

Superlegierungsschrotte auf Basis von Nickel und Cobalt – Aufbereitung und Qualitätssicherung auf dem Weg zurück zum High Tech Metall –

Joachim Lüning

1.	High Tech Metalle	506
2.	Historische Entwicklung der Superlegierungen	508
3.	Recyclingkreislauf	509
4.	Analytik	511
4.1.	Optische Emissionsspektroskopie	512
4.2.	Röntgenfluoreszenzspektroskopie	513
4.3.	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie	514
4.4.	Vergleich der Messmethoden	514
4.4.1.	Mobile Spektrometer	514
4.4.2.	Stationäre Spektrometer	515
4.5.	Sonstige Analysenmethoden	515
5.	Schrottverarbeitung	516
5.1.	Schrottzerkleinerung	516
5.2.	Späneverarbeitung	517
5.3.	Oberflächenbearbeitung bei Stückschrotten	517
6.	Vom Schrott zurück zum High Tech Metall: Zurückgewinnen.....	518
7.	Zusammenfassung und Ausblick	518
8.	Literatur.....	519

Wenn man das nächste Mal in einem Flugzeug sitzt, auf der Startbahn auf zweihundert bis dreihundert Stundenkilometer beschleunigt wird bis ein paar hundert Tonnen vom Boden abheben, sollte einem bewusst werden, dass in den Triebwerken, die wir rechts und links unter den Flügeln sehen, vielleicht Temperaturen von etwa 1.500 °C herrschen – Temperaturen oberhalb der Schmelzpunkte der eingesetzten Metalle.

Dass sich die Triebwerke nicht augenblicklich in eine flüssige Phase verwandeln und als glutroter Strahl geschmolzenen Metalls herabtropfen, ist das Resultat einiger raffiniert zusammengestellter Materialien: Superlegierungen.

Der Begriff *Superlegierung* wurde erstmals kurz nach dem Zweiten Weltkrieg verwendet, um eine Gruppe von Legierungen zu beschreiben, die für den Einsatz in Turboladern und Flugzeugtriebwerken entwickelt wurden und eine hohe Leistung (Hochtemperaturfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit) bei erhöhten Temperaturen erforderten. Das Anwendungsspektrum, für das Superlegierungen verwendet werden, hat sich auf viele andere Bereiche ausgedehnt und umfasst auch Gasturbinen für Kraftwerke, Raketentriebwerke, Chemie- und Mineralölanlagen, Medizin sowie Warmarbeitswerkzeuge in der Metallindustrie.

Superlegierungen sind besonders gut für diese anspruchsvollen Anwendungen geeignet, da sie auch nach langen Einwirkzeiten je nach Legierung bei über 650 °C und teilweise auch über 1.000 °C ihre Eigenschaften behalten. Ihre Vielseitigkeit beruht auf der Tatsache, dass sie diese hohe Festigkeit mit einer guten Tieftemperaturduktilität und einer ausgezeichneten Oberflächenstabilität kombinieren [1].

Das Recycling dieser Superlegierungen, sei es aus Produktionsabfällen oder End of Life-Maschinen und -Anlagen, hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenen Industrie einiger Spezialisten entwickelt. Aus den grundlegenden Inhaltselementen wie Eisen, Nickel, Cobalt, Chrom und Molybdän, sowie den Zusätzen von Aluminium, Titan, Niob, Wolfram, Tantal und Hafnium, um nur einige zu nennen, kann der Halbzeughersteller oder die Gießerei über die Primärmetalle nach seiner Rezeptur die entsprechende Legierung jederzeit herstellen. Bekommt er aber aus dem Recycling einen aufbereiteten Schrott, der höchsten Qualitätsansprüchen hinsichtlich äußerer Beschaffenheit und chemischer Analytik genügt, so ist dies ein nahezu gleichwertiger Ersatz für die sonst eingesetzten Primärmetalle und Vorlegierungen. Der Benefit besteht darin, die sonst für Primärmetalle verlangten Prämien über der Börsennotierung nicht zahlen zu müssen. Ebenso gelten für Schrotte in der Regel Abschläge zur Börsennotierung. Stattdessen erhält er also einen günstigeren Sekundärrohstoff, mit dem er ein qualitativ absolut gleichwertiges Produkt herstellen kann. Außer der pyrometallurgischen Behandlung durch Umschmelze und Raffination gibt es auch für bestimmte Ausgangsstoffe eine hydrometallurgische Aufarbeitung, mit der die reinen Metalle aus einem komplexen Gemisch wiedergewonnen werden können.

Die Siegfried-Jacob-Gruppe mit ihren darauf spezialisierten Unternehmen Siegfried Jacob Metallwerke GmbH & Co. KG (Ennepetal), Nickelhütte Aue GmbH (Aue) und Ireland Alloys Ltd. (Hamilton, UK) deckt hier nahezu alle Möglichkeiten der Aufbereitung von Rückständen und Schrotten aus Superlegierungen ab.

1. High Tech Metalle

Eine Faustregel für den Werkstoffeinsatz bei einer Temperatur T_E lautet:

$$T_E \leq 0,4 T_m \quad [T] = K \quad (1)$$

T_E : Einsatztemperatur

T_m : Schmelztemperatur

Oberhalb dieser Einsatztemperatur führen Kriechprozesse im Metallgitter und erhöhte Korrosionsneigung zu frühzeitigem Verschleiß. Schaut man sich die so berechneten möglichen Einsatztemperaturen einiger Metalle an, so wird einem schnell klar, dass diese Metalle oder deren Legierungen den Anforderungen für einen Einsatz in einer Gasturbine oder Flugzeugtriebwerk nicht gewachsen sind. Lediglich Refraktärmetalle wie Molybdän, Tantal, Rhenium oder Wolfram erlauben Einsätze oberhalb von 1.000 °C.

Metall	T _m	T _E	Metall	T _m	T _E
	°C			°C	
Mn	1.244	498	Ni	1.453	581
Co	1.492	597	Fe	1.535	614
Ti	1.727	691	Pt	1.774	710
Cr	1.920	768	Nb	1.950	780
Mo	2.622	1.048	Ta	3.030	1.212
Re	3.170	1.268	W	3.380	1.352

Tabelle 1:

Schmelz- und Einsatztemperaturen gebräuchlicher Metalle

Legiert man die in der Tabelle genannten Elemente miteinander oder mit anderen Elementen, so verändern sich die Eigenschaften der miteinander legierten Substanzen massiv, was zur Verbesserung bzw. Verschlechterung bezüglich Festigkeit, Duktilität oder Oxidationsneigung führt [2]. Als Superlegierung bezeichnet man dann eine Legierung, die bei hohen Temperaturen auch oberhalb von 0,7 T_m verwendet werden kann. Kriech- und Oxidationsbeständigkeit stehen an erster Stelle der Design-Kriterien. Superlegierungen können auf Eisen, Cobalt oder Nickel basieren, wobei letzteres am besten für Flugmotoren geeignet ist [5].

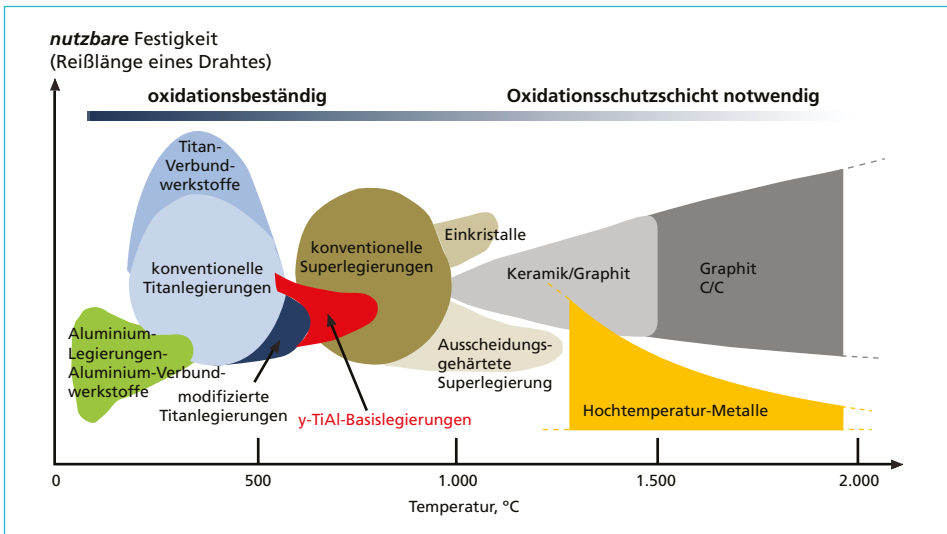


Bild 1: Nutzbare Festigkeit einiger Werkstoffgruppen in Abhängigkeit von der Temperatur

Quelle: Kätzlitz, O.: Technologische Entwicklung zur Herstellung von near-net shape Niederdruckturbinenschaufeln aus dem intermetallischen Werkstoff Titanaluminid im Feinguss, Dissertation, RWTH Aachen: 2004, S. 21

Nicht nur die verwendeten Metalle für die entsprechenden Legierungen haben einen Einfluss auf die Beständigkeit des Werkstoffes. Die Art der Ausbildung des Gefüges beim Abkühlen bzw. während des Warmhaltens nach dem Gießprozess ist entscheidend. Das Bild 1 zeigt die Ausprägung der Festigkeit der verwendeten Werkstoffe für verschiedene Temperaturbereiche. Superlegierungen, ob konventionell, monokristallin oder ausscheidungsgehärtet, können im Temperaturbereich bis 1.200 °C ohne Kühlung eingesetzt werden, wobei Einkristalle die eindeutig höhere Festigkeit aufweisen, weswegen diese vor allem für Turbinenflügel verwendet wird. Die neu entwickelten TiAl-Legierungen können mittlerweile einen großen Bereich abdecken, der sonst nur mit Superlegierungen möglich war. Durch ihre geringere Dichte und dadurch geringeres Gewicht der Bauteile leisten sie einen wesentlichen Beitrag zur Kraftstoffersparnis.

2. Historische Entwicklung der Superlegierungen

Die Nachfrage nach temperaturbeständigen Stählen hat ihren Ursprung schon zu Zeiten der industriellen Revolution. Nickel, Chrom und Cobalt wurden dem Stahl hinzugefügt bis diese Elemente sogar das Eisen ersetzten. A.L. Marsh experimentierte mit Ni-Cr-Legierungen für Heizleiter und erhielt dafür 1906 das Patent. E. Haynes entwickelte 1907 Co-Cr-Legierungen, um temperaturbeständige und harte Werkzeuge für die Produktion von Motoren für Automobile herzustellen [5].

1929 gelang es mehreren Metallurgen unabhängig voneinander durch Zusatz geringer Mengen Aluminium, Titan und/oder Niob zu den bekannten NiCr-80-20 Legierungen die Kriechfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit deutlich zu erhöhen [8]. In den 1930er Jahren wurde Vitallium® auf Cobalt-Basis mit Chrom und Molybdän entwickelt. Es ist biokompatibel und wird auch heute noch für Endoprothesen und Zahnspangen verwendet. Weitere Elemente wurden in der Folgezeit hinzugefügt, so auch Wolfram und Tantal, um die Festigkeit weiter zu erhöhen. In den frühen 70er Jahren wurde Hafnium eingeführt, um die Duktilität zu verbessern. Ende der 80er Jahre wurde Rhenium eingesetzt, um wiederum die Kriechbeständigkeit zu erhöhen [9].

Die Erfindung des Vakuumschmelzens (etwa 1905) und dessen Weiterentwicklung erlaubte eine genauere Kontrolle der Elementzusammensetzung. Außerdem verhinderte es das unbeabsichtigte Einlegieren von Stickstoff oder Sauerstoff aus der Luft und ermöglichte das Entfernen von eingeschlossenen Gasen aus der Schmelze. Die Vakuumschmelze erlaubte auch den Zusatz von Refraktärmetallen wie Niob und bot die Möglichkeit, die Menge an zugesetztem Tantal und Aluminium zu erhöhen. Diese Herstellungsmethode brachte den Durchbruch überhaupt, solch komplexe Legierungen frei von nichtmetallischen Verunreinigungen mit genau steuerbarer chemischer Zusammensetzung herzustellen [5].

Die Temperaturbeständigkeit als Funktion der Zeit bzw. historischen Entwicklung zeigt das Bild 2.

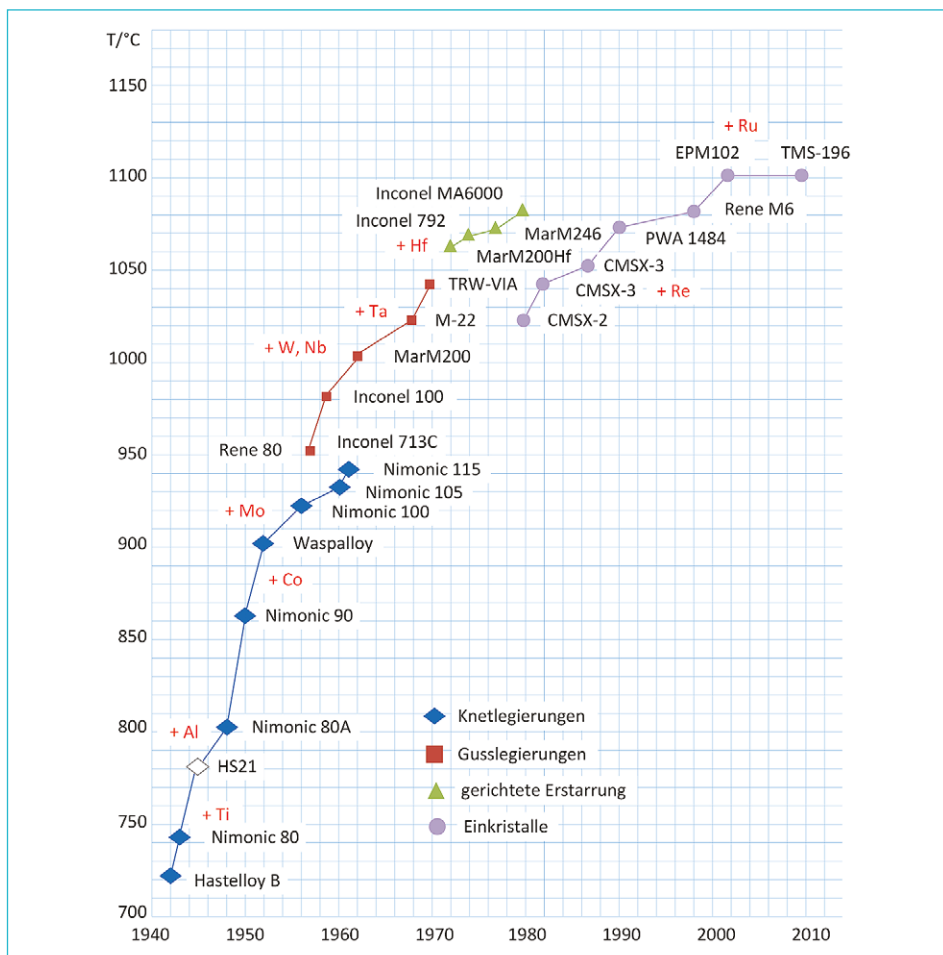


Bild 2: Entwicklung und Temperaturbeständigkeit von Superlegierungen

Quelle: Srivastava, R.R.; Kim, M.; Lee, J.; Jha, M.K.; Kim, B.-S.: Resource Recycling of Superalloys and Hydrometallurgical Challenges. In: Journal of Material Science, Springer, New York, 2014

Noch heute dominieren die durch ihre damaligen und zum Teil noch existierenden Hersteller festgelegten Produktnamen wie *Hastelloy*, *Inconel*, *Nimonic*, *Waspalloy* oder *Stellite*. Solche und weitere Produktnamen werden auch heute noch synonym für eine jeweilige Werkstoffkategorie verwendet [6].

3. Recyclingkreislauf

Bei der Herstellung von Bauteilen aus Superlegierungen fällt ein großer Anteil an Schrotten an. Die Verarbeitung durch Gießen, Schmieden, Walzen sowie die Endbearbeitung durch Drehen, Fräsen und Schleifen führt zu den verschiedensten Schrotten und Rückständen, die die Inhaltsstoffe der verwendeten Legierung in mehr oder minder guter Qualität beinhalten.

Ein großer Teil der Schrotte, die im Schmelzbetrieb entstehen, kann dort wieder direkt eingesetzt werden (Kreislaufschrott). Die Analytik ist bekannt und kann bei der Zusammensetzung einer neuen Charge berücksichtigt werden. Verlässt die Superlegierung als Halbzeug den Schmelzbetrieb zur Weiterverarbeitung, so muss der später entstehende Produktionsschrott einer qualitätsgesicherten Sortierung und Aufbereitung unterzogen werden, damit die Anforderungen für den Wiedereinsatz im Schmelzbetrieb erfüllt werden können. Hier hat sich ein geschlossener Kreislauf zwischen den rund 20 Schmelzbetrieben weltweit, den Herstellern von Bauteilen aus Superlegierungen und den wenigen Schrottaufbereitern, die technologisch überhaupt in der Lage sind, solche Schrotte zu einem hochwertigen Sekundärrohstoff zu verarbeiten, gebildet. Die Revision von Gas- und Flugzeugturbinen sowie der Abbruch von Chemie- und Ölförderanlagen führt zu Altschrotten, die einer besonders anspruchsvollen Aufbereitung hinsichtlich Analytik, und damit Sortenreinheit, sowie mechanischer Bearbeitung bedarf.

Kreislauf-, Produktions- und Altschrotte sind die Quellen für den Recyclingkreislauf auf dem Weg zurück zum High Tech Metall. Bild 3 fasst die Wege der Schrotte mit ihren verschiedenen Erscheinungsformen zusammen.

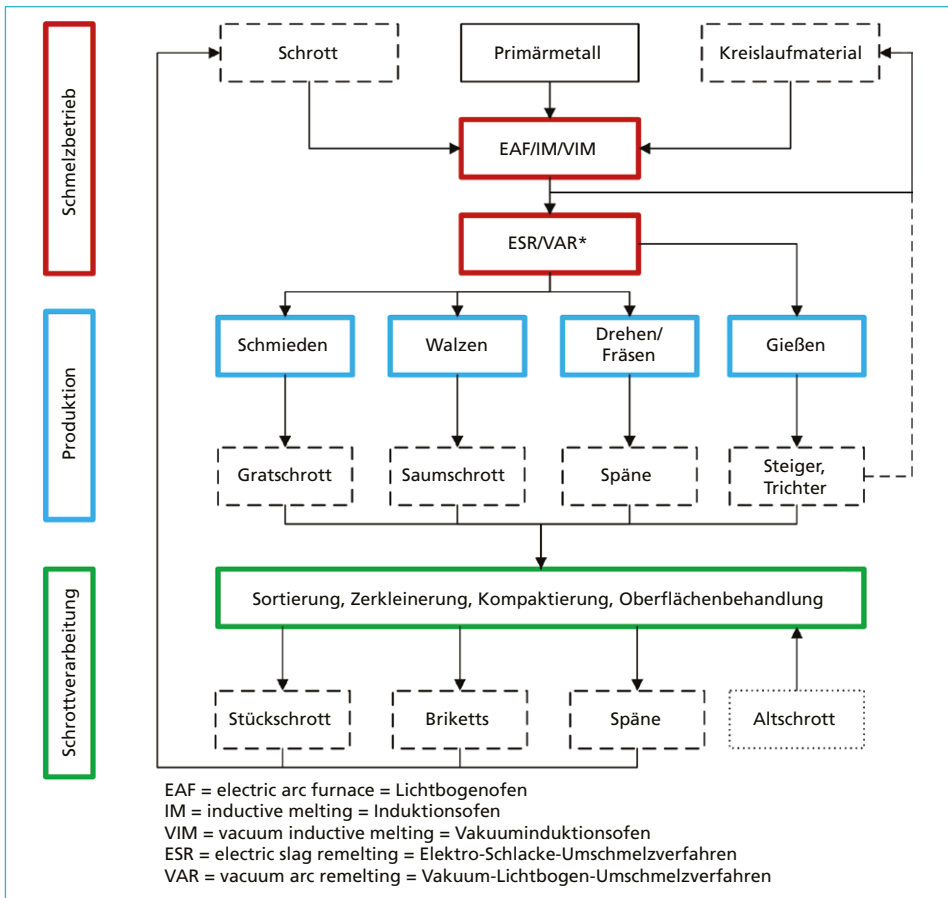


Bild 3: Materialfluss bei der Aufbereitung von Superlegierungen

Neben der pyrometallurgischen Behandlung der Schrotte zur Wiedergewinnung der schon fertig zusammengesetzten Legierungen gibt es auch schon seit den 1950er Jahren Ansätze zur hydrometallurgischen Aufbereitung. Sei es das Lösen in heißer Schwefelsäure [4] oder Salzsäure mit anschließender Solventextraktion, die elektrolytische Rückgewinnung von Cobalt [7] oder die elektrolytische Lösung der Legierung und Gewinnung eines unlöslichen Schlammes, der Tantal, Rhenium, Wolfram und Molybdän enthält [10]. Die hydrometallurgischen Schrittketten sind sehr aufwendig und kostenintensiv, so dass sie sich nur bei teuren Elementen wie Rhenium, Tantal oder Platin lohnen. Einige Firmen haben sich schon darauf spezialisiert, die Methoden sind aber betriebsgeheim und können hier nicht beschrieben werden. Eine Kombination pyrometallurgischer und hydrometallurgischer Verfahren führt die Nickelhütte Aue für Rückstände wie Schleifstäube durch. Thermische Umwandlung zu einem sulfidischen Stein mit Nickel und Cobalt und anschließender Druckaufschluss mit Hilfe von Schwefelsäure unter Zufuhr von Sauerstoff führt zu den entsprechenden Sulfaten. Anschließend werden über verschiedene Extraktionsprozesse Nickel und Cobalt als reine Sulfate gewonnen.

4. Analytik

Zur Qualitätssicherung der Superlegierungsschrotte sind verschiedene Analysemethoden notwendig. Einerseits muss bei der legierungsscharfen Sortierung eines jeden Teils in möglichst kurzer Zeit eine hinreichend genaue Analyse zur Unterscheidung vorliegen, zum anderen braucht der Schmelzbetrieb eine repräsentative Vollanalyse über alle relevanten Elemente, die er in seine Gattierung (Schmelzrezeptur) einrechnen muss. Auch die Analyse aller anderen Begleitelemente, d.h. die Elemente, die nicht in der Analysevorschrift stehen, muss der Schmelzbetrieb wissen. Er braucht Fertigungssicherheit. Beim Einsatz von Rein-Metallen hat er im Gegensatz zum Schrott unerwünschte Beimengungen nicht zu befürchten. Deshalb ist eine moderne, allumfassende Analytik unverzichtbar, um den Qualitätsanforderungen des Schmelzbetriebes gerecht zu werden.

Seit der Entwicklung der Spektralanalyse durch Bunsen schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts haben sich neben der klassischen Nassanalytik nunmehr drei instrumentelle Methoden zur Analyse von metallischen Legierungen entwickelt:

- Optische Emissionsspektroskopie OES,
- Röntgenfluoreszenzspektroskopie RFA und
- Laserinduzierte Plasmaspektroskopie LIPS.

Alle vorgenannten Methoden werden auch in mobilen tragbaren Geräten verwendet, so dass der Qualitätsprüfer in seinem Lager die einzelnen Schrottteile prüfen und sortieren kann [3]. Aufgrund verschiedener physikalischer Gesetzmäßigkeiten ergeben sich Unterschiede in der Genauigkeit und Geschwindigkeit der Methoden.

4.1. Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) basiert auf der Eigenschaft der äußeren Elektronen von Atomen, die nach einer Anregung durch Energiezufuhr (Hochspannungsfunken) nach kurzer Zeit wieder ihren ursprünglichen Energiezustand erreichen. Die dabei freigesetzte Energie erscheint in Form von sichtbarem und ultraviolettem Licht. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist elementspezifisch, die Energiemenge korreliert mit der Konzentration des Elementes in der entsprechenden Legierung. Durch Kalibration des Gerätes mit Proben bekannter Zusammensetzung und Umrechnung der Messdaten einer unbekannt Probe in Konzentrationen erfolgt eine vollständige Analyse.

Ein entscheidender Vorteil dieser Methode ist, dass alle Elemente von Lithium bis Uran analysiert werden können. Für die Analytik von Superlegierungen ist hier die Möglichkeit der Bestimmung von Bor, Kohlenstoff und Phosphor maßgeblich, welche nicht durch Röntgenfluoreszenz bestimmt werden können. Nachteil dieser Methode ist, dass bei hohen Konzentrationen der einzelnen Legierungsbestandteile die Beeinflussung der Elemente gegenseitig zu ungenauen Messungen führen kann.



Bild 4:

Mobiles Emissionsspektrometer

Für die Qualitätssicherung bei der Schrottverarbeitung werden mobile und stationäre Emissionsspektrometer verwendet. Die stationären Geräte haben den Vorteil, dass sie aufgrund einer größeren Optik und kürzerer Lichtwege wesentlich genauer sind. Für die Sortierung vor Ort im Lager werden mobile Geräte verwendet, wobei in der Regel das von der Probe emittierte Licht über eine mehrere Meter lange Glasfaser in die Optik des Spektrometers geleitet wird. Dies sorgt für die entsprechende Flexibilität am Arbeitsplatz des Schrottsortierers.

Die OES benötigt unter den gängigen Methoden zur mobilen Metallanalyse die längsten Messzeiten, je nach Messprogramm und Gerät zwischen 10 und 30 Sekunden. Eine Ausnahme hiervon stellt die FUESS-Methode dar. Für einen erfahrenen Sortierer ist dies heute immer noch die schnellste Methode für kleinstückiges Material.



Bild 5: Messung an einem stationären Emissionsspektrometer



Bild 6: Schnellanalyse mit FUESS

FUESS: Das zu prüfende Teil wird direkt auf eine Elektrode gelegt und ein Hochspannungsfunken erzeugt. Das entstehende Licht erscheint durch ein Prisma aufgespalten auf eine Wellenlängenskala projiziert. Hier kann der Sortierer aufgrund seines Erfahrungsschatzes innerhalb weniger Sekunden an Stärke, Farbe und Wellenlänge erkennen, um welche Legierung es sich handelt. Ebenso kann dabei durch eine Referenzprobe mit einem zweiten Funken ein Vergleichsspektrum erzeugt werden.

4.2. Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die wichtigste und genaueste instrumentelle Methode zur Analyse von Superlegierungen ist die Röntgenfluoreszenz (RFA). Hierbei werden kernnahe Elektronen durch hochenergetische Strahlung aus einer Röntgenröhre oder einem – heute aber kaum noch verwendeten – radioaktiven Strahler aus dem Atom herausgeschlagen. Die Besetzung der frei gewordenen Orbitale durch Elektronen aus höheren Energieniveaus erzeugt eine Fluoreszenzstrahlung, wie bei der OES mit elementspezifischen Linien. Auch hier erfolgt die Kalibration des Gerätes mit Proben bekannter Zusammensetzung. Da aber die gegenseitige Beeinflussung der Elemente gering ist, gibt es hier standardlose Kalibrationen, die völlig unbekannte Legierungen relativ genau bestimmen können.

Wie bei der OES werden auch bei der RFA mobile und stationäre Spektrometer verwendet. Hier unterscheiden sich aber die Techniken der Detektion bzw. Messung der Fluoreszenzstrahlung. Die mobilen Geräte besitzen einen energiedispersiven Detektor, mit dem in kurzer Zeit das gesamte Spektrum der Probe aufgenommen werden kann. Der interne Rechner gibt nach einigen Sekunden das Ergebnis auf einem kleinen LED-Display aus. Für eine Sortierung von Superlegierungen ist dies die zuverlässigste Methode. Zum Ausschluss von Fehlern durch verschmutzte Oberflächen muss vor der Messung die Messstelle angeschliffen werden.

Bei den größeren stationären RFA-Geräten erfolgt die Detektion wellenlängendispersiv. Jede einzelne relevante Elementlinie wird angefahren und gemessen. Dies kann einige Minuten dauern, liefert aber die genauesten Ergebnisse.

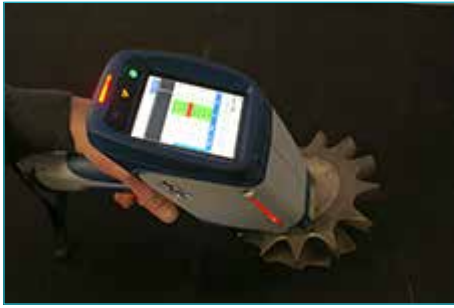


Bild 7: Mobiles Röntgenfluoreszenzspektrometer



Bild 8: Stationäres Röntgenfluoreszenzspektrometer

4.3. Laserinduzierte Plasmaspektroskopie

Die Technik der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) beruht darauf, dass ein kleiner aber sehr starker Kurzpuls laser eine winzige Menge der Probe aus der Oberfläche ausschlägt und in ein Plasma überführt. Dieses Plasma leuchtet dann mit einem materialspezifischen Lichtspektrum. Die spektrale Verteilung des Lichtes wird auch hier wie bei der OES in Echtzeit aufgenommen, jedoch ist LIPS entscheidend schneller. Aus diesen Daten wird die Elementverteilung an dem Messpunkt bestimmt. Die Methode unterscheidet sich von der OES nur durch die Art der Anregung der Atome.

Für die Qualitätsbestimmung bei Superlegierungen kommen nur mobile tragbare LIPS-Geräte in Frage. Die Messdaten erscheinen nach etwa 1 bis 2 Sekunden auf dem Display. Damit ist die Methode genau so schnell wie FUESS. Die Genauigkeit der Messung ist aber wie bei der OES beschränkt. Ein Nachteil ist der relativ kleine Brennfleck, der je nach Korngröße im Gefüge die Genauigkeit der Messung beeinflusst.

4.4. Vergleich der Messmethoden

Für die Verwendung zur Schrottsortierung (Qualitätsdifferenzierung) und die exakte chemische Analyse (vollständige Charakterisierung) stehen die gleichen vorgenannten spektroskopischen Methoden zur Verfügung. In der Anwendung müssen aber je nach Erfordernis unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt werden.

4.4.1. Mobile Spektrometer

Die Messungen durch mobile (tragbare) Spektrometer im Schrottlager stellen heute die gängige Methode zur Qualitätsfeststellung dar. Es kann direkt am Werkstück teilweise ohne besondere Vorbereitung gemessen werden. Die Vor- und Nachteile der Methoden zeigt die Tabelle 2 im Überblick:

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Messmethoden bei tragbaren Spektrometern

	Optische Emissionsspektroskopie OES	Röntgenfluoreszenzspektroskopie RFA	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie LIPS
Vorteile	kann ab Lithium aufwärts messen	völlig zerstörungsfrei	geringes Gewicht
	keine Genehmigung oder Sachkunde erforderlich	geringes Gewicht größte Messfläche	äußerst kurze Messzeit
Nachteile	hohes Gewicht	kann leichte Elemente nicht oder nur beschränkt messen	kleiner Brennfleck erfordert sehr ruhige Hand
	Oberflächenvorbereitung nötig	Strahlenschutzbeauftragter erforderlich	je nach Laserklasse: Schutzbrille und Laserschutzbeauftragter erforderlich
	lange Messzeiten		

4.4.2. Stationäre Spektrometer

Für stationäre Spektrometer (OES und RFA) im Labor ist eine aufwändige Probenvorbereitung notwendig, da es für die Probe geometrische Anforderungen, i.d.R. ein zylindrisches Probestück mit 30 bis 40 mm Durchmesser und einer Höhe von etwa 20 mm gibt. Dies geschieht durch Umschmelzen einer repräsentativen Menge einer Schrottcharge in einem Induktionsofen. Geschieht dies unter normalen atmosphärischen Bedingungen, so werden Elemente wie Aluminium, Titan, Chrom oder Eisen oxidiert und verschlacken. Der für eine Analyse abgegossene Regulus hat nun nicht mehr die Zusammensetzung wie die eingesetzten Schrottstücke. Zur Bestimmung einer exakten Analyse zur weiteren Verarbeitung in einen Vakuumofen muss daher auch die Schrottprobe in einem speziellen Vakuumofen entweder induktiv oder in einem Lichtbogen umgeschmolzen werden. Hier bleiben alle Bestandteile erhalten. Die anschließend durchgeführte Analyse ist dann repräsentativ für die gesamte Schrottcharge.

Für die exakte Analyse von Superlegierungen hat die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz ganz klare Vorteile gegenüber der OES. Da das Röntgenspektrum linienärmer ist, lässt es sich viel exakter auswerten. Oft liegen die Gehalte von Eisen, Chrom, Cobalt und Nickel in ähnlichen Größenordnungen. Die OES-Software kann dann nicht eindeutig feststellen, welches das eigentliche Basiselement ist. Hohe Elementgehalte lassen sich durch die gegenseitige Beeinflussung der Spektrallinien nur mit unzureichender Genauigkeit messen. Aber wie für die mobilen Geräte gilt auch hier, dass die OES den Vorteil hat, auch leichte Elemente recht genau zu messen.

4.5. Sonstige Analysenmethoden

Für die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel gibt es noch die Möglichkeit der simultanen Bestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und Quantifizierung der entstehenden Gase mit einem Detektor. Zur Bestimmung von Gasen wie Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der Legierung wird die Trägerheißgasextraktion verwendet. Diese Methoden werden aber nur bei ganz bestimmten analytischen Anforderungen angewendet und sind nicht grundsätzlich für die Qualitätssicherung von Superlegierungsschrotten notwendig.

5. Schrottverarbeitung

Die Anforderungen an die Beschaffenheit von Superlegierungsschrotten sind um ein Vielfaches größer als die für üblichen legierten Schrott zur Herstellung von Rostfrei- oder Werkzeugstahl durch Umschmelze mit einem Lichtbogenofen im Stahlwerk. Zum einen erfordern die für Superlegierungen verwendeten Vakuümöfen eine bestimmte Kleinstückigkeit, um kontinuierlich zufördern zu können, damit die Schmelze im thermischen Gleichgewicht mit einer ausreichenden Badbewegung bleibt und sich keine Brücken bilden. Zum anderen dürfen die Schrotte keine schädlichen Anhaftungen wie Farben, Öle und Fette, Folien oder andere Beschichtungen sowie Zunderschichten aufweisen.

5.1. Schrottzerkleinerung

Zur Erreichung einer durch den Schmelzbetrieb vorgegeben Stückigkeit der Schrotte stehen dem Schrottaufbereiter verschieden Aggregate zur Verfügung. Rohre, Stangen und andere Materialien mit geringeren Wandstärken können mit Hilfe einer Alligatorschere auf die gewünschte Größe zerkleinert werden. Bei größeren Stärken oder dickeren Blechen kann durch ein Plasmaschneidgerät ein chargierfähiger Schrott auch kleinster Stückigkeit erreicht werden. Für dünnere Bleche erzielt man mit Tafelschere eine ausreichende Produktivität.



Bild 9:

Alligatorschere



Bild 10:

Plasmaschneidgerät

5.2. Späneverarbeitung

Dreh- und Frässpäne aus der Bearbeitung von Halbzeugen sind für den Einsatz im Vakuumofen ebenso gut geeignet wie Stückschrotte. Dies ist aber nur unter bestimmten Bedingungen möglich. Schon beim Dreh- oder Fräsprozess muss gewährleistet sein, dass die Späne sortenrein erfasst werden. Dann erst kann die weitere Aufarbeitung erfolgen. Zunächst müssen über Brech- und Mahlwerke die Späne soweit zerkleinert werden, dass sie über Fördereinrichtungen (Schnecken, Bänder, Spiralförderer usw.) transportiert werden können und eine bestimmte Mindestschüttdichte aufweisen. Im nächsten Schritt werden die anhaftenden Kühlschmierstoffe durch Zentrifugieren weitestgehend entfernt.

Damit diese Späne aber in einem Vakuumofen eingesetzt werden können, müssen jegliche Reste noch anhaftender Öle entfernt werden, da diese beim Schmelzprozess zu reinem Kohlenstoff pyrolysieren, der als Legierungsbestandteil unerwünscht ist. Die *Endreinigung* erfolgt entweder durch Waschen mit detergentienhaltigem Wasser und anschließender Trocknung oder in geschlossenen Reinigungsanlagen mit Petrolether oder Perchloroethylen. Auch die Reinigung mit überkritischem Kohlendioxid ist möglich. Dieses umweltschonende Verfahren hat sich aber bisher gegen die Reinigung mit organischen Lösungsmitteln nicht durchsetzen können.

Als letzter Schritt, um die Späne einsatzfähig zu machen, erfolgt noch bei Bedarf eine Brikettierung. Unter hohem Pressdruck werden die Späne zu zylindrischen Briketts mit 80 bis 150 mm Durchmesser und Höhe verarbeitet. Das Produkt weist dann eine hohe Schüttdichte auf und kann wie stückiger Schrott chargiert werden.

5.3. Oberflächenbearbeitung bei Stückschrotten

Altschrotte, die während ihres Einsatzes in der Chemie oder in thermisch beanspruchten Maschinen Veränderungen der Oberfläche durch Oxidation oder andere chemische Reaktionen erfahren haben, müssen vor der weiteren Verwendung behandelt werden. Auch Neuschrotte, die z.B. durch Plasmaschneiden bearbeitet wurden, gehören dazu. Zur Reinigung der Oberflächen haben sich Muldenbandstrahlanlagen bewährt. Die Schrotte werden hierzu über ein Band kontinuierlich auf einer schiefen Ebene aufwärts befördert und über ein Schleuderrad mit Stahlkugeln beschossen, bis die gewünschte oxidfreie Oberfläche erreicht ist.



Bild 11: Altschrott aus Gasturbinen vor der Bearbeitung



Bild 12: Turbinenschaufeln nach dem Kugelstrahlen

Am Ende erhält man einen qualitativ absolut hochwertigen Schrott, der fertig für den Einsatz im Vakuumofen ist. Leider ist dieses Verfahren für bestimmte keramische Beschichtungen nicht anzuwenden. Diese Schrotte bedürfen je nach Beschichtung weiterer Vorbehandlungen, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden kann.

6. Vom Schrott zurück zum High Tech Metall: Zurückgewinnen

Die Entwicklung der Superlegierungen war nur über das Vakuumschmelzverfahren möglich. Heute ist das Vakuuminduktionsschmelzen (VIM) eines der am häufigsten angewendeten Verfahren für sortenreine und extrem saubere Schrotte aus Superlegierungen. Hier kann noch eine Raffinationsbehandlung im flüssigen Zustand erfolgen und die Einstellung der endgültigen chemischen Zusammensetzung vorgenommen werden. Sortenreine, aber qualitativ nicht so hochwertige Schrotte, können auch unter Luftzufuhr (airmelt) in Induktions- oder Lichtbogenöfen vorgeschmolzen werden. Hierbei gehen allerdings oxidierbare Bestandteile über die Schlacke verloren und es erfordert diesen energieintensiven Zwischenschritt.

Zur weiteren Raffination der zunächst aus Schrotten hergestellten Superlegierungen sind noch ein bis zwei Stufen erforderlich. In der Regel wird zunächst das Elektroschlack-Umschmelzverfahren (ESR) angewendet. Die erhaltene Elektrode (Gussblock) aus VIM und/oder airmelt tropft durch eine hoch erhitze Schlacke und erstarrt langsam und kontrolliert am Boden, was die Festigkeit und die Struktur verbessert. Nichtmetallische Verunreinigungen werden in der Schlacke abgeschieden.

Häufig schließt sich noch eine weitere Stufe, die Vakuum-Lichtbogenumschmelze (VAR) an. Der Kunde, z.B. ein Hersteller von Flugzeugtriebwerken, gibt vor, mit welchen Raffinationsschritten die Herstellung des von ihm gewünschten Halbzeugs zu erfolgen hat (double/triple-melt). Im Rahmen der Qualitätssicherung muss hier auch die Rückverfolgbarkeit bis zum Schrottentfall gewährleistet sein.

Letztendlich verlässt das Schmelzwerk ein Superlegierungsblech, -block, -stab, -rohr oder ein fertiges Gussteil, dem man nicht mehr ansieht und bei dem es auch analytisch nicht mehr nachweisbar ist, dass es aus Schrott hergestellt wurde.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Superlegierungsschrotte auf Basis von Eisen-, Nickel- oder Cobalt-Legierungen können als Sekundärrohstoff zur Herstellung auch kritischer Bauteile z.B. in Flugzeugtriebwerken verwendet werden. Voraussetzung dafür ist die sortenreine bzw. legierungsscharfe Erfassung, eindeutige Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und die entsprechende Bearbeitung im Hinblick auf Stückigkeit und Oberflächenbeschaffenheit.

Im Laufe der Zeit sind immer wieder neue Legierungen entwickelt worden, die zum Zeitpunkt der Verwendung den höchsten Anforderungen genügten. Diese Legierungen fallen heute als Altschrotte an, werden aber als Legierung nicht mehr hergestellt. Beispielhaft seien hier wolframhaltige Legierungen erwähnt. Als Nickelträger können sie bei entsprechender Verdünnung in der Schmelze für die Herstellung von rostfreien

Stählen verwendet werden. Durch dieses nicht-funktionelle Recycling gehen diese Metalle aber dem Wirtschaftskreislauf verloren.

Eine Herausforderung für die Zukunft wird es sein, die immer komplexer werdenden Bauteile mit ihren Beschichtungen und Verbänden sortenrein aufzuarbeiten. Zur Verhinderung nicht-funktionellen *Downcyclings* müssen auch alternative hydro- und pyrometallurgische Wege begangen werden, um die Elemente wiederzugewinnen, die heute für eine Superlegierung nicht mehr gefragt sind.

Die zunehmende Herstellung von komplexen Bauteilen auf pulvermetallurgischem Wege über 3D-Druck oder Sintern erfordert hochreine Pulver für die Herstellung. Hier sind die Recyclingbetriebe gefragt, neue Wege aufzuzeigen, die den Verbrauch an Primärmetallen einschränken können.

8. Literatur

- [1] Bowman, R. NASA Lewis Research Center: Superalloys: A Primer and History. In: Supplement zum 9th International Symposium on Superalloys, Champion, PA: 2000, S. 1
- [2] Christ, H.-J.: Werkstoffeinsatz bei hohen Temperaturen. In: Script zur Vorlesung am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung, Universität Siegen: 2016, S. 4-5
- [3] EU-Recycling: Schnell, sicher, schadlos – Schnellanalyse von Legierungen. In: EU-Recycling 07/2017, S. 31
- [4] Hall, J.D.: Method of preparation of metal salts, US Patent 2.716.588, 1955
- [5] Kracke, A.: Superalloys, The Most Successful Alloy System of Modern Times – Past, Present and Future. In: Ott, E.A.; Groh, J.R.; Banik, A.; Dempster, I.; Gabb, T.P.; Helmink, R.; Liu, X.; Mitchell, A.; Sjöberg, G.P.; Wusatowska-Sarnek, A. (Hrsg.): 7th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives, Pittsburgh, PA, 2010, S. 2
- [6] Pariser, G.: Super- und Speziallegierungen. In: BDSV (Hrsg.): Handbuch Legierter Stahlschrott. Düsseldorf, 2018, S. 81
- [7] Pearson, D.: Recovery of cobalt from metallurgical wastes. In: International Conference on Cobalt: Metallurgy and Uses. Benelux Metallurgie (Hrsg.), Brüssel, 1989, S. 139-148
- [8] Sims, C.T.: A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgist. In: M. Gell et al. (Hrsg.): Superalloys 1984. Warrendale, PA, 1984, S. 401-404
- [9] Srivastava, R.R.; Kim, M.; Lee, J.; Jha, M.K.; Kim, B.-S.: Resource Recycling of Superalloys and Hydrometallurgical Challenges. In: Journal of Material Science, Springer, New York, 2014
- [10] Stoller, V.; Olbrich, A.; Meese-Marktscheffel, J.; Mathy, W.; Erb, M.; Nietfeld, G.; Gille, G.: Process for electrochemical decomposition of superalloys, US Patent 2003/0136685 A1

Ansprechpartner



Dr. Joachim Lüning

Siegfried Jacob Metallwerke GmbH & Co. KG
Betriebsleitung Metallurgie und Qualitätswesen
Jacobstraße 41-45
58256 Ennepetal, Deutschland
+49 2333-9850
j.luening@jacob-metall.de

Kostenfreie Artikel



WIE FINDE ICH DIE FÜR MICH INTERESSANTEN FACHARTIKEL?

www.vivis.de

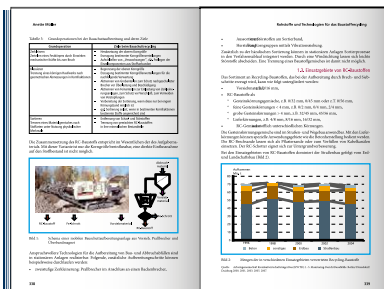
Möglichkeit 1: Fachartikel-Suche nach Thema

Auf der Startseite www.vivis.de befindet sich oben rechts der Button **Fachbeiträge**, den Sie bitte auswählen. Wenn Sie die Unterkategorie **Beiträge** anklicken, gelangen Sie zu der Themenliste. Hier sind die Oberbegriffe alphabetisch aufgelistet. Teilweise untergliedern sie sich noch in Unterthemen. Wenn Sie eines dieser Themen auswählen, finden Sie die dazu passenden, bei uns verfügbaren Beiträge mit den zugehörigen bibliographischen Angaben.

Möglichkeit 2: Fachartikel-Suche nach Tagung

Wenn Sie Artikel zu einer bestimmten Konferenz bzw. aus einem bestimmten Tagungsband suchen, gehen Sie in den Bereich **Fachbücher**. Dort sind die im TK Verlag erschienen Bücher – thematisch geordnet – zu finden. Die aktuellen Bücher finden Sie in der Kategorie **Neuerscheinungen**. Haben Sie das gesuchte Buch gefunden, folgen Sie dem Link **Inhaltsverzeichnis**.

Durch Klicken auf den Beitragstitel öffnet sich ein Fenster mit dem gesuchten Beitrag im PDF-Format. Dieser kann einfach und schnell heruntergeladen werden.



Sollten Sie Interesse an mehreren Beiträgen aus dem gleichen Buch haben, bietet es sich an, dieses direkt bei uns zu bestellen. Lieferbare Bücher sind in der Rubrik **Fachbücher** zu finden.

TK Verlag GmbH

Dorfstraße 51
 D-16816 Nietzwerder-Neuruppin
 Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
 E-Mail: order@vivis.de

