von Schleifstaub mit Labormagnetbandringscheider bei 0,1 A und 2 mm Abstand – Ergebnisse für die wichtigsten Elemente in der Probe 3.

5.4 Reinigung mit einem Trommelscheider

Die o. g. Untersuchungen haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, Schleifstaub magnetisch aufzubereiten. Da dieses Verfahren besonders umweltfreundlich und leicht in jeder Gießerei durchführbar ist, erfolgten weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet.



Abb. 12. Permanentmagnet–Trommelscheider 630/110 mit Wechselpol.

Da Magnetbandringscheider im Vergleich zu anderen Magnetscheidern relativ teuer sind und einen geringen spezifischen Durchsatz haben, wurde ein Permanentmagnettrommelscheider für weitere Tests ausgewählt. Es wurde Grobschleifstaub (Probe 1) und Feinschleifstaub (Probe 2) sowie gekaufter Schleifstaub (Probe 3) im UVR Forschungsinstitut für Aufbereitungstechnik in Freiberg mit dem Permanentmagnettrommelscheider 630/110 mit Wechselpol untersucht. Mit dieser Anlage wurden alle weiteren Untersuchungen durchgeführt. Dabei waren die von Kooperationspartnern zur Verfügung gestellten Schleifstaubmengen unterschiedlich – 2 kg der Probe 1 (da diese Probe auch ohne vorherige Aufbereitung einsetzbar wäre), 5 kg der Probe 3 (gekaufter Schleifstaub) sowie 360 kg der Probe 2, da die Reinigungseffekte im halbindustriellen Maßstab überprüft werden sollten. Die gelieferten Proben wurden vorerst für weitere Prozesse vorbereitet und gesiebt. Die Siebprozesse erfolgten separat im Labor mit der Laborsiebvorrichtung. Vor und nach dem Sieben wurden die Proben gewogen und alle Grobelemente <1 mm aus dem Schleifstaub entfernt. Die Reinigung erfolgte dann in dem Trommelscheider, der nach jedem Reinigungsschritt mit Pressluft gereinigt wurde.

5.4.1 Reinigung von Grobschleifstaub (Probe 1)

2294 g der Probe 1 wurde vor dem Prozess gesiebt. Nach dem Sieben des Materials (1mm Sieb) wurde 2221 g der Probe 1 mit dem Trommelscheider gereinigt. Abb. 13 zeigt eine schematische Darstellung der Untersuchungsschritte. Nach der Reinigung wurde von allen Trennprodukten der Siliciumgehalt chemisch analysiert. Die Ergebnisse der Analyse wurden in Tab. 11 zusammengestellt.

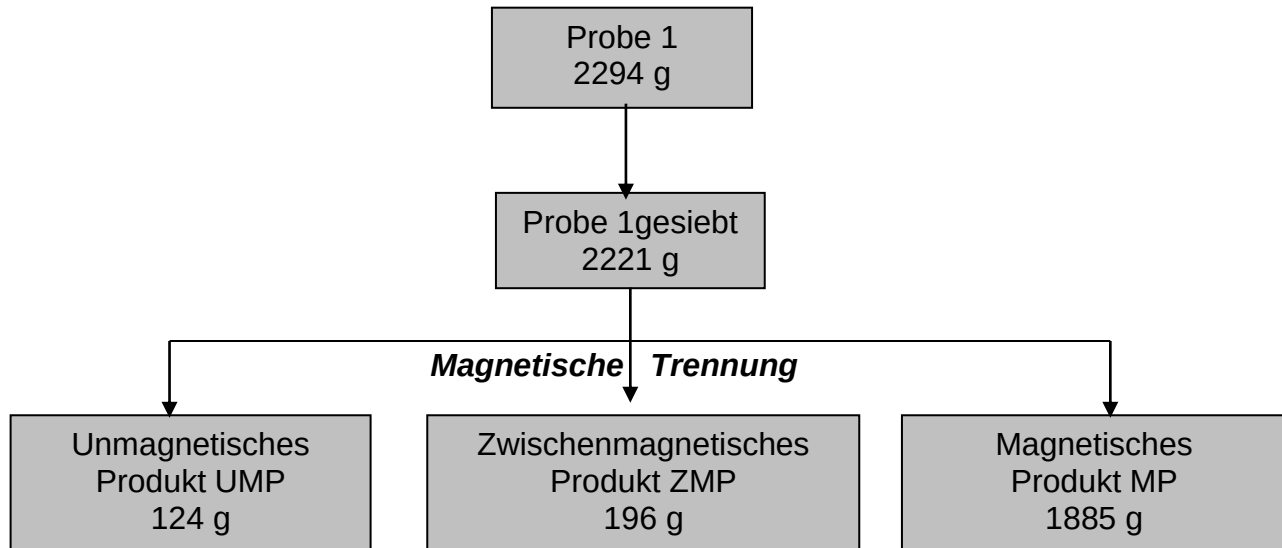


Abb. 13. Schematische Darstellung der Massenverteilung bei der Reinigung von Grobschleifstaub (Probe 1) mit dem industriellen Trommelscheider.

Tab. 11. Siliciumgehalt im Schleifstaub vor und nach der magnetischen Trennung [Massen%]

Probe	Nach dem Sieben	Magnetisches Produkt (MP)	Zwischenmagnetisches Produkt (ZMP)	Unmagnetisches Produkt (UMP)
1	0,18	0,03	0,13	0,51
2	0,07	0,02	0,18	0,42
3	0,66	0,03	0,32	0,68

Beim Sieben wurden alle Elemente > 1 mm (Legierungsstücke, Späne usw.) entfernt. Das entspricht 3,19 Massen% der Ausgangsmasse der Probe 1. Der gesiebte Schleifstaub (< 1mm) - 96,81 Massen% - wurde magnetisch gereinigt. Aus dieser Probe wurden 82,17 Massen% der Ausgangsmasse als magnetisches Produkt zurückgewonnen. Es konnte ein guter Reinigungseffekt festgestellt werden. Nach der Trennung wurde der Siliciumgehalt von 0,18 auf 0,03 Massen% im magnetischen Produkt reduziert.

5.4.2 Reinigung von gekauftem Schleifstaub (Probe 3)

Von 5745 g der Probe 3 wurden 5393 g gesiebt (1mm Sieb) und mit dem Trommelscheider aufbereitet. In Abb. 14 ist der schematische Ablauf der magnetischen Trennung dargestellt. Nach der Reinigung wurde bei allen Trennprodukten der Siliciumgehalt chemisch analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zusammengestellt.

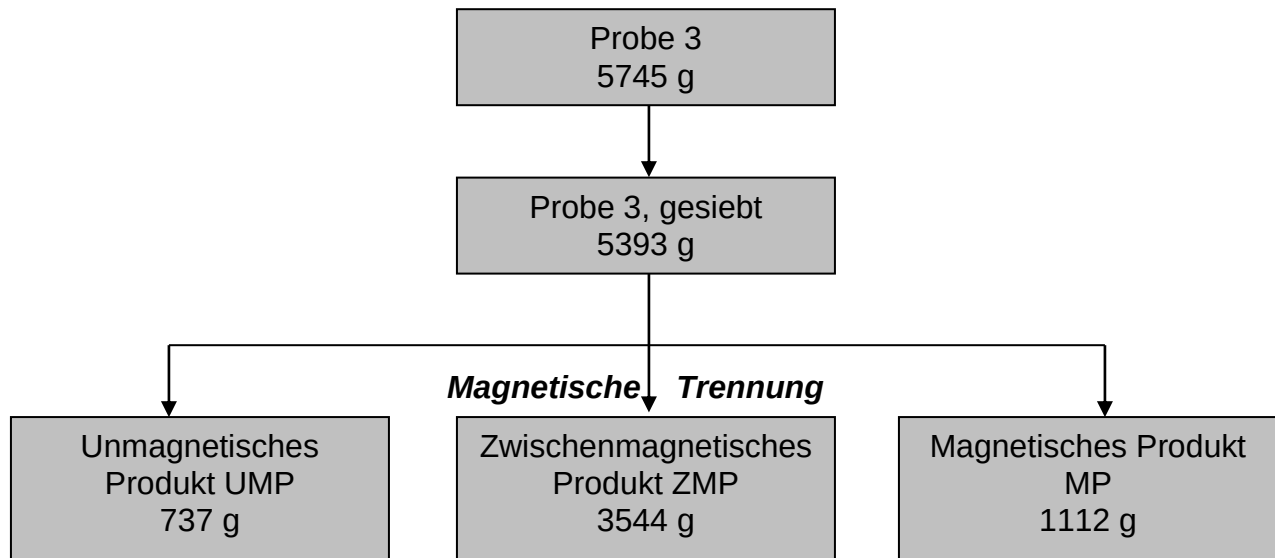


Abb. 14. Schematische Darstellung der Massenverteilung bei der Reinigung von gekauftem Schleifstaub (Probe 3) mit dem Trommelscheider.

Durch das Sieben wurden ebenfalls alle Elemente > 1 mm entfernt. Das entspricht 6,13 Massen% der Ausgangsmasse der Probe 3. Der gesiebte Schleifstaub (< 1mm) - 93,87 Massen% - wurde dann magnetisch gereinigt. Aus dieser Probe wurden nur 19,35 Massen% der Ausgangsmasse als magnetisches Produkt zurückgewonnen. Ein Siliciumgehalt von 0,32 Massen% im Zwischenprodukt, das 61,68 Massen% des Ausgangsmaterials enthält, ist jedoch für die Weiterverarbeitung in der Gießerei inakzeptabel. Die Wiederholung der Reinigung brachte praktisch keine Verbesserung des Ergebnisses. Dies weist darauf hin, dass die Suszeptibilität des gekauften Materials zu niedrig ist, um die gewünschten Reinigungswerte mit diesem Verfahren zu erreichen und die Einsetzbarkeit der Stäube zu erhöhen.

5.4.3 Reinigung von Feinschleifstaub (Probe 2)

Der Feinschleifstaub wurde aufgrund technischer Schwierigkeiten bisher selten zur Verarbeitung in der Gießereiindustrie eingesetzt. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurden 360 kg des Materials gesiebt und mit dem Trommelscheider magnetisch getrennt. Um die Schleifstaubverluste zu minimieren, wurde das Zwischenprodukt nochmals gereinigt (Abb. 15). Tab. 11 enthält die Siliciumgehalte aus der ersten Reinigung und Tab. 12 die aus der wiederholten Reinigung des Zwischenproduktes.

Tab. 12. Siliciumgehalte im Schleifstaub nach der wiederholten magnetischen Reinigung des Zwischenproduktes aus der Probe 2 im industriellen Maßstab [Massen%]

Probe	Magnetisches Produkt (MP)	Zwischenmagnetisches Produkt ZMP	Unmagnetisches Produkt (UMP)
2	0,09	0,07	0,33

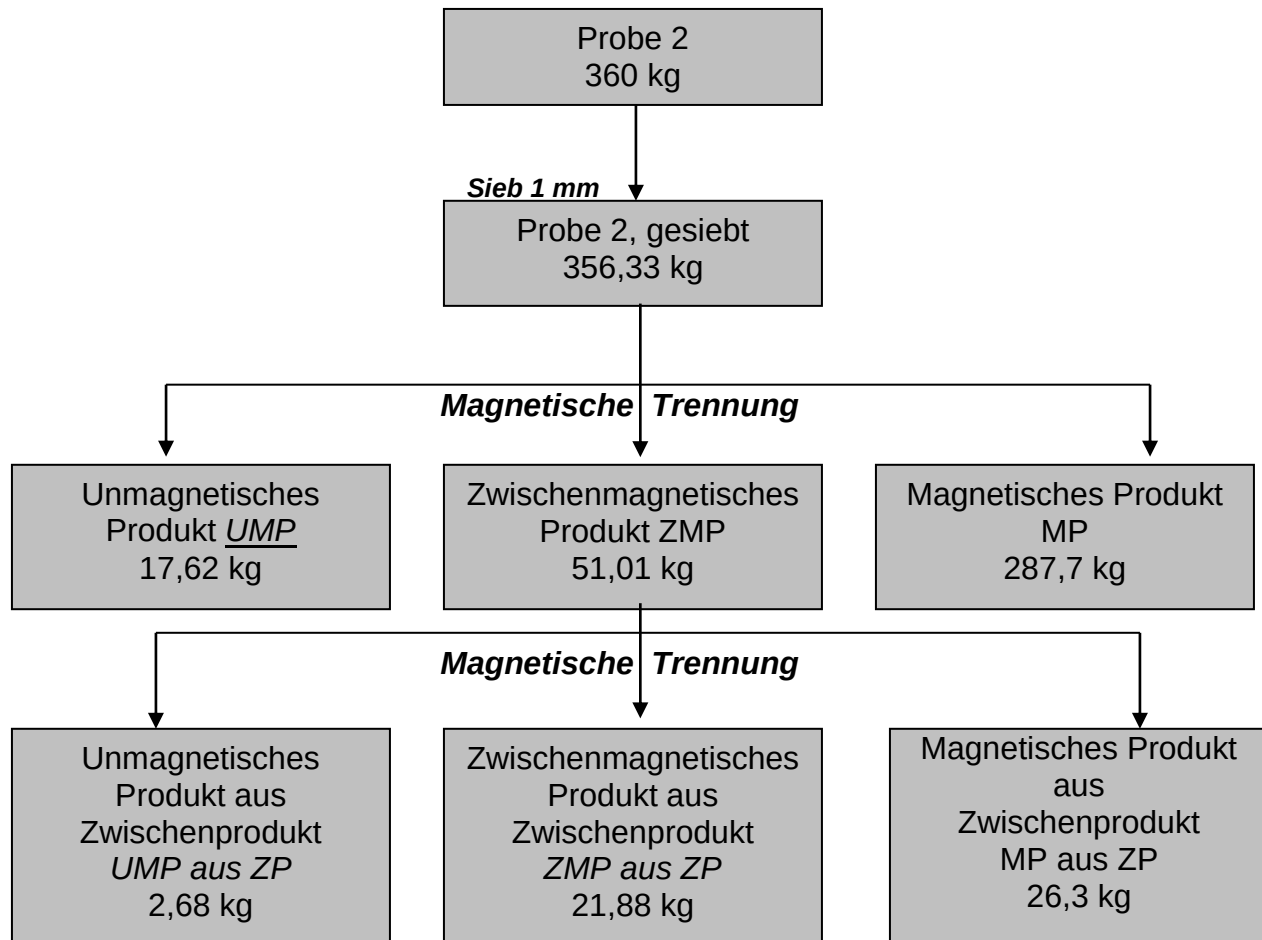


Abb. 15. Schematische Darstellung der Massenverteilung bei der zweifachen Reinigung von Feinschleifstaub (Probe 2) mit dem Trommelscheider.

Beim Sieben wurden alle Anteile > 1 mm entfernt. Das entspricht insgesamt 1 Massen% der Ausgangsmasse der Probe 2. Der gesiebte Schleifstaub - 99 Massen% - wurde zum ersten Mal magnetisch gereinigt. In diesem Schritt wurden 287,7 kg zurückgewonnen, was der Menge von 79,9 Massen% der Ausgangsmasse des magnetischen, wiedereinsatzbaren Produktes entspricht. Die Siliciumkonzentration wurde dabei von 0,07 Massen% auf 0,02 Massen% in diesem Produkt reduziert. Gleichzeitig entstanden auch 51,01 kg des zwischenmagnetischen Produktes, in dem 0,18 Massen% Silicium nachgewiesen wurde.

Das Zwischenprodukt aus der ersten Reinigung wurde erneut magnetisch gereinigt. Wie die Abb. 15 zeigt, konnte man bei diesem Prozess noch 26,3 kg des magnetischen Produktes gewinnen. Das magnetische Produkt nach der zweiten Reinigung enthält 0,09 Massen% Silicium. Aus insgesamt 360 kg des gelieferten Feinschleifstaubes (Probe 2) wurden nach dem Sieben, dem Trennprozess mit dem Trommelscheider und dem erneutem Trennprozess des zwischenmagnetischen Produktes 314 kg einsetzbaren Materials zurückgewonnen. Das entspricht 87,22 Massen% der Ausgangsmenge. Der Siliciumgehalt nach der ersten Reinigung wurde von 0,07 Massen% auf 0,025 Massen% im magnetischen Produkt reduziert.

Die Siliciumkonzentrationen in Endprodukten weisen darauf hin, dass die Entfernung von prozessschädlichen Beimengungen wirksam war. Man kann feststellen, dass Permanentmagnet-Trommelscheider als ein Verfahren für die Aufbereitungsprozesse von Feinschleifstaub bei der Gießereiindustrie einsetzbar sind. Dieses Verfahren ist aber ungeeignet für die Reinigungsprozesse des gekauften Schleifstaubes.

6. Untersuchungen zur chemisch-metallurgischen Raffination von Aluminiumbronzen

Die Literatursauswertung hat gezeigt, dass derzeit kein Verfahren zur vollständigen Entfernung von Verunreinigungen aus dem Schrott vor dem Schmelzprozess bekannt ist. Nur der innerbetrieblich anfallende Schleifstaub kann durch die magnetische Aufbereitung bei geringeren Verlusten noch vor dem Schmelzprozess gereinigt werden. Da dieses Material aber nur max. 10 % des gesamten Schrotteinsatzes decken kann, erfolgten weitere Untersuchungen zur direkten Raffination der Legierung schon in geschmolzenem Zustand. Die Reinigung und Entgasung der Metallschmelze beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des Gussteils. Die Entwicklung von effektiven chemisch-metallurgischen Reinigungsprozessen ist somit ein bedeutender Faktor, die schädlichen Stoffe, die den Schrotteinsatz begrenzen wie Zinn, Blei, Zink, Magnesium und Silicium, zu finden und neu zu definieren. Die Entfernungsprozesse sollten gleichzeitig die Verluste an Hauptelementen der Legierung wie Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen und Mangan minimieren. Aus der Literatur ist bekannt, dass bereits Untersuchungen zur Vakuumraffination in Aluminium- und Kupferlegierungen erfolgten. Es stellte sich heraus, dass dadurch die Zinn-, Blei- und Zinkgehalte reduziert wurden, der Siliciumgehalt jedoch nicht. Da diese Technologie nur mit erheblichem Aufwand in einer Schwermetallgießerei einsetzbar ist und die Siliciumgehalte nicht abgesenkt werden können, wurde die Vakuumraffination bei den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Die Technologien, die als Raffinationsmethoden für die Aluminiumbronze in Frage kommen, sind Gasraffination, Salzraffination und intermetallische Fällung. Dementsprechend konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Behandlung der Legierungsschmelze mit Gasen, Salzen sowie auf die Reinigung durch Fällung. Die nachfolgenden Kapitel beschreiben diese Untersuchungen.

6.1 Gasraffination

6.1.1 Vorbereitung und Versuchsdurchführung

Die Gasraffinationsversuche wurden in Gruppen aufgeteilt (Tab. 13) - je nach eingesetztem Gasmedium. Zu der ersten Gruppe gehören die Spülgasversuche mit Stickstoff und Argon ohne Reaktionsgase. Dadurch wurden die Grundlagen des Verhaltens der Haupt- und Begleitelemente bei der Gasspülung festgestellt.

Tab. 13. Zusammenstellung der durchgeführten 11 Raffinationsversuche der Aluminiumbronze im Labormaßstab mit Argon und Stickstoff als Spülgase sowie mit 10% Zugabe von Chlor sowie mit 10% und 20% Zugabe von Ammoniak als Reaktionsgase bei 1300°C und 1500°C Prozesstemperatur

Spülgasbehandlung	ohne Zugabe von Reaktionsgas	mit der Zugabe von 10% Chlor	mit der Zugabe von 10% Ammoniak	mit der Zugabe von 20% Ammoniak
Stickstoff	bei 1300°C und 1500°C	bei 1300°C	bei 1300°C und 1500°C	bei 1300°C und 1500°C
Argon	bei 1300°C	bei 1300°C	bei 1300°C und 1500°C	bei 1300°C und 1500°C

Die zweite Gruppe der Gasversuche wurde mit der Zugabe von Ammoniak zu Argon oder Stickstoff durchgeführt. Die Untersuchungen wurden bei 1300°C sowie bei 1500°C durchgeführt, um die thermodynamischen Berechnungen des Verhaltens von Silicium in der Aluminiumbronzeschmelze zu bestätigen oder widerlegen.

Zu der dritten Gruppe zählen die Versuche mit Chlor, die nur bei 1300°C durchgeführt wurden. Dabei sollte vor allem die Reinigungs- und Verflüchtigungswirkung von Chlor auf die Mehrstoffbronzen überprüft und die Grenzen der Gasreinigung bestimmt werden.

Vor den Versuchen erfolgten thermodynamische Berechnungen mit dem Programm HSC – Chemistry 4.0 [115]. Diese zeigten theoretisch die Möglichkeit, durch Anwendung diverser Reaktionsgase Verunreinigungen aus Kupferlegierungen zu entfernen, wie z. B. Si durch Si_3N_4 Bildung.

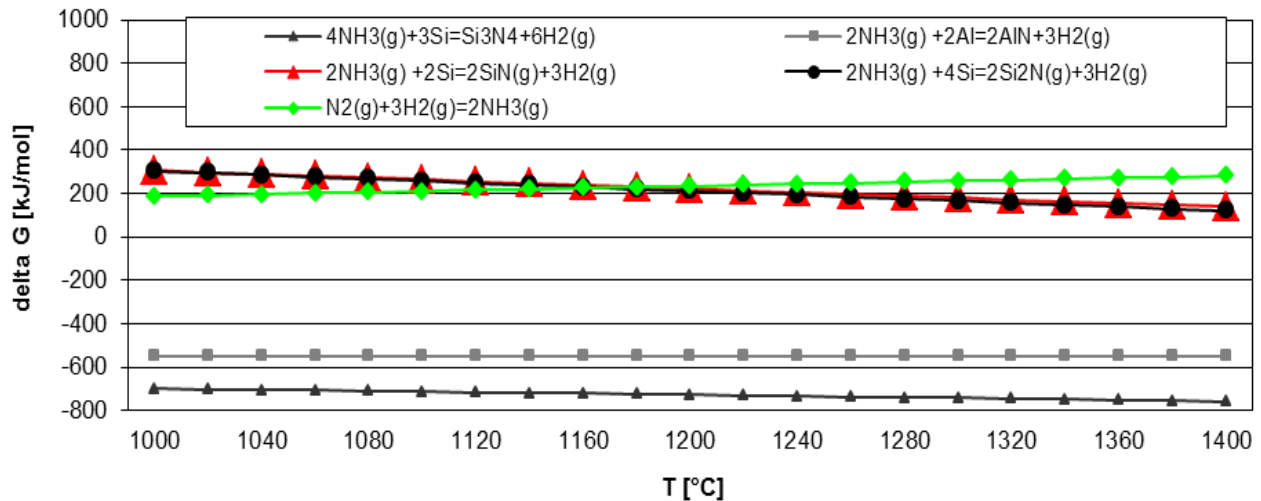


Abb. 16. Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten ΔG^0 – Werte im Temperaturbereich 1000°C – 1400°C für die Bildungsreaktionen von Si- und Al-Verbindungen mit Ammoniak in Aluminiumbronze.

Die Bildung wäre theoretisch möglich bei der Reaktion von Ammoniak mit Silicium unter gleichzeitiger intensiver Wasserstoffbildung. Die Experimente der zweiten Gruppe sollten zeigen, ob Si_3N_4 überhaupt in Aluminiumbronzeschmelzen entstehen kann und ob es möglich ist, diese Phase in die Schlacke zu transportieren und dadurch die Siliciumgehalte in der Schmelze zu reduzieren. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Stabilität dieser Verbindung zu. Deshalb wurden die Versuche bei 1300°C und 1500°C durchgeführt. Ammoniak im Kontakt mit der Schmelze zersetzt sich zu Stickstoff und Wasserstoff. Die beiden Elemente zerfallen im Metall in die einfachsten Moleküle, sodass vor allem molekularer Stickstoff mit Silicium reagieren kann. Wie jede heterogene Reaktion wird der Prozess durch die Bewegung der Schmelze, z.B. Rühren oder Schütteln, stark beeinflusst. Außer Silicium sollte es möglich sein durch die Gasraffination die anderen Elemente zu entfernen – vor allem Zinkgehalt soll in diesem Vorgang reduziert werden.

Die Gasraffinationsversuche wurden bei Temperaturen von 1300 °C im Elektroofen und bei 1500 °C im Tammann-Ofen realisiert. Die Gasbehandlung wurde mit Chlor und Ammoniak durchgeführt. Als Spülgase wurden Argon und Stickstoff eingesetzt. Während der Gasraffination wurde die Temperatur ständig mit einem Thermoelement Ni-CrNi „Typ S“ kontrolliert. Gas wurde durch eine Graphitlanze

(Innendurchmesser 3 mm) in die Schmelze eingeblasen. Die Lanze tauchte zentral in die Schmelze ein, die zuvor in einem Graphittiegel eingeschmolzen wurde. Die Reinheit der benutzten Gase gibt Tab. 14 wieder. Um die Oxidbildung auf der Schmelzoberfläche zu verhindern, wurde immer 5 % Raffinationssalz (Salz 4 – Kapitel 6.3.2) zu der Schmelze hinzugegeben. Die Raffinationszeit betrug 30 Minuten und nach 10 und 30 Minuten wurden Schmelzproben entnommen.

Die Beimengungen, Verunreinigungen sowie die Spurenelemente waren industriegleich. Die für die Versuchsdurchführung benutzten Aluminiumbronzelegierungen wurden bei dem Kooperationspartner MMG im Produktionsprozess hergestellt. Die Unterschiede bei der chemischen Analyse der Ausgangszusammensetzung der Legierung bei jedem Vorgang sind auf die üblichen Chargenunterschiede beim Produktionsprozess zurückzuführen. Die Analysen der chemischen Zusammensetzung erfolgten mit dem Spektrometer „Spektrolab“, das ebenso durch den Kooperationspartner MMG in Waren / Müritz zur Verfügung gestellt wurde, und wurden durch Laborfachpersonal der Firma realisiert.

Tab. 14. Chemische Zusammensetzung der Reaktionsgase

Gas	Reinheit [%]	[ppm]
Argon	99,996 %	5 O ₂ , 5 H ₂ O, 20 N ₂ , 0,5 CH ₄
Stickstoff	99,8 %	k. A.
Chlor	99,7 %	50 H ₂ O
Ammoniak	99,8 %	k. A.

6.1.2 Raffination mit Stickstoff

Um den Einfluss der Temperatur auf die Elemente in der Schmelze festzustellen, wurde zuerst die Raffination mit Stickstoff bei 1300°C und 1500°C durchgeführt. Die Spülgasbehandlung wurde praktisch nur als mechanischer Vorgang genutzt, indem die Schmelze ständig in Turbulenz gehalten wurde, ohne eine Reaktion hervorzurufen. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 für die Prozesstemperatur 1300°C und in der Tab. 16 für die Temperatur 1500°C zusammengestellt. Dabei wurden die Diagramme für die vier wichtigsten Elemente präsentiert: Cu, Al, Si und Zn. Sie stellen das Verhalten der Konzentration von jedem Element dar, das in der Ausgangszusammensetzung sowie nach 10 und 30 Minuten der Raffination in der Schmelze festgestellt wurde. Die Linien,

die die Messpunkte in den Diagrammen verbinden, wurden zur besseren Darstellung der Ergebnisse eingesetzt. Jeder Messpunkt besitzt auch die eingeschätzten Fehlergrößen, die auf dem Diagramm als eine + \ - Linie in jedem Messpunkt dargestellt ist. Zur besseren Darstellung der Größe der Konzentrationsänderung wurde die Skalierung in einem breiten Bereich (ca. 1 Massen -%) gehalten. Durch die intensive Schmelzbewegung, die die Gasspülung initiiert, wurden mit Hilfe des Schmelzsalzes die siliciumhaltigen Partikelteilchen aus der Gitterstruktur des Tiegels herausgelöst und von der Legierung aufgenommen. Silicium befindet sich als SiO_2 in Form eines Bindemittels in der Graphitmasse.

Tab. 15. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Stickstoff bei 1300°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,12	8	0,03	8	0,002	100
Pb	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Sn	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Si	0,09	50	0,12	50	0,14	50
P	0,004	> 100	0,004	> 100	0,004	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,005	> 100	0,005	> 100	0,005	> 100
As	0,003	> 100	0,003	> 100	0,003	> 100
Mn	1,17	0,87	1,15	0,87	1,15	0,87
Fe	4,2	0,24	4,22	0,24	4,32	0,24
Ni	4,41	0,23	4,44	0,23	4,44	0,23
Al	8,76	1,00	8,56	1,00	8,37	1,00
Cu	81,17	0,01	81,39	0,01	81,51	0,01

Tab. 16. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Stickstoff bei 1500°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,14	8	0,04	8	0,001	100
Pb	0,02	10	0,02	10	0,01	10
Sn	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Si	0,14	50	0,15	50	0,16	50
P	0,003	> 100	0,003	> 100	0,004	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,008	> 100	0,007	> 100	0,008	> 100
As	0,003	> 100	0,003	> 100	0,003	> 100
Mn	1,25	0,87	1,26	0,87	1,26	0,87
Fe	5,41	0,24	5,23	0,24	5,47	0,24
Ni	4,41	0,23	4,35	0,23	4,4	0,23
Al	8,39	1	8,29	1	8,04	1
Cu	80,19	0,01	80,6	0,01	80,59	0,01

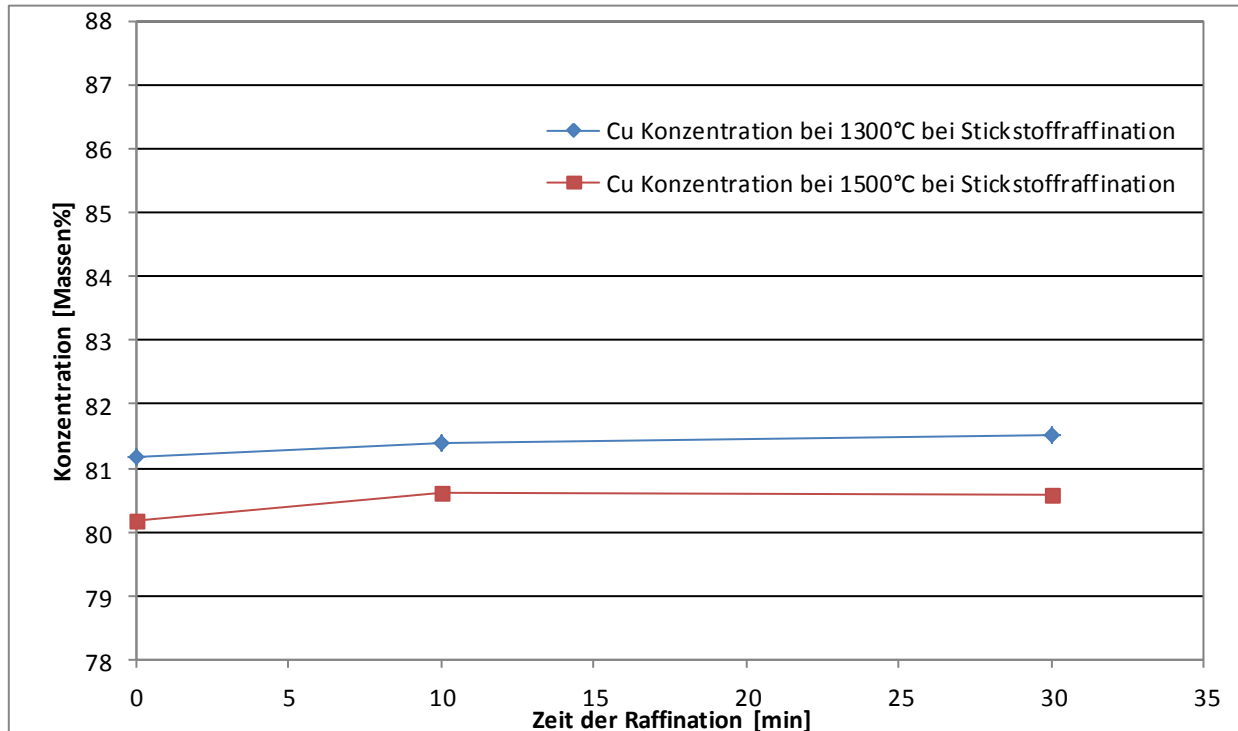


Abb. 17. Verhalten von Kupfer während der Behandlung der Aluminiumbronzeschmelze mit Stickstoff bei 1300° und 1500°C

Da alle Untersuchungen mit Tiegeln aus der gleichen Herstellung und bei gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ist diese Reaktion bei der Gasspülung in jedem Experiment unvermeidbar. So wurde der Siliciumgehalt mit 50 % Messfehler eingeschätzt und dadurch ist die Interpretierung der Konzentrationsänderung nur begrenzt möglich.

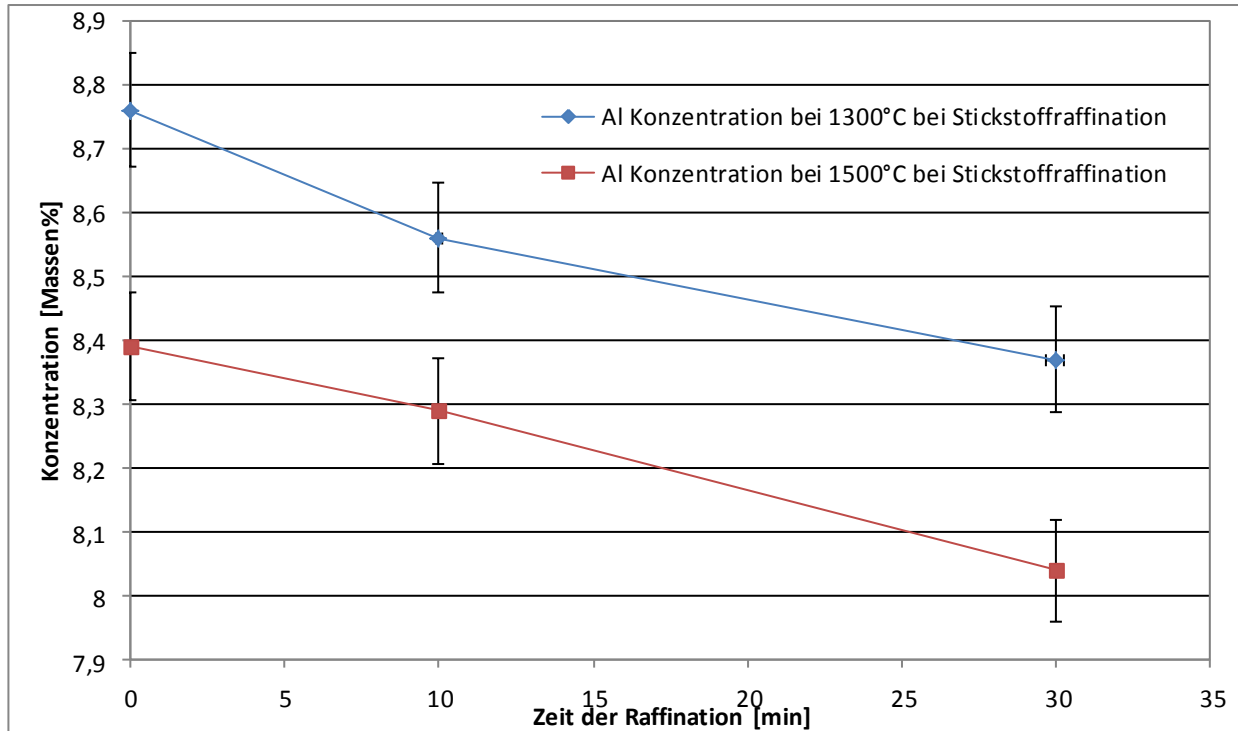


Abb. 18. Verhalten von Aluminium während der Behandlung der Aluminiumbronzeschmelze mit Stickstoff bei 1300°C und 1500°C

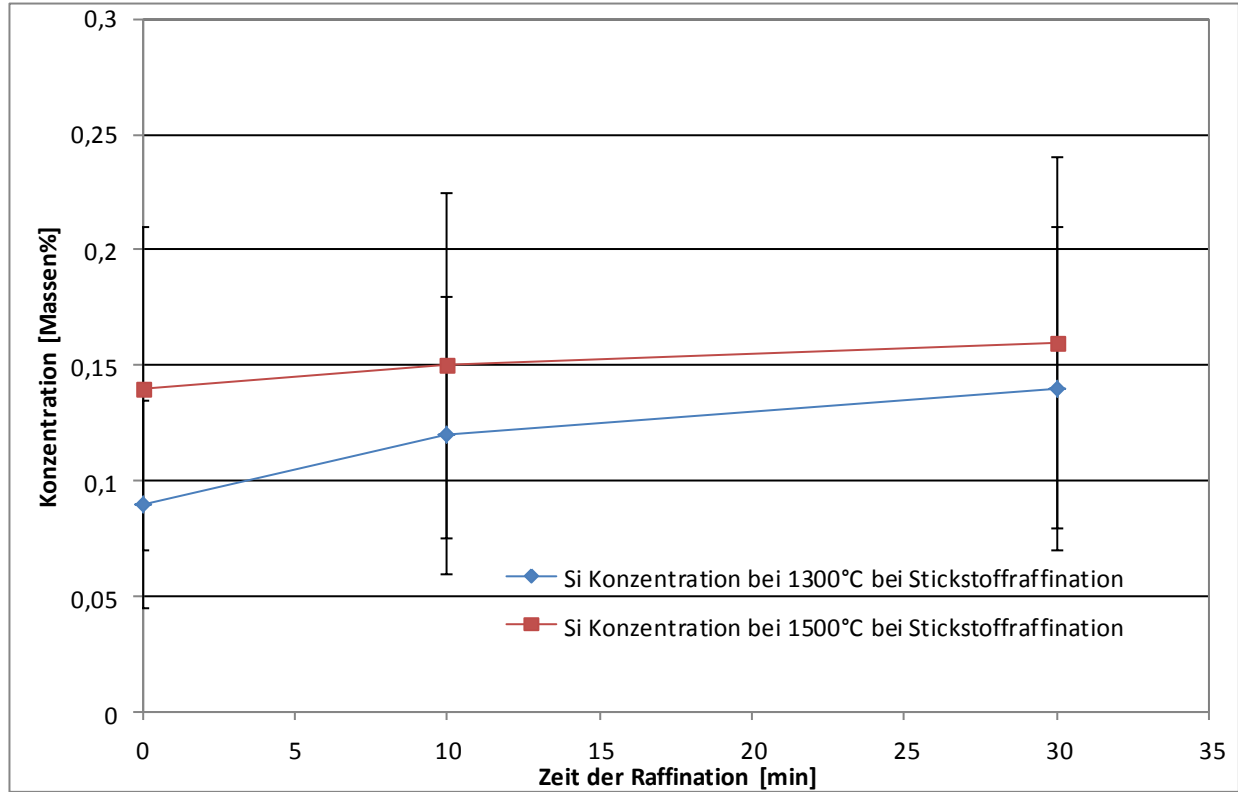


Abb. 19. Verhalten von Silicium während der Behandlung der Aluminiumbronzeschmelze mit Stickstoff bei 1300°C und 1500°C

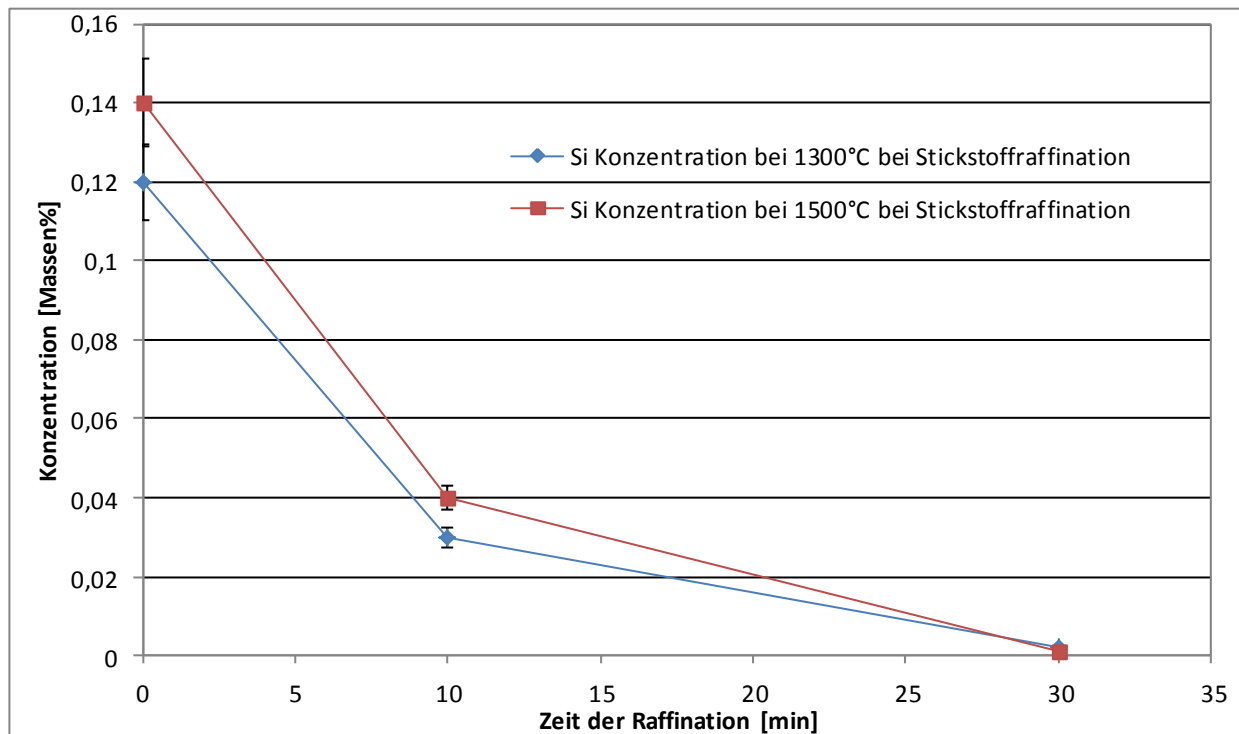


Abb. 20. Verhalten von Zink während der Behandlung der Aluminiumbronzeschmelze mit Stickstoff bei 1300°C

Abb. 17 präsentiert die Kupferkonzentrationssteigerung im Laufe der Raffination mit Stickstoff bei 1300°C und bei 1500°C. Dabei unterschieden sich die Ausgangskonzentrationen von diesem Element in der Schmelze um ca. 1 Massen%, was auf zwei unterschiedliche Chargen der Legierung zurückzuführen ist. Kupfer als Halbedelmetall bleibt erhalten. Die anderen Komponenten der Legierung, wie Nickel oder Eisen, werden durch die Gasraffination ebenso wie Kupfer nicht beeinflusst. Das zeigt der steigende Kupfergehalt in der Legierung, was bei den anderen Elementen wegen zu geringer Konzentration in dieser Versuchsreihe kaum erkennbar war.

Siliciumdioxid ist als Bindemittel in der Graphittiegelmasse enthalten. Wie Abb. 19 darstellt, steigt auch der messbare Wert von Siliciumgehalt von unter 0,1 % auf 0,14 % bei 1300°C und auf 0,16 % bei 1500°C an. Nach der Einschätzung des Messfehlers ist es trotzdem nicht möglich, das Verhalten von Silicium bei der Raffination eindeutig festzustellen. Man kann nur feststellen, dass die Messwerte im Bereich zwischen 0,06 Massen% und 0,24 Massen% liegen.

Durch die Spülung mit Stickstoff lässt sich Zink in beiden Prozesstemperaturen gut entfernen (Abb.20). Die gleichmäßig breite Verteilung der Spülgasblasen in der Schmelze (auch wenn es kein Reaktionsgas ist) lässt das Zink stark abdampfen. Die Entfernungsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig und verläuft schnell. In nur 30 Minuten wird sie von 0,12 Massen% bei 1300°C bzw. 0,14 Massen% bei 1500°C auf 0,001 Massen% für beide Temperaturen reduziert.

In dem Vorgang wird die Schmelzfläche deutlich vergrößert und in ständige Bewegung gebracht. Die Schmelzbewegungen, die die Spülgasbehandlung hervorgerufen hat, helfen auch, die Aluminiumoxidation zu beschleunigen (Abb.18). Die Verluste an Aluminium in der Legierung lagen bei ca. 0,4 Massen% nach 30 Minuten Spülung. Die Aluminiumverluste sind für beide Prozesstemperaturen vergleichbar und deutlich zu erkennen. Aluminium kann praktisch nur als Aluminiumoxid aus der Schmelze verschlackt und dadurch entfernt werden.

6.1.3 Raffination mit Argon

Um die Erkenntnisse, die bei Stickstoffbehandlung gemacht wurden zu bestätigen, wurde die Raffination mit Argon bei 1300°C in der Legierungsschmelze durchgeführt. Da Argon ein Edelgas ist, bildet es auch keine Verbindungen mit den Bestandteilen der Legierungsschmelze. So bestand die Möglichkeit der wiederholten Überprüfung, ob Zink nur durch Abdampfen entfernt werden kann. Die Konzentrationen der Spurenelemente befinden sich im Fehlerbereich.

Tab. 17. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Argon bei 1300°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,14	8	0,12	8	0,03	100
Pb	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Sn	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Si	0,22	50	0,25	50	0,26	50
P	0,005	> 100	0,004	> 100	0,005	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,006	> 100	0,006	> 100	0,007	> 100
As	0,004	> 100	0,003	> 100	0,004	> 100
Mn	1,15	0,87	1,11	0,87	1,16	0,87
Fe	4,42	0,24	4,44	0,24	4,49	0,24
Ni	4,38	0,23	4,46	0,23	4,38	0,23
Al	8,62	1,00	8,25	1,00	8,28	1,00
Cu	81,10	0,01	81,29	0,01	81,32	0,01

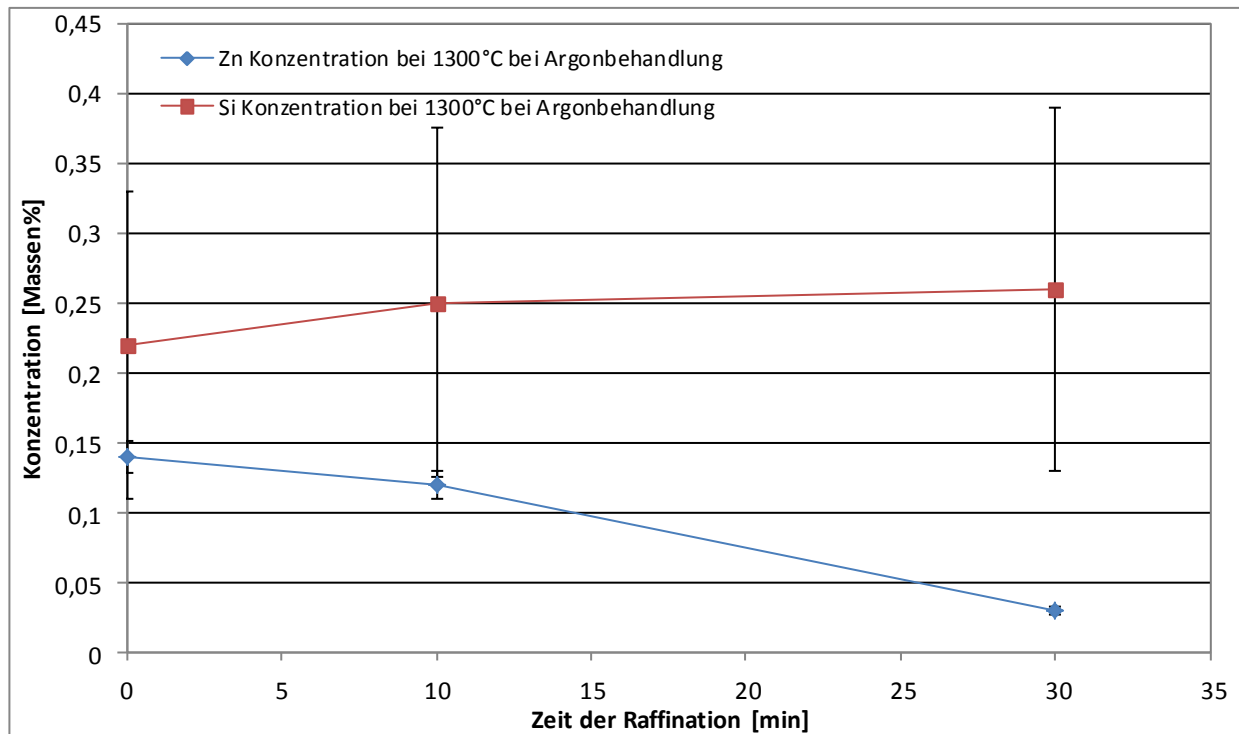


Abb. 21. Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Argon bei 1300°C.

Die rechnerischen Verluste an Aluminium im Vergleich zur Raffination mit Stickstoff betragen 3,94 Massen%. Bezogen auf die eingeschätzten Messfehler, die in diesem Fall zwischen ca. 8,12 Massen% und 9,12 Massen% liegen, lässt sich keine Veränderung in der Aluminiumkonzentration bei der Raffination mit Stickstoff nachvollziehen.

Die Konzentrationsänderung des Siliciums (Abb. 21) ist unter Berücksichtigung des eingeschätzten Messfehlers (Tab. 17) nicht nachvollziehbar. Die Siliciumgehaltsänderung bei Einsatz von Argon ist, wie bei der Raffination mit Stickstoff, unbekannt.

Die erwartete Minimierung des Zinkgehaltes in der Schmelzkonzentration wurde erreicht. Sie sank von 0,14 Massen% auf 0,03 Massen% nach 30 Minuten Raffinationszeit bei 1300°C.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Argon keine raffinierende Wirkung auf Aluminiumbronze ausübt. Es kann nur als Trägergas zusammen mit einem

Reaktionsgas in die Schmelze eingeführt werden, um die Spülwirkung zu verstärken. Nach diesen Ergebnissen wurden die Versuche mit Argon bei 1500°C nicht fortgesetzt.

6.1.4 Raffination mit Stickstoff / Ammoniak und Argon / Ammoniak

Nach den Versuchen mit reinen Gasen kann man feststellen, dass die Raffinationswirkung von Stickstoff und Argon auf die Aluminiumbronzeschmelze sehr begrenzt ist. Deshalb wurden nachfolgende Versuche durchgeführt, die neben den Spülgasen auch ein Reaktionsgas wie Chlor oder Ammoniak mit 10 % und 20 % Konzentration in der Gasmischung enthalten.

Der Mechanismus der Wirkung von Ammoniak auf die Schmelze basiert auf dem Prinzip der thermischen Spaltung von NH_3 in „H“ und „N“ Atome in der Schmelze und auf der Reaktionsfähigkeit dieser reaktiven Teilchen auf die Einzelkomponente der Legierung. Bei der Raffination stellen sich sehr deutliche Aluminiumverluste von bis zu 10 % des Ausgangsgehaltes bei 20% Ammoniakkonzentration ein. Infolgedessen steigen die Gehalte einiger Legierungselemente, ebenso wie Kupfer als Hauptbestandteil der Legierung, deutlich an. Um das Verhalten von Begleitelementen der Legierung zu demonstrieren, wurden die Versuchsergebnisse in Tabellen sowie graphisch dargestellt. Die Begleitelemente, deren Konzentrationen in der Legierung im ppm-Bereich liegen, wurden analysiert, aber für die Ergebnisinterpretation nicht berücksichtigt. Sie liegen jeweils im Fehlerbereich.

Tab. 18. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Stickstoff und 10 % Ammoniak bei 1300°C.

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,18	8	0,13	8	0,03	100
Pb	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Sn	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Si	0,11	50	0,11	50	0,11	50
P	0,00	> 100	0,005	> 100	0,004	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,01	> 100	0,01	> 100	0,01	> 100
As	0,00	> 100	0,004	> 100	0,003	> 100
Mn	1,18	0,87	1,19	0,87	1,13	0,87
Fe	4,67	0,24	4,64	0,24	4,69	0,24
Ni	4,4	0,23	4,4	0,23	4,56	0,23
Al	8,46	1	8,33	1	8,02	1
Cu	80,9	0,01	81,11	0,01	81,37	0,01

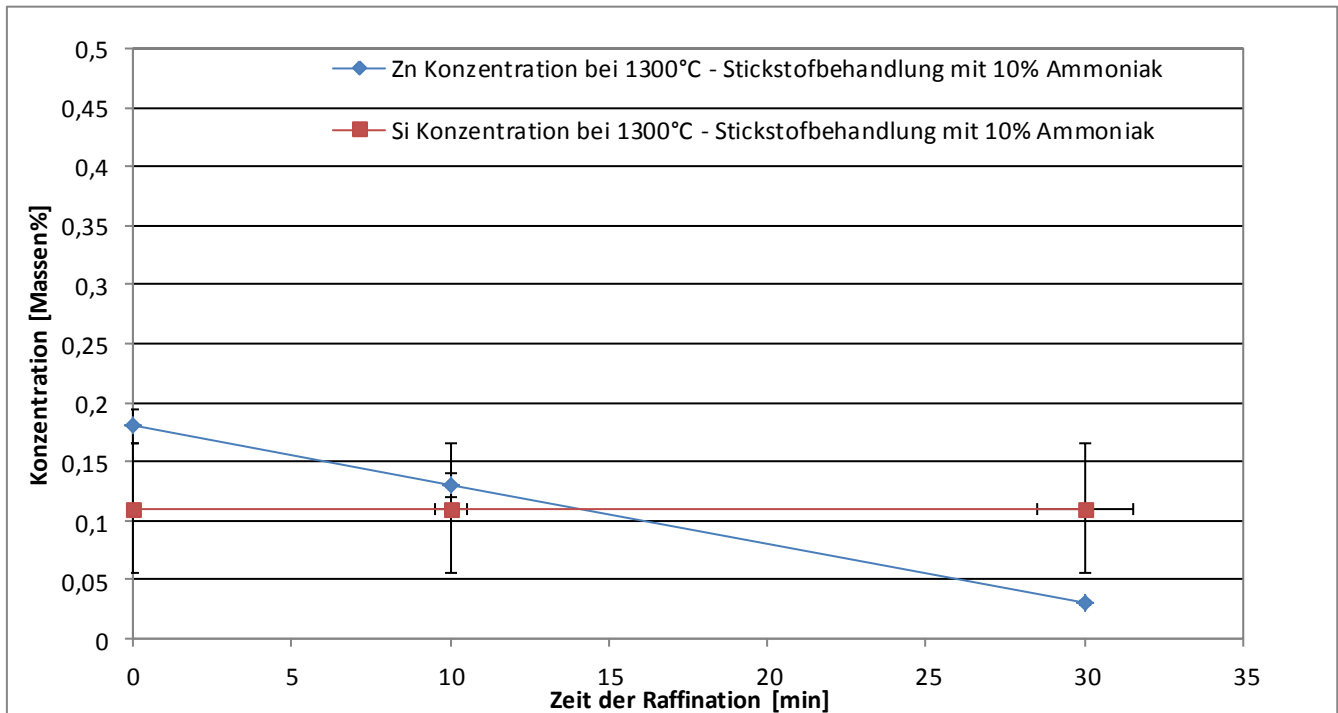


Abb. 22. Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Stickstoff mit 10% Ammoniak bei 1300°C.

Das Verhalten Kupfer oder Nickel mit Ammoniak beweist, dass diese Elemente mit Ammoniak nur sehr begrenzt bzw. nicht reagieren. Die Konzentration bleibt praktisch konstant. Die Unterschiede sind auf die Entfernung von anderen Elementen - vor allem von Aluminium - aus der Legierung zurückzuführen. Bei der Raffination stellen sich sehr deutliche Aluminiumverluste von bis zu 10 % des Ausgangsgehaltes bei 20 % Ammoniakkonzentration im Spülgas ein. Durch die Spülgasbehandlung der Aluminiumbronze mit Ammoniak bei 1300°C lässt sich ebenfalls Zink abdampfen. Zinn und Blei werden nicht verflüchtigt.

Tab. 19. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Stickstoff und 20 % Ammoniak bei 1300°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,17	8	0,09	8	0,01	100
Pb	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Sn	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Si	0,11	50	0,11	50	0,11	50
P	0,004	> 100	0,005	> 100	0,005	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,008	> 100	0,01	> 100	0,01	> 100
As	0,003	> 100	0,004	> 100	0,003	> 100
Mn	1,15	0,87	1,18	0,87	1,13	0,87
Fe	4,42	0,24	4,46	0,24	4,44	0,24
Ni	4,53	0,23	4,39	0,23	4,5	0,23
Al	8,28	1	8,04	1	7,39	1
Cu	81,26	0,01	81,63	0,01	82,32	0,01

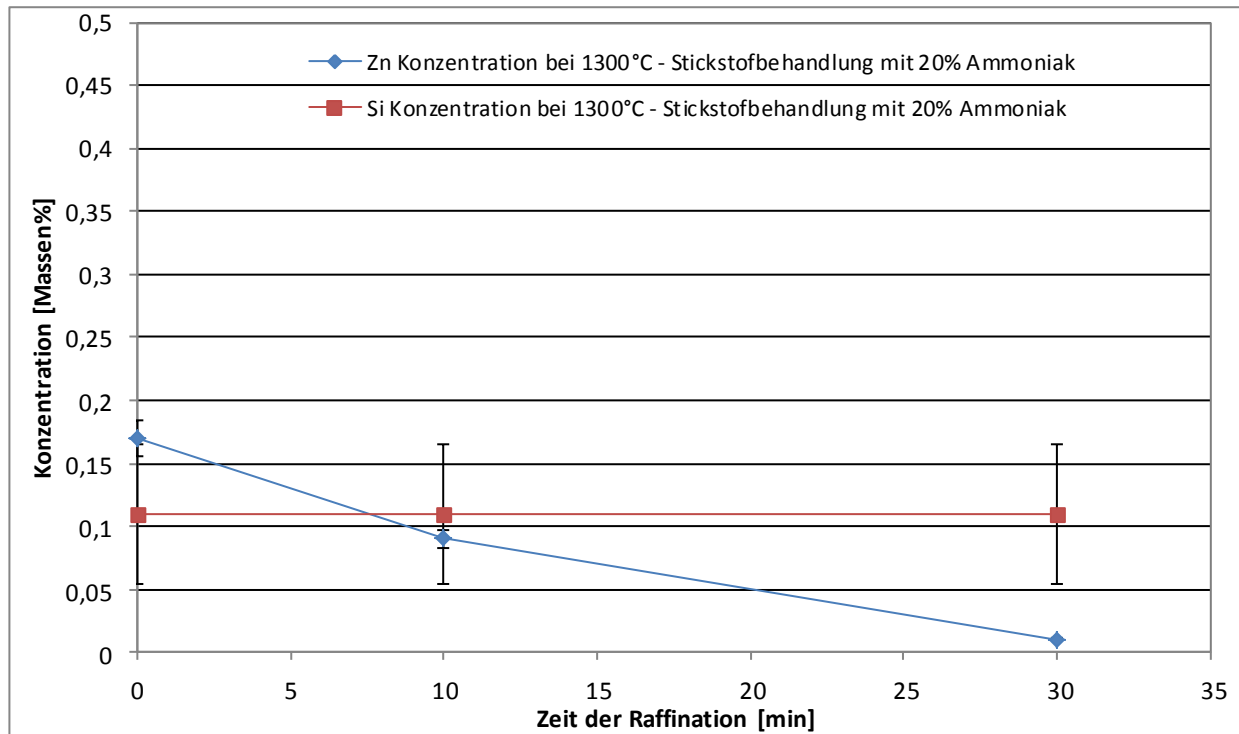


Abb. 23 Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Stickstoff mit 20% Ammoniak bei 1300°C.

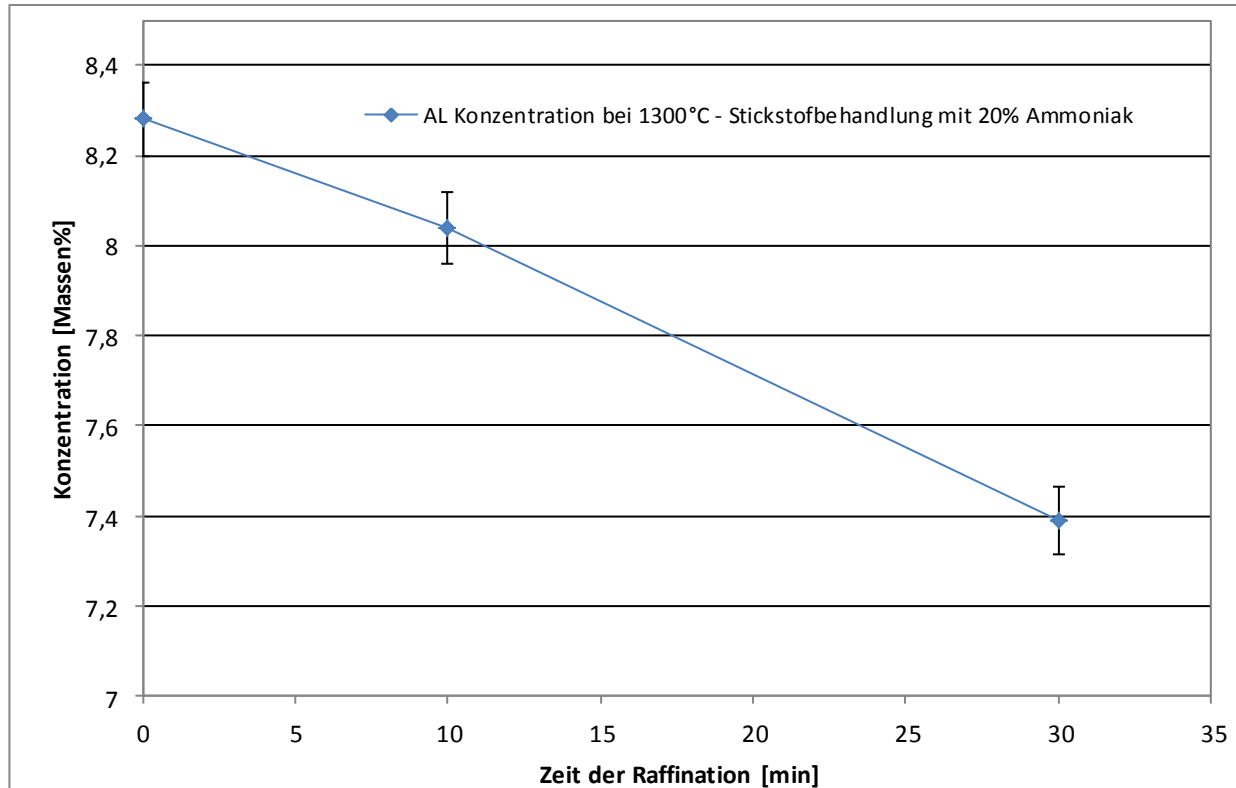


Abb. 24. Verhalten von Aluminium während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Stickstoff mit 20% Ammoniak bei 1300°C.

Die Erhöhung der Prozesstemperatur auf 1500°C ermöglicht es nur, den Zinkgehalt schneller zu reduzieren. Die Verluste an Aluminium sind aber hoch und erreichen fast 10% des Aluminiumgehaltes der Ausgangslegierung.

Tab. 20. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Stickstoff und 10 % Ammoniak bei 1500°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,16	8	0,001	100
Pb	0,02	10	0,02	10
Sn	0,02	10	0,02	10
Si	0,12	50	0,14	50
P	0,002	> 100	0,003	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,01	> 100	0,007	> 100
As	0,003	> 100	0,003	> 100
Mn	1,19	0,87	1,21	0,87
Fe	5,6	0,24	4,76	0,24
Ni	4,7	0,23	4,47	0,23
Al	8,54	1	7,88	1
Cu	79,6	0,01	81,46	0,01

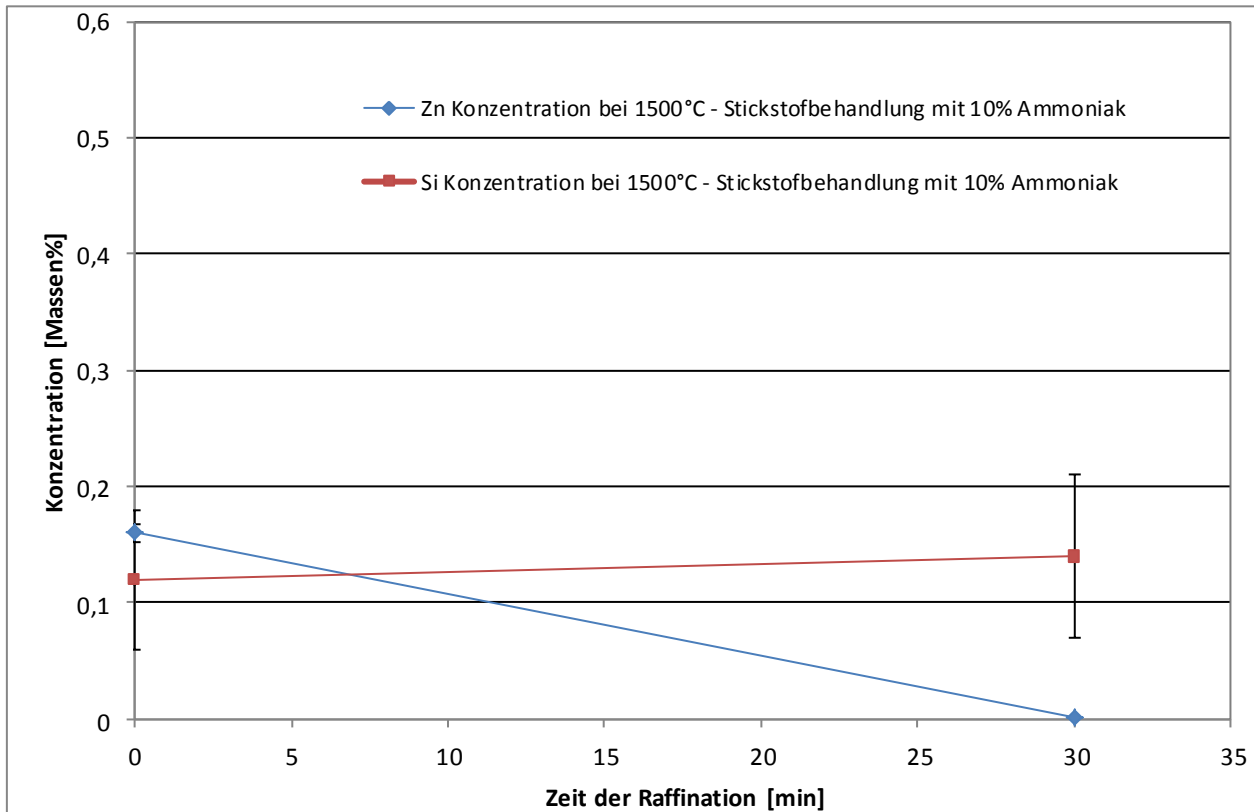


Abb. 25 Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Stickstoff mit 10% Ammoniak bei 1500°C.

Der Siliciumgehalt steigt in diesem Prozess an. Der im Vergleich zu Versuch mit 1300°C starke Si-Anstieg lässt vermuten, dass bei diesem Versuch Silicium durch Erhöhung der Temperatur verstärkt aus dem Tiegel durch die Reduktion von SiO_2 zu Si gelöst wird. Dieses Problem wird in einem weiteren Teil der Arbeit genauer untersucht. Man kann aber feststellen, dass es durch die Gasbehandlung mit NH_3 nicht möglich ist, Silicium zu entfernen.

Tab. 21. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Stickstoff und 20 % Ammoniak bei 1500°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,14	8	0,005	8	0,005	100
Pb	0,04	10	0,03	10	0,03	10
Sn	0,05	10	0,05	10	0,05	10
Si	0,18	50	0,19	50	0,19	50
P	0,002	> 100	0,004	> 100	0,005	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,006	> 100	0,006	> 100	0,006	> 100
As	0,003	> 100	0,004	> 100	0,004	> 100
Mn	1,11	0,87	1,14	0,87	1,16	0,87
Fe	4,4	0,24	4,44	0,24	4,43	0,24
Ni	4,14	0,23	4,02	0,23	3,99	0,23
Al	7,64	0,11	7,19	0,11	7,23	0,11
Cu	82,26	0,01	82,9	0,01	82,87	0,01

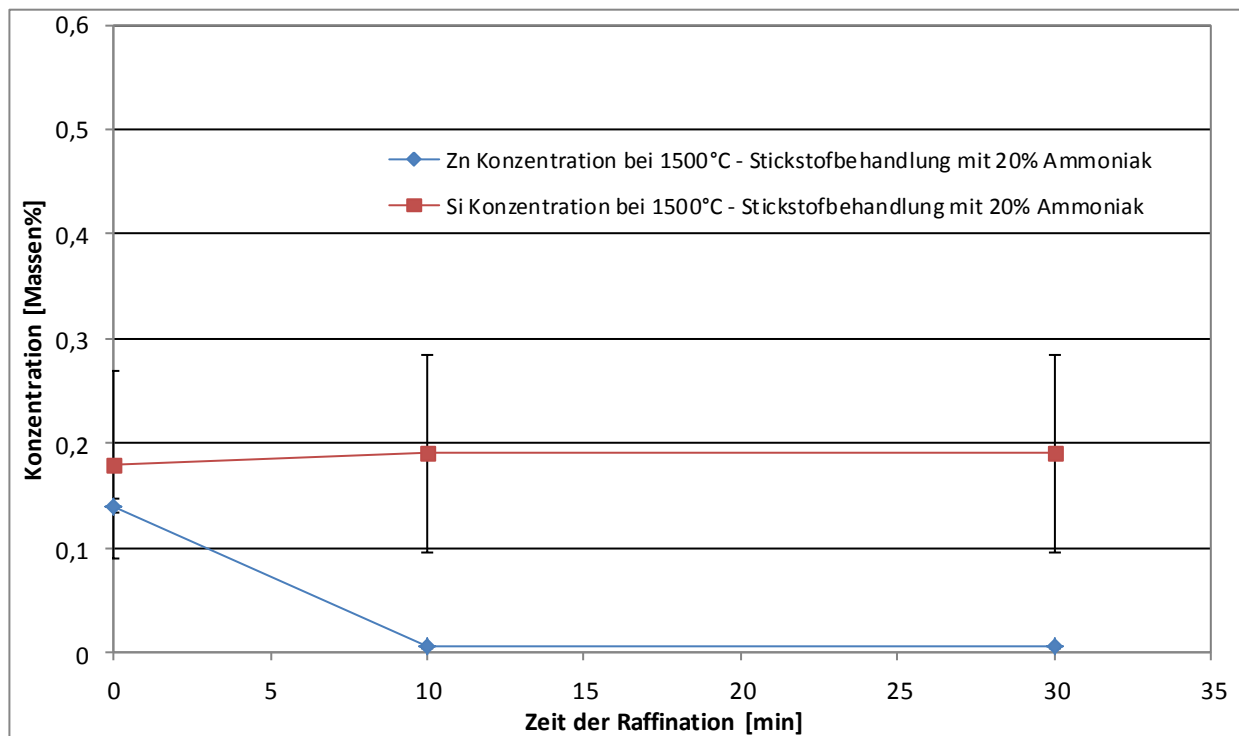


Abb. 26. Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Stickstoff mit 20% Ammoniak bei 1500°C.

Um den Einfluss des Stickstoffs zu reduzieren und nur die Raffinationswirkung von Ammoniak zu überprüfen, wurden die Versuche mit Argon und 10 und 20 %iger Ammoniakkonzentration bei 1300°C durchgeführt. Die Prozessdurchführung verlief gleich wie bei o. g. Untersuchungen. Die Versuchsdurchführung bei 1500°C wurde wegen minimaler Raffinationskraft des Gases bei 1300°C nicht durchgeführt. Durch die Prozesstemperaturerhöhung lässt sich lediglich die Kinetik des Prozesses beeinflussen.

Tab. 22. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Argon und 10 % Ammoniak bei 1300°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,18	8	0,16	8	0,021	100
Pb	0,026	10	0,027	10	0,024	10
Sn	0,02	10	0,027	10	0,026	10
Si	0,13	50	0,13	50	0,13	50
P	0,004	> 100	0,003	> 100	0,005	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,04	> 100	0,06	> 100	0,07	> 100
As	0,004	> 100	0,003	> 100	0,004	> 100
Mn	1,16	0,87	1,13	0,87	1,15	0,87
Fe	5,25	0,24	5,27	0,24	5,15	0,24
Ni	4,43	0,23	4,52	0,23	4,33	0,23
Al	8,5	1	8,25	1	8,1	1
Cu	80,23	0,01	80,43	0,01	80,99	0,01

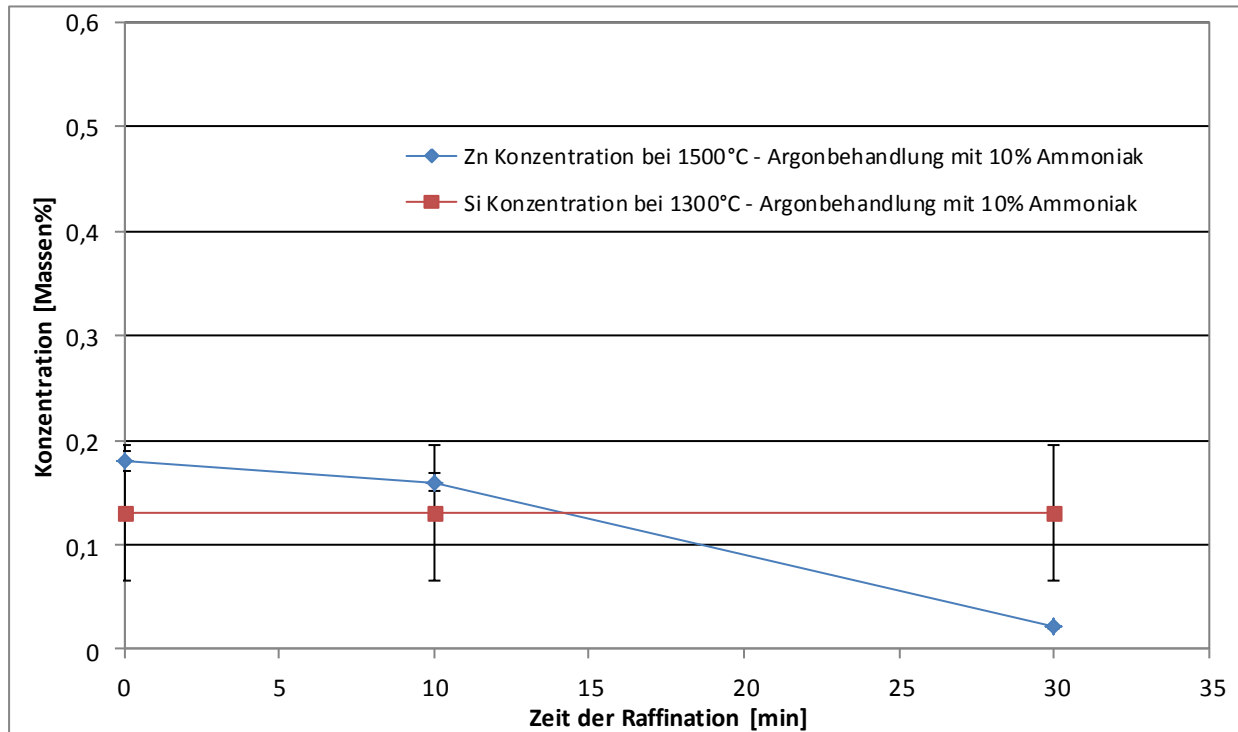


Abb. 27. Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Argon mit 10% Ammoniak bei 1300°C.

Tab. 23. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Argon und 20 % Ammoniak bei 1300°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,12	8	0,086	8	0,006	100
Pb	0,03	10	0,028	10	0,026	10
Sn	0,024	10	0,024	10	0,024	10
Si	0,087	50	0,088	50	0,090	50
P	0,004	> 100	0,004	> 100	0,005	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,149	> 100	0,215	> 100	0,19	> 100
As	0,003	> 100	0,003	> 100	0,003	> 100
Mn	1,15	0,87	1,17	0,87	1,18	0,87
Fe	4,25	0,24	4,46	0,24	4,47	0,24
Ni	4,46	0,23	4,5	0,23	4,46	0,23
Al	8,75	1	8,65	1	8,1	1
Cu	80,95	0,01	80,76	0,01	81,44	0,01

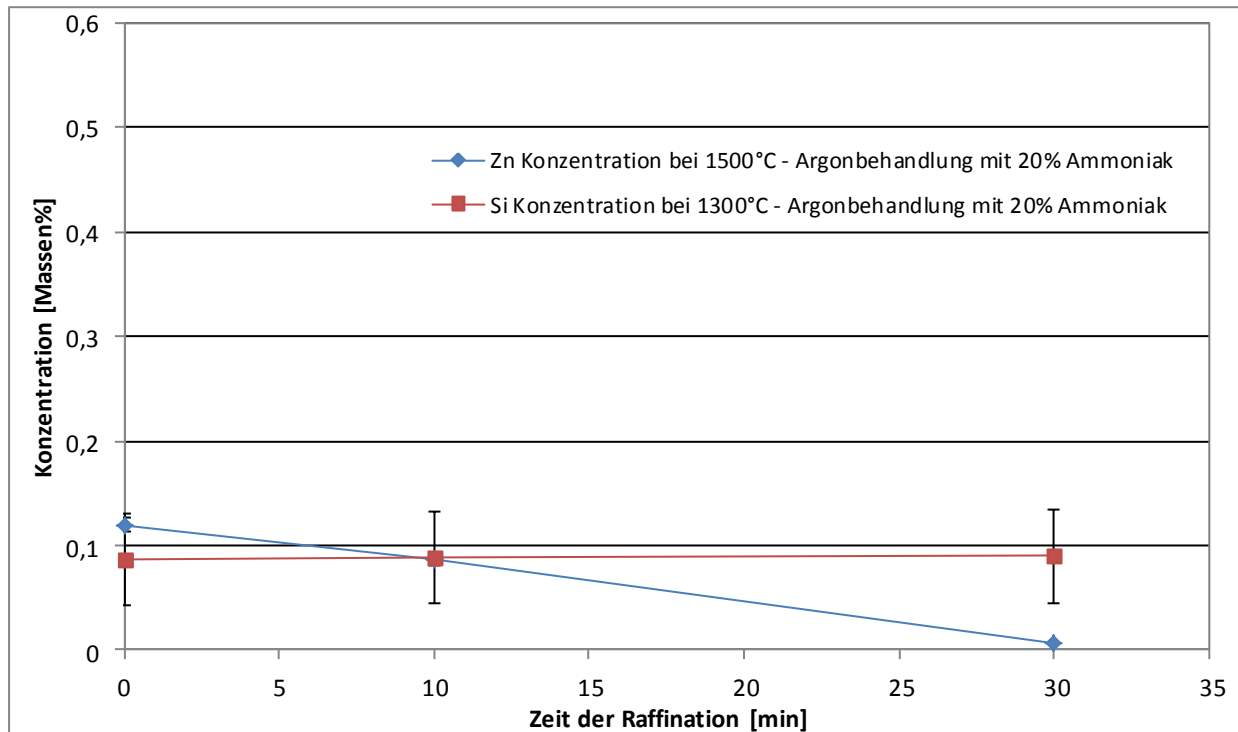


Abb. 28. Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Argon und 20% Ammoniak bei 1300°C.

Die Ergebnisse der Gasbehandlung der Legierung mit Argon und Ammoniak zeigen, dass wieder nur Zink mit gleichzeitigem Verlust von Aluminium aus der Gesamtmasse der Legierung entfernt wurde. Die Gasraffination mit Ammoniak führte also nicht zum gewünschten Ziel, die Verunreinigungsgehalte an Zinn, Blei und Silicium deutlich abzusenken. Deshalb wurde als weitere Gasraffinationsmöglichkeit Chlorgas in die Legierungsschmelze eingeblasen.

6.1.5 Raffination mit Argon / Chlor und Stickstoff / Chlor

Die Raffination mit 10 und 20 % Chlorgehalt in den Trägergasen N_2 und Ar wurden bei $1300^\circ C$ durchgeführt. Chlor als stark reaktives Gas wurde in die Tauchlanze erst nach der vorherigen Spülung des Systems mit Argon bzw. Stickstoff eingeführt. Nach einer Minute wurde Chlor eingeführt und die Zeit des Prozesses gemessen. Die Untersuchungen wurden auf eine Chlorkonzentration von 10 % in der eingeblasenen Gasmischung begrenzt. Der Tiegel, in dem die Raffination durchgeführt wurde, wurde zuvor bei $120^\circ C$ im Trockenschrank aufgewärmt.

Die Wirkung des Chlors auf die Schmelze basiert auf der direkten Reaktion von Aluminium mit Chlor und gleichzeitiger Bildung von $AlCl_3$, das danach als reaktive Komponente auf die anderen Elemente wirkt und sie nach Reaktion an den Oberflächen der Gasblasen anhaften und aufschwimmen lässt. Dieses Prinzip basiert auf der Bildung von Chloriden mit Störelementen in der Schmelze.

Tab. 24. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Argon und 10 % Chlor bei $1300^\circ C$

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,07	8	0,05	8	0,02	100
Pb	0,03	10	0,03	10	0,03	10
Sn	0,02	10	0,01	10	0,01	10
Si	0,11	50	0,31	50	0,49	50
P	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,01	> 100	0,01	> 100	0,01	> 100
As	0,001	> 100	0,001	> 100	0,002	> 100
Mn	9,13	0,87	8,85	0,87	4,58	0,87
Fe	0,82	0,24	0,86	0,24	0,85	0,24
Ni	4,51	0,23	4,71	0,23	4,58	0,23
Al	5,00	1	4,91	1	4,77	1
Cu	80,28	0,01	80,23	0,01	80,80	0,01

Der Siliciumgehalt wird durch die Gasraffination nicht gesenkt. Die Ergebnisse zeigen eine ca. 400 %ige Erhöhung des Siliciumgehaltes in beiden Versuchen. Dies beweist, dass SiO_2 aus dem Graphittiegel stark durch Chlor angegriffen wurde. Die beobachtete Erhöhung von Silicium in der Schmelze belegt, dass durch eine Gasraffination mit Cl_2 keine Reduzierung des Si-Gehaltes möglich ist.

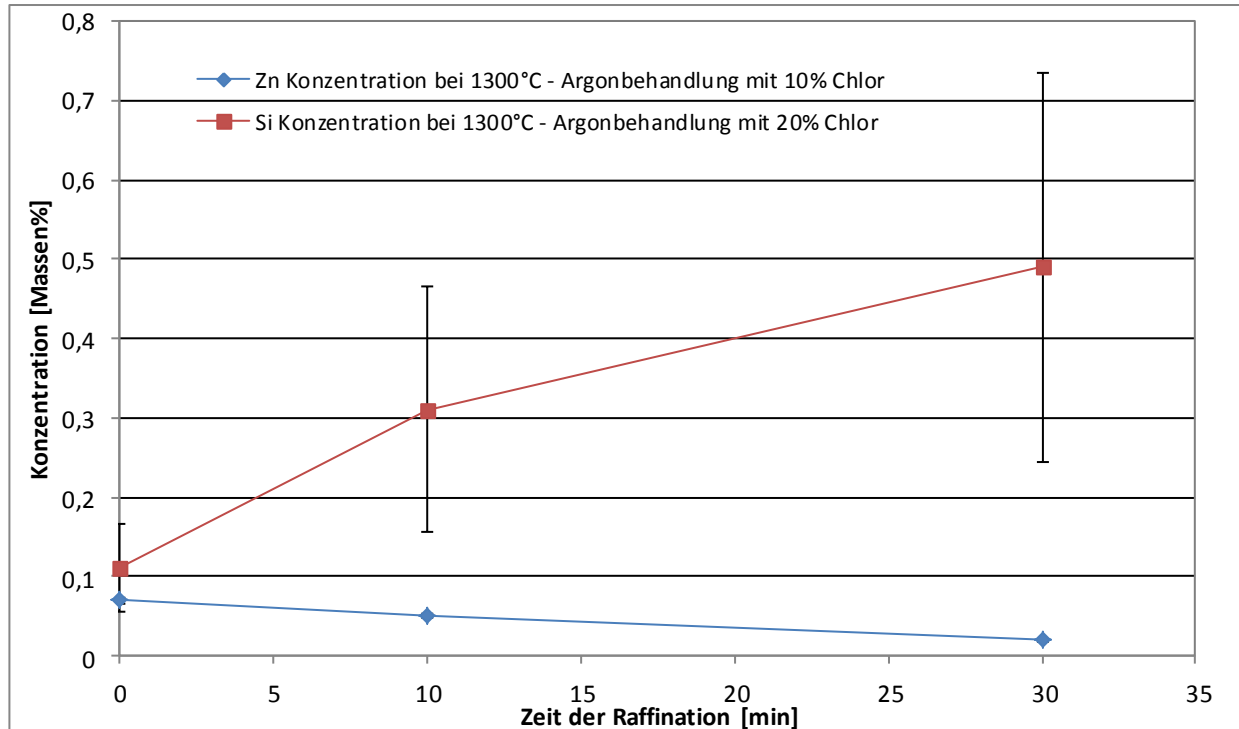


Abb. 29 Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Argon und 10% Chlor bei 1300°C.

Die vollständige Zinkentfernung wurde auch in diesem Raffinationsvorgang beobachtet. Die Entfernung von Zink wurde aber durch Chlorzugabe nur in sehr begrenztem Ausmaß beschleunigt. Dies wies wieder auf einen physikalischen und nicht auf einen chemischen Reinigungseffekt bei der Gasspülung hin. Am schnellsten erfolgte die Zinkabtrennung bei hohen Prozesstemperaturen.

Die Gehalte der Hauptbestandteile während der Gasraffination mit Chlor wie Cu, Mn, Ni, Al, Fe wurden auf dem gleichen Niveau bei 1300°C vor und nach dem Prozess gemessen. Es wurde aber bei der vorherigen Untersuchungsreihe beobachtet, dass sich bei 1500°C die Verluste an Aluminium erhöhen (bis zu 1,5 %). Infolgedessen steigt auch der Kupfergehalt in der Legierung an.

Generell kann man feststellen, dass die Chlorierung der Schmelze sich als nachteilig erwiesen hat. Man kann damit nur Zinkgehalte reduzieren, was auch mit nicht aggressiven Gasen möglich ist und früher bewiesen wurde. Silicium wurde aus der Schmelze nicht entfernt – es wurde sogar ein starker Zuwachs an diesem Element in der Schmelze nach 30 Minuten Raffinationszeit gemessen.

Tab. 25. Ergebnisse der Gasraffination von Aluminiumbronze mit Stickstoff und 10 % Chlor bei 1300°C

Element	vor der Raffination [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 10 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	nach 30 min. [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Zn	0,18	8	0,07	8	0,05	100
Pb	0,02	10	0,02	10	0,01	10
Sn	0,02	10	0,02	10	0,02	10
Si	0,16	50	0,26	50	0,39	50
P	0,001	> 100	0,002	> 100	0,002	> 100
Mg	0,001	> 100	0,001	> 100	0,001	> 100
Cr	0,01	> 100	0,01	> 100	0,01	> 100
As	0,003	> 100	0,003	> 100	0,003	> 100
Mn	9,20	0,87	9,01	0,87	8,65	0,87
Fe	1,21	0,24	1,35	0,24	1,35	0,24
Ni	4,77	0,23	4,66	0,23	4,67	0,23
Al	4,81	1	4,86	1	4,89	1
Cu	79,58	0,01	79,7	0,01	79,96	0,01

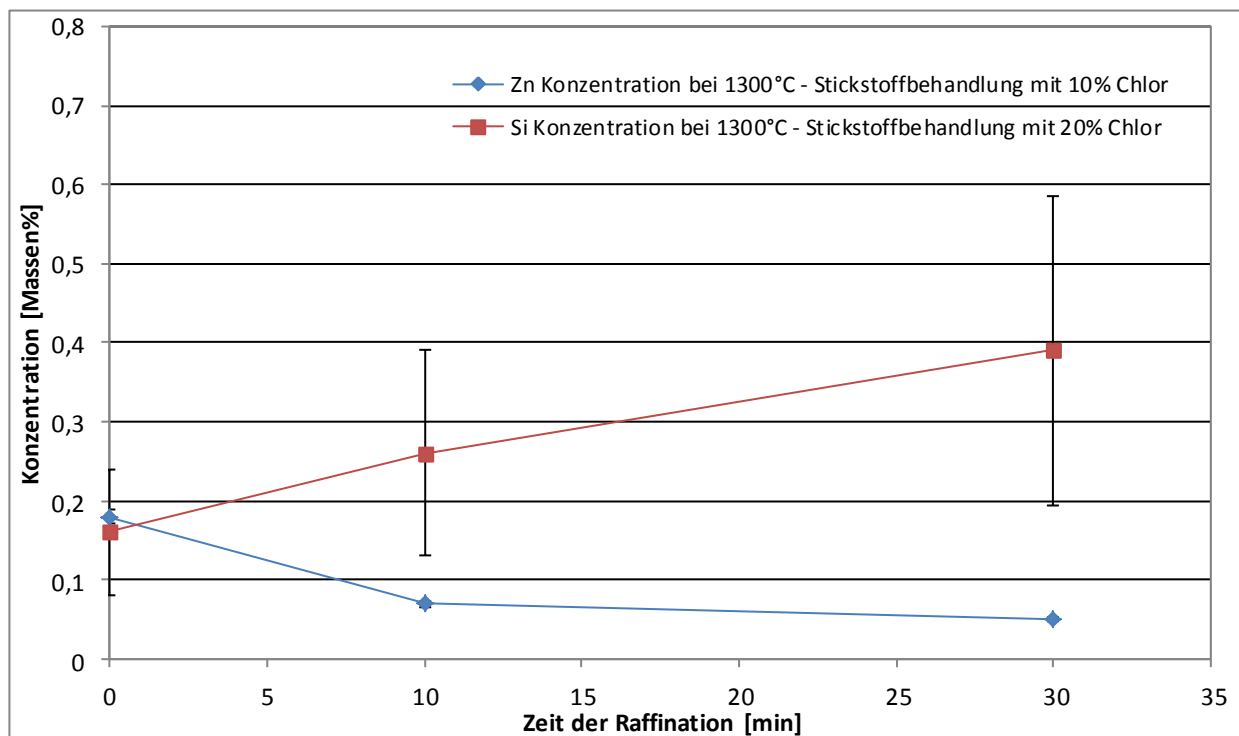


Abb. 30. Verhalten der Begleitelemente während der Behandlung der Aluminiumbronze mit Stickstoff und 10% Chlor bei 1300°C.

Die Ofenausmauerungen in der Gießereiindustrie werden aus siliciumhaltigem feuerfesten Beton hergestellt. Aufgrund des starken Angriffes von Chlor auf die SiO₂-Masse des Tiegels im Labormassstab ist dieses Gas zur Raffination von Aluminiumbronze nur in geringem Masse geeignet.

6.1.5 Untersuchungen zum Verhalten von Silicium bei der Gasraffination

Um feststellen zu können, ob Si_3N_4 in der Schmelze entstanden ist, wurde die Legierung mit N_2 und 20 % NH_3 bei einer Temperatur von 1500 °C 30 Minuten lang behandelt. Die Probe verblieb weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur im Ofen. Bei 1500 °C sollte Si_3N_4 thermodynamisch stabil sein und sich aufgrund der niedrigen Dichte aus der Schmelze ausscheiden.

Die entnommene erstarrte Probe wurde parallel in drei Teile geteilt. So entstanden drei Schnittflächen, die erste obere Fläche direkt unter der Raffinationssalzschrift, die zweite in der Mitte der Probe und die dritte Schicht im unteren Bereich. Die drei Proben wurden geschliffen und poliert. Danach wurden sie im Institut für Metallkunde mit dem Spektrometer Leco GDS – 750 (Surface Depth Profile Emission Spectrometer) analysiert. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 26.

Tab. 26. Silicium- und Stickstoffgehalt in der Legierungsprobe nach der Gasraffination mit N_2 und NH_3 und nach 1 Stunde Haltezeit bei 1500°C

Probenteil	Siliciumgehalt [Masse%]	eingeschätzte Messfehler [± %]	Stickstoffgehalt [Massen%]	eingeschätzte Messfehler [± %]
Oberer Teil	0,18	10	k. A.	30
Mittlerer Teil	0,21	10	0,03	30
Unterer Teil	0,24	10	0,03	30

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Siliciumgehalt je nach Bereich der Probe verändert. Der Segregationsprozess verläuft sehr langsam. Die Senkung des Siliciumgehaltes beruht auf einem physikalischen Vorgang. In der Legierung befindet sich eine eisen- und nickelreiche Phase mit hoher Si-Konzentration. Durch die Fällung dieser Phase wird auch Silicium separiert und setzt sich im unteren Teil der Probe ab. Da Silicium praktisch in der Fe-Phase gebunden ist, bestätigt dieser Vorgang, dass Si_3N_4 in der Schmelze nicht entstehen konnte. Stickstoff kann nicht in der Schmelze mit Silicium reagieren. Man kann feststellen, dass die Gasraffination als selektiver Raffinationsprozess für Propellerlegierungen nur eingesetzt werden sollte, wenn Zn entfernt werden muss. Es existiert keine Möglichkeit, den Siliciumgehalt mit dieser Technologie in der Schmelze zu senken.

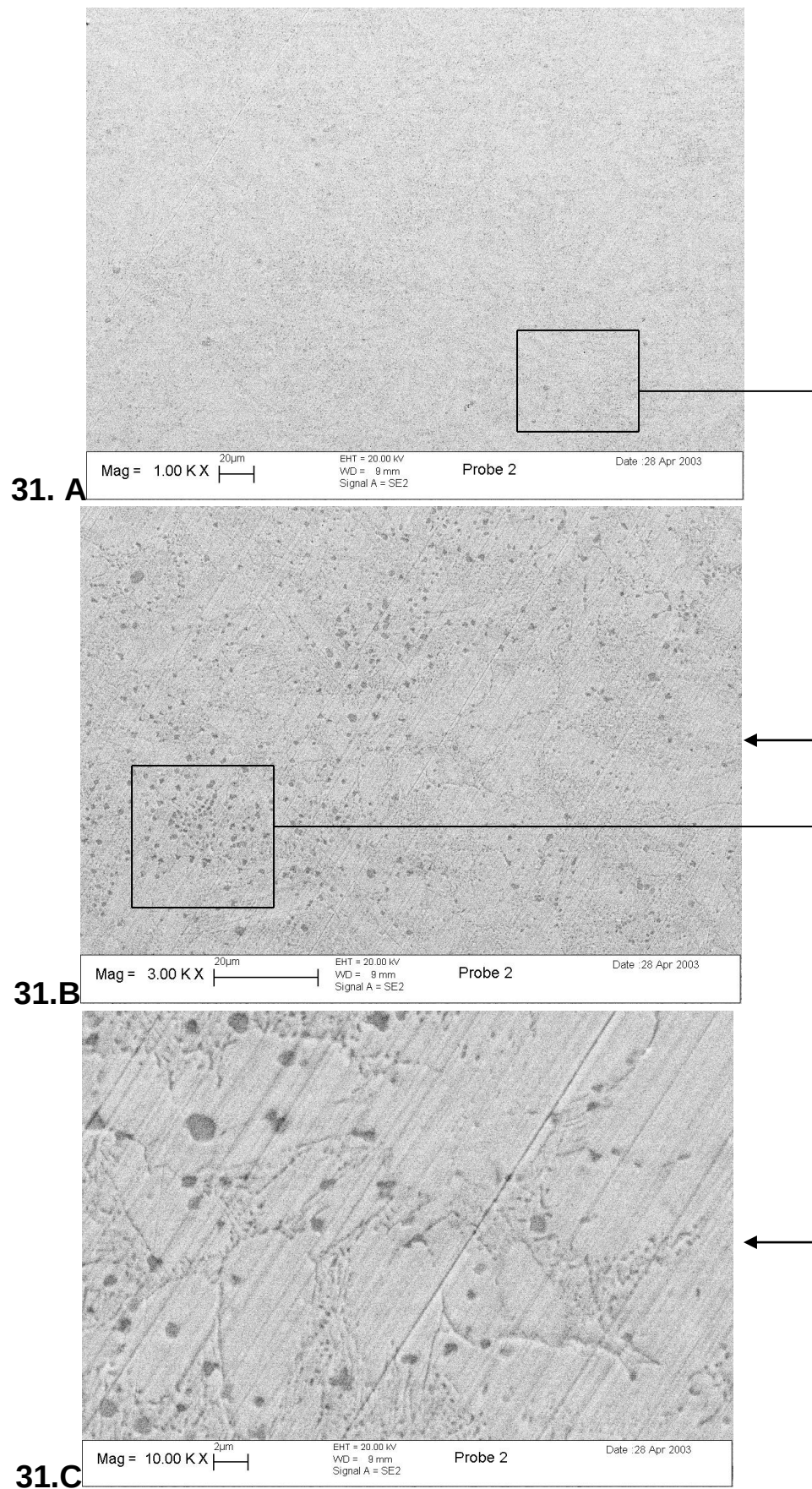
6.2 Intermetallische Fällung

Während des Versuches zur Gasraffination wurde im Kapitel 6.1.5 ein Experiment beschrieben, bei dem die Siliciumkonzentration nach 1 Stunde Haltezeit bei 1500°C im oberen Teil der Probe deutlich niedriger war als im unteren Teil der gleichen Probe. Da es wichtig ist, den Siliciumgehalt in der Legierung zu senken, wurden genauere Untersuchungen zu diesem Verhalten gemacht. Die Proben wurden mechanisch in eine geeignete Form gebracht, poliert und mit dem Mikroskop „Leica“ bei 500-facher Vergrößerung untersucht. An der TU BAF befindet sich am Institut für Metallkunde das Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 mit Feldemissionskathode und Steuerungsmodul LEO 15. Das Rasterelektronenmikroskop besitzt zur Beobachtung der Oberfläche sowohl einen BSE-Detektor (Back Scattered Electron) als auch einen SE-Detektor (Secondary Electron). Die Proben wurden mit dieser Anlage genauer analysiert.

Abb. 31 a - c zeigen den unteren Teil der Probe, die mit maximal 10.000-facher Vergrößerung aufgenommen wurde. Man kann gleichmäßig verteilte, eisenreichen Ausscheidungen in der Struktur der Legierung feststellen. Die Eisenausscheidungen selbst weisen bis zu ca. 1 Massen% Silicium im oberen Teil der Probe und bis über 2 Massen% im unteren Bereich der Probe auf, obwohl in der Legierung nur bis zu max. 0,1 Massen% Silicium vorkommen. Wenn es möglich wäre, diese Ausscheidungen aus der Schmelze abzutrennen, könnte dadurch der Siliciumgehalt abgesenkt werden. Dieser Prozess ist in der Metallurgie auch als intermetallische Fällung bekannt.

Literaturangaben zur Anwendung dieser Raffinationsmethode für Aluminiumbronze sind nicht bekannt. Deshalb erfolgten Untersuchungen zur Abtrennung von Silicium aus Aluminiumbronze durch intermetallische Fällung. Da diese Prozesse nur bei sehr stabiler Temperatur und beruhigter Schmelze ($\pm 5^\circ\text{C}$) ablaufen können, musste anstelle des Induktionsschmelzofens ein neuer widerstandsbeheizter Ofen mit genauer Temperaturregelung eingesetzt werden.

Die Versuche wurden bei 1200 °C je 24 und 48 Stunden und bei 1400°C 48 Stunden mit der gleichen Aluminiumbronzelegierung durchgeführt. Die Proben



wurden im Naberthermofen in einem Korundtiegel innerhalb von 12 Stunden Aufheizzeit eingeschmolzen und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Aluminiumbronze wurde in einem Stück in den Tiegel eingesetzt, um die Oxidschichtbildung in der Struktur während des Prozesses zu vermeiden. Es wurde kein Raffinationssalz eingesetzt und die Tiegel wurden nicht bedeckt, sodass die Ofenatmosphäre eine direkte Wirkung auf die Legierung hatte. Nach 24- bzw. 48-stündiger Haltezeit erfolgte eine 12-stündige Abkühlung. Die Proben waren ca. 8 cm hoch und wurden horizontal in 3 gleiche Teile geteilt und analysiert. Die Ergebnisse, die in Tab. 28 zusammengestellt sind, zeigen deutlich, dass die gewünschte Senkung des Siliciumgehalts minimal ist. Bei 1200 °C sind die Unterschiede bei 24- und 48-stündiger Haltezeit zwischen dem oberen und unteren Bereich der Probe minimal. Es muss auch die Entaluminierung berücksichtigt werden, die vor allem nach 48 Stunden Temperzeit relativ groß ist. Aus diesem Grund wurde bei 1400 °C keine 48-stündige Temperung der Probe durchgeführt. Die Verluste an Aluminium wären inakzeptabel.

Tab. 27. Oberteil der Probe – Analyse eines dunklen Bereiches innerhalb der Legierungsstruktur

Element	Elementgehalte [Gew. %]	Elementgehalte auf 100% normiert [Gew. %]	Messfehler [± %]
Fe	59,95	72,80	3,79
Cu	10,95	13,30	1,08
Mn	4,83	5,87	0,43
Al	2,44	2,96	0,29
Ni	1,85	2,24	0,30
Si	0,83	1,01	0,16
P	0,83	1,01	0,17
Cr	0,67	0,81	0,13
Summe	82,34	100	

Tab. 28. Unterteil der Probe – Analyse eines dunklen Bereiches innerhalb der Legierungsstruktur

Element	Elementgehalte [Gew. %]	Elementgehalte auf 100% normiert [Gew. %]	Messfehler [± %]
Fe	72,92	83,65	5,05
Mn	4,92	5,64	0,51
Cu	2,47	2,84	0,53
Si	1,78	2,04	0,23
Cr	1,59	1,82	0,21
Ni	1,47	1,69	0,34
Al	1,19	1,37	0,24
P	0,83	0,96	0,22
Summe	87,18	100	

Tab. 29. Si- und Al – Gehalte in der Aluminiumbronzelegierung nach der intermetallischen Fällung bei 1200°C und 1400°C im Nabertherm – Ofen

Temperatur [°C] und Aufheizzeit der Probe [h]		Si – Gehalt in der Aluminiumbronze [Massen%]			Al – Gehalt in der Aluminiumbronze [Massen%]		
		oben	mitte	unten	oben	mitte	unten
1200°C	24	0,07	0,07	0,08	9,52	9,43	9,47
	48	0,07	0,07	0,08	9,46	9,40	9,57
1400°C	24	0,09	0,09	0,09	9,00	8,71	8,87

Die Erklärung für diese Ergebnisse bei der intermetallischen Fällung sind die zu geringen Dichteunterschiede zwischen der geschmolzenen Legierung und den Eisenausscheidungen. Entweder müsste man die Prozesstemperatur um 200 - 500 °C erhöhen, was weitere Aluminiumverluste in der Legierung zur Folge hätte, oder die Eisenausscheidungen durch Zugabe keimbildender Elemente vergrößern und somit die Dichteunterschiede in der Legierung weiter differenzieren.

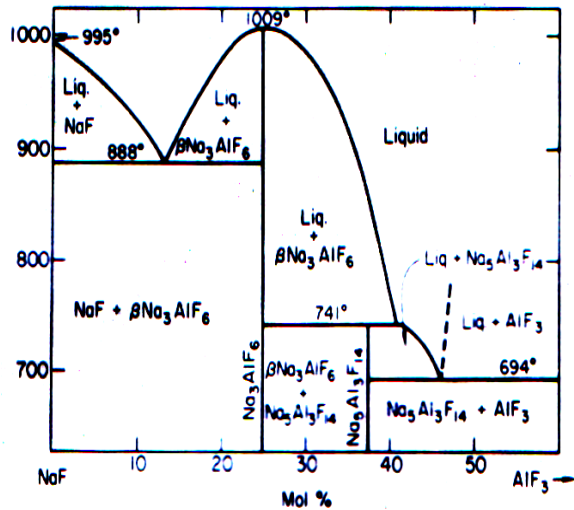
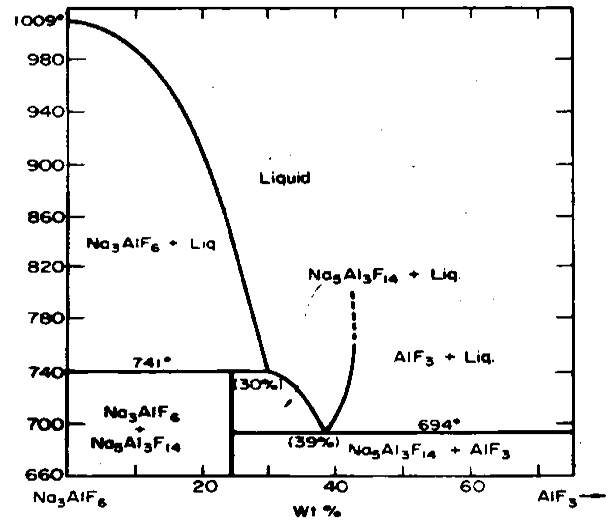
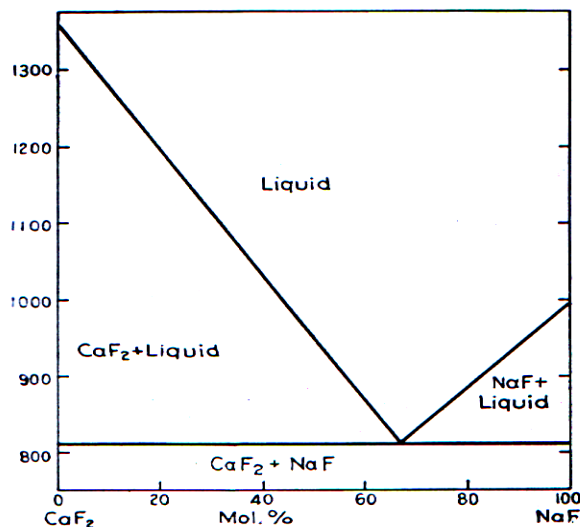
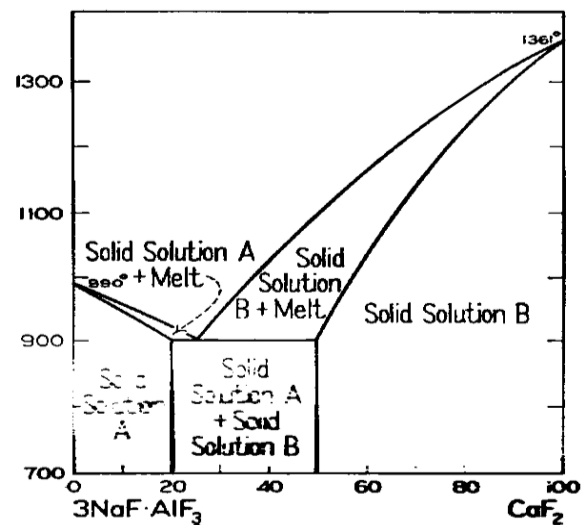
6.3 Salzraffination

Aufgrund des hohen Aluminiumgehaltes werden für die Raffination von Aluminiumbronze Raffinationssalze eingesetzt. Das Salz muss die Oxidpartikel benetzen und die Oberfläche des Metalls vor Oxidation schützen. Die Oxidteilchen müssen dabei an die Oberfläche transportiert werden, wobei diese geschlossen bleiben soll. Es wurden also die Bedingungen definiert, die eine Substanz erfüllen muss, um als potentieller Bestandteil des Raffinationssalzes eingesetzt zu werden.

Der Schmelzpunkt des Salzes soll niedriger als der Metallschmelzpunkt sein. Die einzelnen Bestandteile eines Salzes sollten auch geringe Oberflächenspannungen gegenüber den Oxiden aufweisen – vor allem gegen Al_2O_3 sowie gegen das geschmolzene Metall selbst. Die beste Wirkung zeigt eine Salzmischung an der Metalloberfläche, deshalb muss der Dichteunterschied zwischen der Legierung und dem Salz hoch sein. Das Wichtigste ist jedoch, dass die eingesetzten Substanzen mit einzelnen Komponenten der Aluminiumbronze nicht reagieren und resistent gegen Feuchtaufnahme sind, um die Oxidationsprozesse im Ofen zu reduzieren. Die potentiellen Salzbestandteile müssen auch bei über 1000°C thermisch stabil sein und mit Luft (Sauerstoff) bei dieser Temperatur nicht bzw. nur sehr langsam reagieren.

Die Auswahl der Substanzen, die alle o. g. Bedingungen erfüllen können, ist sehr begrenzt. Es sind vor allem Fluoride und Chloride der Alkalimetalle wie z. B. AlCl_3 , AlF_3 , Na_3AlF_6 , CaF_2 , NaF sowie Borax B_2O_3 . Um die Substanzen zu bewerten, wurden einige binäre Phasendiagramme der Fluoride analysiert (nach Kucharski [60]).

Abb. 32 stellt ein Phasendiagramm $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ dar. Die beiden Elemente bilden zahlreiche Phasen, deren Schmelzpunkte weit unter dem Schmelzpunkt von Aluminiumbronze (1050°C) liegen. Die Schmelzpunkte von NaF (995°C) und AlF_3 (694°C) liegen weit genug unter dem der Aluminiumbronze und beide Stoffe weisen eine gute Benetzbarkeit gegenüber der Legierung auf. Die beiden Salze binden Al_2O_3 sehr gut.


 Abb. 32. Phasendiagramm NaF – AlF₃

 Abb. 33. Phasendiagramm Kryolith – AlF₃

 Abb. 34. Phasendiagramm CaF₂ – NaF

 Abb. 35. Phasendiagramm Kryolith – CaF₂

Die Zugabe von Natriumchlorid im Salz erniedrigt die Löslichkeit des Aluminiumoxides zu sehr niedrigen Werten. Deshalb vermutet Kucharski [60], dass die Löslichkeit von Al₂O₃ keine wesentliche Rolle im Prozess der Oxidtrennung an der Oberfläche spielt. Zurzeit sind vier Theorien bekannt, die dieses Phänomen erklären. In der ersten wird angenommen, dass die Salzkomponenten mit Aluminium reagieren und mechanisch die Oxidhaut entfernen. Chloranionen penetrieren durch die Oxidhaut zum Metall, wo sich leicht verflüchtigtes AlCl₃ bildet und dadurch mechanisch die Oxide entfernt werden. Dieses Konzept ist aber thermodynamisch nicht nachvollziehbar, weil die Reaktion

zwischen Aluminium und einem Chlorid nicht ohne Oxidationsmittel möglich ist. Auf dem gleichen Prinzip basiert die zweite Theorie, in der die Grenzflächenspannungen Aluminium / Salz und Al_2O_3 / Salz viel kleiner sein müssen als die Grenzflächenspannung Metall / Oxid. Kucharski [60] berichtet, dass nach thermodynamischen Berechnungen und Messungen diese Bedingung nicht erfüllt ist. Er weist aber darauf hin, dass die heutigen Messungen in diesem Bereich mit großem Fehler erfasst werden. Eine andere Theorie bezieht sich auf das elektrochemische Verhalten bei diesem Prozess. Aluminium gelangt über das Salz als Al^{3+} -Ion an die Oxid / Metall Grenze, wobei der gelöste Sauerstoff für die Oxidation zum Al^{3+} verantwortlich ist. Die letzte Theorie lässt vermuten, dass die Trennung zwischen dem Oxid und dem Metall durch Turbulenzbewegungen an der Grenze zwischen dem Metall und Salz verursacht wird. Das Salz penetriert die Oxidoberfläche durch die ständig entstehenden Ausbrüche (der Ausdehnungskoeffizient von Aluminium ist deutlich größer als der des Oxids). Durch die Reaktion zwischen Salz und Aluminium wird die Oberflächenspannung reduziert. Die dadurch entstehenden Spannungsgradienten rufen die Aluminiumbewegung hervor, was wieder zu Spannungen führt und dadurch die Oxidhaut entfernt.

Es wurden zahlreiche Versuche zur Salzraffination von Aluminiumbronze durchgeführt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Ermittlung der Raffinationswirkung der Salze, um eine Minimierung der Salzzugabe zur Schmelze zu erreichen. Ziel der Untersuchungen war, die Salzzusammensetzung, Einsatzmengen und Raffinationsbedingungen zu optimieren. Für die Untersuchungen wurden in Tab. 30 dargestellte handelsübliche Salzmischungen ausgewählt.

Tab. 30. Chemische Zusammensetzung von Salzen zur Raffination von aluminiumhaltigen Kupferlegierungen.

Salz	Gehalte [Massen -%]					gesamte bekannte Zusammensetzung [Massen -%]
	CaF_2	NaF	AlF_3	Na_3AlF_6	B_2O_3	
Salz 1	10			65		75*
Salz 2	25			50		75*
Salz 3	62	18	20			100
Salz 4		38		62		100
Salz 5	16	30	20	34		100
Salz 6			30		70	100
Salz 7	25	15	10	50		100
Salz 8	8,7	26,1	8,7	56,5		100
Salz 9	30	20	20	30		100

(* nur ca. 75 % der Zusammensetzung sind bekannt)

Alle Mischungen enthalten Alkalifluoride. Dies sind vor allem natrium- und kalziumhaltige Fluoride, die in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammengemischt wurden. Da der Schmelzpunkt der Salze immer niedriger als der des Metalls sein sollte, um die Schmelze vor Oxidation zu schützen, ist es sehr wichtig, die Schmelzpunkte der eingesetzten Salze zu kennen. Deshalb wurden für alle diese Gemische die Schmelzpunkte bestimmt.

6.3.1 Schmelzpunktbestimmung von Raffinationssalzgemischen

Alle in Tab. 30 dargestellten Gemische wurden in einem optischen Hochtemperaturmikroskop „Zeiss 1264“ untersucht, um die Schmelzpunkte zu bestimmen. 0,2 g Salz wurde auf eine Korundplatte aufgelegt und in den Mikroskopofen eingesetzt. Die Temperatur wurde ständig mit einem Thermoelement Pt/PtRh kontrolliert. Die Ofenauskleidung ist aus Platin gefertigt, so besteht keine Gefahr, dass fremde Elemente in die Probe gelangen. Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte durch ständige Beobachtung des Zustandes der Probe durch das Mikroskop. Dabei wurde die Temperatur kontinuierlich um je 5 °C/min erhöht. Nach der Verflüssigung der Probe wurde der Ofen ausgeschaltet und die Temperatur notiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 31 zusammengestellt. Es bestand die Möglichkeit, den Schmelzpunkt bis zu einer Temperatur von 1450°C zu ermitteln. Einige Proben wurden jedoch auch bei dieser Temperatur nicht aufgeschmolzen.

Tab. 31. Festgestellte Schmelzpunkte der Raffinationssalze

Salz	Schmelzpunkt [°C]
Salz 1	844
Salz 2	824
Salz 3	> 1450
Salz 4	821
Salz 5	> 1450
Salz 6	693
Salz 7	>1450
Salz 8	777
Salz 9	> 1450

Man kann feststellen, dass die meisten Schmelzpunkte deutlich unter 1050°C (Schmelzpunkt der Propellerlegierung) liegen. In vier Salzmischungen konnte jedoch trotz mehrfachen Schmelzversuchs kein Schmelzpunkt bestimmt werden.

6.3.2 Raffination mit Schmelzsalzen

Die Versuche wurden im System Schleifstaub – Salz – Legierung in einem 8000 Herz Mittelfrequenz-Laborinduktionsofen mit einem 56 kW Generator im Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU BAF durchgeführt.

Es wurde 50 Massen% Legierung und 50 Massen% Schleifstaub 2 (Feinschleifstaub, vorher magnetisch gereinigt) unter ständiger Temperaturkontrolle geschmolzen. Zuerst wurde in den Graphittiegel die Legierung eingesetzt und geschmolzen, danach erfolgte die Zugabe eines Gemisches aus Schleifstaub + Salz (5 Massen% der Gesamtmasse von Schleifstaub + Legierung). Die so angereicherte Legierung wurde 5 Minuten im Ofen (Reaktionszeit) gehalten. Danach wurde eine Probe zur Analyse entnommen. Der Tiegel mit der Schmelze wurde außerhalb des Ofens abgekühlt. Das an der Oberfläche erstarrte Salz wurde chemisch auf seine Silicium- und Kupfergehalte hin analysiert. Die Temperatur im Ofen betrug immer 1200 °C (+/-30°C) und wurde ständig mit einem Ni/CrNi-Thermoelement kontrolliert. Jeder Versuch erfolgte in einem neuen Graphit-schmelztiegel, um die Einflüsse von anderen unerwünschten Substanzen zu minimieren.

Die Legierung wurde auf den Siliciumgehalt vor und nach dem Prozess sowie auf Aluminiumverluste während der Raffinationszeit mit der Spektralanalyse überprüft, um die Aggressivität und den Oxidationsschutz des Salzes zu überprüfen. In der Salzschlacke wurden die Kupfer- und Siliciumgehalte chemisch analysiert, um die Legierungsverluste durch Erhöhung der Salzviskosität zu minimieren. Die Abdampfung und die Reaktionsgeschwindigkeit des Einschmelzens von Schleifstaub wurden subjektiv eingeschätzt. Die Qualität des Gusses wurde nach dem Prozess anhand der Homogenität eingeschätzt und mit anderen Proben verglichen.



Abb. 36. Graphittiegel mit der Schmelze im Induktionsofen während der Versuchsdurchführung. An der Oberfläche ist die Salzschrift zu erkennen.



Abb. 37. Aluminiumbronze in einem Graphitschmelztiegel nach dem Salzraffinationsprozess und Abkühlung. Die Schlackeschicht wurde chemisch analysiert.

6.3.2.1 Silicium- und Aluminiumkonzentration in der Legierung vor und nach der Salzraffination

In Abb. 38 sind die Siliciumgehalte in der Legierung mit Schleifstaub vor und nach der Salzraffination dargestellt. Der Siliciumgehalt soll möglichst niedrig gehalten werden. Dabei muss beachtet werden, dass Silicium aus dem Tiegel freigesetzt wird. So entstand die Möglichkeit, die Mischungen auf die geringste Aggressivität dem Tiegel gegenüber zu testen. Die Fehler, die bei der Versuchsdurchführung auf die Ergebnisse Einfluss hatten, wurden auf 10 % des Messwertes eingeschätzt. Mit der Fehlerbetrachtung ist zu erkennen, dass die Salze 2, 3 und zum Teil 7 die niedrigsten Unterschiede in der Siliciumkonzentration aufweisen. Nach der Zugabe von allen

anderen Mischungen ist der Siliciumanstieg deutlich größer. Die größten Unterschiede wurden bei den Salzen 4 und 5 festgestellt. Die Si-Ausgangskonzentration vor der Raffination lag dabei am niedrigsten (bei 0,07 Massen%).

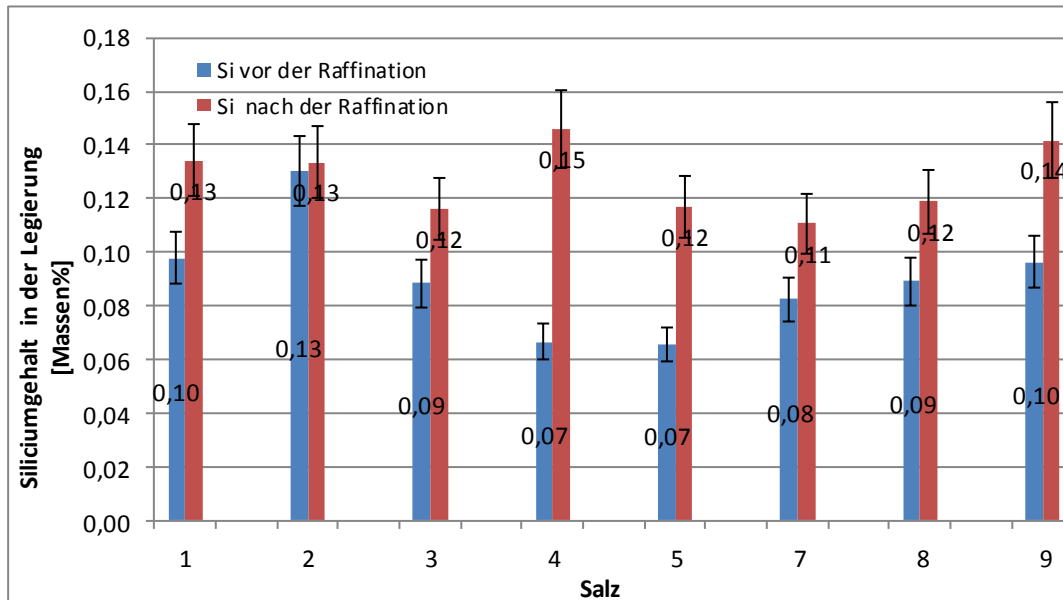


Abb. 38. Siliciumkonzentration in der Legierung + Schleifstaubschmelze vor und nach der Salzraffination, die in einem siliciumhaltigen Graphittiegel durchgeführt wurde.

Eine der Hauptaufgaben der Salze ist es, während des Einschmelzens der Legierung das Aluminium vor Oxidation zu schützen. Deshalb wurden die Aluminiumgehalte in der Legierung vor und nach der Salzraffination verglichen (Abb.39). Sie zeigen, dass wegen der Oxidation die Aluminiumkonzentration in der Legierung sinkt. Während der 30-minütigen Haltezeit im Induktionsofen wurde ca. 3 - 5 Massen% Aluminium oxidiert.

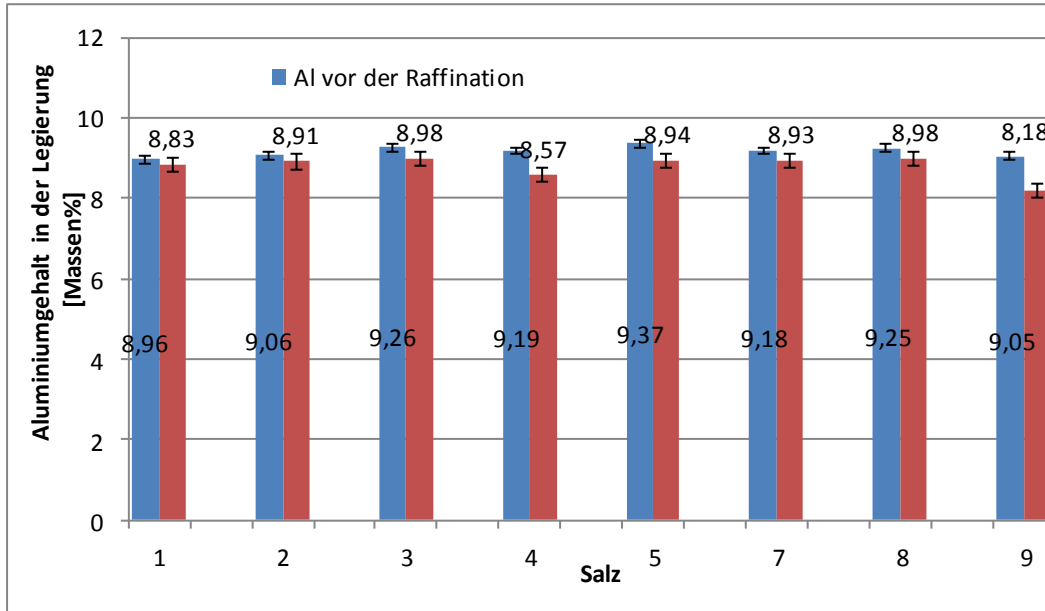


Abb. 39. Aluminiumgehalt in der Legierung vor und nach der Salzraffination

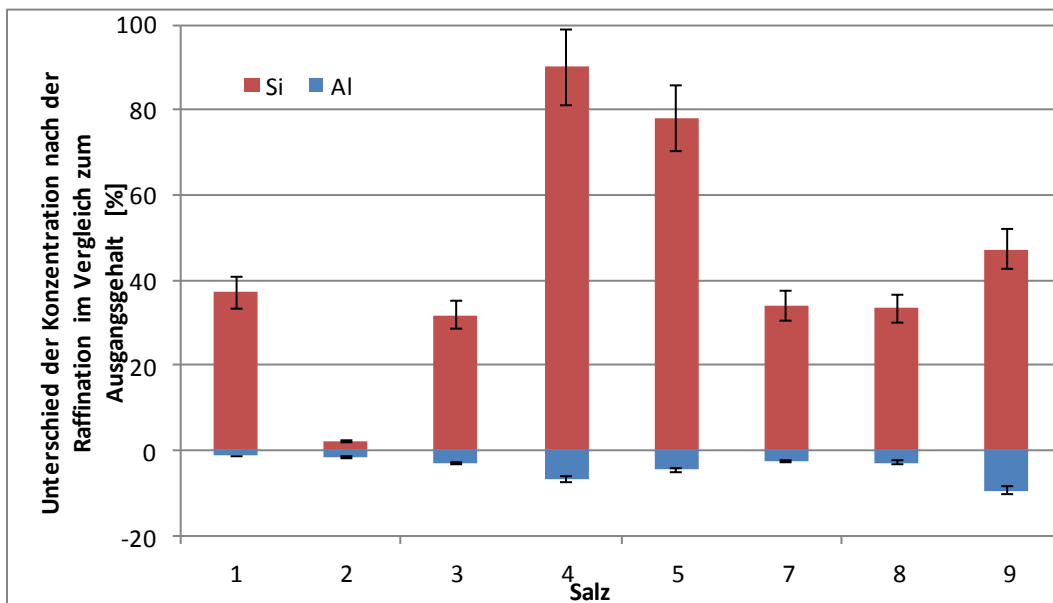


Abb. 40. Zusammenstellung des Unterschiedes zwischen der Al und Si - Konzentration nach der Raffination im Vergleich zur Ausgangskonzentration für einzelne Salze

Abb. 40 stellt den Unterschied zwischen der Al- und Si-Konzentration nach der Raffination im Vergleich zur Ausgangskonzentration für einzelne Salze dar. Die Zusammenstellung präsentiert also die Verhältnisse des Verlustes an Aluminium mit gleichzeitiger Siliciumerhöhung nach Zugabe von Salz in die Metallschmelze. Der

größte Al-Verlust wurde bei der Versuchsdurchführung mit Salz 4 festgestellt. Die gleiche Tendenz wurde in anderen aluminiumfluoridfreien Salzen festgestellt.

6.3.2.2 Silicium- und Kupferkonzentration in der Schlacke

Die Salzschlacke wurde nach der Abkühlung vorsichtig von der Legierung entfernt und der Siliciumgehalt analysiert. In allen Salzen lagen die Si-Gehalte unter der Nachweisgrenze von 20 ppm. Weiterhin wurden die Salzschlacken auf ihre Kupfergehalte analysiert. Da die Zugabe von Schleifstaub gleichzeitig mit der Zugabe von Salz erfolgte, waren zum Teil ungeschmolzene Schleifstaubteilchen in der Schlackenstruktur unvermeidbar. Die Ergebnisse (Abb. 42) erfassen also den Gesamtwert an Kupfer in der Schlacke, der sich in Form von mechanischen Einschlüssen aus dem Schleifstaub sowie aus der Schmelze kommender Anteile ergibt. Da die Entfernung schon nach der Erstarrung erfolgte, bestand keine Möglichkeit, Kupfer mechanisch bei der Schlackenentfernung zu erfassen. Die größte Kupferkonzentration wurde in der Schlacke von Salz 3 gefunden. Dies steht in Korrelation zu der langen Schmelzzeit des Schleifstaubes. Die langsame Reaktion ermöglicht eine intensive Einbindung der Schleifstaubteilchen in die Salzstruktur. Die Schlacke ist deshalb nach der Erstarrung zumeist dunkel, inhomogen und schwer entfernbar. Die Kupfergehalte in der Schlacke des Salzes 5 und 6 lagen unter 1 % und wurden daher in Abb. 42 nicht dargestellt.



Abb. 41. Aluminiumbronzelegierung + Schleifstaub nach der Raffination mit dem Salz 3. An der Oberfläche sind die Spuren der kupferreichen Schlacke zu erkennen.

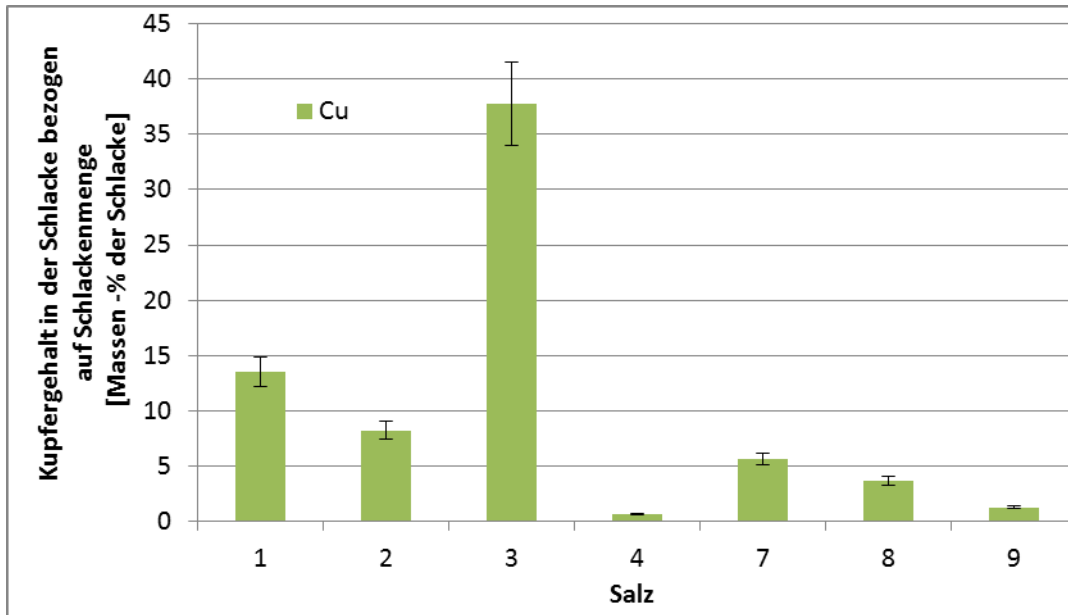


Abb.42. Kupfergehalte in der Schlacke nach der Salzraffination bezogen auf die Schlackenmenge.

6.3.2.3 Raffinationsgeschwindigkeit, Abdampfungsintensität und Massenverteilung

Die Salze 4, 2, 1 sowie 8 wurden schnell mit dem Schleifstaub geschmolzen; dieses Material wurde innerhalb von 2 Minuten vollständig mit der Legierung homogenisiert. Bei den anderen Salzen dauerte es deutlich länger. Bei Salz 3 dauerte das Aufschmelzen mit ca. 15 Minuten am längsten.



Abb. 43. Oberfläche der Probe nach dem Schmelzen mit Salz 6. Es bildete sich keine Schlacke. Der Schleifstaub wurde nicht vollständig geschmolzen.

Nach der Zugabe von Salz 3 (Abb.43) wurde der Schleifstaub nicht vollständig geschmolzen. Es entstand dabei auch keine Schlacke. Infolge dessen wurde dieses Salz von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. In der Analyse der Massenverteilung zwischen der Schlacke und dem Salz (Tab. 32) lässt sich ablesen, dass Salz 2 und 5 die größten Abdampfungsverluste aufweisen. Deshalb sind die Massenverluste in der Schlacke relativ hoch. Bei den anderen Salzen war die Abdampfung geringer. Die Messfehler bei der Einwaage der Legierungen und Schleifstäube hängen nur von der Messtoleranz der Waage ab. Die Trennung der Schlacke nach dem Prozess aus dem Tiegel wurde sorgfältig durchgeführt, die Einschlüsse des Graphits in der Masse des Salzes waren unvermeidbar und deshalb sind die Schätzungen des Messfehlers auf 10 % gestiegen.

Tab. 32. Massenverteilung bei der Salzaufreinigung

Salz	Legierung und Staub [g]	eingeschätzter Messfehler [%]	Eingesetzte Salzmenge [g]	eingeschätzter Messfehler [%]	Schlacke [g]	eingeschätzter Messfehler [%]
Salz 4	3.13	0,1	156,1	0,1	73,0	10
Salz 2	3.12	0,1	156,0	0,1	43,0	10
Salz 3	3.22	0,1	161,1	0,1	86,0	10
Salz 5	2.99	0,1	150,4	0,1	36,0	10
Salz 7	3.02	0,1	150,0	0,1	96,0	10
Salz 8	3.18	0,1	159,4	0,1	59,0	10
Salz 9	3.11	0,1	155,4	0,1	59,0	10

6.3.3 Schmelzversuche mit einzelnen Salzkomponenten

Um die Raffinationswirkung von Einzelkomponenten der Salze zu überprüfen, wurde eine neue Serie von Untersuchungen durchgeführt, die das Verhalten von Fluoriden gegenüber der Aluminiumbronzeschmelze untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, die Zusammensetzung der Salze, die auf dem Markt erhältlich sind, zu optimieren. Dabei sollte die Raffinationskraft verstärkt und die Aggressivität gegenüber der Tiegelauskleidung vermindert werden. Um dies zu erreichen, musste zuerst das Schmelzverhalten der Einzelkomponenten gegenüber der Legierung untersucht werden. Folgende Einzelkomponenten wurden geprüft: NaF, CaF₂, AlF₃, Na₃AlF₆ und B₂O₃. Die Versuche erfolgten wieder in dem 8000Hz Mittelfrequenz-Laborinduktionsofen. Zuerst wurde die Legierung im Graphittiegel eingeschmolzen. Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Gemisches Schleifstaub + Salz (5 Massen% der Gesamtmasse von Schleifstaub + Legierung). Danach wurde der vollständig geschmolzene Einsatz für 5

Minuten im Ofen (Reaktionszeit) gehalten. Nach dem Prozess erfolgte die Probeentnahme. Die Schmelze im Tiegel wurde außerhalb des Ofens abgekühlt. Das an der Oberfläche erstarrte Salz wurde auf Silicium- und Kupfergehalte analysiert. Die Temperatur im Ofen betrug immer 1200 °C (+ / - 30°C) und wurde ständig mit einem Ni/CrNi Thermoelement kontrolliert. Jeder Versuch erfolgte in einem neuen Graphitschmelztiegel, um die Einflüsse von anderen unerwünschten Substanzen zu minimieren. Bei dem Schmelzversuch mit Borax wurde keine Schlacke gebildet. Im Tiegel entstand eine breiige Masse mit eingebundenem Schleifstaub und ungeschmolzenem Borax in der Legierungsstruktur. Deshalb wurden weitere Untersuchungen mit B_2O_3 eingestellt.

6.3.3.1 Silicium- und Aluminiumgehalt in der Legierung vor und nach der Raffination mit Einzelkomponenten

Die Ergebnisse zeigen, dass auch die Einzelkomponenten die Tiegelmasse angreifen und dadurch die Siliciumkonzentration in der Legierung erhöhen. Deshalb wurden die dabei entstandenen Messfehler auf 10 % geschätzt. Die aufsteigende Tendenz des Siliciumgehaltes im Laufe der Raffinationszeit ist trotzdem deutlich zu erkennen. Natriumfluorid weist im Vergleich zum Ausgangsgehalt die kleinsten Siliciumgehalte nach der Raffination auf. Die drei anderen Komponenten haben vergleichbare Werte gebracht. Der größte Unterschied wurde bei der Behandlung der Schmelze mit CaF_2 festgestellt.

Abb. 44 zeigt, dass Aluminiumfluorid die Entaluminierung der Schmelze verhindert. Die Unterschiede zwischen dem Ausgangsgehalt und dem Endgehalt sind minimal. Natriumfluorid dagegen bildet einen schwachen Schutz vor der Aluminiumoxidation. Die Natriumfluoridkonzentration im Salz soll also minimiert und Kryolith als Hauptbestandteil des Salzes eingesetzt werden. Im Kryolith vorhandenes Aluminiumfluorid garantiert die Minimierung des Aluminiumverlustes aus der Legierung. In der Schlacke konnte kein Silicium nachgewiesen werden. Die Siliciumkonzentration liegt also unter der Nachweisgrenze von 20 ppm. Die Kupfer-, Eisen- und Mangangehalte blieben während der Salzraffination nahezu unverändert.

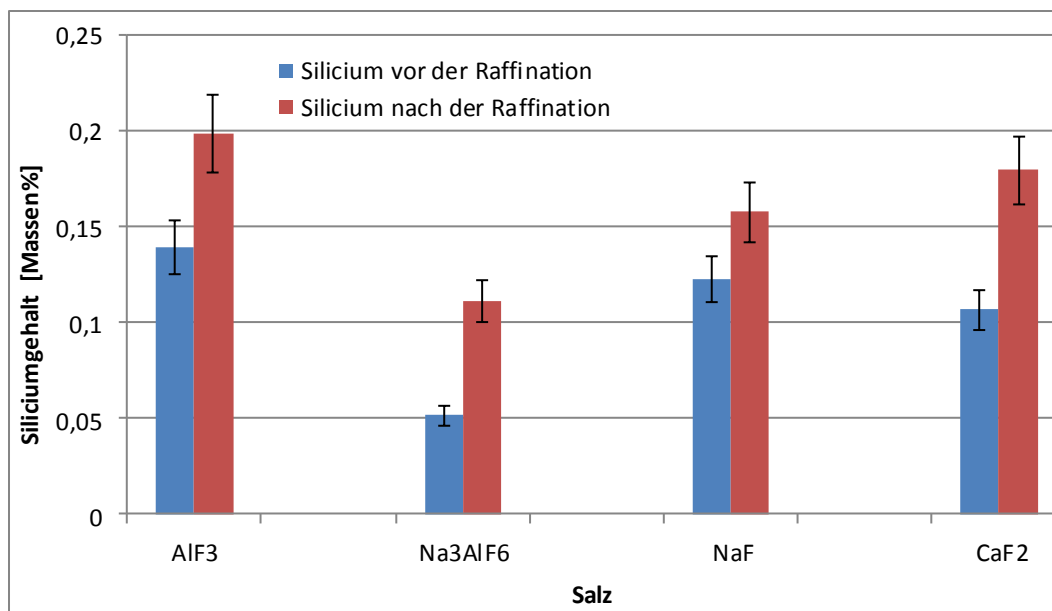


Abb. 44. Siliciumgehalt in der Legierung nach der Raffination mit den Einzelsalzen.

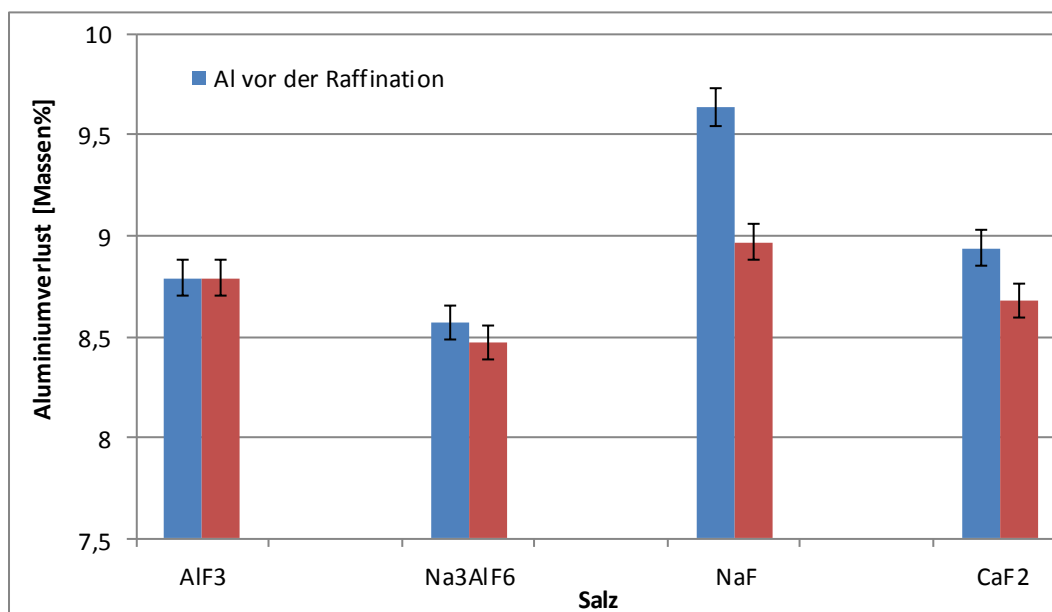


Abb. 45. Aluminiumverluste in der Legierung nach der Raffination mit den Einzelsalzen

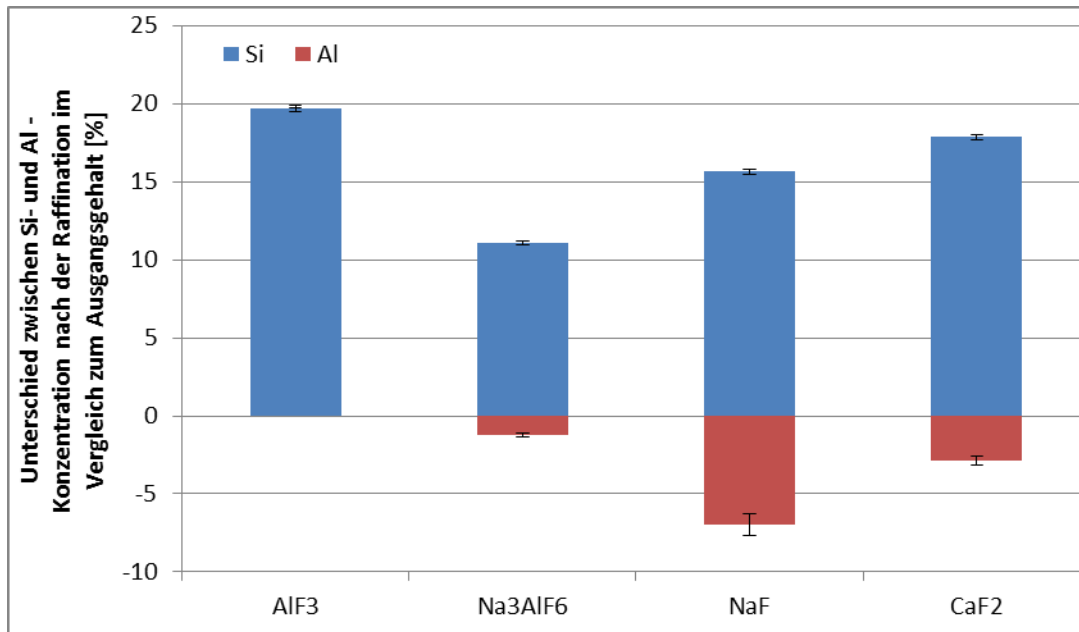


Abb. 46. Zusammenstellung des Unterschiedes zwischen der Al- und Si-Konzentration nach der Raffination im Vergleich zur Ausgangskonzentration für einzelne Salze.

6.3.3.2 Natrium- und Calciumkonzentration in der Legierung vor und nach der Salzraffination

Natrium- und Calciumfluorid wurden im Folgenden als Hauptbestandteile der Salzmischungen zur Raffination von Aluminiumbronze eingesetzt. Eine Verunreinigung der Bronzelegierung durch Natrium oder Calcium konnte daher nicht ausgeschlossen werden. Diese Elemente sind in der Legierung unerwünscht und werden nur als Spurenelemente in ppm-Bereich toleriert. Deshalb wurden die Proben nach der Raffination mit je 5 Massen% CaF₂ und NaF entnommen und auf den Calcium- und Natriumgehalt analysiert. Die Ergebnisse stellt Tab. 33 dar. Man kann feststellen, dass die Natrium- und Calciumkonzentration in der Schmelze nach der Raffination mit Fluoriden minimal ist und somit keinen Einfluss auf die Qualität der Legierung hat.

Tab. 33. Natrium- und Calciumkonzentration in der Legierung nach der Raffination der Schmelze mit CaF₂ und NaF

NaF	CaF ₂
Na = 18,6 ppm	Ca = < 20 ppm

6.3.3.3 Einfluss des Fluoridgehaltes im Salz auf die Schmelze

Jedes Salz bringt entsprechend seinem Molekulargewicht eine definierte Menge an Fluorid in die Schmelze ein. Da der Fluoridgehalt die Raffinationskraft des Salzes bestimmt, werden zur Verifizierung die Fluoridgehalte jedes Salzes berechnet. Es wurde festgestellt, dass CaF_2 48,66 Massen% Fluors enthält, NaF 45,24 Massen%, AlF_3 67,86 Massen% und Na_3AlF_6 54,29 Massen% Fluorid in der Gesamtmasse besitzen.

Um die Wirkungskraft der Salze bei gleichen molaren Fluoridgehalten zu ermitteln und sie dann vergleichen zu können, wurden gleiche Fluoridmengen eingesetzt. So wurde die Versuchsserie mit 5 Massen% jeweils auf den Fluoridgehalt bezogenen Salzmischungen im Standarduntersuchungsverfahren durchgeführt.

Abb. 47 zeigt die Kupferkonzentration in der Schlacke nach der Raffination. Die hohe Konzentration von Kupfer in einer Aluminiumfluoridschlacke lässt vermuten, dass dieses Salz so stark abgedampft wurde, dass Kupferschleifstaub der Hauptbestandteil der Schlacke ist. Calciumfluorid bindet dagegen wegen seiner geringen Viskosität viel Schleifstaub in die eigene Struktur ein.

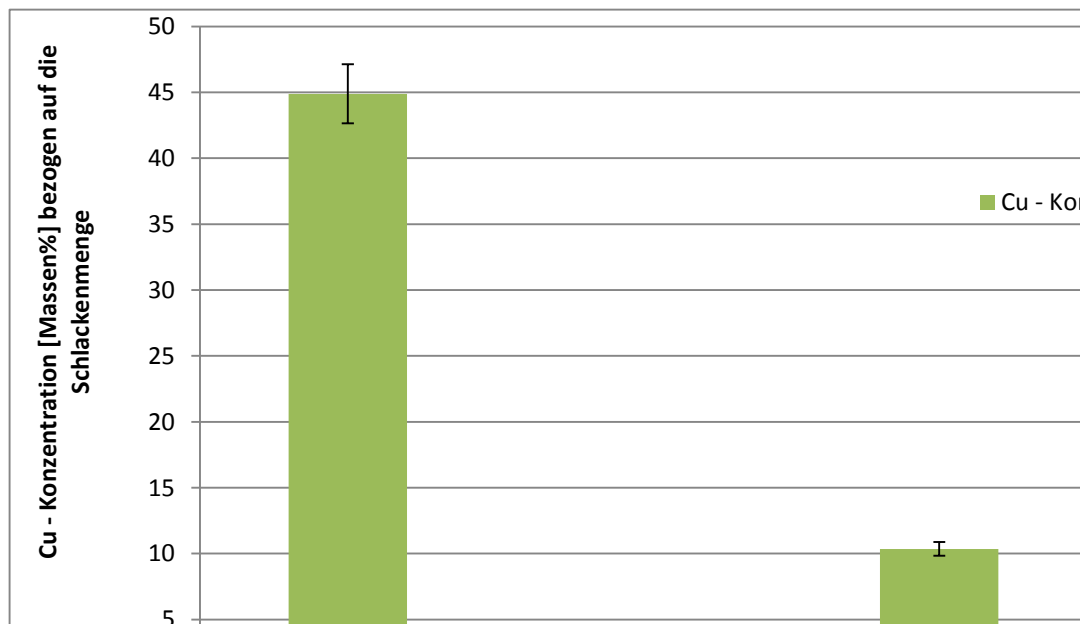


Abb. 47. Kupferkonzentration in der Schlacke nach der Salzraffination mit gleichem stöchiometrischen Einsatz an Fluorid in der Schmelze.

Die Bestimmung der Siliciumkonzentration in der Schlacke, die bei der Raffination entstand, erfolgte quantitativ durch die Röntgenfluoreszenzanalyse (die Ergebnisse der

Messungen werden in Abb. 48 bis Abb. 52 dargestellt). Die größte Siliciumkonzentration wurde in der Aluminiumfluoridschlacke gefunden (Abb. 52). Die niedrigsten Werte wurden in der Kryolith-Schlacke festgestellt (Abb. 48).

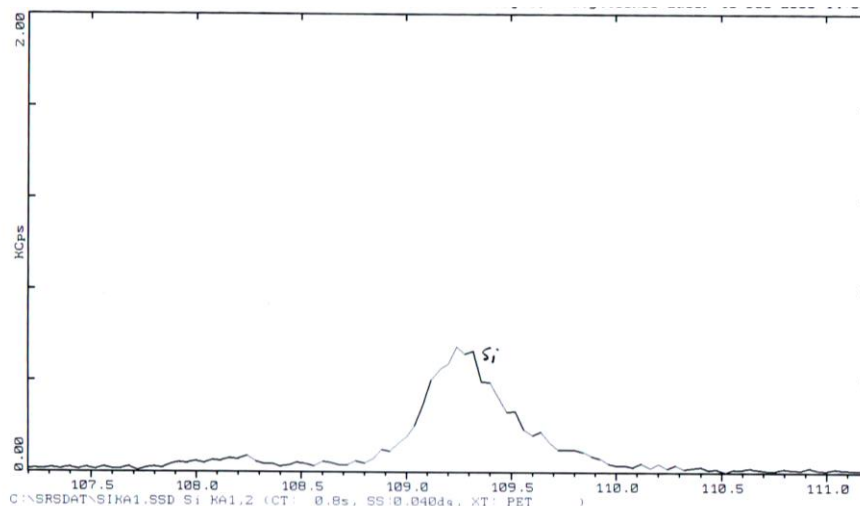


Abb. 48. Siliciumkonzentration in der Na_3AlF_6 -Schlacke

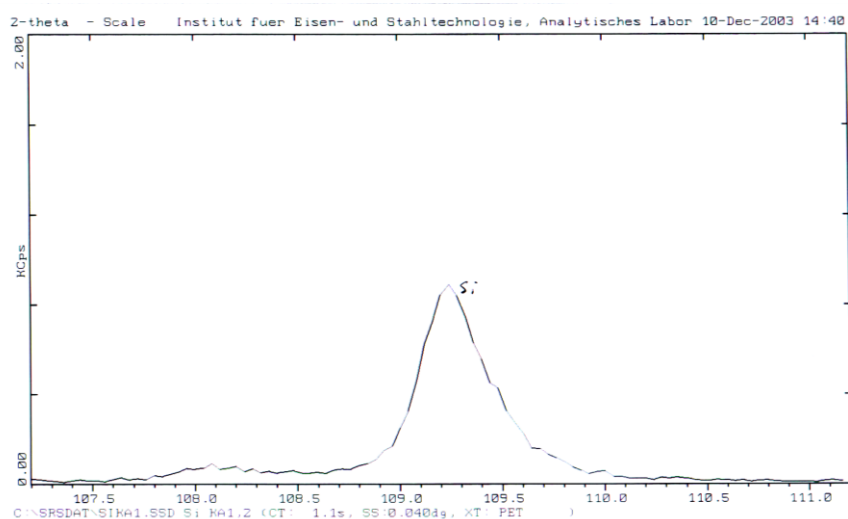


Abb. 49. Siliciumkonzentration in der NaF-Schlacke

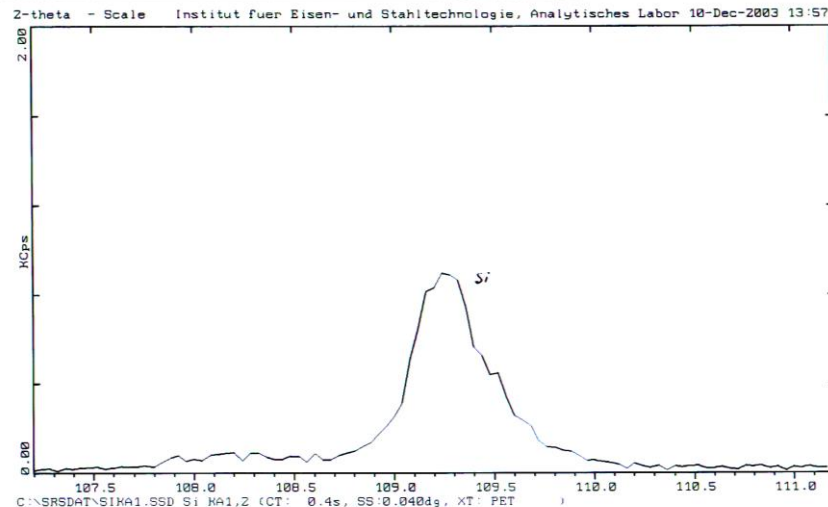


Abb. 50. Siliciumkonzentration in der CaF_2 -Schlacke

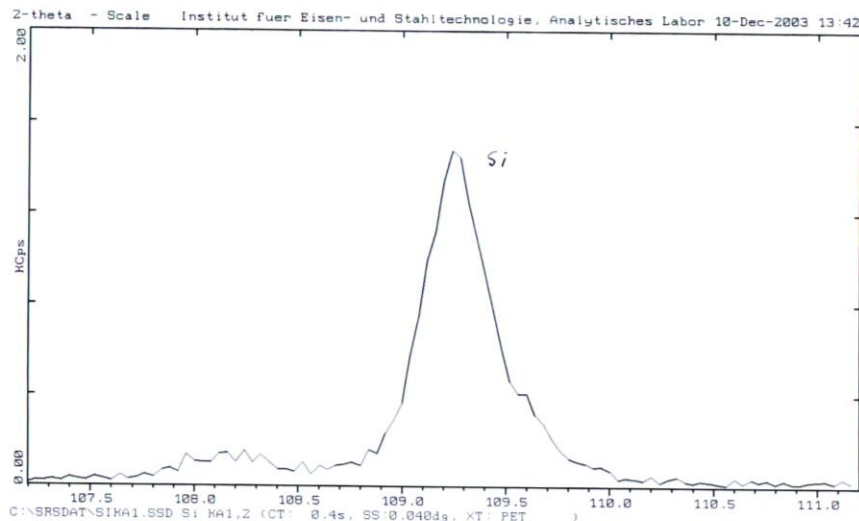


Abb. 51. Siliciumkonzentration in der AlF_3 -Schlacke

6.3.3.4. Charakterisierung der eingesetzten Salzmischungen

Bei der Entwicklung einer neuen Rezeptur eines Raffinationssalzes hilft die Zusammenstellung der Daten, die minimale Verluste der relevanten Legierungselemente mit minimaler Aggressivität jedes Salzes dem Tiegel gegenüber verbindet. Die Untersuchungen mit Einzelkomponenten haben gezeigt, dass die neue Zusammensetzung frei von Borax und keine bzw. minimale Gehalte an AlF_3 haben sollte. Borax bildet keine Schlacke und macht demzufolge das Schmelzen des Schleifstaubes schwierig. Aluminiumfluorid senkt die Aluminiumverluste in der Legierung

während des Schmelzens. Es verursacht aber gleichzeitig sehr intensive, unkontrollierbare Abdampfungsprozesse. Dadurch steigt die Viskosität der Salzschlacke, wodurch die Kupferkonzentration in der Schlacke ansteigt. Man kann daraus schließen, dass die neue Salzzusammensetzung auf 4 Komponenten begrenzt werden sollte. Das neue Salz sollte auf kryolithischer Basis entwickelt werden. Kryolith bleibt bis über 1000 °C fest. Natrium- und Calciumfluorid bildet ein Eutektikum, das den Schmelzpunkt von CaF_2 um ca. 400°C absenkt. Kryolith im Gemisch mit CaF_2 zeigt bei 24 Massen% ebenfalls ein Eutektikum mit einem im Vergleich zu CaF_2 niedrigeren Schmelzpunkt. Demzufolge soll das neue Salz mit mindestens 50 % der Zusammensetzung auf kryolithischer Basis aufgebaut werden. Dadurch wird der Aluminiumverlust in der Legierung minimiert. Calciumfluorid soll ca. 25 Massen% (± 10 Massen%) des Salzes betragen. Der Rest soll Natriumfluorid sein. So entstanden drei neue Salzzusammensetzungen, die die Namen Flux 6, 7 und 8 erhielten.

Flux 6:		Flux 7:		Flux 8:	
Na_3AlF_6	50 Massen%	Na_3AlF_6	50 Massen%	Na_3AlF_6	50 Massen%
CaF_2	25 Massen%	CaF_2	30 Massen%	CaF_2	35 Massen%
NaF	25 Massen%	NaF	20 Massen%	NaF	15 Massen%

6.3.3.5 Verwendung von K_3AlF_6 als Hauptkomponente neuer Salze

Bei der Literaturlauswertung stellte sich heraus, dass außer Kryolith (Na_3AlF_6) auch Kaliumhexafluoroaluminat (K_3AlF_6) als Raffinationssalz in Frage kommen kann. Dieses Salz wurde schon erfolgreich in der Aluminiumindustrie angewendet. Der Schmelzpunkt dieses Salzes beträgt 1020 °C und ist nur 8 °C höher als der Schmelzpunkt von Kryolith (1012°C). Dieses Salz wurde ebenfalls als Raffinationssalz für die Aluminiumbronzeschmelze getestet. Dabei wurden zwei Fraktionen K_3AlF_6 untersucht: eine feinkörnige Fraktion < 0,8 mm und eine grobe Fraktion mit > 1 mm und < 3 mm Korngröße. Es wurde zuerst ein Schmelzversuch mit feinkörnigem Material durchgeführt, indem die Raffinationswirkung von Kaliumhexafluoroaluminat auf die Schmelze getestet wurde. Es stellte sich heraus, dass die Abdampfung des Salzes so intensiv war, dass die im Tiegel verbliebene Schlackenmenge nicht mehr analysierbar war.

Tab. 34. Silicium- und Aluminiumkonzentration in der Legierung vor und nach dem Raffinationsprozess mit Kaliumhexafluoroaluminat

Salz	Siliciumkonzentration in der Legierung [Massen%]				Aluminiumkonzentration in der Legierung [Massen%]			
	vor der Raffination	Einge-schätzter Messfehler	nach der Raffination	Einge-schätzter Messfehler	vor der Raffination	Einge-schätzter Messfehler	nach der Raffination	Einge-schätzter Messfehler
K_3AlF_6	0,08	50	0,21	50	9,19	10	8,70	10

Außerdem enthielt die Schlacke noch ungeschmolzene Schleifstaubpartikel in der Struktur. Das Salz zeigte während des Versuches eine gute Benetzbarkeit, sodass die Aluminiumverluste minimal waren. Deshalb wurde dieses Salz für weitere Untersuchungen ausgewählt und anstelle des Kryoliths für die neuen Salzmischungen eingesetzt. So entstanden drei neue Salzzusammensetzungen Flux 9, 10 und 11, wobei 50 Massen% des Gehaltes die grobkörnige Fraktion des K_3AlF_6 bildet. Grobkörniges K_3AlF_6 zeigte eine geringere Verdampfungsintensität als feinkörniges (<0,8 mm) K_3AlF_6 . Die Salze wurden den gleichen Tests unterzogen wie die oben beschriebenen handelsüblichen Salze.

Flux 9:

K_3AlF_6 50 Massen%
 CaF_2 25 Massen%
 NaF 25 Massen%

Flux 10:

K_3AlF_6 50 Massen%
 CaF_2 30 Massen%
 NaF 20 Massen%

Flux 11:

K_3AlF_6 50 Massen%
 CaF_2 35 Massen%
 NaF 15 Massen%

6.3.3.6 Untersuchungen mit neu entwickelten Raffinationssalzen

Die Versuche wurden im 8000Hz Mittelfrequenz-Laborinduktionsofen durchgeführt. Zuerst wurde in einem Graphittiegel ca. 2 kg Aluminiumbronze eingeschmolzen und eine Probe entnommen. Danach erfolgte die Zugabe des gemischten Schleifstaubes + Salz (5 Massen% der Gesamtmasse von Schleifstaub + Legierung). Die geschmolzenen Proben wurden im Ofen für 5 Minuten bei 1200 °C gehalten. Danach wurde erneut eine Legierungsprobe zur Analyse entnommen. Die Schmelze im Tiegel wurde außerhalb des Ofens abgekühlt. Das an der Oberfläche erstarrte Salz wurde auf seine Kupfergehalte analysiert. Jeder Versuch erfolgte in einem neuen Graphittiegel, um die Einflüsse anderer unerwünschter Substanzen zu minimieren. Aus der Beobachtung des Verhaltens der Raffinationssalze während des Prozesses kann man feststellen, dass die Abdampfung sehr gering war. Der Schleifstaub wurde durch jede Salzmischung

erfolgreich eingeschmolzen, die vorhandene Oxidschicht an der Oberfläche wurde schnell gelöst, sodass die Legierung eine homogene und kompakte Struktur nach dem Prozess bekam. Unterschiede im Verhalten bei der Verwendung kaliumaluminium- oder natriumaluminiumhaltiger Salze während des Prozesses waren kaum erkennbar. Trotzdem waren die Kupferkonzentrationen in der Schlacke nach dem Prozess relativ hoch (Tab 35). Das zeigt, dass die kupferreichen Schleifstaubteilchen in der Schlacke ungeschmolzen verblieben. Da Schleifstaub direkt auf die Salzschrift eingesetzt wurde, war dies im Prozess unvermeidlich.

Tab. 35. Kupferkonzentration in der Schlacke nach der Salzraffination der Aluminiumbronze

Salz	Kupfergehalt in der Schlacke [Massen%]	Eingeschätzter Messfehler [%]
Flux 6	12,23	50
Flux 7	24,31	50
Flux 8	14,03	50
Flux 9	8,99	50
Flux 10	2,48	50
Flux 11	16,86	50

Die neuen Salze haben die Schmelze sehr gut benetzt, sodass minimale Aluminiumverluste eingetreten sind. In einigen Fällen wurde die Erhöhung des Al-Gehaltes in der Schmelze (Tab. 36) durch eingeschmolzenen Schleifstaub verursacht. Im Vergleich zu den anderen Salzen sind diese Ergebnisse erfolgversprechend. Sie zeigen, dass die neu entwickelten Salzzusammensetzungen die Legierungsschmelze wesentlich besser vor der Oxidation schützen können als die bisher eingesetzten.

Tab. 36. Aluminium- und Siliciumkonzentration in der Schmelze vor und nach der Raffination mit Salz

Salz	Siliciumkonzentration in der Legierung [Massen%]				Aluminiumkonzentration in der Legierung [Massen%]			
	Vor der Raffination	Messfehler [%]	Nach der Raffination	Messfehler [%]	Vor der Raffination	Messfehler [%]	Nach der Raffination	Messfehler [%]
Flux 6	0,10	50	0,09	50	8,90	10	9,04	10
Flux 7	0,10	50	0,12	50	8,84	10	8,81	10
Flux 8	0,11	50	0,11	50	9,22	10	9,04	10
Flux 9	0,15	50	0,12	50	7,94	10	8,37	10
Flux 10	0,11	50	0,11	50	8,70	10	8,76	10
Flux 11	0,10	50	0,11	50	8,18	10	8,55	10

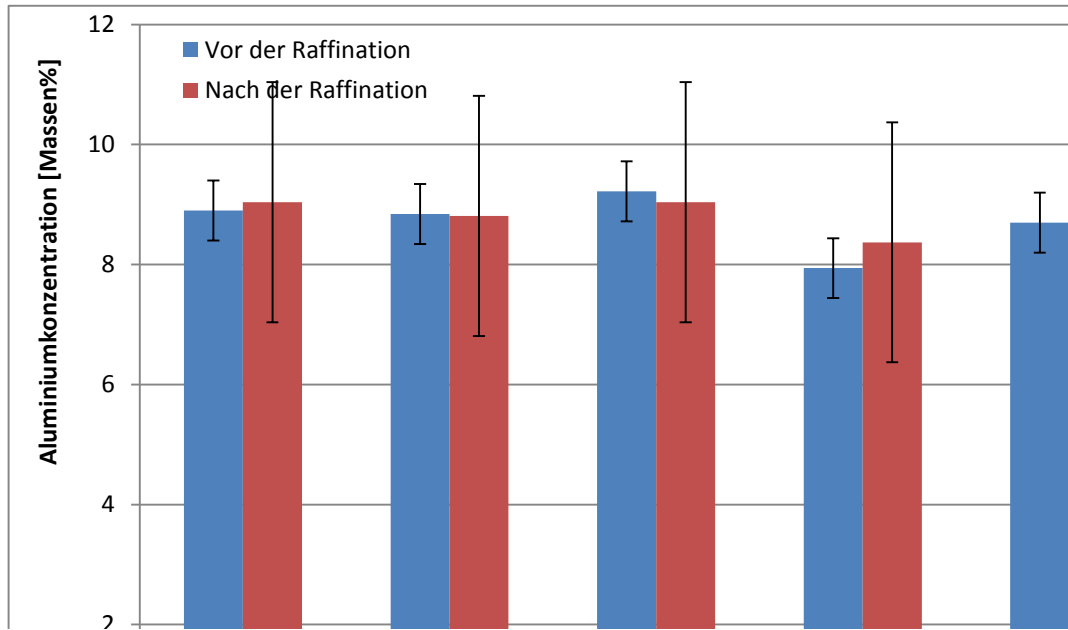


Abb. 52. Aluminiumkonzentration in der Aluminiumbronze vor und nach der Raffination mit Salzen der Flux-Serie

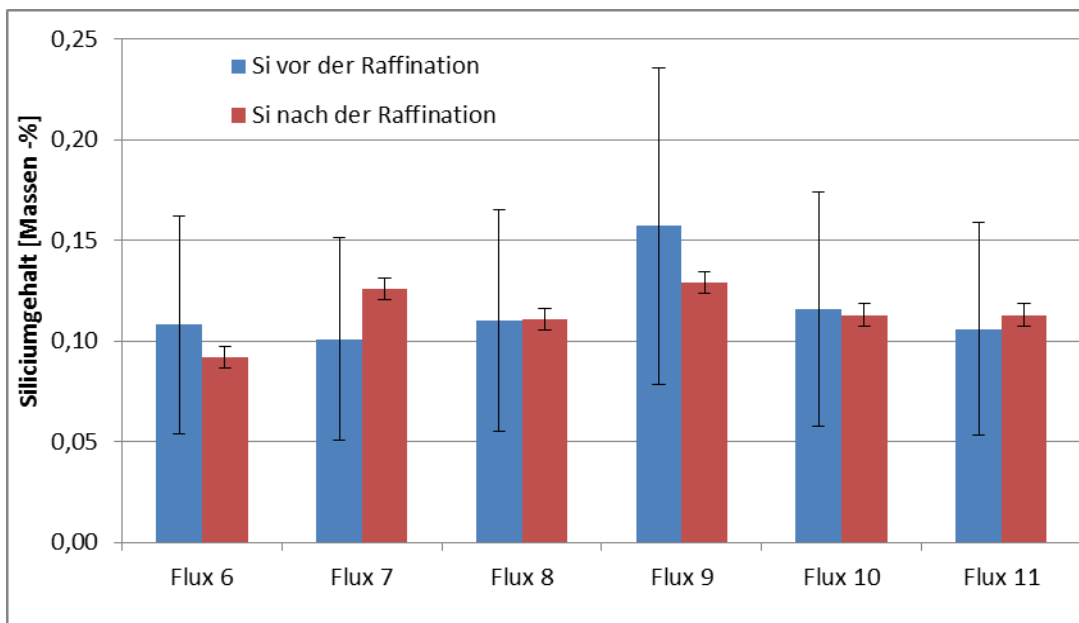


Abb. 53. Siliciumkonzentration in der Aluminiumbronze vor und nach der Raffination mit Flux-Salzen

Die neuen Salze waren auch weniger aggressiv gegenüber dem Tiegelmaterial. Das belegen die Siliciumkonzentrationen, die in Tab. 36 dargestellt sind. Die neuen Salze haben die Siliciumgehalte nur minimal erhöht. Diese Versuche zeigen, dass magnetisch gereinigter Schleifstaub zusammen mit neu entwickelten, nicht aggressiven Salzen gute Ergebnisse beim Schmelzen bringen können. Vor allem Flux 11 lieferte gute Resultate.

Diese Zusammensetzung garantiert, dass das neue Raffinationssalz ohne die üblichen Sicherheitsmaßnahmen bei Transport und Lagerung verkauft werden kann. Alle gefährlichen Stoffe wurden auf ein Minimum reduziert, sodass dieses Produkt nicht der Gefahrgutverordnung unterliegt.



Abb. 54. Tiegel mit der Legierungsprobe nach der Raffination mit Flux 11.

7. Fehlerbetrachtung bei der Versuchsdurchführung

Für die Bewertung der Ergebnisse und die richtige Interpretation wurde die Fehlerbetrachtung durchgeführt. Sie wurde in der Arbeit für fast jeden Messwert berücksichtigt. Es beinhaltet besonders die Abschätzung der Genauigkeit der Messmethoden, mit der der experimentelle Teil der Arbeit durchgeführt wurde. Die möglichen Messfehler wurden hier in Bezug auf die Fehlerursachen betrachtet und deren Einfluss auf die Endergebnisse abgeschätzt.

Schleifstaubaufbereitung

wegen der mechanischen Art des Vorgangs wurden folgende Faktoren bei der Messfehlerabschätzung in Betracht gezogen:

- die Genauigkeit der AAS Analyse, die auf 0,01 % geschätzt wird
- die Abtrennung des unlöslichen Rückstandes bei der chemischen Analyse, was ein bedeutender Faktor für die Aluminium- und Siliciumgehalte war
- die Ungenauigkeit der Siliciumanalyse, wobei sich Si als Bestandteil auch im Laborglas in Form von SiO_2 befindet.
- die Genauigkeit der Laborwaage ($\pm 1\text{g}$), mit der die Proben für die Untersuchungen bei 8 kg Einwaage je Probe gewogen wurden
- die Reinigung der Anlage
- die Grossversuche mit 350 kg Schleifstaub wurden mit schätzungsweise 1 % Fehler gemacht bedingt durch Verluste beim Sieben, bei der Magnetseparierung sowie durch die Entfernung der Grobteile (wie Schleifpapierreste oder Legierungsteile) aus dem Staub vor dem Sieben
- die mechanische Verklumpung des Schleifstaubes auf dem Magnetbandringscheider

Gasraffination

die Genauigkeit der Untersuchungen wurde bei jedem Messwert separat eingegeben. Sie wurde durch folgende Faktoren beeinflusst:

- die Methoden der Gehaltsbestimmung selbst wie die spektrale und chemische Analyse der Proben; die Genauigkeit betrug 0,01 %. Diese Genauigkeit war deutlich

kleiner für Silicium (wegen des Aufschlusses und der Inhomogenität der Legierungsstruktur) und Aluminium (wegen der Oxidbildung)

- die Beeinflussung der Ergebnisse durch Einschlüsse von Silicium und von graphithaltigen Partikeln in der Legierungsstruktur. Dabei muss beachtet werden, dass jeder Versuch mit einem neuen Tiegel gemacht wurde, sodass die gelöste Menge von der Homogenität der Tiegelmasse, der Prozesstemperatur sowie der Aggressivität der Salze bzw. des Gases abhängig war.
- Die Konzentration der einzelnen Elemente in der Legierung selbst spielte auch eine wesentliche Rolle. Wegen zu niedriger Konzentrationen wurden die Spurenelemente in der Legierung analysiert, aber nicht bewertet. Die Gehalte an Kupfer dagegen (mehr als 80 % der Legierungsmasse) wurden mit einem sehr kleinen Fehler gemessen.

Intermetallische Fällung

- Die Fehlerursachen konnten in diesem Fall auf die ungenaue Präparation der Probe zurückgeführt werden. Die Genauigkeit in diesem Vorgang war sehr hoch und wurde auf 0,1 % geschätzt.

Salzraffination

- bei dieser Versuchsdurchführung wurden die größten Fehler bei der Schlackenentnahme gemacht. Sie wurden auf 10 % geschätzt. Dies beinhaltet eine unvollständige Entfernung der Schlacke aus dem Graphittiegel. Die Fluoride hafteten sehr stark an der Wand des Tiegels. Die Trennung konnte nur teilweise durchgeführt werden. Dazu müssen noch die Graphitteilchen aus dem Tiegel in der Schlacke selbst eingerechnet werden. Der Fehler an der Wiegevorrichtung für Schleifstaub und andere Komponenten wurde auf max. 1 % geschätzt. Die Genauigkeit der Analysen der Legierung wurde auch auf 10 % geschätzt.

8. Bewertung der Ergebnisse und Diskussion

Die Methoden der Aluminiumbronzeraffination, Gasraffination, intermetallische Fällung und Salzraffination, sowie die Aufbereitungsprozesse, die nach heutigem Stand der Technik mit Magnetbandringscheidern und Permanentmagnet-Trommelscheidern durchgeführt werden können, lassen sich nur in sehr begrenztem Maße direkt in der Gießereiindustrie einsetzen. Alle getesteten Methoden haben nur sehr begrenzte Raffinationsmöglichkeiten nachgewiesen oder müssen wegen großer Verluste an den Hauptelementen als uneinsetzbar eingeschätzt werden. Die Versuche, in denen die Metallschmelze mit Gas, Raffinationssalz oder durch intermetallische Fällung raffiniert wurden, waren mit erheblichen Aluminiumverlusten bei gleichzeitig steigender Kupferkonzentration verbunden. Die Schrottklassen, die für die Produktion dieser Legierungen in Frage kommen, werden daher wegen fehlender Entfernungsmöglichkeiten der Störelemente nicht erweitert. Die Raffination von derart komplexen Legierungen, die Kupfer und Aluminium als Hauptelemente haben, war auch im Labormaßstab nur begrenzt möglich. Die Schleifstaubsorten wurden dagegen zusammen mit den neu entwickelten Schmelzsalzen durch die Aufbereitungsprozesse geschmolzen und dadurch die Bilanz des internen Materialkreislaufes der Gießerei erheblich verbessert.

Die Aufbereitungsprozesse für Recyclingmaterialien sind heutzutage sehr gut bekannt. Die Gießereiindustrie selbst setzt die so aufbereiteten Schrotte ein. Aus wirtschaftlichen Gründen ist jedoch ein internes Recycling dieser Materialien bei der Herstellung von Gussteilen anzustreben, die durch Bearbeitung von Gussstücken als Späne und Schleifstäube entstehen. Deshalb konzentrierten sich die Arbeiten auf die magnetische Reinigung von Schleifstaub. Dies bot die Möglichkeit, diesen Prozess in der Metallindustrie einzuführen und dadurch das Einsatzspektrum von Kupferschrott für die Gießerei zu erweitern. Dabei wurden der Grobschleifstaub, der schon heutzutage geschmolzen wird, sowie der bis jetzt nicht verarbeitete Feinschleifstaub auf die Reinigungsmöglichkeiten getestet. Die Untersuchungen zur Schleifstaubaufbereitung zeigen, dass Permanentmagnet-Trommelscheider die effektivste Lösung für diese Materialien sind. Der industrielle Versuch mit 360 kg Schleifstaub hat bewiesen, dass

sich die störenden Bestandteile der Schleifmittel (wie z. B. SiO_2) dadurch am effektivsten entfernen lassen. Die Probleme mit der Analyse des Siliciums im Schleifstaub haben jedoch nur die Tendenz gezeigt, dass der Si-Gehalt sinkt. Durch die Beobachtung der Probe bei der magnetischen Trennung wurde der unlösliche Rückschlag, der bei der chemischen Analyse entsteht, entfernt. Unklar bleibt, welcher Siliciumgehalt durch Auflösen aus den Schleifmittelresten die Ergebnisse beeinflusst hat. Dieser Faktor wird in der Fehlerbetrachtung (Kapitel 7) mitberücksichtigt. Bei diesem mechanischen Vorgang lässt sich Silicium in Form von Einschlüssen und Verunreinigungen entfernen. Die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Schleifstaubes entspricht im Wesentlichen der bearbeiteten Legierung.

Vor der Gasraffinationsversuchsreihe wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Sie zeigen, dass sich mit der Benutzung diverser Reaktions- und Spülgase theoretisch die Verunreinigungen aus der Schmelze entfernen lassen. Um das zu überprüfen, wurde die Spülgasbehandlung mit Argon und Stickstoff als Spülgase und Ammoniak bzw. Chlor als Raffinationsgase getestet. Die Untersuchungen im Labor haben gezeigt, dass mit jedem Gas nur Zink weitestgehend verdampft werden kann. Andere Stoffe wie Sn oder Pb weisen keine oder nur sehr geringe Veränderungen in der Konzentration auf. Sogar die Spülgasbehandlung mit Stickstoff lässt Zink verdampfen und den Kupfergehalt in der Schmelze durch Aluminiumoxidation ansteigen. Dieser Effekt nimmt mit der Temperatur zu. Bei 1500°C sind die Aluminiumverluste durch die starke Bewegung der Schmelze hoch. Die Spülgasbehandlung mit Argon zeigt gleiche Tendenzen.

Bei allen Versuchen wurde ein steigender Si-Gehalt beobachtet, der durch die Tiegelzusammensetzung (SiC -haltige Tiegelmasse) stark beeinflusst wird. Bei allen Versuchen stieg die Siliciumkonzentration an. Am stärksten stieg diese bei der Versuchsdurchführung mit Reaktionsgasen, sogar bis zu 400% bei der Raffination mit Chlor. SiO_2 aus dem Graphittiegel wurde stark durch diese Gase angegriffen und beeinflusste somit die Legierungsanalysen. Man kann feststellen, dass durch die Gasraffination der Aluminiumbronzen keine Siliciumentfernung beobachtet wurde.

Die letzte Versuchsreihe zum Siliciumverhalten bei der Gasraffination bestätigt diese Tendenz. Die Phase Si_3N_4 bot nicht die Möglichkeit, als Raffinationsverfahren bei 1500°C für den Siliciumgehalt genutzt zu werden.

Durch die Untersuchungen zum Verhalten von Silicium im Prozess der intermetallischen Fällung lässt sich feststellen, dass diese Methode zur Senkung des Si-Gehaltes in der Aluminiumbronzeschmelze nicht geeignet ist. Die Dichteunterschiede zwischen der geschmolzenen Legierung und den Eisenausscheidungen mit hohem Si-Gehalt sind zu gering. Entweder müsste man die Temperatur um $200 - 300^\circ\text{C}$ erhöhen, was Aluminiumverluste in der Legierung mit sich bringt, oder die Eisenausscheidungen durch Zugabe keimbildender Elemente vergrößern, und damit die Dichteunterschiede in der Legierung zu deutlicheren Segregationseffekten führen können. Auf jeden Fall sind die Aluminiumverluste unvermeidbar und somit für weitere Untersuchungen ausgeschlossen.

Die Salzauffällung wurde in der Versuchsreihe als letzte Stufe der Optimierung des Einschmelzprozesses gesehen und sollte beim Einschmelzen von Schleifstaub optimale Bedingungen erzeugen. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Ermittlung der Raffinationswirkung der Salze, um eine Minimierung der Salzzugabe ohne Verluste an Effektivität zu erreichen. Die Optimierung der Salzzusammensetzung hat die Benetzbarkeit des Raffinationssalzes verbessert und dadurch die Verluste an Aluminium in der Schmelze während des Raffinationsprozesses minimiert. Die entwickelten Salzmischungen haben niedrigere Schmelzpunkte als Aluminiumbronze, die Bestandteile der Mischungen weisen niedrigere Oberflächenspannung gegen Oxide sowie gegen geschmolzenes Metall auf. Die Dichteunterschiede zwischen der Legierung und dem Salz sind ausreichend hoch. Die einzelnen Komponenten des Salzes reagieren nicht mit der Legierung, sind resistent gegen Feuchtigkeitsaufnahme und thermisch auch über 1000°C stabil. Sie haben auch sehr gute Raffinationseigenschaften und eine gute Benetzbarkeit bewiesen. Bei der Entwicklung jeder neuen Zusammensetzung des Salzes wurden die Erfahrungen der Bewertung der einzelnen Komponenten berücksichtigt. Es ist vorstellbar, dass durch weitere Optimierungsversuche die Einsatzmengen weiter reduziert werden können, was zu einer geringeren Umweltbelastung führt. Die Raffinationskraft wurde erhöht und die

Aggressivität des Salzes dem Tiegel gegenüber gesenkt. Außerdem kann die Zeit zum Schleifstaubeinschmelzen deutlich verkürzt und dadurch Energie eingespart werden. Durch die Zusammensetzung der neuen Salze fallen deutlich geringere Transport- und Lagerkosten an.

9. Literaturverzeichnis

1. K. Krone: „Aluminiumrecycling“ – Vereinigung Deutscher Schmelzhütten e.V., Düsseldorf (2000)
2. P. Weill – Couly: *Giesserei* 54. 244 (1967)
3. P. Brezina: *Technische Rundschau Sulzer* 51(3), 117 (1969)
4. P. Sürly: „Untersuchungen zum Gefügebau und Korrosionsverhalten von Aluminiumbronzen“ Diss. der Universität Zürich (1970)
5. Deutsches Kupfer – Institut E. V.: „Die Aluminiumbronzen“ (1958)
6. J. Brettschneider : „Phasengleichgewichte und Umwandlungen in Kupfer – Aluminium – Legierungen unter hohem hydrostatischem Druck“ Diss. der TU Stuttgart (1968)
7. K. Flick: „Trennung von Metallen durch auswählende Dissoziation von Salzen und Gemischen“ Diss. der Technischen Hochschule Darmstadt (1927)
8. I. Miki: „Untersuchungen an Aluminiumlegierungen mit geringen Eisen- und Siliziumgehalten“ Diss. der Universität Stuttgart (1967)
9. W. Stenzel: „Die Anlaßwirkungen in abgeschreckten Kupfer - Aluminiumlegierungen“ Diss. der Technischen Hochschule Berlin (1933)
10. E. Dönnges: „Über die Reinigung des Aluminiums“ Diss. der Technischen Hochschule zu Darmstadt (1929)
11. G. Rombach: „Zukünftige Potentiale des Aluminiumrecyclings“ *Erzmetall* 55 5/6 (2002)
12. H. Hullman, W. Willkomm: „Recycling von Kupfer und Zink“ *Metall* 10 (2001)
13. P. Röntgen, M. Haas: „Vorrichtung zur Durchführung von Verfahren zur Behandlung von schmelzflüssigem Aluminium und Aluminiumlegierungen mit Chlorgas“ Patentschrift Nr. 966707 (1949)
14. Dr. Riedelbauch und Stoffregen: „Verfahren zur Stickstoffraffination von Schmelzen aus Aluminium und seinen Legierungen“ Patentschrift 1174512 (1962)
15. G. Moritz: „Verfahren zum Entfernen von Gasen, insbesondere Wasserstoff und von suspendierten, nichtmetallischen Verunreinigungen aus Aluminium und seinen Legierungen durch Chloren und Filtrieren“ Patentschrift 937559 (1950)
16. E. Zintl, W. Krings, W. Bräuning „Verfahren zur Abtrennung von Aluminium aus Aluminiumlegierungen durch Verflüchtigung des Aluminiums“ Patentschrift 742330 (1939)
17. R. Perieres: „Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Reinaluminium durch Destillation“ Patentschrift 974700 (1949)
18. N. Jarrett, B. McClelland Starner, S. C. Jacobs, L. L. Knapp: „ Verfahren zum Raffinieren von flüssigem Aluminium durch fraktionierte Kristallisation“ Patentschrift 1211800 (1962)
19. H.-J. Gottschol: *Untersuchungen über die Raffination von Schwermetall – Legierungen durch Behandlung mit Chlorgas*“ Diss. der RWTH Aachen (1953)
20. E. Ofulue: „Hochtemperatur – Oxydation von Kupfer und Kupfer – Aluminium – Legierungen“ Diss. der Georg – August – Universität Göttingen (1970)
21. S. Reschke: „Zur Gleichgewichtslöslichkeit von Wasserstoff in Kupfer und Kupferaluminiumlegierungen“ Diss. der Bergakademie Clausthal (1961)
22. S. Pietrowski: „*Siluminy*“ Politechnika Lodzka (2001)
23. A. W. Bydalek: „Assessing the Refining Abilities of Slags by Modeling a real Process of Metal Melting“ *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol. 65 591 – 597 (2001)

24. L. Anantha Narayanan, F. H. Samuel, J. E. Gruzleski: „Crystallization Behavior of Iron – Containing Intermetallic Compounds in 319 Aluminium Alloy“ *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol 25A Aug. 1761 – 1773 (1994)
25. Y. S. Choi, J. S. Lee, W. T. Kim, H. Y. Ra: Solidification Behavior of Al – Si – Fe Alloys and Phase Transformation of Metastable Intermetallic Compounds by Heat Treatment“ *J. of Materials Science* 34 2163 – 2168 (1999)
26. G. Sha, K. A. Q. Reilly, B. Cantor, J. M. Titchmarsh, R. G. Hamerton: Quasi – Peritectic Solidification Reactions in 6xxx Series wrought Al Alloys“ *Acta Materialia* 51 1883 – 1897 (2003)
27. A. W. Bydalek: „Wplyw zozlowej rafinacji stopow miedzi na przebieg procesu topienia“ *Przegląd Odlewnictwa* 5 171 – 175 (2000)
28. A. W. Bydalek: „Analiza zjawiska odtleniania stopow miedzi w redukujacych warunkach rafinacji zuzlowej“ *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji* Vol. 22 Nr. 1 (2002)
29. T. H. Chuang, M. S. Yeh, L. C. Tsao, T. C. Tsai, C. S. Wu: „Development of a Low – Melting – Point Filler Metal for Brasing Aluminium Alloys“ *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 31A September 2239 – 2245 (2000)
30. Z. Li, A. M. Samuel, F. H. Samuel: „Role of P and Fe on the Precipitation of Copper Intermetallics in 319 Alloys“ *J. of Materials Science Letters* 22 585 – 587 (2003)
31. S. G. Shabestari, J. E. Gruzleski: „Gravity Segregation of Complex Intermetallic Compounds in Liquid Aluminium – Silicon Alloys“ *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 26A 999 – 1006 (1995)
32. A. M. Samuel, F.H. Samuel: „Observations on the Formation of β – Al₅FeSi Phase in 319 Type Al – Si Alloy“ *Journal of Materials Science* 31 5529 – 5539 (1996)
33. T. Kobayashi, H. Kim, M. Niinomi: „Effect of Calcium on Mechanical Properties of Recycled Aluminium Casting Alloys“ *Materials Science and Technology* Vol 13 497 – 502 June (1997)
34. A. W. Bydalek: „Atmosfera topienia w odlewniczych procesach przetapiania stopow miedzi - czesc 1“ *Archiwum Odlewnictwa* Vol. 2 Nr. 4 326 - 331 (2002)
35. M. Nanko, A. Takahashi, T. Ogura, A. Kitahara, K. Yanagihara, T. Marujama: „Formation of Intermetallic Compounds on Refractory Metals in Aluminium – Silicon Liquid“ *Materials Science and Engineering Serving Society* (1998)
36. M. Maniruzzaman, M. M. Marklounf: „Phase Separation Technology in Aluminium Melt Treatment“ *American Foundrymen's Society. Special Report* (2000)
37. „Gmelin“ – Kupfer – Teil 1, 2 (1955)
38. „Gmelin“ – Aluminium Teil 1, 2, 3 (1950)
39. A. Griger, V. Stefaniay: „Equilibrium and Non – Equilibrium intermetallic Phases in Al – Fe and Al – Fe – Si Alloys“ *J. of Materials Science* 31 6645 – 6652 (1996)
40. A. I. Belajew, E. A. Shematschushina, I. A. Firsanova: „Physikalische Chemie geschmolzener Salze“ VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1964)
41. A. Tabor, J. S. Raczk, J. S. Kowalski, E. Kraus: „Metalurgia – podrecznik dla studentow studiow wyzszych“ *Politechnika Krakowska Krakow* (1999)
42. V. Schwarz: „Untersuchungen zur elektrochemischen Raffination von Aluminiumschrott in Chlorid- und Fluorid – Schmelzen“ *Diss. der Technischen Hochschule Darmstadt* (1991)
43. H. D. Merchant, T. Z. Kattamis, G. Scharf: „Homogenisation of Aluminium and Copper Alloys“ *Warrendale: Metallurgical Society* (1988)
44. G. Rombach, B. Friedrich: „Future Potential and Limits of Aluminium Recycling“ *Proceedings of EMC* 17 - 32 (2001)

45. T. Sotome, M. Ohtaki: „Application of Fractional Crystallization for Refining of Molten Aluminium Scrap“ *Proceedings of the ICAA – 6 Vol 1 Aluminium Alloys* 351 – 356 (1998)
46. W. K. Larin, G. E. Zatulskij: „Rasskislennie medi pri vyplawke zazvteklownych aluminiewych bronz“ Quelle unbekannt
47. C. Adamski, I. Zep: „Wplyw jakosci wsadu metalowego, rafinacji i odtleniania na wlasnosci mechaniczne brazow aluminowych“ *Przeglad odlewnictwa* Nr. 5 171 – 177 (1966)
48. H.-J. Claußen: „Sortierung von Kupferlegierungsspänen im Starkfeld – Magnetscheider“ *Recycling Metallhaltiger Sekundärstoffe in der Metallindustrie – Vortrag beim 26. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB - Heft 63* (1992)
49. C. Merkel, A. Schönfeld: „Rückstandarme Verwertung von Aluminium – Schrotten“ *Recycling Metallhaltiger Sekundärstoffe in der Metallindustrie – Vortrag beim 26. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB - Heft 63* (1992)
50. Z. Zurecki: „Effect of Atmosphere Composition on Hydrogenizing Al – Mg and Al – Li Alloys“ *Gas Interactions in Nonferrous Metals Processing – Minerals, Metals and Materials Society* (1996)
51. F. D. S. Marquis: „Mechanisms of Formation of Hydrogen Porosity in 7x50 and 24x24 Aluminium Alloys. Effect of mechanical Behavior“ *Gas Interactions in Nonferrous Metals Processing – Minerals, Metals and Materials Society* (1996)
52. Ch. Vives, R. Ricou: „Liquid – Solid Separation in a Molten Metal by Stationary Electromagnetic Field“ *Third Beer – Sheva International Seminar on Magnetodynamic Flows and Turbulence Ben – Gurion University of the Negev Israel March 23 – 27* (1981)
53. K. Künstler, M. Ullmann, H. Behrendt: „Elektrochemische Messung der Sauerstoffaktivität in Kupferschmelzen – Fehlerquellen und Probleme“ *Neue Hütte* 36 Heft 8 August (1991)
54. J.-L. Roberge, L. Coron: „Influence des oligo – elements sur les proprietes d'un cupro – aluminium“ *Fonderie – Fondeur d'Aujourd'hui* Aout – Septembre (1999)
55. M. P. Thomas, F. Tremblay, D. Gibson, C. Presley, D. Whipple: „Recycling of Aluminium Scraps with Organic Contamination – Operational Experience with the Alcan Fluidized Bed Decoater“ *Light Metals* (1998)
56. G. H. Nijhof, R. van der Laan: „Separation of Intermetallics Using a Centrifuge Technique“ *Light Metals* (1998)
57. R. R. Roy, Y. Sahai: „The Role of Salt flux in Recycling of Aluminium“ *Light Metals* (1998)
58. K. Sreenivasarao, F. Patsogiannis: „Concentration and Precipitation of NaCl and KCl from Cake Leach Solution by Electrodialysis“ *Light Metals* (1998)
59. R. R. Roy, T. A. Utigard, C. Dupuis: „Inclusion Removal during Chlorine Fluxing of Aluminium Alloys“ *Light Metals* (1998)
60. M. Kucharski: „Recycling metali niezelaznych – wykłady“ *Krakow* (2000)
61. M. Kucharski: „Metalurgia metali niezelaznych – miedz - wykłady“ *Krakow* (2000)
62. M. Massalski: „Binary Phase Diagrams“ (1990)
63. H.-P. Sattler: „Automatische Sortierung geschredderter NE – Metallschrotte“ *Recycling Metallhaltiger Sekundärstoffe in der Metallindustrie – Vortrag beim 26. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB - Heft 63* (1992)
64. J. Hashim, L. Looney, M. S. J. Hashmi: „The Enhancement of wettability of SiC Particles in Cast Aluminium Matrix Composites“ *J. of Materials Processing Technology* 119 329 – 335 (2001)
65. G. W. Meindert: „Method and Apparatus for Purifying a Light Metal Melt, in particular Aluminium“ *European Patent* 0248459 (1987)

66. A. Uguz, A. Bayram: „Effect of Si Content and Microstructure on the Wear Behaviour of Al – Si Alloys“ *Metall* 55 12 (2001)
67. T. Utigard, J. M. Toguri: „Surface Segregation and Surface Tension of Liquid Mixtures“ *Metallurgical Transactions B* Vol. 18B 695 –702 Dezember (1987)
68. K. Ishii: „Amplitude – dependent Internal Friction in Dilute Copper – Aluminium Alloys with Three Kinds of Peaks“ *J. of Alloys and Compounds* 211/212 173 – 176 (1994)
69. H. M. van der Donk, G. H. Nijhof, C. A. M. Castelijns: „Purification of Remelted Aluminium Packagings“ *Light Metals* 1996
70. J. Barglik, Cz. Sajdak: „Purification of Liquid Aluminium from Non – Metallic Inclusions in the Elektromagnetic – Field“ *Elektrowärme International* 43 B2 77 – 82 April (1985)
71. B. Brüggemann, G. Kudermann, C. Lührs: „Probleme der Probenahme bei der Analyse von Schmelzen seigerungsanfälliger Aluminiumlegierungen“ *Erzmetall* 40 Nr. 3 (1987)
72. S. Lavoie, C. Dube, G. Dube: „The Alcan Plasma Dross Treatment Process“ *Light Metals* 1991
73. S. Taniguchi, K. Brimacombe: „Separation of Non- Metallic Inclusions from Liquid Metal by Pinch Force“ *International Symposium on Elektromagnetic Processing of Materials - Nagoya* 429 - 434 (1994)
74. G. White, T. Philips, H. Nayar: „The Effect of Oxygen Concentration in the Annealing Atmosphere on the Surface Quality of Aluminium Alloys“ *Gas Interactions in Nonferrous Metals Processing – Minerals, Metals and Materials Society* 95 – 104 (1996)
75. L. Petitnicolas, A. Jardy, D. Ablitzer: „A Study of Thermodynamics and Kinetics of Nitrogen Absorption and its Removal from Liquid Ni –Cr Alloys using the Sieverts Technique“ *Gas Interactions in Nonferrous Metals Processing – Minerals, Metals and Materials Society* 145 – 163 (1996)
76. N. El – Kaddah, A. D. Pattel, T. Natarajan: „The Electromagnetic Filtration of Molten Aluminium Using an Inducted – Current Separator“ *J. of Metals* May (1995)
77. R. Narayanan, Y. Sahai: „Chemical Interactions of Dross with Water and Water Vapor in Aluminium Scrap Remelting“ *Materials Transactions, JIM* Vol. 38 No. 1 85 – 88 (1997)
78. W. Thiele: „Die Oxidation von Aluminium- und Aluminiumlegierungs – Schmelzen“ *Aluminium* 38 Nr. 12 780 - 786 (1962)
79. H. G. Feldhagen: „Metallraffination durch fraktionierte Kristallisation“ *Diss. der RWTH Aachen* (1995)
80. K. Qiu: „Beitrag zur Raffination und Herstellung von Weichloten aus Mischzinn in kontinuierlich arbeitenden Kristallisator“ *Diss. der RWTH Aachen* (1996)
81. A. T. Ali, N. M. Stubina, J. M. Toguri: „Silicon Removal from Cast Aluminium Scrap Using an Isothermal Compression Technique“ *Ressources, Conservation and Recycling*, 2 87 – 98 (1989)
82. W. H. Sillekens, D. Verdoes, J. A. F. M. Schade von Westrum: „Refining Aluminium Scrap by Means of Fractional Crystallisation: Technical Feasibility“
83. A. L. Lux, M. C. Flemings: „Refining by Fractional Solidification“ *Metallurgical Transactions B* Vol. 10B 71 – 78 (1979)
84. H. M. van der Donk, G. H. Nijhof, C. A. M. Castelijns: „Purification of Remelted Aluminium - Report“ *Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials* (1995)
85. A. Flores, M. Sukiennik, A. H. Castillejos, F. A. Acosta, J. C. Escobedo: „A Kinetic Study on the Nucleation and Growth of the Al₈FeMnSi₂ Intermetallic Compound for Aluminium Scrap Purification“ *Intermetallics* 6 217 –227 (1998)
86. A. V. Ventskovsky: „Verfahren zur Raffinage einer eutektischen Aluminium – Siliziumlegierung aus Beimischungen von Eisen und Titan“ *Patent* 0269733 (1986)

87. A. L. Lux, M. C. Flemings: „Refining by Fractional Solidification“ *Metallurgical Transactions B* Vol. 10B 79 – 84 (1979)
88. F. R. Boutin: „Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung von Metallen durch fraktionierte Kristallisation auf einem rotierenden Zylinder“ *Patentschrift DE 3517386 C2* (1984)
89. A. Raymond – Seraille: „Procede amellore de purification de metaux par cristallisation fractionnee“ *Patent 0236238* (1987)
90. G. Kraft: „Ein neuartiges Mittel für chlorierende Reinigung von Aluminiumschmelzen“ *Erzmetall* 49 Nr. 5 (1996)
91. M. Brinck: „Magnetscheidung von Kupferlegierungsschrott“ *Studienarbeit der TU Bergakademie Freiberg*
92. U. Boin: „Secondary Aluminium Smelting: A System - analytical Approach to Cost Reduction“ *Proceedings of EMC 71* - 82 (2001)
93. M. Stelter, H. Bombach: „Schmelztechnische Raffinationsverfahren zur Herstellung von Aluminiumwerkstoffen auf Basis von Schrotten“ *Allgemeine Angaben zum Teilprojekt*
94. G. K. Sighworth, T. A. Engh: „Refining of liquid Aluminium – A Review of Important Chemical Factors“ *Scand. J. of Metallurgy* 11 143 – 149 (1982)
95. M. Iwase, K. Tokinori, H. Ohshita: „Separation of Copper from Solid Ferrous Scrap by Using Molten Aluminium“ *ISS Transactions* 61 – 66 July (1993)
96. T. Kuglar: „Verfahren zur Reinigung von Aluminium“ *Patentschrift 0099858* (1982)
97. E. W. Dewing: „Method of Puryfying Aluminium“ *Patentschrift 0174074* (1984)
98. Y.-G. Chun, S.-L. Pyun, C.-H. Kim: „Effect of Aluminium Content on the Anodic Behaviour of Copper – Aluminium Alloys in 3,5 wt % NaCl – Solution“ *Materials Letters* 20 265 – 270 (1994)
99. G. Dube: „Removal of Impurities from Molten Aluminium“ *US Patentschrift 4507150* (1983)
100. S. Vire, L. Gauckler: „Cell for the Refining of Aluminium“ *US Patent 4552637* (1985)
101. F. Pawlek: „Metallhüttenkunde“ (1983)
102. M. Cook, W. P. Fentiman, E. Davis: „Corrosion Resistants of Copper – Aluminium Alloys“ *J. Inst. Metals*, 80, 419 (1952)
103. H. P. Münster: „Taschenbuch des Metallhandels“ 9 Auflage, Hüthig Verlag Heidelberg (1997)
104. Europäische Norm für Kupferschrott EN 12861 (1998)
105. Mecklenburger Metallguss: „Schrotnormen und Schrottqualitäten“ – internes Schreiben des Betriebes – nicht veröffentlicht
106. K. Schneider: „Die Verhüttung von Aluminiumschrott“, 3. Auflage, Metall – Verlag GmbH Berlin (1970)
107. O. Kubaschewski, E. L. L. Evans: „Metallurgische Thermochemie“, VEB Verlag Technik, Berlin (1959)
108. H. Rininsland, E. Wachtel: „Über den Aufbau und die magnetischen Eigenschaften von festen und flüssigen Kupfer – Aluminium – Legierungen mit Zusätzen von Übergangsmetallen“, *Giessereiforschung* 22, 3, 129 – 142 (1970)
109. R. J. C. Dawson, F. I. M. Weld: „Aluminium Bronze Alloys for Marine Service“ *Marine Eng. Rev.* 17, 13 – 14, 17 (1979)
110. T. Gorecki, S. Krol, M. Tokarski: „Effect of the Rate of Continous Cooling from the β - Phase Region on the Phase Composition Structure and Properties of Cu – 10 Al – 3 Fe – 2 Mn Aluminium Bronze“ *Transactions Japan Inst. Metals*, Vol 20, Nr 1, 24 -32 (1979)
111. M. Wysiecki, L. Labuc: „Optimilization of Chemical Composition of Five – Component Aluminium Bronze for the Production of Ship’s Propellers“ *Int. J. Materials Prod. Technology*, Vol 5, No 4, 327 – 338 (1990)
112. J. Clews: „Metallurgical Aspects of Aluminium Bronze Welding Problems“ *British Welding Journal*, March, 126 – 144 (1965)

- 113. I. I. Dzewaga, A. A. Jaros, G. M. Iwastschenko: „O wybore flusa dla mechanizowannoi cwarki i naplawki aluminowej bronzы“, Vol. 26, No 10, 21 – 22 (1979)
- 114. M. Nagao, K. Oosumi, T. Nakamura: „Removal of impurity silicon from molten aluminium alloy with compound method“ Keikinzoku Japan Vol. 46 (11) 588 – 591 (1996)
- 115. HSC – Chemistry 3.0 – Outokumpu – thermodynamisches Programm
- 116. M. G. Froberg: „Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie – Leipzig (1980)
- 117. A. Gazda, Z. Gorny, S. Kluska-Nawarecka, K. Saja, M. Warmuzek, J. Wodnicki, R. Zuczek: „Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Aluminium-Nickel Bronze“ – Prace Instytutu Odlewnictwa, Tom XLIX (2009)
- 118. Internetseite: www.chemie.de Lexikon
- 119. Internetsuchmaschine: „subito.de“
- 120. M. Kaplan, A.K. Yildiz: “The Effects of Production Methods on the Microstructures and Mechanical Properties of an Aluminum Bronze” – Materials Letters 57, 4402 – 4411, (2003)